

# Universidad de Zaragoza



Departamento de Química Física y Química Orgánica

*Estudio termofísico y modelado de mezclas  
líquidas orgánicas*

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias

Sección Químicas por

BEATRIZ GINER PARACHE

ZARAGOZA, SEPTIEMBRE DE 2006

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA FÍSICA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA ENTRADA nº 35/06 Fecha 20/9/06
--



Handwritten text, possibly a signature or date, located in the lower center of the page. The text is faint and difficult to read.





Félix M. Royo Longás y Carlos E. Lafuente Dios,  
Profesores Titulares de Química Física del Departamento de Química Orgánica y Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada: "*Estudio termofísico y modelado de mezclas líquidas orgánicas*" ha sido realizada bajo nuestra dirección, por la licenciada en Ciencias Químicas, *Beatriz Giner Parache* en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica y Química Física, Área de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, por lo que, hallándose concluida, autorizamos su presentación a fin de que pueda ser juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y, para que así conste, extendemos y firmamos la presente Certificación en Zaragoza a 19 de Septiembre de 2006.

Fdo.: Félix M. Royo Longás



Fdo.: Carlos E. Lafuente Dios



Handwritten text, possibly a list or notes, written vertically along the right edge of the page. The text is faint and difficult to read, but appears to consist of several lines of cursive or semi-cursive script.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años me han ayudado a realizar esta tesis, especialmente:

Al Dr. Félix M. Royo Longás, Director de esta tesis y cabeza de nuestro grupo de investigación; le estoy agradecida no sólo por su gran labor científica, con continuas propuestas de mejora y sus aportaciones a la tesis, sino también personalmente, por haber creído en mí desde el primer momento, por apoyarme incondicionalmente y por velar por mi futuro.

Al Dr. Carlos E. Lafuente Dios, Director de esta tesis. Me ha animado, apoyado y ayudado en el trabajo de cada día. Su entusiasmo, dedicación y, sobre todo, sus valiosas enseñanzas han hecho posible la realización de la tesis.

A la Dra. María Carmen López Montanya, porque siempre me ha atendido con increíble amabilidad y con una sonrisa permanente. Sus consejos, tanto personales como científicos, me han resultado muy valiosos.

A la Dra. Pilar Cea Mingueza, por su eficacia y habilidad a la hora de ayudarme cuando lo he necesitado.

Al Dr. Héctor Artigas Lafaja, por todas las horas de laboratorio que hemos compartido.

Al Dr. Ignacio Gascón Sabaté, siempre dispuesto a colaborar, me ha brindado todo su apoyo.

Al Dr. Santiago Martín Soláns, por dejarme ser su amiga.

A la Lda. Marta Haro Remón, porque hemos pasado muy buenos momentos juntas.

A la Lda. Ana Villares Garicochea, por su amistad y apoyo.

Al resto de miembros del grupo Platón, que han formado parte, Vicente Rodríguez, Antonio Reyes, Clemente Romero, Laura Sanz y María Eugenia Aldea, o se han incorporado al grupo recientemente, Begoña Oliver, Gorka Pera e Ignacio Giner, pues han sido y son excelentes compañeros de trabajo.

Además, quisiera mostrar mi gratitud hacia el Dr. Mariano Gracia Torrecilla, del que siempre he recibido un trato excelente. Este año, ha decidido

retirarse y con estas líneas, quiero desearle la mejor de las suertes en esta nueva etapa de su vida.

Al Dr. Felipe Jiménez Blas, por prestarme su ayuda y enseñarme tanto acerca de SAFT durante esos primeros y difíciles momentos en los que inicié el estudio de la teoría.

A la Lda. María Carolina dos Ramos Goncalves y al resto de compañeros del grupo "FiLiCo", por acogerme y tratarme tan bien durante mi estancia en la Universidad de Huelva.

A la Dra. Amparo Galindo, mi supervisora en el Imperial College London, que me dedicó su tiempo y me enseñó los entresijos de SAFT-VR.

Al Dr. George Jackson, por el exquisito trato que me brindó en Londres. Para mí fue un honor asistir a sus cursos de doctorado.

A la Dra. Claire S. Adjiman, que supervisó con esmero y diligencia el trabajo SAFT-QM durante la estancia en Londres.

A todos los miembros del grupo "Molecular Modeling and Thermodynamics" por su acogida, especialmente a Hugh Docherty y Michaela Pollock.

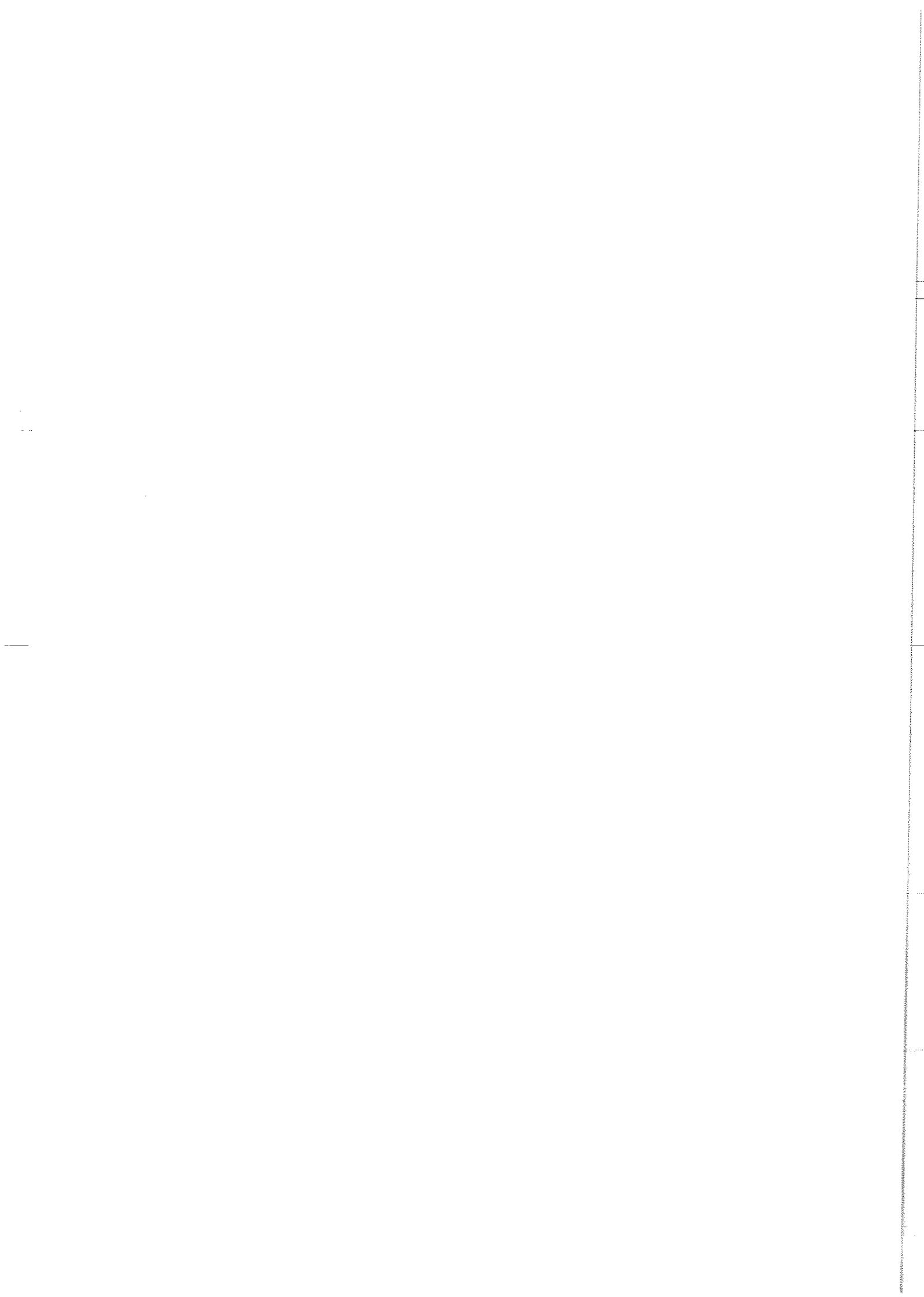
A Jorge de Bautista, por las fantásticas fotos que ha sacado de los equipos.

A Natalia Royo, porque sus ideas han hecho que esta tesis sea más amena.

A Jaime, por jugar a los errores. A Pilar, por jugar a las preguntas.

A mi familia, gracias por todo.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de la beca de Formación de Personal Investigador asociada al proyecto de investigación BQU2003-01765. A la Diputación General de Aragón y a la Universidad de Zaragoza por el apoyo financiero.





# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Procedimiento experimental</b>	<b>7</b>
2.1. Metodología termodinámica . . . . .	7
2.1.1. Preparación de las muestras . . . . .	7
2.1.2. Mantenimiento y limpieza de los equipos . . . . .	9
2.2. Productos utilizados . . . . .	11
2.3. Instrumentación . . . . .	11
2.3.1. Densímetro . . . . .	11
2.3.2. Analizador de densidad y velocidad del sonido . . . . .	15
2.3.3. Refractómetro . . . . .	18
2.3.4. Tensiómetro . . . . .	20
2.3.5. Viscosímetro . . . . .	27
2.3.6. Ebulómetro . . . . .	33
<b>3. Tratamiento de los resultados experimentales</b>	<b>39</b>
3.1. Densidad . . . . .	40
3.2. Velocidad de propagación del sonido . . . . .	40
3.3. Índice de refracción . . . . .	42
3.4. Tensión superficial . . . . .	42
3.5. Viscosidad . . . . .	43
3.6. Equilibrio líquido-vapor . . . . .	44
3.6.1. Test de consistencia . . . . .	54

<b>4. Resultados experimentales</b>	<b>57</b>
4.1. Correlación de los resultados . . . . .	57
4.1.1. Propiedades de mezcla . . . . .	57
4.1.2. Equilibrio líquido vapor . . . . .	58
4.2. Volumen de exceso . . . . .	61
4.3. Compresibilidad isoentrópica de exceso . . . . .	67
4.4. Desviación del índice de refracción . . . . .	73
4.5. Desviación de la tensión superficial . . . . .	79
4.6. Desviación de la viscosidad absoluta . . . . .	85
4.7. Equilibrio líquido vapor isobárico . . . . .	91
4.8. Equilibrio líquido vapor isotérmico y función de Gibbs de exceso	102
4.9. Concentración superficial de exceso . . . . .	115
<b>5. Análisis e interpretación de los resultados</b>	<b>119</b>
5.1. Presentación de las propiedades . . . . .	119
5.2. Presentación de los componentes puros . . . . .	130
5.3. Descripción de los resultados obtenidos . . . . .	135
5.3.1. Volumen de exceso . . . . .	135
5.3.2. Compresibilidad isoentrópica de exceso . . . . .	137
5.3.3. Desviación del índice de refracción . . . . .	139
5.3.4. Desviación de la tensión superficial . . . . .	142
5.3.5. Desviación de la viscosidad absoluta . . . . .	144
5.3.6. Diagramas T-x-y . . . . .	147
5.3.7. Diagramas P-x-y y función de Gibbs de exceso . . . . .	148
5.3.8. Concentración superficial de exceso . . . . .	151
5.3.9. Revisión bibliográfica . . . . .	153
5.4. Interpretación de los resultados . . . . .	156
5.4.1. Resumen del comportamiento observado . . . . .	166
<b>6. Modelado del equilibrio líquido vapor mediante SAFT</b>	<b>169</b>
6.1. Estimación de propiedades . . . . .	169
6.2. Introducción a SAFT . . . . .	172
6.3. Bases del modelo . . . . .	176

6.4. Ecuación de estado SAFT general para sustancias puras . . . . .	182
6.5. Ecuación de estado SAFT-VR para sustancias puras . . . . .	186
6.6. Ecuación de estado SAFT-VR para mezclas . . . . .	192
6.7. Estimación de los parámetros SAFT-VR. Obtención del equi- brio de fases . . . . .	199
6.8. Aplicación de SAFT-VR a los componentes puros . . . . .	202
6.9. Aplicación de SAFT-VR a las mezclas . . . . .	208
6.9.1. Obtención del equilibrio líquido vapor sin parámetros adicionales . . . . .	208
6.9.2. Obtención del equilibrio líquido vapor con parámetro adicional . . . . .	219
6.10. Resumen de los resultados obtenidos . . . . .	232
<b>7. Conclusiones</b>	<b>235</b>

SECRET

# Capítulo 1

## Introducción

La introducción debe ser, desde mi punto de vista, una hoja de ruta que permita al lector próximo, incluso al futuro y lejano que se asome a esta memoria, seguir los pasos y contemplar este trabajo como una unidad. Es evidente que hay un desarrollo científico que se va realizando desde aquí hasta las conclusiones finales, pero no es menos cierto que existen cuatro años de vivencias que han influido en la confección de este manuscrito. Quiero personalizar este tiempo con una serie de reflexiones que ayuden, a los que vengan después, en la ardua tarea de convertirse en investigadores e ilusionados docentes.

Acabada mi licenciatura, investigar parecía una tarea atractiva. Las preguntas ¿dónde y con quién? hoy tienen respuesta, basta leer la portada y los agradecimientos. Hasta ese momento, las decisiones fueron mías, pero faltaba ¿el qué? Hoy estoy convencida que todas estas preguntas están estrechamente relacionadas y no puedo menos que pensar en haber acertado plenamente.

Mis directores me indicaron que el tema iba a tratar de Termodinámica. Esta ciencia o disciplina de la Química Física es apasionante, pero también difícil, a veces monótona y con mucho camino por delante. En nuestra Área, es una línea de investigación clásica pues muchos son los años, las tesis, los artículos publicados hasta la fecha. Esto supuso un reto para mí, pues si bien había un buen bagaje del que partir, debía innovar y mejorar, para conseguir algo tradicional pero original. Se discutieron y prepararon los objetivos que expondré, pero quiero indicar que en esencia eran más propiedades y mayor

implicación en los tratamientos teóricos. Se pretendía que hubiera un antes y un después en esta línea. Era una ambición, que desde la perspectiva del tiempo pasado, me hace sentir orgullosa, pero ¡cuánto queda por recorrer!

Es indudable que mi estancia en otros centros de investigación ha influido en el desarrollo de este trabajo enriqueciéndolo, pero el seguimiento día a día, los consejos, las discusiones han sido de aquí. Nuestro grupo ayuda, nos apoyamos, nos criticamos, pero buscamos mejorar y mejorar todos, por eso espero haber aportado un granito de arena que haga que yo misma, y los que lleguen, avancen más esta línea de investigación obteniendo resultados cada vez más importantes.

En cuanto a las propiedades experimentales, se añadieron dos equipos nuevos que había que poner en marcha, tensiómetro y refractómetro, que se sumaban a los ya existentes; densímetro, analizador de velocidad del sonido, viscosímetro y ebulómetro. Éste último merece mención especial puesto que hasta entonces permitía obtener tan sólo el equilibrio líquido vapor isobárico; durante el desarrollo de esta tesis ha sido modificado, para determinar el equilibrio también en condiciones isotérmicas. Todo este trabajo experimental queda reflejado en los capítulos posteriores.

Aunque lo importante no es medir, sino para qué. Los resultados experimentales son importantes en sí mismos; unas buenas medidas son acogidas por la comunidad científica con agrado pues permiten ser utilizadas para diversos fines: en primer lugar, los resultados son incorporados a bases de datos, empleadas como fuente primaria de información para el diseño cuantitativo de *procesos químicos de producción* o bien para el desarrollo de *métodos fisico-químicos* de separación como extracción o destilación, entre otros. Asimismo, estos valores se utilizan para la obtención, desarrollo, comprobación y mejora de *métodos de estimación y predicción de propiedades*. Pero además, las propiedades termofísicas ofrecen *información sobre lo que a escala molecular sucede durante el proceso de mezcla*. El análisis de propiedades termofísicas arroja luz acerca de los llamados efectos energéticos y estructurales que pueden darse durante la mezcla. Entre los energéticos se encuentran, la modificación de las interacciones entre moléculas iguales debida a la presencia de otra sustancia o la aparición de nuevos fenómenos causados por la proximidad de dos especies,

produciéndose, por ejemplo, interacciones específicas entre grupos afines. Entre los estructurales, se pueden destacar, los cambios en el volumen libre o el alojamiento intersticial. Además, mediante propiedades termodinámicas tales como tensión superficial, se puede obtener información relacionada no sólo con fenómenos que experimentan las moléculas del seno del líquido, sino también a escala superficial, obteniendo interesantes conclusiones acerca de la migración de componentes a la interfaz y las repercusiones que este hecho produce en cuanto a las consideraciones energéticas y estructurales de la formación de la superficie.

Estas reflexiones del qué y el porqué, me llevan a discutir los objetivos buscados en este trabajo. Se trataba, principalmente, de *formarme como investigadora* y para ello, fue necesario el aprendizaje de las técnicas empleadas en termodinámica y del equipamiento disponible. A partir de ahí, la elección y el desarrollo del trabajo harían el resto. En primer lugar, se decidió que mi trabajo iba a consistir en la *caracterización termofísica* de una serie de mezclas líquidas cuyas propiedades las convirtieran en ideales para nuestros propósitos. En primer lugar, las sustancias sometidas a estudio debían presentar atractivo desde el punto de vista molecular; tenían que ser interesantes por sí mismas y ser susceptibles de interaccionar con moléculas de otra clase, una vez se produjera la mezcla. Además, se pretendía realizar un estudio sistemático y metódico que, por un lado, fuera continuación del estudio iniciado por el grupo años atrás y, por otro, permitiera extrapolar resultados y establecer patrones de comportamiento para poder racionalizar los resultados en base al tamaño de los componentes, ramificación de cadenas hidrocarbonadas u otros factores determinantes. Por supuesto, el estudio tenía que ser inédito y debía suponer una aportación científica novedosa y original. La caracterización termofísica de las mezclas escogidas debía ser lo más completa posible, por ello, se propuso obtener, además de las propiedades ya disponibles por el grupo, medidas de tensión superficial, índice de refracción y equilibrio líquido vapor isotérmico. La *puesta a punto de los nuevos equipos* fue otro de los objetivos planteados. Posteriormente a la determinación experimental de las propiedades deseadas, se debía proceder al *análisis e interpretación de los resultados obtenidos*, con objeto de ampliar y profundizar el estudio del

estado líquido y concretamente de las mezclas de nuestro interés, obteniendo más y mejor *información acerca de los fenómenos intermoleculares que ocurren durante el proceso de mezcla*. Por otro lado, la *aplicación y mejora de diversas teorías y modelos de predicción de propiedades termodinámicas* es un punto fuerte del trabajo en nuestro grupo. Hasta el momento, se habían aplicado con éxito diversas teorías, tales como el *modelo de PFP* [1–8] o el *modelo ERAS* [9], métodos de contribución de grupos como por ejemplo, el *método UNIFAC* [10–13] y ecuaciones cúbicas de estado tales como *PRSV* [14, 15] o *SRK* [16, 17]. Sin embargo, se creyó necesario dar un paso más en este campo y aplicar una de las teorías más actuales y poderosas en materia de predicción de propiedades; *el modelo SAFT* [18–23]. El objetivo era *estudiar en profundidad la teoría* para posteriormente, *aplicarla a los sistemas elegidos*. Además, dada la buena prensa que la comunidad científica otorgaba a SAFT, queríamos comprobar por nosotros mismos si podría llegar a ser una herramienta termodinámica decisiva en materia de modelaje.

Una vez definidos los objetivos y tras una extensa revisión bibliográfica, se decidió que se iba a realizar la caracterización termofísica de mezclas líquidas formadas por un éter cíclico, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o tetrahidropirano y cada uno de los isómeros del clorobutano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano y 2-cloro-2-metilpropano. De este modo se cubrían todas las necesidades propuestas inicialmente; tanto los éteres cíclicos como los isómeros del clorobutano son muy interesantes; presentan interacciones entre sí y además, debido a la presencia de oxígeno en los éteres y el átomo de cloro en los compuestos halogenados, las mezclas podrían presentar interacción específica  $Cl-O$  entre sus moléculas. Por otro lado, la variedad en cuanto a la estructura de los isómeros del clorobutano, en orden creciente de ramificación de la cadena y las diferencias en tamaño y forma de la estructura de los éteres cíclicos, convertían a estas mezclas en muy atractivas desde el punto de vista molecular. El proyecto suponía también una ampliación y continuación del estudio sistemático que el grupo estaba llevando a cabo desde hacía algunos años. En concreto, se había estado trabajando con mezclas formadas por compuestos hidrocarbonados [24–26], compuestos oxigenados (alcoholes o

éteres) [27–29] y compuestos halogenados [30, 31]. Por otro lado, y dadas las características del modelo SAFT, este tipo de mezclas encajaba con la clase de sistemas que el modelo puede tratar. Si bien SAFT es lo suficientemente versátil como para estimar las propiedades de un gran número de fluidos, se debía escoger la versión más adecuada para nuestros propósitos.

Concretadas las mezclas a estudiar, se procedió a la caracterización termodinámica basada en la determinación experimental de las propiedades termodinámicas y de transporte, volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso, desviación del índice de refracción, desviación de la tensión superficial, desviación de la viscosidad absoluta, equilibrio líquido vapor isotérmico e isobárico, función de Gibbs de exceso y concentración superficial de exceso de las mezclas mencionadas y su variación con la temperatura y presión en algunas de las propiedades. Los resultados fueron sometidos a análisis y se ha ofrecido una interpretación de los posibles efectos ocurridos durante el proceso de mezcla. Posteriormente y tras un necesario período de aprendizaje, se aplicó el modelo SAFT, más concretamente, la versión SAFT-VR, a las mezclas estudiadas con objeto de obtener una estimación del equilibrio líquido vapor de las mismas. No quiero terminar este repaso al trabajo realizado, sin mencionar que los resultados obtenidos en la estimación de equilibrio líquido vapor haciendo uso del modelo SAFT-VR me han sorprendido gratamente; he comprobado que la teoría es robusta y funciona adecuadamente, si bien es susceptible de mejora en algunos aspectos. Para ello es necesario conocer el modelo en profundidad y afrontar los posibles cambios con acierto, pues me temo, que uno puede meterse en un callejón sin salida fácilmente. Sin embargo, en este sentido estoy animada y pretendo seguir profundizando en el estudio del modelo, para poder aplicarlo con éxito a cuantas más propiedades, mejor.

Releídos con atención todos los capítulos posteriores entiendo la frase “se hace camino al andar”, pero ¿será posible llegar dónde mi ignorancia juvenil y mi ambición me hacen soñar?

Handwritten text, possibly a signature or name, written vertically along the right edge of the page.

# Capítulo 2

## Procedimiento experimental

### 2.1. Metodología termodinámica

#### 2.1.1. Preparación de las muestras

El número de muestras necesarias para obtener el comportamiento termodinámico de una mezcla, así como el procedimiento de preparación de las mismas ha de ser establecido en un proceso previo a la ejecución del experimento.

La preparación de las muestras necesarias para la determinación experimental de la densidad, la velocidad del sonido, el índice de refracción, la tensión superficial y la viscosidad se ha realizado utilizando el mismo procedimiento, que se detalla a continuación:

- *Número de muestras:* Para asegurar un análisis representativo del comportamiento de la mezcla binaria sometida a estudio se ha de realizar un barrido de la propiedad en todo el rango de composición de la mezcla. Para ello es suficiente medir nueve muestras de cada mezcla repartidas a partes iguales entre 0.1 y 0.9 en fracción molar. Con el fin de obtener una caracterización adecuada tanto de la zona más diluida como de la más concentrada es interesante preparar dos muestras a 0.05 y 0.95 en fracción molar.

- *Preparación de las muestras:* El objetivo es la preparación de mezclas de composición perfectamente conocida. A tal fin se toman pequeños frascos de vidrio con tapón roscado. La capacidad del frasco depende de la propiedad que se esté tratando pues no todos los equipos requieren la utilización del mismo volumen de mezcla. En el caso de la tensión superficial, se han de preparar aproximadamente 10 ml; tanto para la medida de densidad como de velocidad del sonido se requiere de 5 ml; 1ml es lo que se necesita para determinar índices de refracción y por último para la determinación de viscosidad se han de preparar 16 ml aproximadamente. La composición se obtiene con la mayor exactitud posible por diferencia de pesada haciendo uso de una balanza Sartorius, modelo CP225D (figura 2.1) de precisión  $\pm 10^{-5}$  g. El método consiste en determinar primero el peso del recipiente vacío y añadir después los componentes de la mezcla, anotando la masa tras cada adición. Se estima que el error máximo cometido en la determinación de la composición, en fracción molar, de las mezclas es menor que  $10^{-4}$ . Posteriormente la muestra es sometida a agitación vigorosa durante varios minutos asegurando de este modo la homogeneidad de la misma.

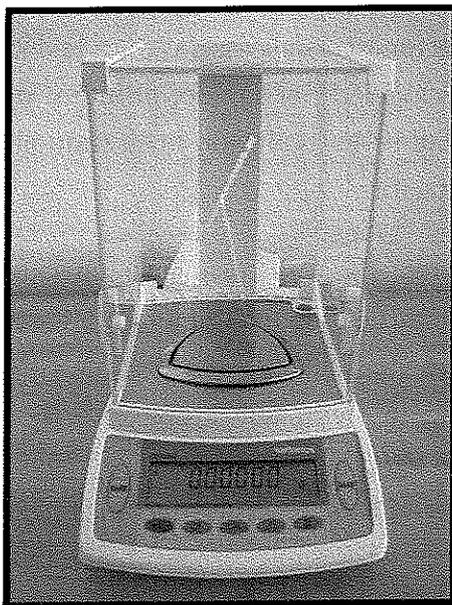


Figura 2.1: *Balanza de precisión Sartorius.*

La metodología del estudio del equilibrio líquido-vapor tanto isotérmico como isobárico requiere del análisis de las fracciones de líquido y vapor. Con objeto de obtener la mejor representación posible del comportamiento estudiado, para estas propiedades el número de muestras sometido a análisis suele ser mayor que en los casos anteriores, aunque como para la determinación del equilibrio líquido-vapor la composición de la muestra no se puede determinar a priori, el número es variable (entre 12 y 16 muestras aproximadamente).

### 2.1.2. Mantenimiento y limpieza de los equipos

El estado de los equipos y su limpieza son cuestiones de suma importancia a la hora de realizar cualquier tipo de experimento en un laboratorio, todos los equipos deben estar en perfecto estado antes de proceder a las medidas. Cada uno de ellos presenta un protocolo de limpieza y mantenimiento distinto que debe ser fielmente ejecutado.

El mantenimiento de los equipos requiere calibrados periódicos y chequeos de los valores obtenidos para cada propiedad de sustancias estándares. Durante el período de experimentación de este trabajo se realizaron comprobaciones periódicas de las propiedades estudiadas tanto de sustancias estándares como de los componentes puros integrantes de las mezclas sometidas a estudio. A continuación se detallan los protocolos de limpieza de cada equipo.

*Densímetro y analizador de velocidad:* El tubo en  $U$  de ambos equipos ha de limpiarse tras cada medida. Para ello se hacen circular 50 ml de acetona por su interior. Con objeto de secar completamente el tubo, se hace pasar por su interior una corriente de aire durante 5 minutos aproximadamente con ayuda de la bomba que a tal efecto poseen ambos equipos.

*Refractómetro:* La cámara del refractómetro debe limpiarse tras cada medida. Como la superficie en dónde se coloca la muestra se puede dañar con facilidad, ésta ha de limpiarse con sumo cuidado. Para ello se hace uso de una trompa de vacío que aspira el pequeño volumen de muestra de la superficie de la cámara. Posteriormente, la cámara se rellena de acetona y se aspira en varias ocasiones, hasta asegurar que no quede ningún resto de la muestra anterior.

*Tensiómetro:* La jeringuilla, la cubeta y el bloque de termostatación deben limpiarse antes de cada medida para evitar la presencia de sustancias extrañas que pueden modificar el valor de la tensión superficial. Por lo general, suele ser suficiente con usar un alcohol (normalmente isopropanol) y/o agua, aunque en casos especiales se puede usar mezcla crómica teniendo mucho cuidado de no dañar las piezas. La jeringuilla se limpia haciendo pasar isopropanol por su interior en repetidas ocasiones y se seca con secador o estufa. Es importante que se encuentre completamente seca a la hora de realizar la medida. En caso contrario, posibles trazas de otros compuestos modificarían el valor de la tensión superficial. Asimismo, es conveniente no tocar ni el capilar ni el émbolo ni la zona interna de la jeringuilla con las manos para no transferir grasa epidérmica por lo que se recomienda el uso de guantes. Para asegurar la limpieza de la jeringuilla, ésta se ha de homogeneizar tres veces con la muestra antes de proceder a la medida.

*Viscosímetro:* El viscosímetro ha de limpiarse periódicamente con mezcla crómica con el fin de eliminar posibles residuos que se pueden depositar en interior del capilar. Además tras cada medida, se ha de limpiar con abundante acetona. Posteriormente, con el fin de eliminar todos los restos volátiles de su interior, se procede a un exhaustivo secado en estufa o secador.

*Ebullómetro:* El equipo se ha de limpiar tras la obtención del equilibrio líquido-vapor de cada mezcla. Para ello se saca la mezcla de la vasija de equilibrio y se llena y vacía de acetona varias veces. Posteriormente, se lleva la acetona a ebullición y se mantiene así durante 30 minutos aproximadamente para asegurar el arrastre de los restos de la mezcla anterior de los distintos componentes del equipo. Transcurrido ese tiempo, se retira el contenido de la vasija y se lleva a vacío hasta asegurar que no quedan restos de acetona en ningún componente del equipo. La acetona se recoge en un trap que ha sido previamente introducido en un vaso Dewar con nitrógeno líquido.

## 2.2. Productos utilizados

En este trabajo se ha realizado la caracterización termofísica basada en la determinación de diversas propiedades termodinámicas y de transporte de las siguientes mezclas:

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

En la siguiente tabla (2.1), se muestra la procedencia y pureza de los distintos productos utilizados en la caracterización termofísica de las mezclas.

<i>Compuesto</i>	<i>Procedencia</i>	<i>Pureza</i>
1,3-Dioxolano	Sigma-Aldrich	99 %
1,4-Dioxano	Sigma-Aldrich	99.9 %
Tetrahidrofurano	Sigma-Aldrich	>99.5 %
Tetrahidropirano	Acros Organics	99
1-Clorobutano	Sigma-Aldrich	99 %
2-Clorobutano	Sigma-Aldrich	>99 %
1-Cloro-2-metilpropano	Fluka	≥99.5 %
2-Cloro-2-metilpropano	Sigma-Aldrich	99 %

Tabla 2.1: *Procedencia y pureza de los productos utilizados en este trabajo.*

## 2.3. Instrumentación

### 2.3.1. Densímetro

#### *Características principales*

La determinación experimental de la densidad, tanto de los componentes puros como la de sus mezclas, se ha llevado a cabo con un densímetro de tubo en  $U$  vibrante, modelo Anton Paar DMA-58 (figura 2.2). La medida de densidad se basa en la determinación electrónica del periodo de oscilación del tubo en  $U$  una vez se ha introducido la muestra en él.

Las principales características que presenta este equipo son las siguientes:

- Se puede determinar la densidad tanto de líquidos como de gases.
- El rango de medida de densidad abarca  $0 \leq \rho \leq 3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
- La precisión de las medidas es de  $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , mientras que la exactitud es de  $\pm 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .
- El sistema dispone de un termostato Peltier incorporado que hace que la temperatura en el interior del tubo se mantenga constante en  $10^{-2} \text{ K}$ .

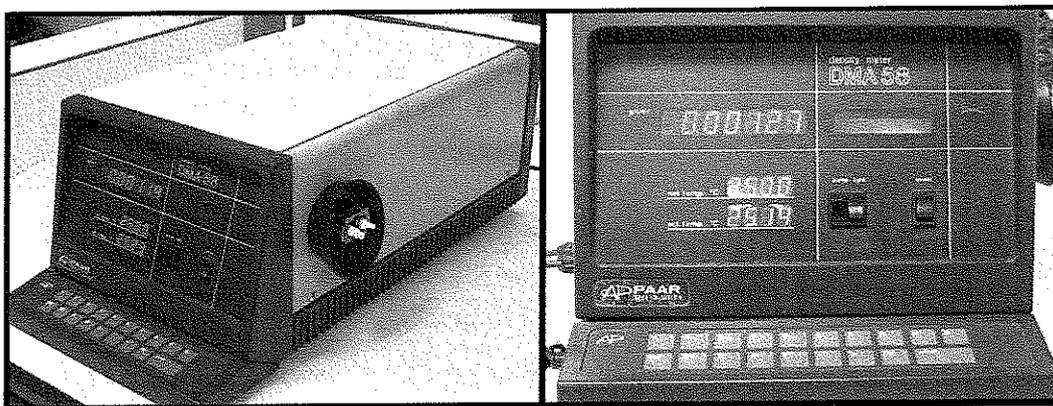


Figura 2.2: Densímetro Anton Paar DMA-58.

### *Descripción del equipo*

En la figura 2.3 se muestra un esquema del densímetro utilizado en la determinación de la densidad de las muestras, Anton Paar DMA-58.

El equipo consta de dos partes principales; la unidad principal y la unidad de introducción de datos. La unidad principal controla electrónicamente la oscilación del tubo en  $U$ , la temperatura del mismo y los procesos inherentes del manejo del equipo, como calibrado, modos de operación, solución de errores, etc. . . , mientras que la unidad de introducción de datos permite la entrada de información del exterior al equipo.

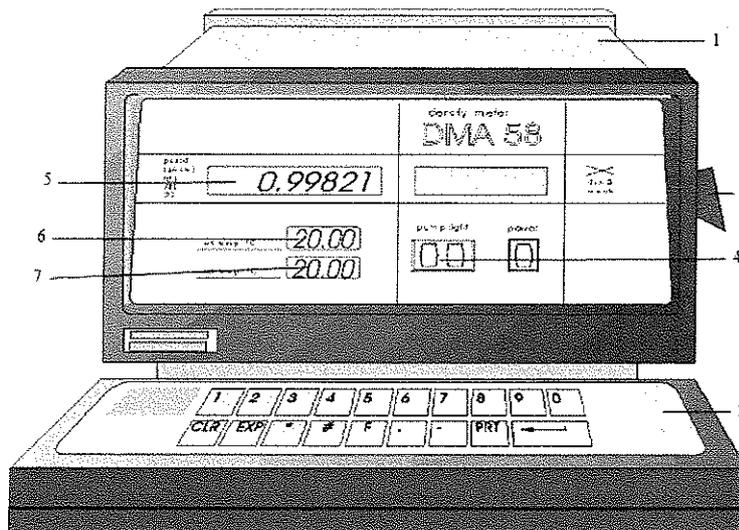


Figura 2.3: Esquema de los componentes principales del densímetro Anton Paar DMA-58. (1) Unidad principal, (2) unidad de introducción de datos, (3) boquillas de entrada y salida de muestra, (4) botones de control (alimentación, bomba de aire e iluminación), (5) display, (6 y 7) control de temperatura (real y de trabajo).

### **Principio de funcionamiento**

La muestra se introduce en el densímetro por la boquilla de entrada del tubo en *U* con ayuda de una jeringuilla. Esta operación ha de ser cuidadosa con objeto de evitar la entrada de burbujas de aire en el tubo. Las burbujas impiden la estabilización de la medida y aunque en algunas ocasiones permiten una medida estable, ésta es evidentemente incorrecta, por lo que la introducción de la muestra ha de realizarse lenta y cuidadosamente. Posteriormente el fluido se hace oscilar en el interior del tubo mediante un dispositivo controlado electrónicamente. La dirección de oscilación es perpendicular al plano del tubo y su frecuencia natural depende del fluido introducido en el tubo. El volumen de muestra que oscila está determinado por unas marcas fijas de modo que, cuando la muestra ocupa el espacio entre las marcas, siempre oscila el mismo volumen y por tanto la masa es proporcional a la densidad.

Una vez se ha alcanzado el equilibrio térmico (cuando la temperatura real de la muestra en el tubo y la de trabajo se igualan) se puede determinar la frecuencia de oscilación,  $f$ , y el periodo de oscilación,  $\tau$ , del sistema. Se puede

considerar que el tubo en  $U$  es un cuerpo hueco, de masa  $M$  y volumen  $V$ , suspendido de un resorte con una constante  $k$ . Si el tubo se encuentra ocupado por una muestra de densidad  $\rho$ , la frecuencia de oscilación y el período de este sistema vienen dados por las siguientes expresiones:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M + \rho V}} \quad (2.1)$$

$$\tau = \frac{1}{f} = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{k}} \quad (2.2)$$

Despejando la densidad:

$$\rho = \left( \frac{k}{4\pi^2 V} \right) \tau^2 - \frac{M}{V} \quad (2.3)$$

Agrupando términos se puede llegar a una ecuación más simple:

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (2.4)$$

donde  $A$  y  $B$  son:

$$A = \frac{k}{4\pi^2 V} \quad (2.5)$$

$$B = \frac{M}{V} \quad (2.6)$$

Ambos parámetros,  $A$  y  $B$ , resultan constantes para cada oscilador. Son determinados por calibrado para las distintas temperaturas de trabajo.

El proceso de calibrado se llevó a cabo de manera rigurosa según marcan los protocolos establecidos a tal efecto. Se utilizaron dos sustancias de densidad perfectamente conocida: aire y agua desionizada “milli-Q”. El agua se hirvió previamente para eliminar los gases disueltos que pudiera contener.

La densidad (en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) del aire se obtuvo mediante la siguiente expresión proporcionada por el fabricante:

$$\rho = \frac{0.0012930}{(1 + 1.00367t)} P \quad (2.7)$$

siendo  $t$  la temperatura (en grados centígrados) y  $P$  la presión (en atmósferas). Por otro lado, para el calibrado con agua se utilizaron los siguientes valores de densidad [32] (en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) :

$$\rho_{298.15\text{ K}}^{\text{agua}} = 0.99704$$

$$\rho_{313.15\text{ K}}^{\text{agua}} = 0.99221$$

### 2.3.2. Analizador de densidad y velocidad del sonido

#### *Características principales*

La determinación de la compresibilidad isoentrópica se ha realizado indirectamente a partir de medidas de densidad y velocidad de propagación del sonido. Para ello se utilizó un analizador Anton Paar DSA-48 (figura 2.4). Las principales características del analizador son las siguientes:

- Las medidas de densidad y velocidad de propagación del sonido se producen simultáneamente.
- Se puede determinar la densidad y la velocidad de propagación del sonido tanto de líquidos como de gases.
- La precisión de las medidas para la densidad es de  $5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , mientras que la exactitud es de  $10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Para el caso de la velocidad de propagación del sonido, la precisión es de  $10^{-1} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y la exactitud es  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- El sistema dispone de un termostato Peltier incorporado que hace que la temperatura en el interior del tubo se mantenga constante en  $10^{-2} \text{ K}$ .

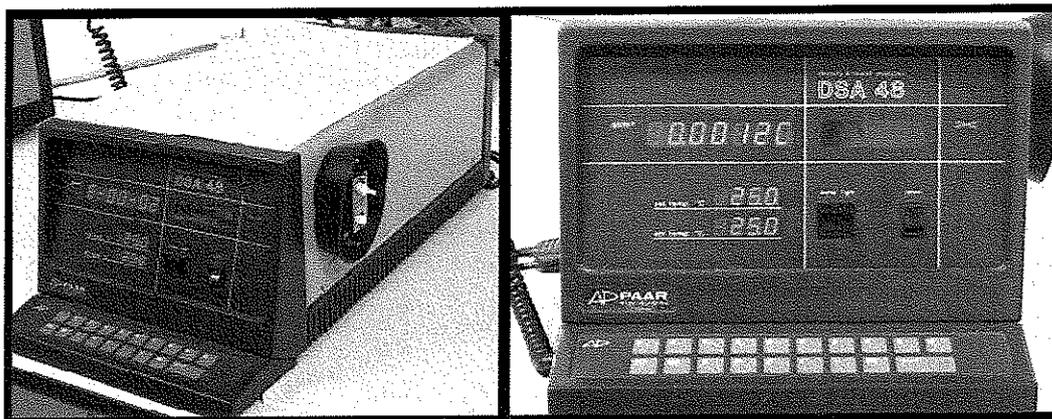


Figura 2.4: *Analizador Anton Paar DSA-48.*

### *Descripción del equipo*

El equipo consta de dos partes esenciales; la unidad principal que contiene tanto la célula de medida de densidad como la de velocidad del sonido y la unidad de introducción de datos. La célula de medida de propagación del sonido consiste en una cavidad limitada por un receptor y un transmisor de pulsos ultrasónicos y está situada encima de la zona destinada a la célula de densidad. El método de medida de densidad en este equipo es análogo al del densímetro DMA-58, descrito con anterioridad. En la figura 2.5 se muestra un esquema de los componentes principales del analizador Anton Paar DSA-48.

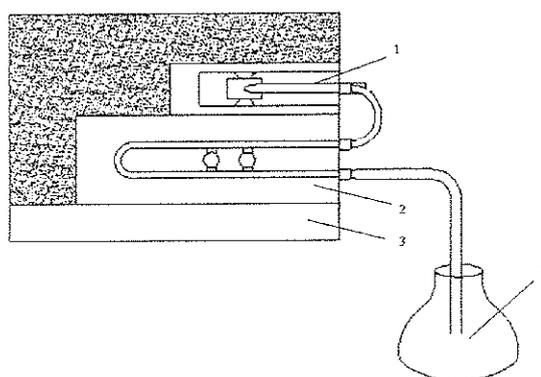


Figura 2.5: *Esquema de los componentes principales del analizador Anton Paar DSA-48. (1) Célula de velocidad del sonido, (2) célula de densidad, (3) termostato Peltier, (4) matraz de recogida de residuos.*

*Principio de funcionamiento*

La compresibilidad de un sistema, ya sea sólido, líquido o gas, se define como el cambio que se produce en el volumen del mismo cuando se modifica la presión que actúa sobre él. Su valor viene caracterizado por el coeficiente de compresibilidad,  $\kappa$ , que se define a su vez como la variación que experimenta el volumen de un sistema cuando se somete a un cambio de presión, calculada por unidad de volumen y cambiada de signo.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P} \quad (2.8)$$

Dependiendo de las condiciones en las que tiene lugar este proceso, podemos determinar diferentes coeficientes de compresibilidad. Si no se intercambia calor con el medio se habla de coeficiente de compresibilidad adiabático o isoentrópico; si lo que se mantiene constante durante el proceso de cambio de presión es la temperatura, entonces se trata del coeficiente de compresibilidad isotérmico. En este caso se calculan coeficientes de compresibilidad isoentrópicos, a los que se denomina por comodidad con el término genérico de compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , sin diferenciar entre la propiedad y su coeficiente.

Newton obtuvo una relación entre la velocidad de propagación del sonido,  $u$ , y el coeficiente de compresibilidad y la densidad, que permite obtener de modo indirecto la compresibilidad isoentrópica de la muestra deseada:

$$u = \sqrt{-V \frac{\Delta V}{\Delta P} \frac{1}{\rho}} \quad (2.9)$$

Laplace demostró que el coeficiente obtenido mediante esta expresión es adiabático. Para poder determinar la compresibilidad isoentrópica con la exactitud adecuada es necesario mantener la temperatura constante, ya que su variación produce efectos importantes sobre las variables implicadas.

La medida de velocidad de propagación del sonido en el equipo Anton Paar DSA-48 se basa en la resonancia de la cavidad cilíndrica, una vez ha sido rellena de la muestra, cuando es atravesada por pulsos ultrasónicos en la dirección del eje del tubo. Estos pulsos son longitudinales y por tanto los cambios que se producen en el volumen por efecto de estas ondas son adiabáticos y no isotérmicos [33].

Análogamente al caso anterior es necesario realizar un calibrado previo del analizador. Para ello se hace uso de la siguiente expresión:

$$\Psi = \frac{\tau_{S,agua}}{512} - \frac{(1 + 1.6 \times 10^{-5}t) l_0}{u_{agua}} \quad (2.10)$$

donde  $\Psi$  es la constante de calibración de la célula,  $\tau_{S,agua}$  es el periodo al cual se produce la resonancia de la célula cuando está llena de agua,  $u_{agua}$  es la velocidad de propagación del sonido en el agua y  $l_0$  es la longitud de la célula.

Análogamente al caso anterior, el procedimiento de calibrado se llevó a cabo según marca el protocolo establecido del equipo. Se utilizó para ello agua desionizada "milli-Q" hervida previamente para eliminar los gases disueltos que pudiera contener.

El valor de velocidad de sonido del agua necesario para determinar la constante de calibración de la célula fue el siguiente [34] (en  $m \cdot s^{-1}$ ):

$$u_{298.15 K}^{agua} = 1496.8$$

$$u_{313.15 K}^{agua} = 1528.7$$

Una vez calibrado se pueden realizar las medidas de velocidad del sonido despejando en la ecuación 2.10:

$$u = \frac{(1 + 1.6 \times 10^{-5}t) l_0}{\left(\frac{\tau_S}{512}\right) - \Psi} \quad (2.11)$$

### 2.3.3. Refractómetro

#### *Características principales*

El índice de refracción de las muestras ha sido determinado con un refractómetro automático de alta precisión Abbemat, modelo HP (figura 2.6).

Las principales características que este equipo presenta son:

- Determina el índice de refracción tanto de muestras líquidas de compuestos puros como de mezclas, que pueden no ser homogéneas.
- La exactitud en las medidas es de  $2 \times 10^{-5}$  mientras que la precisión es  $10^{-6}$ .

- La exactitud en la medida de temperatura es de  $\pm 3 \times 10^{-2}$  K. La muestra permanece constante en  $\pm 2 \times 10^{-3}$  K gracias a un termostato Peltier principal, mientras que un segundo dispositivo Peltier controla la temperatura de los componentes internos del refractómetro.

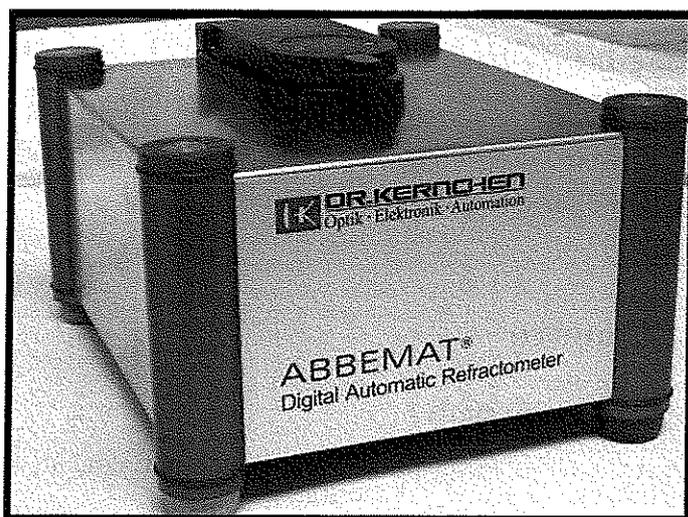


Figura 2.6: *Refractómetro Abbemat-HP.*

### ***Descripción del equipo***

El refractómetro automático Abbemat consta de una unidad principal de medida conectada a un ordenador cuyo software permite la entrada de información del exterior al equipo. La unidad principal dispone de un prisma de zafiro sintético en cuya superficie se sitúa la muestra. Al cerrar la cubierta se crea una pequeña cámara sellada que evita posibles evaporaciones de la muestra y asegura la termostatización de la misma.

### ***Principio de funcionamiento***

El equipo requiere de pequeños volúmenes, por ello se utilizan cuentagotas de un solo uso para introducir las muestras en la cámara. Un rayo cónico de luz amarilla de longitud de onda  $589.3 \pm 0.1$  nm, sodio D, ilumina la muestra desde la parte inferior del prisma bajo diferentes ángulos de reflexión. El uso de este tipo de luz reflejada presenta la ventaja de que ni el color de

la muestra ni la turbiedad de la misma afectan el resultado. Con el fin de aumentar la precisión y exactitud de las medidas, el equipo lleva incorporados dos termostatos Peltier que controlan la temperatura tanto del prisma y la muestra como de los componentes internos del refractómetro.

Desde el ordenador se introducen los parámetros iniciales necesarios para la determinación del índice de refracción, como la escala de medida o la temperatura de la cámara. Una vez finalizada la medida, la cámara se limpia haciendo uso de una trompa de vacío. Es importante que la superficie del prisma no sufra daños y por ello es conveniente extremar los cuidados a la hora de llenar, limpiar y vaciar la cámara.

### 2.3.4. Tensiómetro

#### *Características principales*

Las medidas de tensión superficial se han realizado con un tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT-2 (figura 2.7). El método de volumen de gota es un método dinámico y consiste en la determinación exacta del volumen de una gota que cae desde el extremo de un capilar.

Las principales características del tensiómetro son:

- Permite la medida tanto de la tensión superficial de componentes puros y sus mezclas como de la tensión interfacial en interfaces líquido-líquido.
- No hay restricciones en cuanto al valor de tensión superficial que puede ser medido con este equipo.
- La precisión de las medidas es de  $\pm 10^{-2}$  mN·m<sup>-1</sup> y la exactitud es de  $\pm 10^{-1}$  mN·m<sup>-1</sup>.
- La temperatura permanece constante en  $\pm 10^{-2}$  K gracias a un baño termostático externo, modelo Lauda E-204.

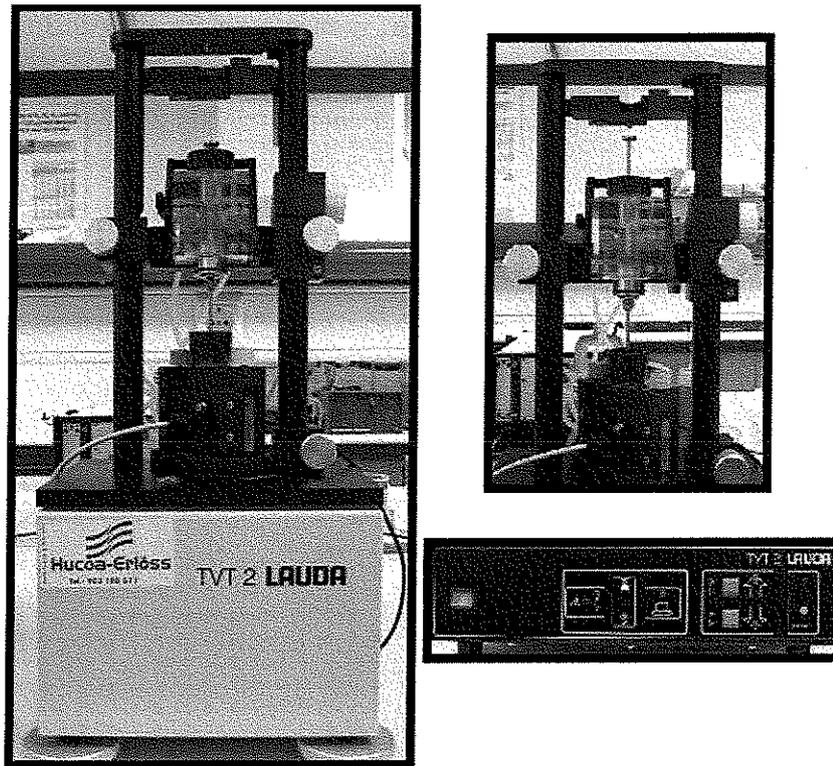


Figura 2.7: Tensiómetro Lauda TVT-2.

### *Descripción del equipo*

El tensiómetro se compone de dos partes fundamentales [35]: un módulo mecánico y una unidad de control electrónica que conecta el módulo anterior a un ordenador. En la figura 2.8 se puede observar un esquema del equipo.

El módulo mecánico es la unidad en la que se forman las gotas. Consta de un codificador y un motor que mediante una barrera empuja el émbolo de una jeringuilla por cuyo extremo caen las gotas. La jeringuilla se coloca en una cámara de polimetacrilato, que consta de un orificio de entrada y otro de salida por los que circula líquido termostatzante procedente de un baño que el dispositivo lleva incorporado.

El motor está conectado a un codificador que, mediante dos ejes, mueve una barrera que desplaza el émbolo de la jeringuilla. En el extremo inferior de la misma hay un capilar de radio perfectamente conocido por el que descenden las gotas que, al caer, son detectadas por un sensor óptico-electrónico. El sensor,

que está situado en el extremo del capilar, consiste en un haz de luz que es interrumpido por las gotas que caen. Gracias a un sistema de registro de tiempo se obtiene el tiempo que tarda cada gota en caer.

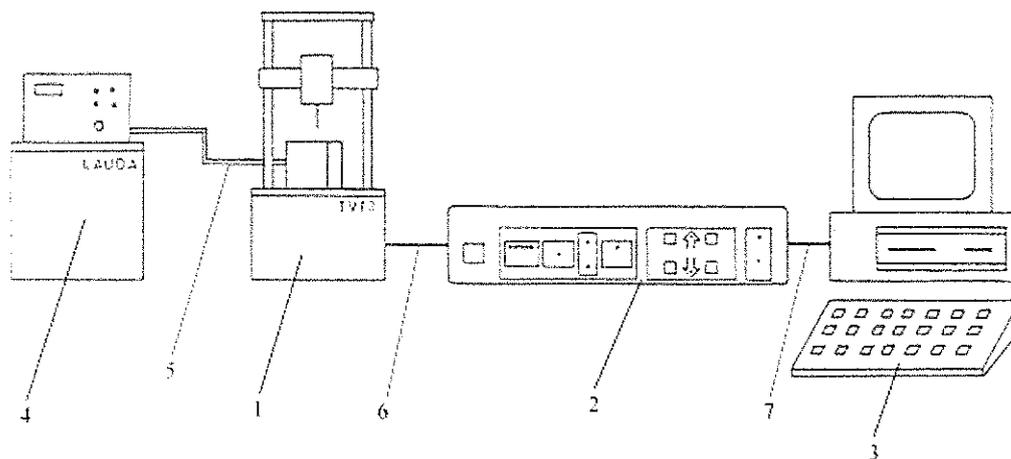


Figura 2.8: Esquema de los componentes principales del tensiómetro Lauda TVT-2. (1) Módulo mecánico, (2) microprocesador, (3) ordenador, (4) sistema de termostatización, (5, 6 y 7) conexiones.

Las gotas caen a una cubeta termostatizada que, con objeto de que se establezca el equilibrio de las gotas de líquido con su vapor, se encuentra rellena parcialmente del líquido del cual se quiere determinar la tensión superficial. Asimismo, la cubeta dispone de un mecanismo de vaciado y limpieza.

La unidad de control electrónica (microprocesador) comunica el módulo mecánico con el ordenador y permite la manipulación de la parte mecánica de manera manual. Controla la formación de las gotas, la subida y bajada de la barrera y la conexión con el ordenador. También proporciona información acerca del estado de la medida. El ordenador permite la entrada y salida de datos. Desde éste se seleccionan la velocidad del motor y las condiciones de medida; una vez que ésta se ha producido se muestran los resultados de tensión superficial, volumen y tiempo, a través del software proporcionado por el equipo.

En la figura 2.9 se muestran los componentes principales de la jeringuilla y del bloque de termostatización.

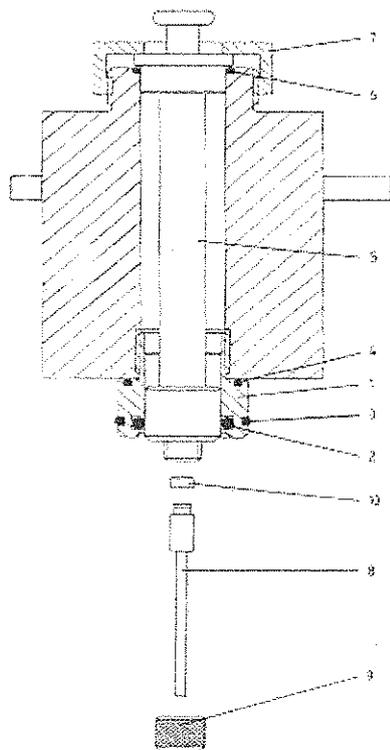


Figura 2.9: Detalle de la jeringuilla y del bloque de termostatización. (1) Tornillo de cierre del bloque termostático, (2, 3, 4, 6 y 10) juntas tóricas, (5) jeringuilla, (7) rosca de cierre, (8) capilar, (9) tuerca de unión del capilar con la jeringuilla.

### ***Principio de funcionamiento***

En la figura 2.10 se muestra el equipo de medida Lauda TVT-2 con el que se han realizado las medidas.

Una vez preparada la muestra se introduce en la jeringuilla, que ha sido previamente homogeneizada. Además se añaden a la cubeta aproximadamente 5 ml de muestra para crear en su interior una atmósfera de composición adecuada para la medida. La jeringuilla se llena sin dejar burbujas de aire en su interior, ya que este hecho podría modificar el valor de la tensión super-

ficial. Posteriormente, la jeringuilla se coloca en el tensiómetro y el agua del baño termostático comienza a circular a través del bloque de termostatación. Para que el contenido de la jeringuilla alcance la temperatura deseada deben transcurrir 15 minutos aproximadamente antes de proceder a la medida.

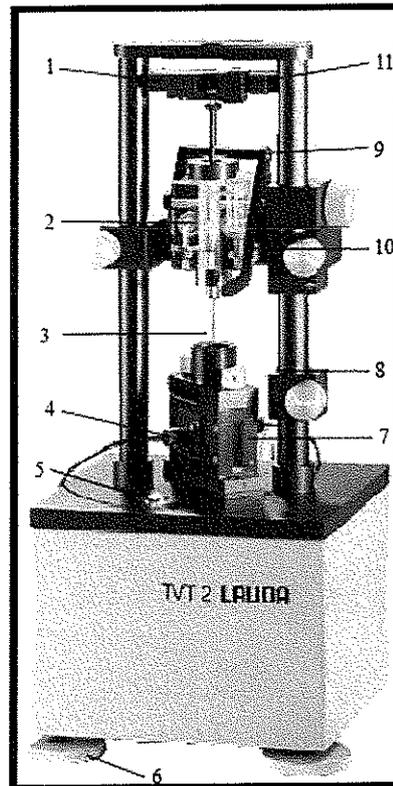


Figura 2.10: Tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT-2. (1) Barrera móvil, (2) bloque termostático, (3) capilar, (4) sensor óptico-electrónico, (5) burbuja de nivel, (6) pies regulables, (7) cubeta, (8) parada inferior, (9,10) brazos de sujeción de la cubeta, (11) pieza móvil que empuja el émbolo de la jeringuilla.

Los parámetros de entrada (velocidad de la barrera, volumen de la jeringuilla o radio del capilar, entre otros) son transferidos desde el ordenador al microprocesador, mediante un interfaz RS-232-C. Desde el microprocesador se manda la orden de formar las gotas al motor, que acciona los ejes a la velocidad requerida y desplaza el émbolo de la jeringuilla mediante una barrera móvil. Una vez la barrera se pone en contacto con el émbolo se crean unas gotas iniciales que no son contabilizadas en el cómputo total de la medida debido a

que éstas no tienen suficiente precisión para el cálculo del volumen. Además, a partir de estas gotas el equipo recalcula la velocidad de bajada de la barrera para llevar a cabo las medidas definitivas de tensión superficial. Se lanzan aproximadamente 50 gotas por cada medida, distribuidas en varios ciclos de medida. El valor que se obtiene de la tensión superficial es la media aritmética del promedio obtenido para cada uno de los ciclos. El volumen físico de la gota es determinado a partir de las dimensiones de la jeringuilla y de la velocidad de inyección del líquido, que viene dada por la velocidad de bajada de la barrera y el radio del capilar.

Como ya se ha explicado anteriormente, el método consiste en ir lanzando gotas de la muestra a través de un capilar. Si el peso de la gota es lo suficientemente pequeño, la tensión superficial es capaz de soportarlo. Por acción de la barrera el volumen de la gota crece y, por tanto, su peso aumenta hasta un límite donde no puede ser sostenido por la tensión superficial y se desprende del capilar. Este volumen crítico es proporcional al valor de la tensión superficial. Mediante el balance de fuerzas entre el peso y la tensión interfacial el volumen crítico de la gota se puede relacionar directamente con la tensión superficial y con la diferencia de densidad de las fases adyacentes:

$$2\pi\sigma r_{cap} \cong Vg\Delta\rho \quad (2.12)$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial y  $r_{cap}$  es el radio del capilar, por tanto el factor  $2\pi r_{cap}$  es la longitud de la circunferencia de la gota a lo largo de la cual actúa la tensión interfacial compensando su peso,  $Vg\Delta\rho$ , donde  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidad entre el líquido de medida y el aire. Como la gota no cae directamente desde el extremo del capilar sino que se va estrechando formando un cuello (figura 2.11), la ecuación anterior necesita una corrección:

$$2\pi\sigma r_{cap}f \cong Vg\Delta\rho \quad (2.13)$$

siendo  $f$  un factor de corrección especificado por el fabricante que depende de la tensión superficial, del radio del capilar y de la diferencia de densidad entre el líquido de medida y el aire.

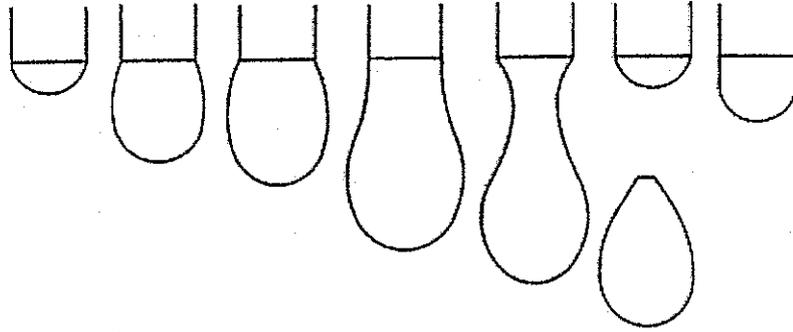


Figura 2.11: *Detalle de la formación de la gota de líquido en el extremo del capilar y de su caída.*

El factor de corrección  $f$  es una función de la relación  $r_{cap}/a$  donde  $a$  es una constante característica de cada capilar. Basándose en resultados experimentales, Wilkinson expresó la relación  $r_{cap}/a$  mediante el siguiente polinomio [36]:

$$r_{cap}/a = z \{A + z [B + z (C + zD)]\} E \quad (2.14)$$

donde  $z$  es la relación  $r_{cap}/V^{1/3}$ ,  $V$  es el volumen de la gota y  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  y  $E$  son parámetros ajustables. Los valores para el caso del tensiómetro Lauda TVT-2, válidos para  $0.0267 \leq r_{cap}/a \leq 1.465$ , se detallan a continuación:

$$A = 0.50832$$

$$B = 1.5257$$

$$C = -1.2462$$

$$D = 0.60642$$

$$E = -0.0115$$

A partir de la velocidad del motor, de las dimensiones del capilar y del tiempo de caída, se puede conocer el valor de  $z = r_{cap}/V^{1/3}$ , por tanto, mediante la expresión 2.14, se calcula  $r_{cap}/a$  y como  $r_{cap}$  es conocido, se puede despejar  $a$ .

De este modo, mediante la siguiente ecuación, el software del equipo puede calcular el valor de la tensión superficial:

$$\sigma = \frac{a\Delta\rho g}{2} \quad (2.15)$$

### 2.3.5. Viscosímetro

#### *Características principales*

La viscosidad absoluta de un fluido,  $\eta$ , está relacionada con la viscosidad cinemática,  $\nu$ , y la densidad del mismo mediante la siguiente expresión:

$$\eta = \rho\nu \quad (2.16)$$

Por tanto, la viscosidad absoluta de las muestras se obtiene a partir de medidas experimentales de densidad y viscosidad cinemática. Éstas a su vez se determinan haciendo uso de un viscosímetro capilar de flujo Ubbelohde Schott Geräte (figura 2.12). La medida de viscosidad cinemática mediante este equipo está basada en la obtención exacta del tiempo de caída por gravedad de la muestra a través del capilar del viscosímetro.

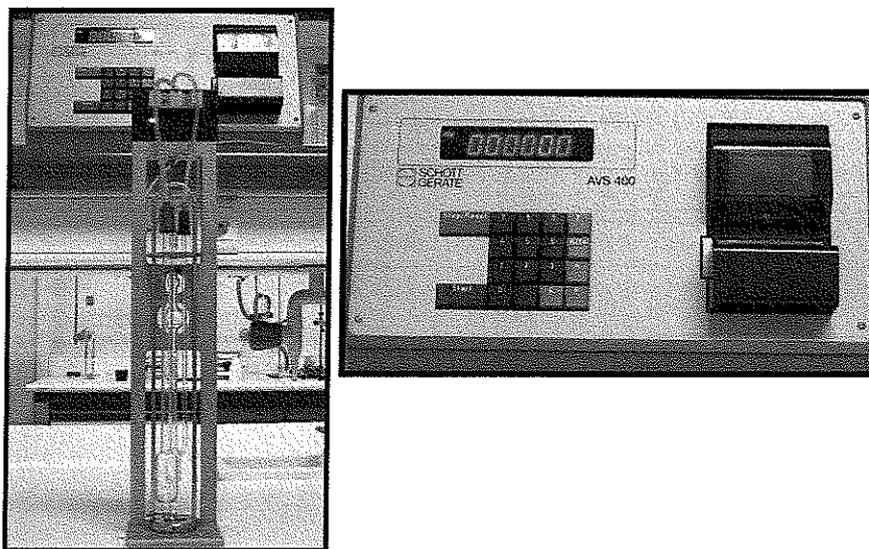


Figura 2.12: Viscosímetro capilar de flujo Ubbelohde Schott Geräte.

Las principales características que este equipo presenta son:

- Permite la medida de líquidos transparentes.
- El equipo lleva incorporada una unidad automática de medida AVS-440 Schott Geräte.
- La precisión del tiempo de flujo es de  $\pm 10^{-2}$  s y la precisión correspondiente a la viscosidad cinemática es de  $\pm 10^{-4}$  mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.
- La temperatura permanece constante en  $\pm 10^{-2}$  K gracias a un baño termostático externo de la marca Schott Geräte.

### *Descripción del equipo*

En la figura 2.13 se presenta un esquema del viscosímetro capilar de flujo Ubbelohde Schott Geräte con el que se han realizado las medidas de viscosidad cinemática. El equipo está formado por una unidad automática de medida AVS-440 Schott Geräte, un baño termostático modelo CT1450 y el propio viscosímetro.

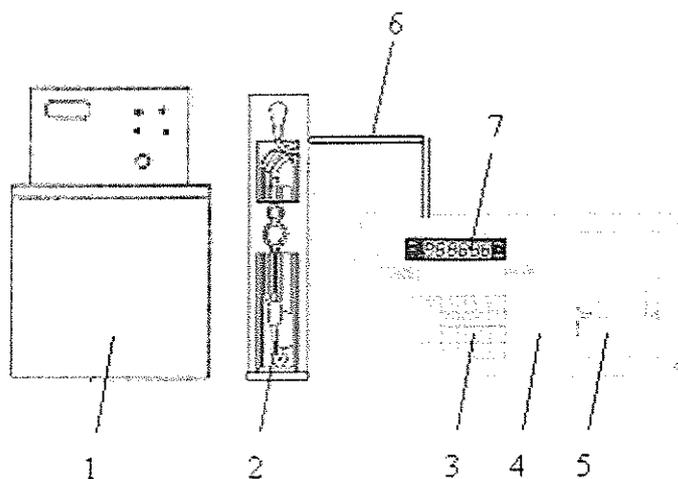


Figura 2.13: Esquema de los componentes principales del viscosímetro. (1) Baño termostático, (2) viscosímetro y soporte, (3) teclado, (4) unidad automática, (5) impresora, (6) cables de conexión, (7) display.

El viscosímetro consiste en un tubo en  $U$  de tres ramas. Por una de ellas se introduce la muestra; por la segunda la muestra asciende por aspiración y desciende por gravedad a través de un capilar que posee dos marcas definidas; la tercera actúa como elemento de seguridad. El viscosímetro se sitúa en un soporte metálico y éste a su vez se conecta a la unidad de medida tal y como se puede apreciar en la figura 2.14.

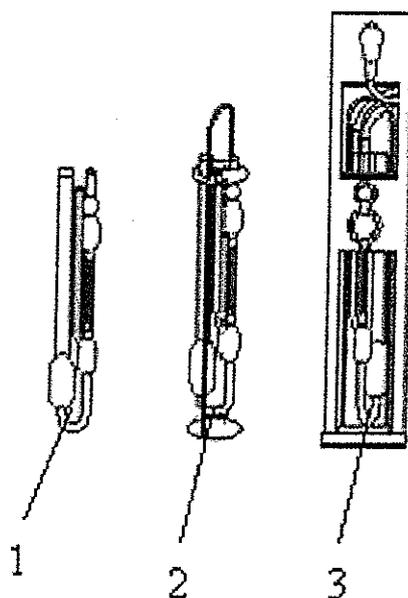


Figura 2.14: (1) Viscosímetro capilar de flujo Ubbelohde Schott Geräte, (2) soporte, (3) conexión del viscosímetro a la unidad automática de registro de medida.

### *Principio de funcionamiento*

Para determinar la viscosidad absoluta de un fluido, Newton supuso que éste fluye bajo condiciones laminares. Por tanto, los puntos fijos del fluido se han de mover en capas y el movimiento del líquido se puede comparar con el deslizamiento de una capa respecto de la otra.

Sea un sistema formado por dos láminas paralelas de área  $A$ , separadas una distancia,  $l$ , la una de la otra, siendo esta distancia relativamente pequeña respecto a las dimensiones de las láminas. Una de las láminas está fija mientras que la otra se mueve paralelamente a la anterior, en la dirección  $y$ , con velocidad

$v$ . Si el espacio entre ellas está lleno de un fluido, para mantener constante la velocidad de la lámina móvil, deberá aplicársele una fuerza  $F$  que actúe en la misma dirección y sentido que el movimiento. Se observa que la fuerza es proporcional al gradiente de velocidad ( $dv/dy$ ) y perpendicular a la dirección del flujo y al área de la lámina:

$$F = -\eta A \frac{dv}{dy} \quad (2.17)$$

Esta expresión se conoce como ley de Newton para flujo viscoso. Proporciona la relación entre el gradiente de velocidad y la fuerza que lo produce. A la constante de proporcionalidad  $\eta$  se le llama coeficiente de viscosidad (o viscosidad absoluta) y depende de la temperatura de trabajo, de la presión y de la naturaleza del líquido. Por otro lado, la viscosidad cinemática,  $\nu$ , se define como la relación entre la viscosidad absoluta,  $\eta$ , y la densidad del fluido en cuestión.

Se dice que un fluido es newtoniano si en condiciones de flujo laminar y temperatura fija el coeficiente de viscosidad es constante, independiente del gradiente de velocidad y cumple la expresión de Newton.

El funcionamiento del viscosímetro capilar está basado en la determinación del gradiente de velocidad, a partir de la velocidad de flujo que se origina como consecuencia de un gradiente de presión, generado por gravedad, sobre una muestra que desciende por un capilar. De este modo se produce una fuerza tangencial sobre el fluido, necesaria para determinar la viscosidad del mismo. El capilar ha de tener el diámetro adecuado para asegurar flujo laminar y para que la medida de la viscosidad de las muestras objeto de estudio originen tiempos de flujo adecuados y de la precisión requerida.

La fuerza que empuja a la muestra a descender por el capilar es su peso:

$$F = \rho gh \quad (2.18)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fluido y  $h$  es la diferencia de altura del nivel del líquido entre ambas ramas del capilar.

La resistencia a fluir de la muestra depende de las dimensiones del capilar, que son constantes a una temperatura dada, y de la viscosidad del líquido

mientras que la fuerza impulsora depende de la densidad de la muestra. Como la velocidad de flujo es proporcional a la relación fuerza/resistencia, los tiempos de paso entre las marcas del viscosímetro para un mismo volumen de dos líquidos diferentes se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\eta_1/\rho_1}{\eta_2/\rho_2} \quad (2.19)$$

de donde se deduce:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad (2.20)$$

Esta expresión indica que una vez conocida la viscosidad absoluta de uno de los fluidos, se puede conocer la del otro.

Haciendo uso de la ecuación de Hagen y Poiseuille para líquidos newtonianos, modificada para viscosímetros capilares por efecto de flujo gravitatorio, se puede determinar la viscosidad absoluta de la muestra:

$$\eta = \frac{P\pi a^4}{8V(l_c + ka)} - \frac{V\rho c}{8\pi(l_c + ka)} \quad (2.21)$$

donde  $P$  es la diferencia de presión mantenida entre los extremos del capilar,  $V$  es el volumen de líquido que atraviesa el capilar,  $l_c$  es la longitud del capilar,  $a$  es el radio del capilar y  $k$  y  $c$  son constantes características del capilar.

El segundo término de la ecuación 2.21 tiene en cuenta; por un lado, que la diferencia de presiones se invierte parcialmente en comunicar una energía cinética al líquido, y por otro, que la velocidad no es constante a lo largo del tubo debido a que existen aceleraciones del líquido a la entrada y a la salida del capilar.

Los valores de  $a$ ,  $k$  y  $c$  permanecen constantes para un mismo capilar. Si se denomina  $J$  al volumen ocupado entre las marcas y  $t$  al tiempo empleado por el líquido para atravesar dichas marcas, el volumen medio del líquido que fluye es:

$$v = \frac{J}{t} \quad (2.22)$$

Combinando las ecuaciones 2.18, 2.21 y 2.22 se obtiene:

$$\eta = \frac{gh\pi a^4 \rho t}{8J(l_c + ka)} - \frac{J\rho c}{8\pi t(l_c + ka)} \quad (2.23)$$

Finalmente se definen A y B como:

$$A = \frac{gh\pi a^4}{8J(l_c + ka)} \quad (2.24)$$

$$B = \frac{Jc}{8\pi(l_c + ka)} \quad (2.25)$$

Obteniéndose así la expresión general de la viscosidad absoluta:

$$\eta = A\rho t - B\frac{\rho}{t} \quad (2.26)$$

Expresando lo mismo para la viscosidad cinemática:

$$\nu = At - B\frac{1}{t} \quad (2.27)$$

Para el caso del viscosímetro capilar utilizado en las medidas de viscosidad cinemática de este trabajo, el tiempo promedio de caída de la muestra por el capilar ha de ser modificado haciendo uso de la corrección de Hagenbach:

$$\nu = k \left( \bar{t} - \frac{E}{\bar{t}} \right) \quad (2.28)$$

donde  $\bar{t}$  es el tiempo promedio,  $E$  es constante ( $E = 100$ ) y  $k$  es una constante que depende de las características del viscosímetro y se obtiene en el proceso de calibrado del equipo.

Para determinar la viscosidad cinemática de las muestras, éstas son introducidas en el viscosímetro y éste a su vez es acoplado a la unidad de medida. El conjunto se introduce en el baño termostático; para asegurar el equilibrio térmico han de transcurrir al menos 30 minutos. Posteriormente, se pone en marcha la unidad de medida automática, entonces la muestra es succionada a través del viscosímetro, mediante una bomba, hasta que el líquido asciende a una altura mayor que la de la marca superior y en este momento la bomba deja de succionar y el líquido desciende por gravedad. El cronómetro se pone

en marcha, automáticamente, justo cuando el menisco del líquido atraviesa la barrera de luz en sentido descendente (marca superior) y se para justo cuando atraviesa la marca inferior, también en sentido descendente, midiendo así el tiempo de caída. Para asegurar la valía de los valores hallados, se han de obtener tres tiempos de flujo que no difieran entre sí más de un porcentaje de  $5 \times 10^{-2}$  del tiempo promedio.

Como en casos anteriores, para el proceso de calibrado del equipo se utilizó agua desionizada “milli-Q” hervida previamente. Los valores de viscosidad cinemática de referencia utilizados fueron [32] (en  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ):

$$\nu_{298.15 \text{ K}}^{\text{agua}} = 0.89025$$

$$\nu_{313.15 \text{ K}}^{\text{agua}} = 0.65263$$

### 2.3.6. Ebulómetro

#### *Características principales*

La determinación del equilibrio líquido-vapor se ha realizado mediante un ebulómetro de recirculación en ambas fases Fisher-Labodest (figura 2.15). Algunos de los componentes del equipo comercial han sido modificados para conseguir un funcionamiento óptimo del mismo. La puesta a punto y fiabilidad de las medidas del equipo han sido contrastadas previamente.

Las características más importantes del ebulómetro son:

- Mediante este equipo se pueden obtener diagramas de equilibrio líquido-vapor en condiciones isotérmicas e isobáricas.
- El principio de funcionamiento del equipo está basado en un método dinámico.
- La temperatura máxima de trabajo del equipo es de 523.15 K [37].

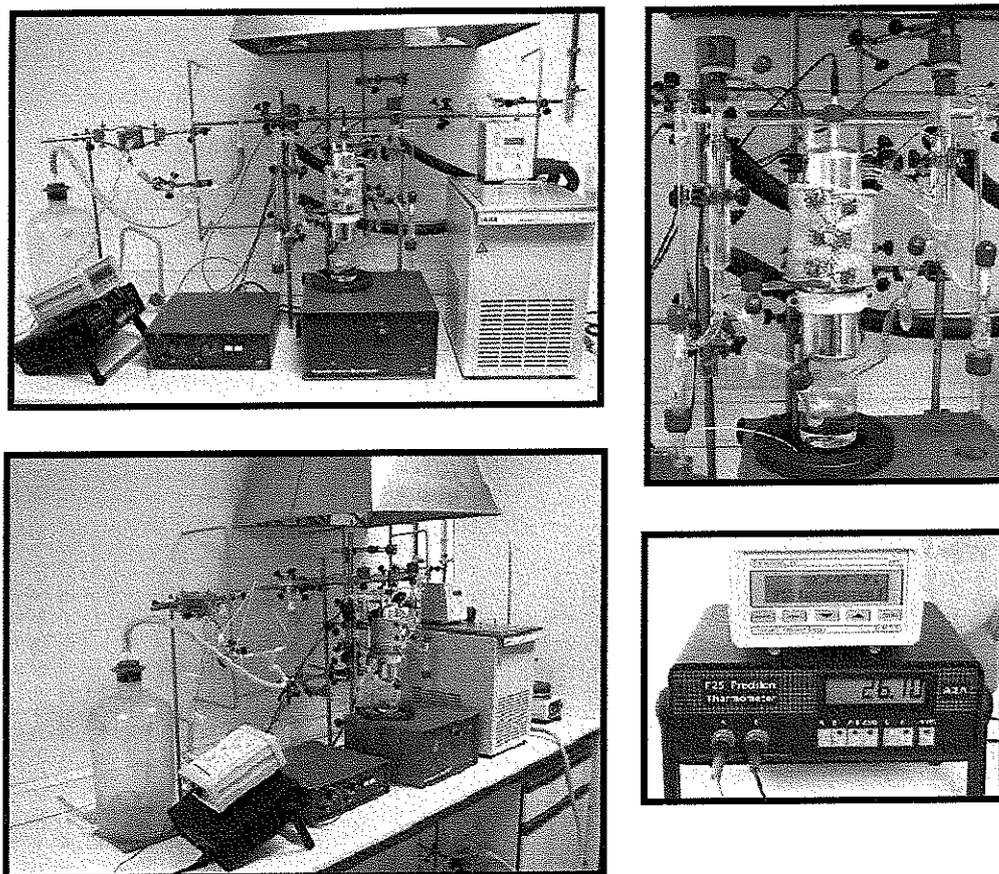


Figura 2.15: *Ebullómetro de recirculación Fisher-Labodest.*

- El intervalo de presiones en las que se puede trabajar abarca desde 0.5 hasta 400 kPa.
- El equipo dispone de una bomba Cottrell.
- La temperatura es analizada por un termómetro de precisión F25 (Automatic Systems Laboratories Ltd.) provisto de una sonda de platino Pt 100 que proporciona una precisión en la medida de temperatura de  $\pm 10^{-2}$  K.
- La presión en la bomba Cottrell es determinada mediante un transductor de Digiquartz 735-215A-102, marca Paroscientific, cuya precisión en la

lectura de la presión es de  $\pm 10^{-3}$  kPa. Además está equipado con un display Digiquartz 735.

- La condensación de la fase vapor se realiza mediante un flujo, a la temperatura adecuada, proporcionado por un baño termostático Lauda RE-110.
- El equipo dispone de una bomba de vacío y un reservorio de aire que controlan el ajuste de la presión.

### *Descripción del equipo*

El equipo consta del ebulómetro propiamente dicho, de la instrumentación necesaria para determinar con exactitud la temperatura y presión, de un reservorio de aire y un sistema de conductos y llaves que permite controlar la presión del equipo. En figura 2.16 se muestra un esquema del equipo empleado en la determinación del equilibrio líquido-vapor de las mezclas estudiadas.

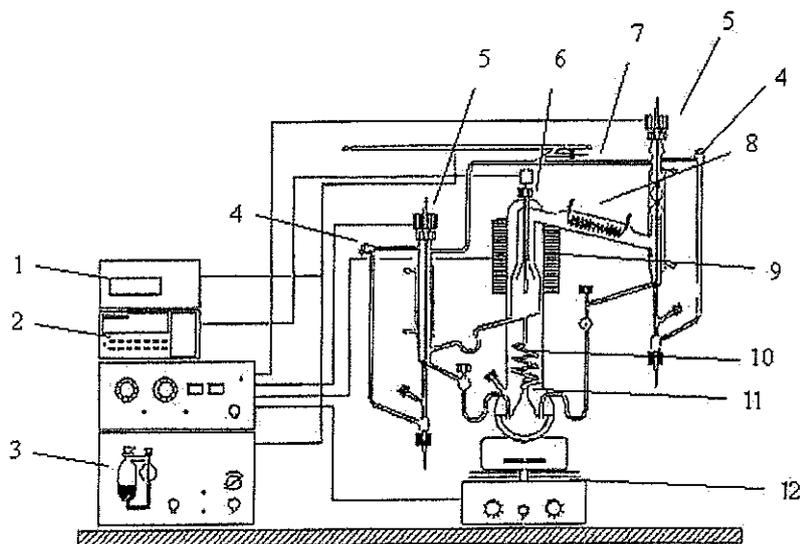


Figura 2.16: Esquema del ebulómetro empleado en la determinación del equilibrio líquido-vapor. (1) Transductor de presiones, (2) termómetro, (3) regulador de presión, (4) llaves de igualación de presión, (5) válvulas electromagnéticas, (6) unión roscada, (7) llave, (8) condensador, (9) manta de calefacción eléctrica, (10) bomba Cottrell, (11) vasija de equilibrio, (12) calentador y agitador electromagnético.

La muestra se introduce en la vasija de equilibrio de aproximadamente 200 ml de capacidad. Ésta a su vez se introduce en un calentador que contiene aceite de silicona y permite una transferencia de calor suave y eficaz. Para asegurar la correcta mezcla de las fases líquida y vapor en la vasija de equilibrio, se introduce en su interior un núcleo magnético. La vasija contiene un embudo invertido por el que asciende el vapor hasta llegar a una espiral situada en la parte superior de la bomba Cottrell. El conjunto se encuentra rodeado de una camisa de vidrio por el interior y de una manta calefactora eléctrica por el exterior que evitan las posibles condensaciones de la fase vapor. El baño externo Lauda RE-110 proporciona la temperatura necesaria para condensar la fase vapor. También existen dos condensadores laterales que previenen pérdidas de muestra por arrastre de la bomba de vacío.

### *Principio de funcionamiento*

La determinación del equilibrio líquido-vapor se basa en la separación y análisis de las fases líquida y vapor de una muestra que ha sido llevada a ebullición. Al calentarse la muestra, el vapor formado asciende por el embudo y la espiral arrastrando consigo continuamente pequeñas gotas de líquido. El vapor desemboca en un plato donde entra en contacto con el termómetro que mide la temperatura de equilibrio de ambas fases. La temperatura de la manta que rodea al equipo se mantiene 10 K por debajo de la temperatura de equilibrio para evitar sobrecalentamientos en el vapor. Las fases líquida y vapor se extraen haciendo uso de las válvulas electromagnéticas y de las llaves de igualación de presión y se recogen en sendas ampollas de vidrio.

Una vez se han analizado las muestras de una determinada composición se procede a la preparación de las siguientes. Para ello, se retira parte de la mezcla contenida en el interior de la vasija de equilibrio y se introduce la cantidad necesaria de uno de los componentes de la mezcla para alcanzar la composición deseada. Estas operaciones se realizan aislando el ebulómetro del resto del dispositivo mediante el cierre de las llaves adecuadas.

En el caso de los diagramas de equilibrio líquido-vapor isotérmicos se ha de obtener el valor de la presión cuando las fases líquida y vapor han alcanzado la temperatura requerida. Para ello se mantiene constante la temperatura ajustando la presión de todo el conjunto con ayuda de la bomba de vacío y de las llaves del reservorio de aire, que controlan la entrada de aire al equipo. Tras aproximadamente 40 minutos, se alcanza el equilibrio y es entonces cuando se puede proceder a la lectura de la presión y a la extracción de las muestras.

La obtención de los diagramas de equilibrio líquido-vapor isobáricos se realiza mediante la determinación de la temperatura de equilibrio cuando el equipo se mantiene a presión constante. Análogamente al caso anterior, la presión se ajusta con la bomba de vacío y las llaves del reservorio de aire. Igualmente, tras 40 minutos el equilibrio es alcanzado y se procede a la lectura de la temperatura y a la toma de muestras.

El análisis de las muestras consiste en la determinación de la composición de cada una de ellas mediante un método indirecto, haciendo uso de curvas de calibrado obtenidas previamente tanto de densidad como de compresibilidad isoentrópica. En primer lugar se procedió al estudio de la mezcla para determinar la propiedad más adecuada en el análisis de la composición. Atendiendo a criterios de sensibilidad, se escogieron las curvas de calibrado para cada mezcla (ver tabla 2.2). Posteriormente y para cualquiera de los dos métodos, se midió la propiedad correspondiente (densidad o velocidad de propagación del sonido) y mediante cálculos matemáticos (basados en el método de Newton de resolución de ecuaciones de grado múltiple) se obtuvieron las composiciones en fracción molar de cada una de las fases. La precisión de la composición así calculada está estimada en  $\pm 2 \times 10^{-4}$ , si la curva de calibrado es de volumen y  $\pm 5 \times 10^{-4}$ , en el caso de que la curva de calibrado sea de compresibilidad.

<i>Mezclas</i>	<i>Curva de calibrado de densidad</i>	<i>Curva de calibrado de compresibilidad</i>
1,3-Dioxolano + isómeros clorobutano	✓	
1,4-Dioxano + isómeros clorobutano	✓	
Tetrahidrofurano + isómeros clorobutano		✓
Tetrahidropirano + isómeros clorobutano		✓

Tabla 2.2: *Curva de calibrado empleada para el análisis de las mezclas.*

## Capítulo 3

# Tratamiento de los resultados experimentales

El comportamiento de una mezcla real puede ser descrito mediante el análisis de las propiedades de mezcla. La no idealidad de una mezcla es atribuida a múltiples procesos que pueden ocurrir durante la mezcla, entre los que destacan las interacciones moleculares y los efectos estructurales. Mediante las propiedades de exceso o, en su defecto, las desviaciones de la propiedad con respecto a un comportamiento lineal se pueden describir los procesos que tienen lugar en la mezcla y cuantificar el comportamiento no ideal de la mezcla.

En aquellos casos en los que el comportamiento ideal de la propiedad es perfectamente conocido, se puede calcular la propiedad de exceso de la mezcla en cuestión. En caso contrario, si el comportamiento ideal de una determinada propiedad no está bien establecido, únicamente se puede obtener la desviación de dicha propiedad con respecto a un comportamiento lineal de la misma.

Cualquier propiedad de exceso se calcula mediante la siguiente expresión:

$$Y^E = Y^{real} - Y^{ideal} \quad (3.1)$$

Mientras que la desviación de una propiedad con respecto a un comportamiento lineal se obtiene mediante :

$$\Delta Y = Y^{real} - \sum x_i Y_i \quad (3.2)$$

En ambas ecuaciones,  $Y$  es la propiedad estudiada,  $Y_i$  la propiedad del componente  $i$  puro, y  $x_i$ , la fracción molar o fracción en volumen del componente  $i$  en la mezcla.

En el caso del equilibrio líquido-vapor, tanto isobárico como isotérmico, la desviación del comportamiento real de las mezclas con respecto al comportamiento ideal se refleja en los coeficientes de actividad. Asimismo, haciendo uso de ellos, es posible calcular la función de Gibbs de exceso de las mezclas estudiadas.

Además, la información obtenida a partir de las propiedades termodinámicas estudiadas puede ser utilizada para obtener otras propiedades derivadas de ellas como por ejemplo, refracción molar, adsorción de uno de los componentes en la superficie de la mezcla o concentración superficial de exceso.

### 3.1. Densidad

El volumen de exceso de una mezcla se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i = \sum_i x_i M_i \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (3.3)$$

donde  $x_i$ ,  $M_i$  y  $\rho_i$  son la fracción molar, la masa molecular y la densidad del componente  $i$  respectivamente y  $\rho$  es la densidad de la mezcla.

### 3.2. Velocidad de propagación del sonido

La compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , de una muestra se calcula, una vez se han obtenido tanto la densidad,  $\rho_i$ , como la velocidad de propagación del sonido,  $u_i$ , de la muestra, mediante la ecuación Newton-Laplace:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (3.4)$$

La compresibilidad isoentrópica de exceso se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\kappa_s^E = \kappa_s^{real} - \kappa_s^{ideal} \quad (3.5)$$

Donde  $\kappa_s^{ideal}$  se obtiene mediante la expresión de Benson y Kiyohara [38]:

$$\kappa_s^{ideal} = \sum_i \phi_i \left( \kappa_{s,i} + \frac{TV_i \alpha_i^2}{C_{p,i}} \right) - T \left( \sum_i x_i V_i \right) \frac{(\sum_i \phi_i \alpha_i)}{(\sum_i x_i C_{p,i})} \quad (3.6)$$

donde  $\phi_i$  es la fracción en volumen del componente  $i$  en la disolución referida al estado sin mezclar,  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión térmico y  $C_{p,i}$  es la capacidad calorífica molar del componente  $i$ .

El coeficiente de expansión térmico a presión constante se obtuvo mediante la siguiente expresión:

$$\alpha_i = \frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho_i} \left( \frac{\partial \rho_i}{\partial T} \right)_P \quad (3.7)$$

Para calcular los coeficientes de expansión térmicos, se midió la densidad de los componentes puros a distintas temperaturas y se ajustaron a expresiones de tipo polinómico.

Las propiedades físicas necesarias para el cálculo de la compresibilidad isoentrópica ideal se recogen en la tabla 3.1.

Compuesto	$\alpha$ ( $kK^{-1}$ )	$C_p$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$\alpha$ ( $kK^{-1}$ )	$C_p$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
	$T = 298.15 \text{ K}$		$T = 313.15 \text{ K}$	
1,3-Dioxolano	1.164	1.226 <sup>a</sup>	122.21 <sup>a</sup>	125.01 <sup>a</sup>
1,4-Dioxano	1.132	1.164 <sup>b</sup>	147.9 <sup>b</sup>	153.70 <sup>b</sup>
Tetrahidrofurano	1.243	1.299 <sup>c</sup>	124.1 <sup>c</sup>	127.9 <sup>c</sup>
Tetrahidropirano	1.156	1.185 <sup>c</sup>	149.8 <sup>c</sup>	154.8 <sup>c</sup>
1-Clorobutano	1.216	1.303 <sup>a</sup>	159.45 <sup>c</sup>	162.93 <sup>c</sup>
2-Clorobutano	1.313	1.346 <sup>d</sup>	160.9 <sup>d</sup>	162.7 <sup>f</sup>
1-Cloro-2-metilpropano	1.183	1.209 <sup>e</sup>	158.7 <sup>e</sup>	164.8 <sup>f</sup>
2-Cloro-2-metilpropano	1.437	1.461 <sup>d</sup>	162.0 <sup>d</sup>	166.5 <sup>g</sup>

Tabla 3.1: Propiedades físicas de los compuestos puros necesarias para el cálculo de  $\kappa_s^{ideal}$ . <sup>a</sup>Referencia [39], <sup>b</sup>referencia [34], <sup>c</sup>referencia [40], <sup>d</sup>referencia [41], <sup>e</sup>referencia [42], <sup>f</sup>referencia [43], <sup>g</sup>referencia [44].

### 3.3. Índice de refracción

El caso del tratamiento de los resultados experimentales del índice de refracción presenta ciertas particularidades relacionadas con la base sobre la cual se establece la desviación del índice de refracción con respecto a un comportamiento lineal.

La desviación de los índices de refracción definida en base a la fracción en volumen presenta significado físico y puede ser interpretada como un reflejo de los cambios de volumen libre. Por el contrario, si se define en base a la fracción molar, pierde el significado físico [45, 46].

De este modo, la desviación del índice de refracción definida en base a la fracción en volumen se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\Delta n_D = n_D - \sum_i \phi_i n_{D,i} \quad (3.8)$$

donde  $n_D$  es el índice de refracción de la mezcla y  $n_{D,i}$  y  $\phi_i$  son respectivamente el índice de refracción y la fracción en volumen del componente  $i$ .

La refracción molar de los componentes puros ha sido calculada mediante la relación de Lorentz-Lorenz:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V \quad (3.9)$$

siendo  $V$  el volumen molar del componente puro.

### 3.4. Tensión superficial

La desviación de la tensión superficial de exceso puede ser calculada a partir de valores experimentales mediante la siguiente expresión:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_i x_i \sigma_i \quad (3.10)$$

donde  $x_i$  y  $\sigma_i$  son la fracción molar y la tensión superficial del componente  $i$  respectivamente.

Normalmente, la superficie de una mezcla se enriquece en el componente de menor tensión superficial mediante un mecanismo de adsorción (adsorción de Gibbs). Se puede obtener información cuantitativa de este enriquecimiento aplicando el llamado “monomolecular layer model” [47, 48] a partir de la fracción molar superficial,  $x_i^\sigma$ , que se define mediante la siguiente expresión:

$$x_i^\sigma = \frac{\Gamma_i^\sigma}{\sum_i \Gamma_i^\sigma} \quad (3.11)$$

donde  $\Gamma_i^\sigma$  es la concentración de exceso del componente  $i$  en la superficie y representa la población real del componente  $i$  en la fase superficial. Esta concentración está relacionada con la concentración de exceso relativa del componente  $i$  con relación al componente  $j$ ,  $\Gamma_i^j$ , también denominada adsorción relativa, mediante la expresión siguiente:

$$\Gamma_i^j = \Gamma_i^\sigma - \left(\frac{x_i}{x_j}\right) \Gamma_j^\sigma = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{p,T} \quad (3.12)$$

Las magnitudes fracción molar superficial,  $x_i^\sigma$ , y concentración de exceso del componente  $i$  en la superficie,  $\Gamma_i^\sigma$ , pueden ser evaluadas al suponer que la fase superficial está formada por una capa monomolecular:

$$\sum_i A_i \Gamma_i^\sigma = 1 \quad (3.13)$$

donde  $A_i$  es el área molar parcial del componente  $i$ , que puede ser calculada a partir del volumen molar del componente  $i$ , [49]:

$$A_i = [N_A (V_i)^2]^{1/3} \quad (3.14)$$

### 3.5. Viscosidad

La viscosidad absoluta,  $\eta$ , y la viscosidad cinemática,  $\nu$ , están relacionadas a través de la densidad mediante la siguiente relación:

$$\eta = \nu \rho \quad (3.15)$$

La desviación de la viscosidad absoluta se calcula mediante la expresión:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_i x_i \eta_i \quad (3.16)$$

siendo  $\eta$  la viscosidad absoluta de la muestra;  $x_i$  y  $\eta_i$  son la fracción molar y la viscosidad absoluta del componente  $i$  puro, respectivamente.

### 3.6. Equilibrio líquido-vapor

A la hora de definir criterios que establezcan el equilibrio de fases, el uso del potencial químico,  $\mu_i$ , resulta fundamental. Múltiples fases a la misma temperatura y presión estarán en equilibrio cuando el potencial químico de cada fase sea el mismo en todas ellas.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (3.17)$$

donde  $\mu_i^\pi$  denota el potencial químico de la especie  $i$  en la fase  $\pi$ .

Sin embargo, dado que la función de Gibbs y por tanto, el potencial químico, se definen en relación a la energía interna y a la entropía, cuyos valores absolutos se desconocen, se carece de valores absolutos inequívocos para el potencial químico, lo cual no resulta práctico. Así pues, en este punto es conveniente introducir el concepto de fugacidad, magnitud que sustituirá al potencial químico en la aplicación de los criterios de equilibrio.

En general, la función de Gibbs de exceso para una sustancia pura,  $G_i^E$ , viene dada por la expresión:

$$G_i^E = RT \ln \phi_i \quad (3.18)$$

donde  $G_i^E$  representa la función de Gibbs de exceso, obtenida por diferencia entre el valor de la función de Gibbs real y la ideal, y  $\phi_i$  el cociente adimensional entre la fugacidad de el componente puro  $i$  y la presión, denominado coeficiente de fugacidad.

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad (3.19)$$

Si se define la fugacidad del estado ideal de la especie pura  $i$  igual a su presión, la función de Gibbs de exceso de un gas ideal será nula.

Por otro lado, la función de Gibbs de exceso a temperatura constante puede expresarse de la siguiente forma:

$$G_i^E = RT \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3.20)$$

siendo  $Z_i$  el factor de compresibilidad de la especie  $i$ .

Por tanto, combinando las expresiones 3.18 y 3.20, se obtiene:

$$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3.21)$$

El factor de compresibilidad puede evaluarse con suficiente exactitud haciendo uso de la siguiente expresión:

$$Z_i - 1 = \frac{B_{ii}P}{RT} \quad (3.22)$$

siendo  $B_{ii}$  el segundo coeficiente virial, dependiente tan sólo de la temperatura.

Por tanto, al sustituir en la ecuación 3.21 se obtiene una expresión que permite calcular el coeficiente de fugacidad,  $\phi_i$ :

$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}P}{RT} \quad (3.23)$$

Para definir del estado de equilibrio en función del coeficiente de fugacidad, se puede partir de la siguiente expresión:

$$G_i^l - G_i^v = RT \ln \frac{f_i^l}{f_i^v} \quad (3.24)$$

donde  $G_i^l$  y  $G_i^v$  son las funciones de Gibbs del componente  $i$  en las fases líquida y vapor. Esta ecuación se puede considerar aplicable durante el cambio de estado de líquido saturado a vapor saturado y como esta diferencia se iguala a cero en el equilibrio, se puede afirmar que:

$$f_i^l = f_i^v = f_i^{sat} \quad (3.25)$$

siendo  $f_i^{sat}$  la fugacidad del componente  $i$  en un estado de saturación, válido tanto para el líquido como el vapor saturado.

Como las fases coexistentes de líquido y vapor saturados están en equilibrio, se puede considerar que la igualdad de las fugacidades, expresada en la ecuación anterior, es un criterio de equilibrio entre las fases líquida y vapor válido para componentes puros y por tanto:

$$\phi_i^l = \phi_i^v = \phi_i^{sat} \quad (3.26)$$

El cálculo de la fugacidad para la especie  $i$  como un líquido comprimido se hace en dos etapas. La primera consiste en calcular del vapor mediante la ecuación 3.23 evaluada para  $P = P_i^{sat}$  y así poder obtener:

$$f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (3.27)$$

A continuación se evalúa el cambio de fugacidad del líquido con el aumento de la presión inicial  $P_i^{sat}$  hasta  $P$ .

Por un lado:

$$G_i - G_i^{sat} = \int_{P^{sat}}^P V_i^l dP \quad (3.28)$$

Y por el otro, análogamente a la ecuación 3.24:

$$G_i - G_i^{sat} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} \quad (3.29)$$

Igualando las expresiones 3.28 y 3.29 y considerando que el volumen del componente  $i$ ,  $V_i^l$ , a temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica depende débilmente de la presión, se puede integrar la ecuación y así obtener:

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3.30)$$

La parte exponencial de esta ecuación se conoce como el factor de Poynting. De este modo se puede calcular el coeficiente de fugacidad de una especie  $i$  pura.

En cuanto al tratamiento de las disoluciones, se encuentra que la definición de fugacidad para una especie en disolución es paralela a la de la fugacidad para una sustancia pura.

De modo análogo al caso anterior se puede afirmar que:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (3.31)$$

siendo  $\hat{f}_i^l$  y  $\hat{f}_i^v$  la fugacidad de la especie  $i$  en disolución de las fases líquida y vapor respectivamente.

Al igual que para el caso de la especie pura, se puede definir el coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en disolución como:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (3.32)$$

Para un gas ideal se cumple que  $\hat{f}_i^{ideal} = x_i P_i$  por tanto la fugacidad de la especie  $i$  en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial.

Para calcular el coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en una mezcla a partir de valores de presión, temperatura y volumen se puede hacer uso de una ecuación similar a la dada para el caso de sustancias puras:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (3.33)$$

donde  $\bar{Z}_i$  es el factor de compresibilidad molar parcial.

Conociendo la ecuación de estado se podría llegar a conocer el valor del coeficiente que interesa, aunque también se puede utilizar la ecuación del virial generalizada, que permite calcular los coeficientes de fugacidad de los componentes puros en mezclas de gases.

La ecuación del virial para una mezcla de gases se expresa análogamente al caso de sustancias puras:

$$Z - 1 = \frac{BP}{RT} \quad (3.34)$$

Si se desarrolla esta ecuación, aparecerán dos tipos de coeficientes; unos con ambos índices iguales, que representan el coeficiente virial para la especie pura y otros con los índices distintos, que son propiedad de la mezcla.

El segundo coeficiente del virial,  $B$ , depende de la temperatura y la composición. Su dependencia exacta con la composición se calcula mediante la mecánica estadística y esto hace que el uso de la ecuación del virial tenga preferencia frente a otras ecuaciones de estado, que generalmente tienen pequeños rangos de aplicación de presión y temperatura. La dependencia de este coeficiente con la composición viene dada mediante la siguiente expresión:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.35)$$

donde  $y$  representa la fracción molar de la fase gaseosa en una mezcla. Los índices  $i$  y  $j$  identifican a los componentes, mientras que  $B_{ij}$  caracteriza la interacción bimolecular entre las moléculas  $i$  y  $j$  ( $B_{ij} = B_{ji}$ ). Este coeficiente  $B_{ij}$  se puede calcular haciendo uso de la siguiente regla de mezcla [50]:

$$B_{ij} = (B_{ii}^3 \cdot B_{jj}^3)^{1/3} \quad B_{ij} = \frac{1}{8} (B_{ii}^3 + B_{jj}^3) \quad (3.36)$$

Al sustituir las expresiones 3.34 y 3.35 en la ecuación 3.33 y realizando los cálculos necesarios, se obtiene:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} [B_{ij} (1 - y_1)^2 \delta_{ij}] \quad (3.37)$$

donde

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (3.38)$$

Así se puede conocer el coeficiente de fugacidad de los componentes que forman una mezcla,  $\hat{\phi}_i$ , y por tanto la fugacidad de un gas en una mezcla:

$$\hat{f}_i = y_i P \hat{\phi}_i = y_i P \exp [B_{ij} (1 - y_1)^2 \delta_{ij}] \quad (3.39)$$

En una disolución ideal, los componentes deben cumplir la regla de Lewis-Randall:

$$\hat{f}_i^{ideal} = x_i f_i \quad (3.40)$$

Esta regla se puede aplicar para cualquier condición de temperatura, presión y composición.

Asimismo, se puede deducir que para una disolución ideal:

$$\hat{\phi}_i^{ideal} = \phi_i \quad (3.41)$$

Se define la función de Gibbs molar parcial de exceso como la diferencia entre el valor real y el ideal de la siguiente manera:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (3.42)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.43)$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del componente  $i$  en disolución. Como ocurría en casos anteriores, para una disolución ideal,  $\bar{G}_i^{E,ideal} = 0$  y por tanto  $\gamma_i = 1$ .

A continuación se aplica el formalismo  $\gamma/\phi$  válido para el tratamiento del equilibrio líquido-vapor a presiones bajas y moderadas.

La fugacidad del componente  $i$  en la fase vapor viene dada por la ecuación:

$$\hat{f}_i^v = y_i P \hat{\phi}_i \quad (3.44)$$

Mientras que la de la fase líquida es:

$$\hat{f}_i^l = x_i f_i \gamma_i \quad (3.45)$$

En el equilibrio las ecuaciones 3.44 y 3.45 han de ser iguales, por tanto:

$$y_i P \hat{\phi}_i = x_i f_i \gamma_i \quad (3.46)$$

Sustituyendo por su valor, dado por la ecuación 3.30, y reorganizando términos se puede definir  $\Phi_i$  como:

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[ \frac{-V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3.47)$$

Y por tanto la expresión 3.46 se convierte en la siguiente:

$$y_i P \Phi_i = x_i P_i^{sat} \gamma_i \quad (3.48)$$

Para calcular el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , a partir de la ecuación 3.48 se debe disponer de correlaciones que permitan calcular tanto  $\Phi_i$  como  $P_i^{sat}$ .

El factor de Poynting a presiones bajas y moderadas difiere tan sólo unas milésimas de la unidad. Por tanto, sólo se comete un ligero error si se desprecia. De este modo la ecuación 3.47 se simplifica notablemente y se puede calcular realizando el cociente:

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} \quad (3.49)$$

La ecuación 3.37 se puede generalizar para obtener el coeficiente de fugacidad para cualquier mezcla:

$$\hat{\phi}_i = \exp \left[ \frac{P}{RT} \left( B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_k y_i y_k (2\delta_{ij} - \delta_{ik}) \right) \right] \quad (3.50)$$

donde

$$\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{ii} - B_{jj} \quad (3.51)$$

$$\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{kk} - B_{jj} \quad (3.52)$$

El coeficiente de fugacidad del componente  $i$  se obtiene sustituyendo en las ecuaciones 3.51 y 3.52  $\delta_{ji} = \delta_{jk} = 0$ , resultando:

$$\hat{\phi}_i^{sat} = \exp \left[ \frac{P_i^{sat} B_{ii}}{RT} \right] \quad (3.53)$$

Finalmente, agrupando todas estas expresiones y despejando en la ecuación 3.48 se obtiene la expresión final para el coeficiente de actividad:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \exp \left[ \frac{(B_{ii} - V_i^l) (P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_k y_i y_k (2\delta_{ij} - \delta_{ik})}{RT} \right] \quad (3.54)$$

donde  $V_i^l$  es el volumen molar del componente  $i$ .

De este modo se puede calcular el coeficiente de actividad a partir de la composición de las fases líquida y vapor, de las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentra el equilibrio, de los segundos coeficientes del virial

tanto del componente puro como de la mezcla y de la presión de saturación del componente  $i$  puro.

Una vez obtenidos los coeficientes de actividad, se puede calcular la función de Gibbs de exceso aplicando la siguiente expresión:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (3.55)$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad asociados al equilibrio líquido-vapor isobárico es necesario conocer la presión de saturación,  $P_i^{sat}$ , de los componentes puros. Para ello se hace uso de la ecuación de Antoine:

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{t + C} \quad (3.56)$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son constantes características de cada compuesto, recogidas en la tabla 3.2.

Asimismo, hay que señalar que las presiones de saturación de los componentes puros para el tratamiento del equilibrio líquido-vapor isotérmico han sido obtenidas experimentalmente.

<i>Compuesto</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
1,3-Dioxolano <sup>a</sup>	6.23182	1236.700	217.235
1,4-Dioxano <sup>b</sup>	6.5564	1554.679	240.337
Tetrahidrofurano <sup>c</sup>	6.12142	1203.11	226.355
Tetrahidropirano <sup>d</sup>	5.85520	1131.93	205.83
1-Clorobutano <sup>e</sup>	6.05154	1216.82	222.33
2-Clorobutano <sup>e</sup>	6.01854	1176.06	224.125
1-Cloro-2-metilpropano <sup>b</sup>	6.1222	1245.2	234.4
2-Cloro-2-metilpropano <sup>b</sup>	5.99201	1114.899	229

Tabla 3.2: Constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$  de la ecuación de Antoine. <sup>a</sup>Referencia [51], <sup>b</sup>referencia [52], <sup>c</sup>referencia [34], <sup>d</sup>referencia [53], <sup>e</sup>referencia [32].

Para obtener el volumen molar a las temperaturas de ebullición para cada componente, necesario para el cálculo de los coeficientes de actividad a partir del equilibrio líquido-vapor isobárico, se aplicó el método de Yen y Woods [54].

Las propiedades críticas de los compuestos puros que se utilizan en este cálculo se recogen en la tabla 3.3.

En el estudio del equilibrio líquido vapor isotérmico, los volúmenes molares se determinaron experimentalmente.

<i>Compuesto</i>	$P_c$ ( <i>kPa</i> )	$V_c$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$T_c$ ( <i>K</i> )
1,3-Dioxolano <sup>a</sup>	4720.73	221	554
1,4-Dioxano <sup>b</sup>	5208.11	238	587
Tetrahidrofurano <sup>b</sup>	5187.84	224	540.2
Tetrahidropirano <sup>b</sup>	4772.41	263	572.2
1-Clorobutano <sup>b</sup>	3685.19	311.9	542.2
2-Clorobutano <sup>c</sup>	4429.93	305	526.79
1-Cloro-2-metilpropano <sup>a</sup>	4429.93	305	527.05
2-Cloro-2-metilpropano <sup>a</sup>	4429.93	295	498.4

Tabla 3.3: *Propiedades críticas de los componentes puros.* <sup>a</sup>Referencia [55], <sup>b</sup>referencia [32], <sup>c</sup>referencia [34].

Los segundos coeficientes del virial del tetrahidrofurano, 1-clorobutano, 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano fueron calculados mediante la siguiente expresión [34]:

$$\begin{aligned}
 B_{ii} (m^3 \cdot mol^{-1}) = & 2V^*R_1 - (1 - R_1) \left[ \exp\left(\frac{\bar{u}}{kT}\right) - 1 \right] \\
 & - (R_2 - 1) \left[ \exp\left(\frac{\bar{u}}{kT}\right) - 1 \right] \\
 & - \left\{ R_3 - R_2 \left[ \exp\left(-0.21\frac{\bar{u}}{kT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (3.57)
 \end{aligned}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman mientras que  $R_i$ ,  $V^*$  y  $\bar{u}$  son parámetros, necesarios para el cálculo, cuyos valores aparecen en la tabla 3.4.

<i>Compuesto</i>	$\bar{u}/k$ (K)	$V^* (\times 10^6)$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$R_1$	$R_2$	$R_3$
Tetrahidrofurano	-1005	84.4	0.7	1.13	4.97
1-Clorobutano	-1096	108.5	0.8	1.126	4.633
2-Clorobutano	-1058	110	0.8	1.13	4.801
1-Cloro-2-metilpropano	-1038	111.8	0.8	1.004	6.540

Tabla 3.4: *Parámetros  $\bar{u}$ ,  $V^*$  y  $R_i$  empleados en el cálculo de los coeficientes del virial mediante la ecuación 3.57.*

Para el resto de compuestos (1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, tetrahidropirano y 2-cloro-2-metilpropano) los segundos coeficientes del virial fueron calculados haciendo uso de la ecuación cúbica de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera [14, 15]:

$$P = \frac{RT}{V_i - b} - \frac{a}{V_i(V_i + b) + (V_i - b)} \quad (3.58)$$

donde  $R$  es la constante de los gases. Los parámetros  $a$  y  $b$  son conocidos como parámetros de copresión y covolumen respectivamente y se calculan según indican las siguientes expresiones:

$$a = 0.457235 \frac{(RT_{ci}^2)}{P_{ci}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - T_{ri}^{1/2} \right) \right]^2 \quad (3.59)$$

$$m_i = k_{0i} + k_{1i} \left( 1 - T_{ri}^{1/2} \right) (0.7 - T_{ri}) \quad (3.60)$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17138\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \quad (3.61)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.62)$$

Los subíndices  $c$  y  $r$  indican propiedades críticas y reducidas respectivamente,  $\omega$  es el factor acéntrico y  $k_{1i}$  es un parámetro ajustable que se obtiene minimizando las diferencias existentes entre la presión de saturación dada por la ecuación de Antoine y las calculadas mediante la ecuación de estado. En la tabla 3.5 se muestran los valores del factor acéntrico y del parámetro  $k_i$  para los compuestos 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, tetrahidropirano y 2-cloro-2-metilpropano.

<i>Compuesto</i>	$\omega$	$k_i$
1,3-Dioxolano	0.2616	0.1038
1,4-Dioxano	0.2723	0.1092
Tetrahidropirano	0.2205	0.0458
2-cloro-2-metilpropano	0.2273	0.0445

Tabla 3.5: *Factor acéntrico,  $\omega$ , y parámetro  $k_i$  empleados en el cálculo de los coeficientes del virial mediante la ecuación de estado Peng-Robinson-Stryjek-Vera.*

### 3.6.1. Test de consistencia

En el estudio equilibrio líquido vapor existen errores inherentes a la medida que dependen tanto de la instrumentación empleada como de la técnica de obtención de las medidas. Para validar los resultados obtenidos es necesario chequear la consistencia termodinámica de los mismos.

Existen diversos métodos para realizar esta comprobación [16, 56], pero entre todos ellos destacan aquellos que se basan en el cálculo de la composición de la fase vapor a partir de datos de presión, temperatura y composición de la fase líquida.

En este caso se ha aplicado el test de consistencia de van Ness [57], descrito por Fredeslund [10]. Este método parte de la ecuación de Gibbs-Duhem aplicada a un sistema de dos fases en equilibrio:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (3.63)$$

donde  $H^E$  y  $V^E$  son la entalpía y el volumen de exceso respectivamente.

Si se trata del equilibrio líquido vapor isobárico, el segundo término se anula, mientras que el caso isotérmico es el tercer término el que desaparece.

Para representar los coeficientes de actividad en función de la composición se han utilizado polinomios de Legendre de tercer orden:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 (1 - x_1) \sum_{k=1}^n a_k L_k (2x - 1) \quad (3.64)$$

donde el sumatorio se extiende desde  $k$  hasta  $n$ , siendo  $n$  el orden del polinomio y  $L_k (2x - 1)$  presenta la siguiente forma:

$$L_k(2x - 1) = (1/k)(2k - 1)(2x_1 - 1)L_k(2x - 1) - (k - 1)L_{k-2}(2x - 1) \quad (3.65)$$

Como ya se ha mencionado con anterioridad, el fundamento de este test se basa en calcular la composición de la fase vapor a partir de valores experimentales de presión, temperatura y composición de la fase líquida. De acuerdo con este método los resultados experimentales se consideran termodinámicamente consistentes si la diferencia entre la composición, en fracción molar, de la fase vapor calculada y la experimental es menor de  $10^{-2}$ .



# Capítulo 4

## Resultados experimentales

### 4.1. Correlación de los resultados

#### 4.1.1. Propiedades de mezcla

Las propiedades volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso, desviación del índice de refracción, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad, fueron correlacionadas mediante ecuaciones de tipo Redlich-Kister [58]:

$$Y = x_1 (1 - x_1) \sum_{i=0}^p A_i (2x_i - 1)^i \quad (4.1)$$

donde  $Y$  denota la propiedad de exceso o la desviación de la propiedad, según corresponda,  $A_i$  son parámetros ajustables obtenidos mediante un procedimiento de mínimos cuadrados y  $(p + 1)$  es el número de parámetros utilizados en el ajuste. En todos los casos estudiados en este trabajo, se han utilizado 4 parámetros de ajuste para la ecuación Redlich-Kister.

La desviación estándar de los ajustes de las propiedades se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i^{exp} - Y_i^{cal})^2}{n - p}} \quad (4.2)$$

en la que  $Y_i^{exp}$  denota la magnitud experimental,  $Y_i^{cal}$  es la magnitud calculada con la expresión polinómica de ajuste y  $n$  es el número de puntos experimentales.

### 4.1.2. Equilibrio líquido vapor

Los coeficientes de actividad calculados a partir de los datos experimentales de equilibrio líquido vapor se han correlacionado haciendo uso de diversas expresiones empíricas: Wilson [59], NRTL [60] y UNIQUAC [61].

La correlación de Wilson para los coeficientes de actividad es la siguiente:

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (4.3)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{21}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (4.4)$$

donde  $\Lambda_{12}$  y  $\Lambda_{21}$  vienen dados por:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^l}{V_1^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^l}{V_2^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (4.6)$$

siendo  $V_i^l$  el volumen molar del componente  $i$  en la fase líquida y  $\lambda_{ij}$  los parámetros de interacción ajustados entre los componentes  $i$  y  $j$ .

Las expresiones correspondientes a la correlación NRTL son las siguientes:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \left[ \frac{\exp(-\alpha_{21}\tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})} \right]^2 + \left[ \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})} \right] \right\} \quad (4.7)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \left[ \frac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})} \right]^2 + \left[ \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})} \right] \right\} \quad (4.8)$$

donde  $\alpha_{ij}$  es una constante que caracteriza la tendencia de los componentes  $i$  y  $j$  a mezclarse de forma no aleatoria, cuyo valor se ha fijado en todos los casos a  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = 0.3$  [60]. Asimismo,  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  vienen dados por:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (4.9)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (4.10)$$

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

Por último, la correlación de UNIQUAC para los coeficientes de actividad viene dada por la suma de dos contribuciones; combinatorial (denotada por el superíndice  $C$ ) y residual (superíndice  $R$ ):

$$\ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^C + \ln\gamma_1^R \quad (4.11)$$

$$\ln\gamma_1^C = \ln\frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2}q_1\ln\frac{v_1}{\varphi_1} + \varphi_2\left(l_1 - \frac{r_1}{r_2}l_2\right) \quad (4.12)$$

$$\ln\gamma_1^R = -q_1\ln(v_1 + v_2\tau_{21}) + v_2q_1\left(\frac{\tau_{21}}{v_1 + v_2\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{v_1\tau_{12} + v_2}\right) \quad (4.13)$$

$$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^C + \ln\gamma_2^R \quad (4.14)$$

$$\ln\gamma_2^C = \ln\frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2}q_2\ln\frac{v_2}{\varphi_2} + \varphi_1\left(l_2 - \frac{r_2}{r_1}l_1\right) \quad (4.15)$$

$$\ln\gamma_2^R = -q_2\ln(v_2 + v_1\tau_{12}) + v_1q_2\left(\frac{\tau_{12}}{v_2 + v_1\tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{v_2\tau_{21} + v_1}\right) \quad (4.16)$$

siendo  $z$  una constante cuyo valor es 10 y donde  $v_i$ ,  $\varphi_i$ ,  $l_i$  y  $\tau_{ij}$  vienen dados por las siguientes expresiones:

$$v_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.17)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.18)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4.19)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (4.20)$$

donde  $v_i$  es la fracción promedio de segmentos,  $u_{ij}$  son los parámetros de interacción entre los componentes  $i$  y  $j$  ajustables y  $r_i$  y  $q_i$  son el volumen de van der Waals y el área de superficie molecular respectivamente. Estos parámetros aparecen recogidos en la tabla 4.1.

<i>Compuesto</i>	$r_i$	$q_i$
1,3-Dioxolano	2.511	2.10
1,4-Dioxano	1.837	1.56
Tetrahidrofurano	2.942	2.72
Tetrahidropirano	3.616	3.26
1-Clorobutano	3.715	3.19
2-Clorobutano	3.715	3.19
1-Cloro-2-metilpropano	3.715	3.19
2-Cloro-2-metilpropano	3.714	3.27

Tabla 4.1: *Volumen de van der Waals,  $r_i$ , y área de superficie molecular,  $q_i$  necesarias para la correlación de los coeficientes de actividad mediante las expresiones UNIQUAC.*

Los parámetros ajustables para cada correlación han sido calculados por minimización de la siguiente función objetivo [62],  $F$ , mediante un método Simplex [63].

$$F = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P^{exp} - P^{cal}}{P^{exp}} \right)_i^2 \quad (4.21)$$

donde  $n$  es el número de puntos experimentales,  $P^{cal}$  es la presión calculada y  $P^{exp}$  es la presión obtenida experimentalmente.  $P^{cal}$  ha sido evaluada teniendo en cuenta la no idealidad de la fase vapor y la variación de la función de Gibbs de los componentes puros con la presión, mediante la siguiente expresión:

$$P^{cal} = \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i P_i^{sat} \exp \left[ \frac{(V_i^l - B_{ii})(P - P_i^{sat}) - (1 - y_i)^2 \delta_{ij}}{RT} \right] \quad (4.22)$$

siendo  $\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$ .

Las desviaciones medias de presión,  $\Delta P$ , de temperatura,  $\Delta T$  y de composición de la fase vapor,  $\Delta y$  vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$\Delta P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |P^{exp} - P^{cal}|_i \quad (4.23)$$

$$\Delta T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |T^{exp} - T^{cal}|_i \quad (4.24)$$

$$\Delta y = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (|y_1^{exp} - y_1^{cal}|_i + |y_2^{exp} - y_2^{cal}|_i) \quad (4.25)$$

donde  $P_i^{exp}$ ,  $T_i^{exp}$  y  $y_{j,i}^{exp}$  son la presión, temperatura y fracción molar de la fase vapor experimentales para el componente  $j$  y  $P_i^{cal}$ ,  $T_i^{cal}$  y  $y_{j,i}^{cal}$  son la presión, temperatura y fracción molar de la fase vapor calculados con las distintas correlaciones para el componente  $j$ .

## 4.2. Volumen de exceso

Se ha determinado la densidad de las siguientes mezclas a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

En la tabla 4.2 se comparan los valores de densidad de los componentes puros obtenidos experimentalmente con los valores recogidos en la literatura.

El volumen de exceso de las mezclas sometidas a estudio ha sido calculado a partir de los resultados experimentales obtenidos en la determinación de la densidad y haciendo uso de la ecuación 3.3.

En las gráficas 4.1 a 4.4 se muestra el volumen de exceso frente a la composición del correspondiente éter cíclico para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación 4.1.

Los parámetros de ajuste de la ecuación Redlich-Kister,  $A_i$ , y las correspondientes desviaciones estándar,  $\sigma$ , se recogen en las tablas 4.3 a 4.6.

Los valores de densidad y volumen de exceso obtenidos experimentalmente para las mezclas estudiadas se recogen en las tablas 1 a 8 del anexo.

<i>Compuesto</i>	<i>T</i> (K)	$\rho^{exp}$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$\rho^{lit}$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
1,3-Dioxolano	298.15	1.05862	1.05866 <sup>a</sup>
	313.15	1.03988	
1,4-Dioxano	298.15	1.02787	1.02797 <sup>a</sup>
	313.15	1.01069	
Tetrahidrofurano	298.15	0.88195	881.97 <sup>b</sup>
	313.15	0.86536	
Tetrahidropirano	298.15	0.87881	0.8772 <sup>a</sup>
	313.15	0.86367	
1-Clorobutano	298.15	0.88069	0.88095 <sup>a</sup>
	313.15	0.86382	
2-Clorobutano	298.15	0.86737	0.8671 <sup>a</sup>
	313.15	0.85013	
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	0.87113	0.8719 <sup>a</sup>
	313.15	0.85351	
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	0.83645	0.8361 <sup>a</sup>
	313.15	0.81831	

Tabla 4.2: Densidad experimental,  $\rho^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $\rho^{lit}$ , a 298.15 K y 313.15 K. <sup>a</sup>Referencia [32], <sup>b</sup>referencia [64].

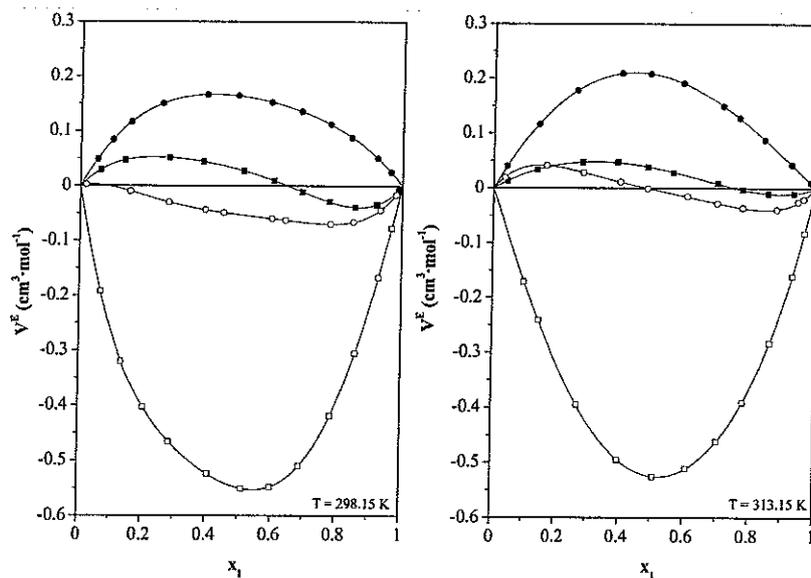


Figura 4.1: Volumen de exceso,  $V^E$ , de las mezclas: 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

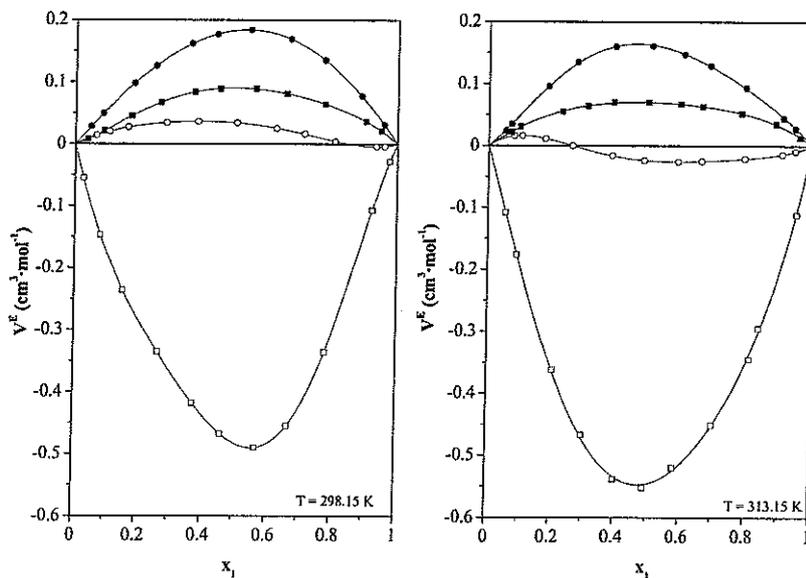


Figura 4.2: Volumen de exceso,  $V^E$ , de las mezclas: 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

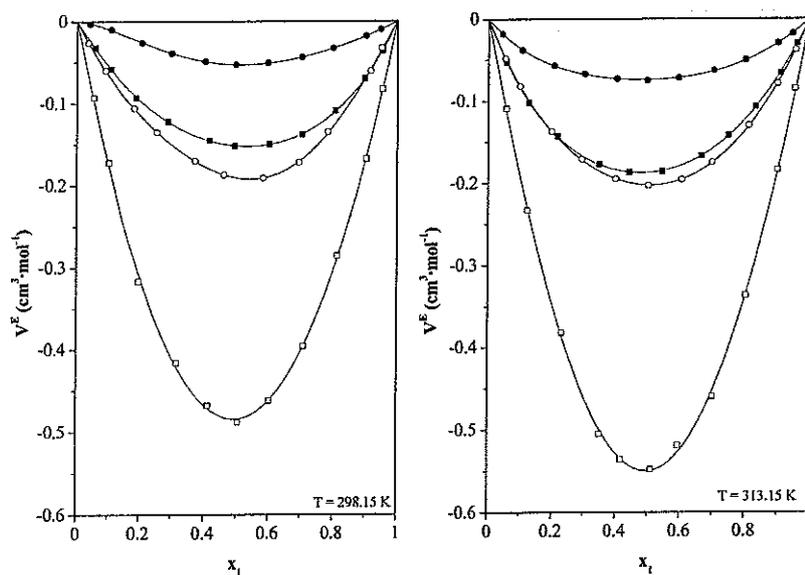


Figura 4.3: Volumen de exceso,  $V^E$ , de las mezclas: tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

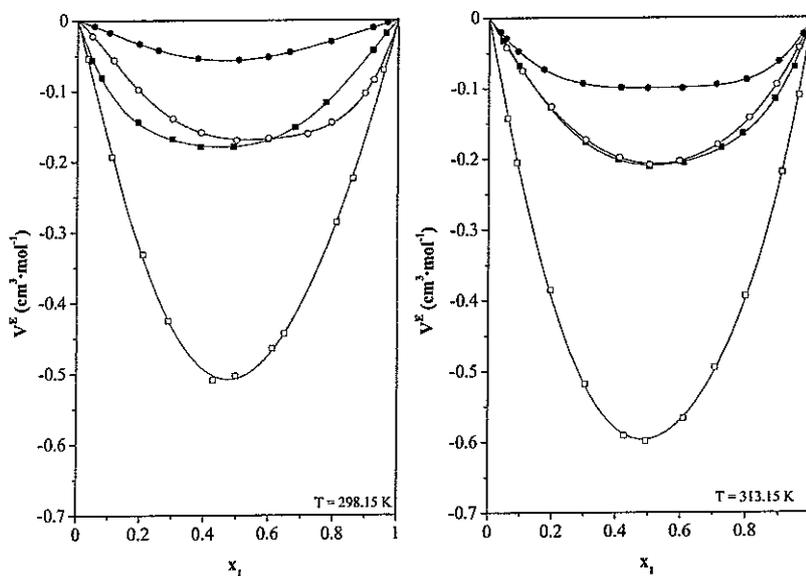


Figura 4.4: Volumen de exceso,  $V^E$ , de las mezclas: tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	0.652	-0.162	0.241	0.023	0.002
313.15	0.828	-0.217	-0.043	-0.006	0.002
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.213	-0.140	-0.164	-0.366	0.001
313.15	-0.012	-0.247	0.034	-0.435	0.001
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.114	-0.324	-0.165	-0.329	0.001
313.15	0.144	-0.226	-0.088	-0.040	0.000
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-2.196	-0.309	-0.809	0.856	0.001
313.15	-2.102	-0.184	-0.117	-0.250	0.000

Tabla 4.3: Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para el volumen de exceso de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	0.733	0.096	-0.062	-0.004	0.000
313.15	0.651	-0.133	-0.134	0.205	0.002
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	0.135	-0.083	-0.076	-0.119	0.000
313.15	-0.097	-0.077	0.166	-0.214	0.001
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.361	-0.011	-0.047	0.159	0.000
313.15	0.280	-0.025	0.101	0.051	0.001
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-1.927	-0.573	0.254	1.195	0.000
313.15	-2.185	0.193	-0.104	-0.508	0.005

Tabla 4.4: Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para el volumen de exceso de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.212	-0.018	0.089	-0.070	0.000
313.15	-0.296	0.014	-0.111	0.042	0.001
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.763	-0.138	0.019	0.174	0.001
313.15	-0.809	-0.020	-0.138	0.073	0.001
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.607	-0.066	-0.122	-0.050	0.001
313.15	-0.749	0.048	-0.181	0.077	0.001
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-1.937	0.044	0.034	-0.035	0.005
313.15	-2.199	0.023	0.142	0.026	0.006

Tabla 4.5: Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para el volumen de exceso de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.226	0.045	0.086	-0.036	0.001
313.15	-0.407	0.006	-0.330	-0.134	0.001
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.676	-0.032	-0.154	-0.404	0.001
313.15	-0.827	-0.056	-0.113	-0.093	0.002
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.675	-0.055	-0.055	-0.131	0.002
313.15	-0.835	-0.030	-0.236	-0.340	0.002
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-2.018	0.214	0.214	-0.201	0.005
313.15	-2.384	0.137	-0.290	-0.329	0.005

Tabla 4.6: Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para el volumen de exceso de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).

### 4.3. Compresibilidad isoentrópica de exceso

Se ha determinado la velocidad del sonido de las siguientes mezclas a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

En la tabla 4.7 se comparan los valores experimentales obtenidos para la velocidad del sonido de los componentes puros de las mezclas con los valores recogidos en la literatura.

Haciendo uso de la ecuación 3.4 y a partir de los resultados experimentales obtenidos para la densidad y la velocidad del sonido de las mezclas sometidas a estudio, se ha calculado la compresibilidad isoentrópica. Posteriormente, la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas estudiadas ha sido obtenida mediante las ecuaciones 3.5 y 3.6.

En las gráficas 4.5 a 4.8 se muestra la compresibilidad isoentrópica de exceso frente a la composición del correspondiente éter cíclico para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación 4.1.

Los parámetros de ajuste de la ecuación Redlich-Kister,  $A_i$  y las correspondientes desviaciones estándar,  $\sigma$ , se recogen en las tablas 4.8 a 4.11.

Los valores de velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica obtenidos experimentalmente para las mezclas estudiadas y sus correspondientes compresibilidades isoentrópicas de exceso se muestran en las tablas 9 a 17 del anexo.

<i>Compuesto</i>	<i>T</i> (K)	$u^{exp}$ (m · s <sup>-1</sup> )	$u^{lit}$ (m · s <sup>-1</sup> )
1,3-Dioxolano	298.15	1338.8	
	313.15	1270.8	
1,4-Dioxano	298.15	1344.0	1345 <sup>a</sup>
	313.15	1278.6	
Tetrahidrofurano	298.15	1278.8	1277.9 <sup>b</sup>
	313.15	1206.4	
Tetrahidropirano	298.15	1269.3	1273.1 <sup>c</sup>
	313.15	1203.3	
1-Clorobutano	298.15	1119.9	1117.11 <sup>d</sup>
	313.15	1057.2	
2-Clorobutano	298.15	1067.8	
	313.15	1007.1	
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	1079.8	
	313.15	1016.6	
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	984.1	
	313.15	919.9	

Tabla 4.7: Velocidad del sonido experimental,  $u^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $u^{lit}$ , a 298.15 K y 313.15 K. <sup>a</sup>Referencia [65], <sup>b</sup>referencia [66], <sup>c</sup>referencia [67], <sup>d</sup>Referencia [68].

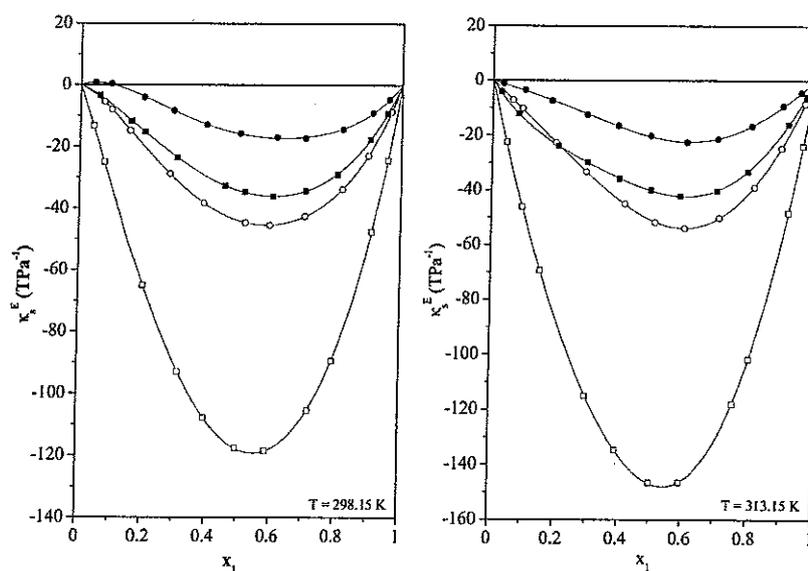


Figura 4.5: Compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de las mezclas: 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

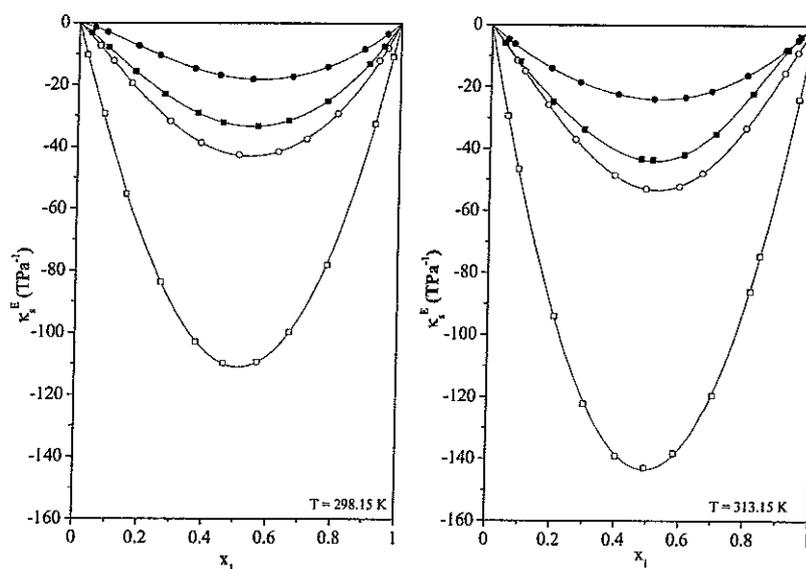


Figura 4.6: Compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de las mezclas: 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

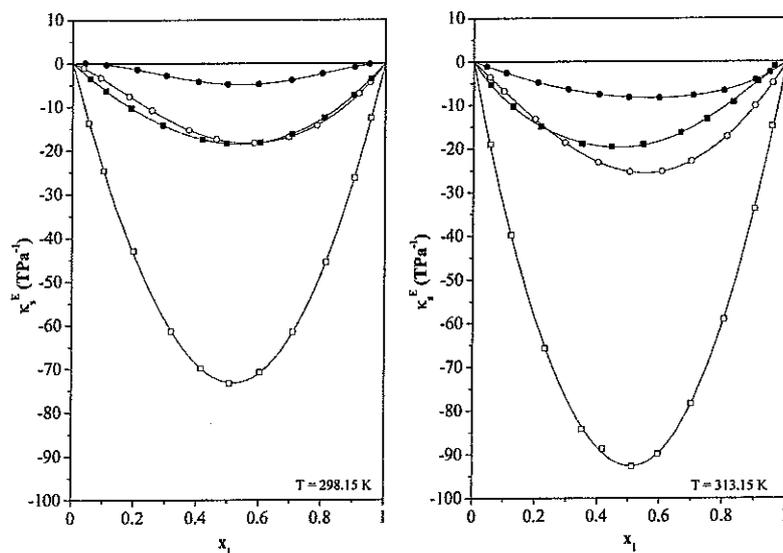


Figura 4.7: Compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de las mezclas: tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

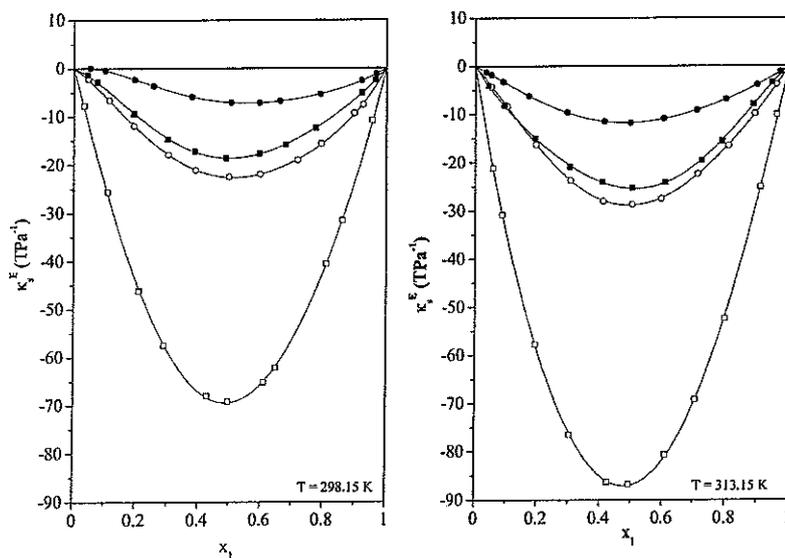


Figura 4.8: Compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de las mezclas: tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-63.6	-41.5	14.8	-42.1	0.2
313.15	-83.0	-55.8	14.0	25.6	0.3
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-176.7	-62.6	10.0	-53.9	0.1
313.15	-204.7	-103.5	12.9	26.2	0.2
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-137.7	-62.4	0.5	-26.7	0.1
313.15	-161.4	-68.9	-39.6	59.8	0.2
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-471.8	-98.0	-2.5	-52.7	0.2
313.15	-587.1	-105.3	-18.8	41.1	0.3

Tabla 4.8: Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-71.3	-3.0	16.5	-8.0	0.1
313.15	-95.7	-9.5	0.0	8.2	0.0
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-171.1	-26.8	15.8	-23.0	0.2
313.15	-213.1	-22.7	59.9	8.6	0.2
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-132.4	-25.9	15.7	-9.4	0.1
313.15	-175.7	-12.8	66.4	54.6	0.5
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-444.1	-15.1	15.3	-27.3	0.5
313.15	-574.0	17.3	8.5	-13.3	0.8

Tabla 4.9: Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-19.5	-6.1	18.8	-2.0	0.1
313.15	-32.8	-8.1	-8.7	-6.2	0.1
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-71.7	-22.2	9.4	-13.2	0.1
313.15	-101.4	-23.4	9.5	-0.6	0.1
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-73.8	-11.5	1.8	0.7	0.2
313.15	-78.4	12.5	0.7	14.9	0.2
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-292.5	-22.1	13.5	6.2	0.3
313.15	-370.6	-11.3	-2.1	17.0	0.6

Tabla 4.10: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-28.9	-10.3	13.4	13.2	0.1
313.15	-47.0	4.4	8.2	-10.7	0.0
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-90.6	-4.5	10.3	-33.1	0.1
313.15	-115.5	5.2	28.5	-20.2	0.2
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-74.7	-0.4	25.7	-25.4	0.1
313.15	-102.0	-6.1	20.9	27.1	0.2
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-277.8	15.7	21.7	-18.5	0.4
313.15	-347.8	32.2	5.4	22.7	0.5

Tabla 4.11: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

#### 4.4. Desviación del índice de refracción

Se ha determinado el índice de refracción de las siguientes mezclas a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

En la tabla 4.12 se comparan los valores experimentales del índice de refracción de los componentes puros de las mezclas con los valores recogidos en la literatura, así como la refracción molar de los mismos.

A partir de los resultados experimentales para el índice de refracción de las mezclas sometidas a estudio, se ha calculado la desviación del índice de refracción en base a la fracción en volumen, haciendo uso de la ecuación 3.8:

En las gráficas 4.9 a 4.12 se muestra la desviación del índice de refracción frente a la composición, en fracción en volumen del correspondiente éter cíclico, para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo, junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación 4.1.

Los parámetros de ajuste de la ecuación Redlich-Kister,  $A_i$  y las correspondientes desviaciones estándar,  $\sigma$ , se recogen en las tablas 4.13 a 4.16.

En las tablas 17 a 24 del anexo se muestran los resultados experimentales obtenidos para el índice de refracción y sus correspondientes desviaciones

<i>Compuesto</i>	<i>T</i> (K)	$n_D^{exp}$	$n_D^{lit}$	$R_m$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
1,3-Dioxolano	298.15	1.397971	1.3994 <sup>a</sup>	16.888
	313.15	1.390578		16.909
1,4-Dioxano	298.15	1.419948	1.42025 <sup>b</sup>	21.690
	313.15	1.412637		21.722
Tetrahidrofurano	298.15	1.404636	1.40496 <sup>b</sup>	20.024
	313.15	1.396617		20.050
Tetrahidropirano	298.15	1.418743	1.41862 <sup>b</sup>	24.737
	313.15	1.410969		24.760
1-Clorobutano	298.15	1.399499	1.4001 <sup>c</sup>	25.453
	313.15	1.391332		25.480
2-Clorobutano	298.15	1.394043	1.3941 <sup>c</sup>	25.531
	313.15	1.385735		25.561
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	1.395284	1.3951 <sup>c</sup>	25.492
	313.15	1.386856		25.526
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	1.382242	1.3828 <sup>c</sup>	25.770
	313.15	1.373120		25.780

Tabla 4.12: Índice de refracción experimental,  $n_D^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $n_D^{lit}$  y refracción molar,  $R_m$ , a 298.15 K y 313.15 K. <sup>a</sup> Referencia [69], <sup>b</sup> referencia [32], <sup>c</sup> referencia [34].

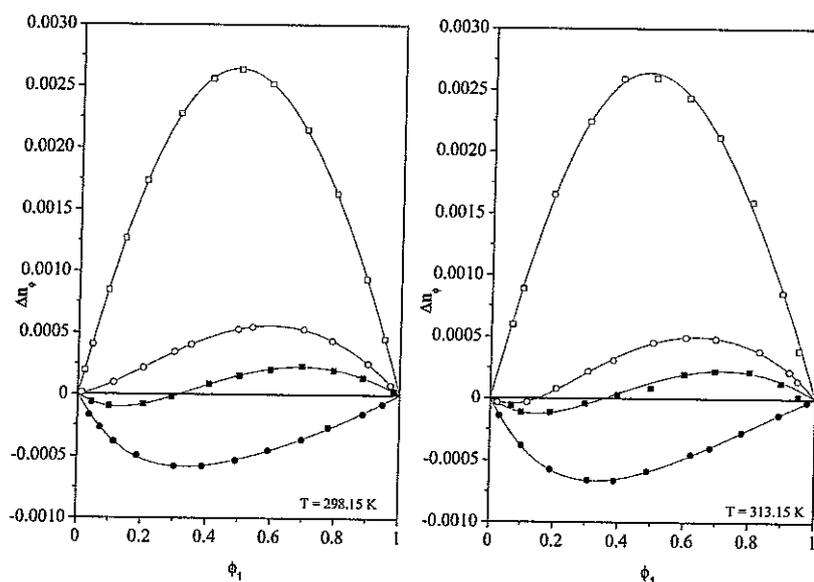


Figura 4.9: Desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de las mezclas: 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

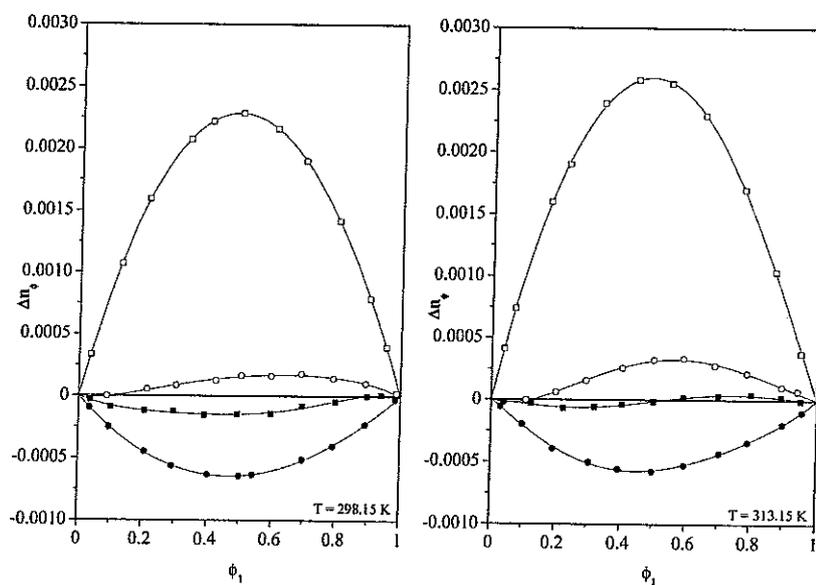


Figura 4.10: Desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de las mezclas: 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

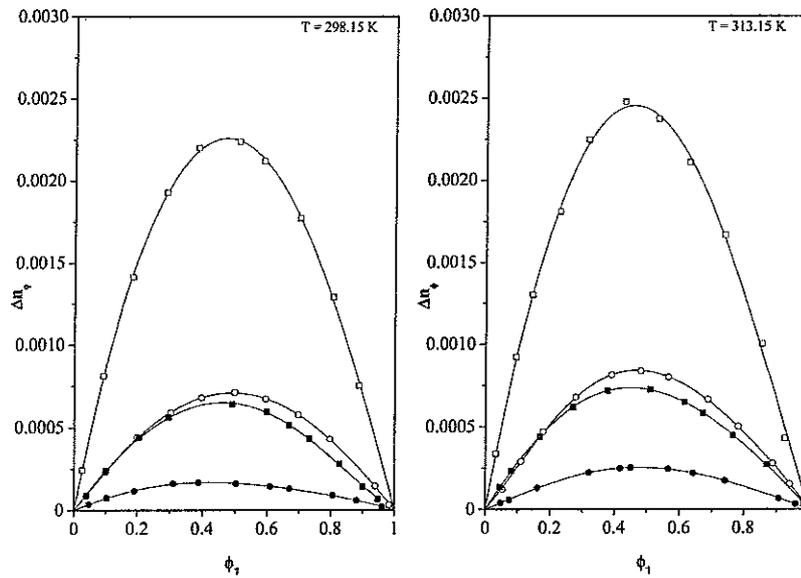


Figura 4.11: Desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de las mezclas: tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

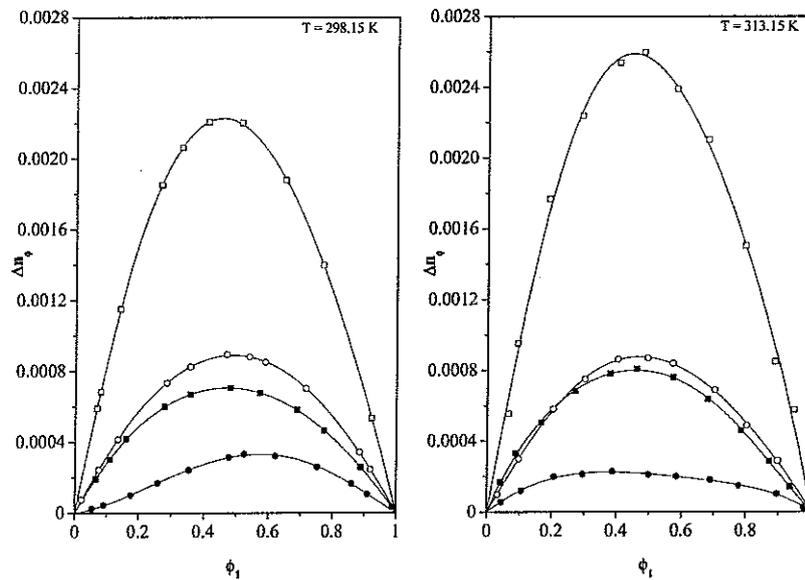


Figura 4.12: Desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de las mezclas: tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.002090	0.001281	-0.000932	0.000362	0.000010
313.15	-0.002331	0.001700	-0.000802	0.000271	0.000007
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	0.002131	0.001000	-0.000413	0.000233	0.000004
313.15	0.001792	0.001504	-0.000877	0.000839	0.000010
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.000622	0.001337	-0.000730	0.000305	0.000006
313.15	0.000528	0.001547	-0.000656	0.000313	0.000010
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.010547	-0.000973	-0.000745	0.000958	0.000010
313.15	0.010516	-0.001274	-0.001085	0.000883	0.000041

Tabla 4.13: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación del índice de refracción de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.002554	0.000314	-0.000102	-0.000001	0.000007
313.15	-0.002274	0.000484	0.000065	-0.000567	0.000010
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	0.000636	0.000382	-0.000168	0.000457	0.000010
313.15	0.001259	0.000635	-0.001149	0.000276	0.000009
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.000582	0.000131	0.000228	0.000701	0.000012
313.15	-0.000045	0.000697	-0.000046	0.000524	0.000008
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.009117	-0.000598	0.000313	0.000270	0.000005
313.15	0.010382	-0.000830	-0.000663	-0.000891	0.000017

Tabla 4.14: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación del índice de refracción de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	0.001279	0.000576	-0.000565	-0.000131	0.000005
313.15	0.001010	-0.000130	-0.000240	0.000110	0.000003
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	0.003563	-0.00195	-0.000181	0.000054	0.000003
313.15	0.003350	-0.00540	-0.000770	0.000770	0.000006
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.002814	-0.000339	0.000092	-0.000010	0.000004
313.15	0.002910	-0.000690	-0.000250	0.000290	0.000005
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.008834	-0.001814	-0.000490	0.000845	0.000004
313.15	0.009728	-0.001921	-0.001071	-0.000184	0.000039

Tabla 4.15: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación del índice de refracción de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	0.000655	-0.000224	0.000026	0.000123	0.000004
313.15	0.000856	-0.000316	0.000500	0.000242	0.000006
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	0.002840	-0.000131	-0.000417	0.000130	0.000004
313.15	0.003489	-0.000508	-0.000400	0.000458	0.000007
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.002585	-0.000511	-0.000682	-0.000170	0.000008
313.15	0.003174	-0.000552	-0.000007	-0.000593	0.000009
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	0.008999	-0.001122	-0.000469	-0.000218	0.000017
313.15	0.010235	-0.002310	-0.000150	0.002184	0.000070

Tabla 4.16: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación del índice de refracción de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

## 4.5. Desviación de la tensión superficial

Se ha determinado la tensión superficial de las siguientes mezclas a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

En la tabla 4.17 se muestran los valores experimentales para la tensión superficial de los componentes puros de las mezclas, comparados con los valores recogidos de la literatura.

A partir de los resultados experimentales obtenidos en la determinación de la tensión superficial de las mezclas estudiadas y, haciendo uso de la ecuación 3.10, se han calculado las correspondientes desviaciones de la tensión superficial.

En las gráficas 4.13 a 4.16 se muestra la desviación de la tensión superficial frente a la composición del correspondiente éter cíclico para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación 4.1.

Los parámetros de ajuste de la ecuación Redlich-Kister,  $A_i$  y las correspondientes desviaciones estándar para cada una de las mezclas,  $\sigma$ , se recogen en las tablas 4.18 a 4.21.

Los valores de tensión superficial obtenidos experimentalmente para cada mezcla y sus correspondientes desviaciones se recogen en las tablas 25 a 32 del anexo.

<i>Compuesto</i>	<i>T</i> (K)	$\sigma^{exp}$ (mN · m <sup>-1</sup> )	$\sigma^{lit}$ (mN · m <sup>-1</sup> )
1,3-Dioxolano	298.15	32.71	32.61 <sup>a</sup>
	313.15	30.66	
1,4-Dioxano	298.15	32.83	32.8 <sup>b</sup>
	313.15	30.73	
Tetrahidrofurano	298.15	27.04	26.4 <sup>c</sup>
	313.15	25.05	
Tetrahidropirano	298.15	27.29	27.04 <sup>d</sup>
	313.15	25.39	
1-Clorobutano	298.15	23.29	23.1 <sup>e</sup>
	313.15	21.58	
2-Clorobutano	298.15	21.83	
	313.15	19.33	
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	21.80	21.4 <sup>e</sup>
	313.15	19.18	
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	18.90	
	313.15	16.98	

Tabla 4.17: Tensión superficial experimental,  $\sigma^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $\sigma^{lit}$ , a 298.15 K y 313.15 K. <sup>a</sup>Referencia [70], <sup>b</sup>referencia [71], <sup>c</sup>referencia [32], <sup>d</sup>referencia [72], <sup>e</sup>referencia [73].

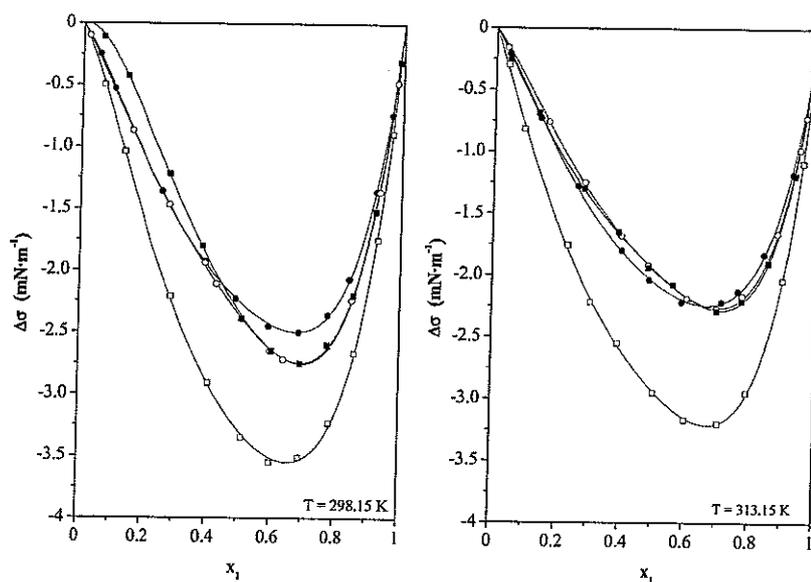


Figura 4.13: Desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de las mezclas: 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

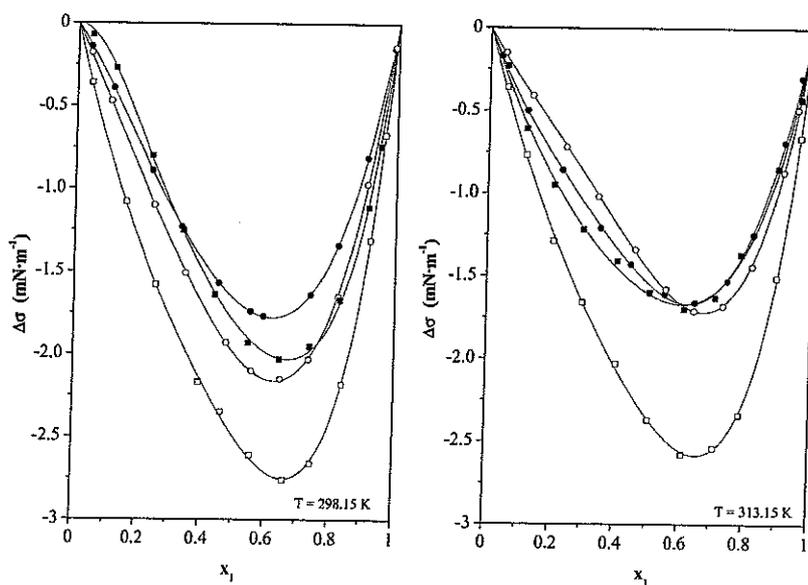


Figura 4.14: Desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de las mezclas: 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

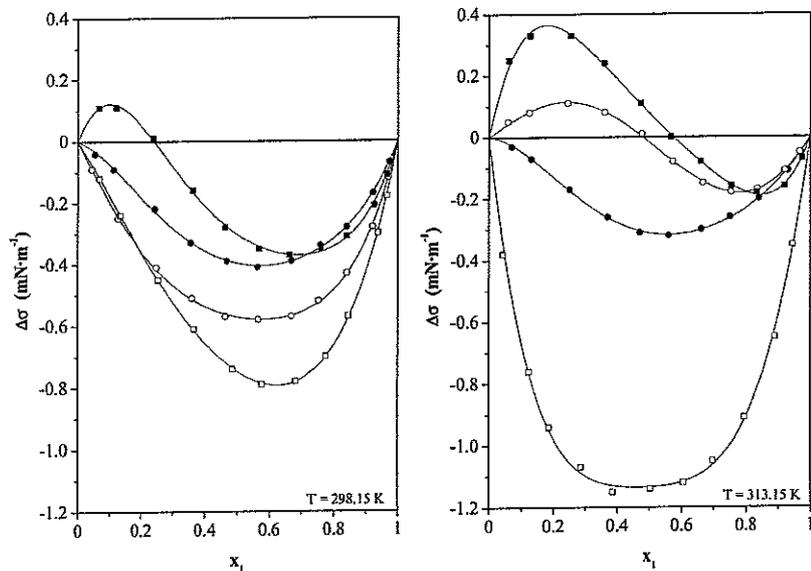


Figura 4.15: Desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de las mezclas: tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

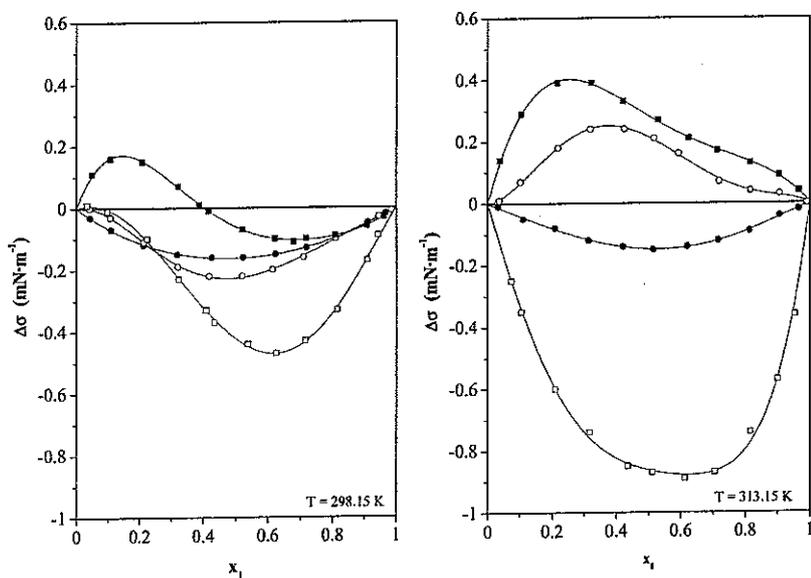


Figura 4.16: Desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de las mezclas: tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-9.02	-4.79	-4.24	-4.29	0.02
313.15	-8.23	-4.04	-3.70	-3.46	0.02
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-9.45	-6.55	-5.29	-3.09	0.03
313.15	-7.84	-4.93	-4.64	-3.82	0.02
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-9.35	-7.50	-2.64	-4.87	0.02
313.15	-7.82	-4.85	-5.64	-3.43	0.02
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-13.16	-6.18	-4.74	-5.86	0.04
313.15	-11.73	-5.51	-6.67	-4.07	0.03

Tabla 4.18: *Parámetros ajustables,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la tensión superficial de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-6.67	-3.58	-0.27	-0.38	0.01
313.15	-6.19	-3.56	-1.14	1.71	0.01
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-7.97	-4.82	-0.84	0.53	0.01
313.15	-5.86	-5.04	-2.02	0.90	0.02
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-7.21	-5.07	-1.12	-3.34	0.02
313.15	-6.05	-3.98	-2.71	0.72	0.01
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-9.95	-5.67	-4.72	-0.52	0.02
313.15	-9.43	-5.18	-4.10	-0.56	0.03

Tabla 4.19: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la tensión superficial de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-1.59	-0.47	0.07	-0.64	0.01
313.15	-1.25	-0.36	0.33	-0.41	0.00
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-2.29	-0.41	-0.95	-0.70	0.00
313.15	-0.07	-1.67	-0.42	0.45	0.00
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-1.21	-1.49	0.83	-1.61	0.01
313.15	0.31	-2.14	0.72	-1.91	0.01
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-2.99	-1.39	-0.58	-0.52	0.00
313.15	-4.54	0.10	-3.77	0.77	0.02

Tabla 4.20: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la tensión superficial de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.65	0.06	-0.07	0.01	0.00
313.15	-0.59	-0.08	0.15	0.06	0.00
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.91	0.16	0.71	-0.55	0.00
313.15	0.85	-1.07	-0.55	1.24	0.01
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.25	-0.98	1.23	-0.87	0.00
313.15	1.13	-1.27	1.47	-0.12	0.00
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-1.69	-1.55	1.01	0.54	0.01
313.15	-3.45	-0.48	-2.38	-1.81	0.02

Tabla 4.21: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la tensión superficial de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

## 4.6. Desviación de la viscosidad absoluta

Se ha determinado experimentalmente la viscosidad cinemática de las siguientes mezclas a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

Posteriormente se ha calculado la viscosidad absoluta a partir de los resultados experimentales de viscosidad cinemática y de densidad. En la tabla 4.22 se comparan los valores experimentales para la viscosidad absoluta de los componentes puros de las mezclas con los valores recogidos en la literatura.

A partir de los resultados experimentales para de viscosidad de las mezclas sometidas a estudio y haciendo uso de la ecuación 3.16, se han calculado las correspondientes desviaciones de la viscosidad.

En las gráficas 4.17 a 4.20 se muestra la desviación de la viscosidad absoluta frente a la composición del correspondiente éter cíclico para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación 4.1.

Los parámetros de ajuste de la ecuación Redlich-Kister,  $A_i$  y las correspondientes desviaciones estándar,  $\sigma$ , se recogen en las tablas 4.23 a 4.26.

La viscosidad absoluta experimental y la correspondiente desviación de viscosidad absoluta para las mezclas estudiadas se recoge en las tablas 33 a 40 del anexo.

<i>Compuesto</i>	<i>T</i> (K)	$\eta^{exp}$ (mPa · s)	$\eta^{lit}$ (mPa · s)
1,3-Dioxolano	298.15	0.5882	0.531 <sup>a</sup>
	313.15	0.4975	
1,4-Dioxano	298.15	1.1807	1.181 <sup>b</sup>
	313.15	0.9298	
Tetrahidrofurano	298.15	0.4631	0.459 <sup>c</sup>
	313.15	0.3979	
Tetrahidropirano	298.15	0.7997	0.764 <sup>d</sup>
	313.15	0.6539	
1-Clorobutano	298.15	0.4212	0.425 <sup>c</sup>
	313.15	0.3640	
2-Clorobutano	298.15	0.3938	
	313.15	0.3371	
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	0.4295	0.431 <sup>e</sup>
	313.15	0.3664	
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	0.4751	
	313.15	0.3907	

Tabla 4.22: Viscosidad absoluta experimental,  $\eta^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $\eta^{lit}$ , a 298.15 K y 313.15 K. <sup>a</sup>Referencia [74], <sup>b</sup>referencia [73], <sup>c</sup>referencia [75], <sup>d</sup>referencia [76], <sup>e</sup>referencia [77].

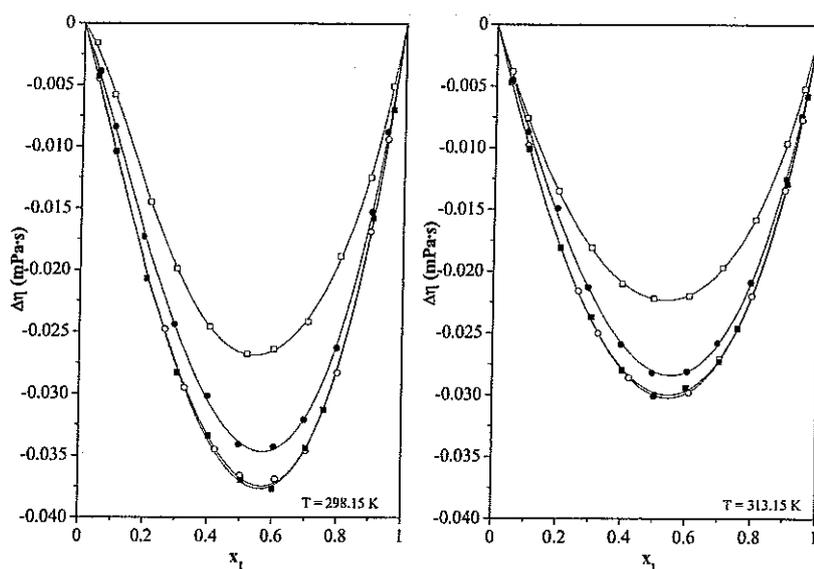


Figura 4.17: Desviación de la viscosidad absoluta,  $\Delta\eta$ , de las mezclas: 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

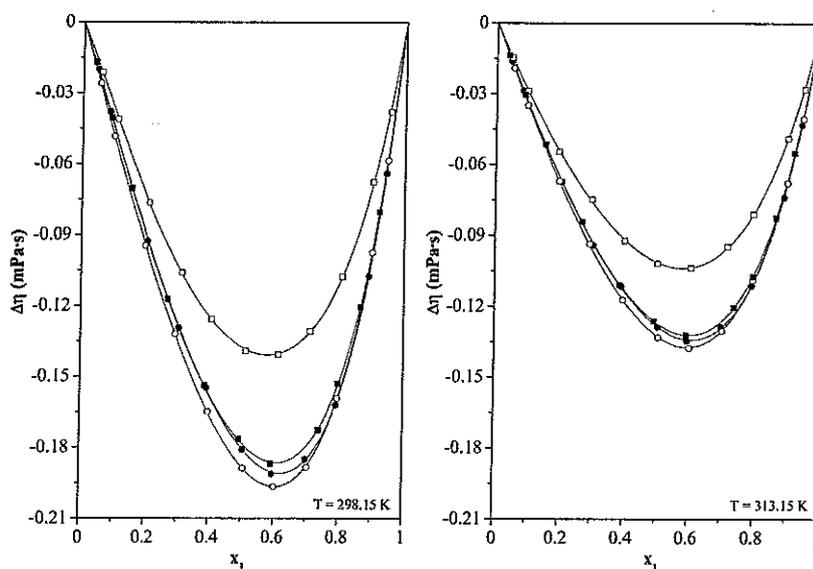


Figura 4.18: Desviación de la viscosidad absoluta,  $\Delta\eta$ , de las mezclas: 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

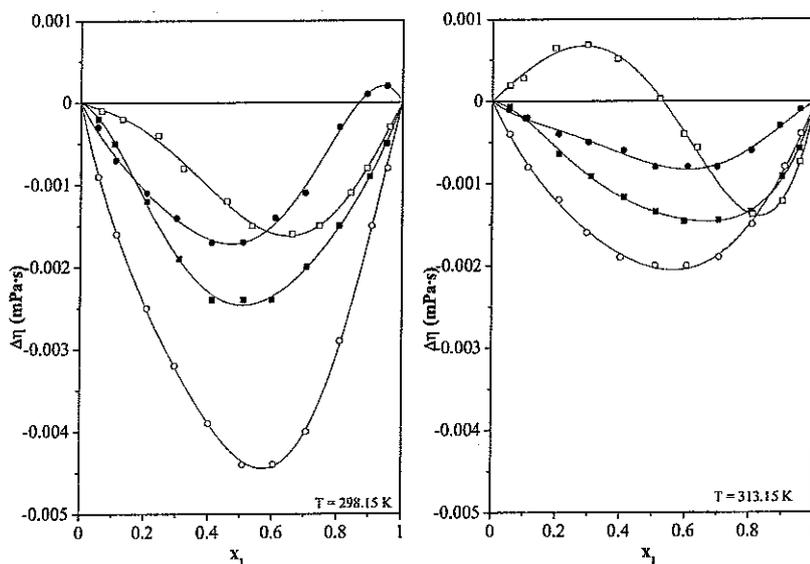


Figura 4.19: Desviación de la viscosidad absoluta,  $\Delta\eta$ , de las mezclas: tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

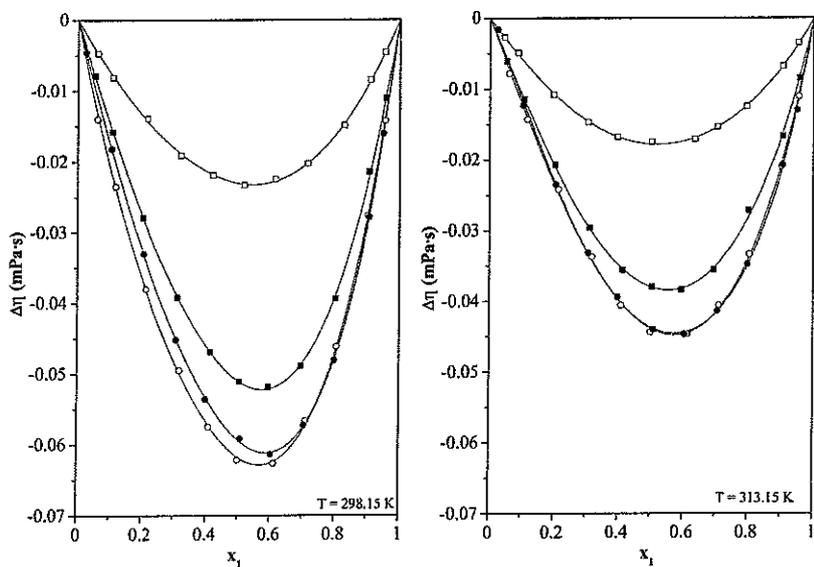


Figura 4.20: Desviación de la viscosidad absoluta,  $\Delta\eta$ , de las mezclas: tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano; (—) ecuación Redlich-Kister.

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.1359	-0.0407	0.0042	-0.0108	0.0003
313.15	-0.1123	-0.0243	-0.0048	-0.0060	0.0003
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.1471	-0.0407	-0.0039	-0.0078	0.0002
313.15	-0.1200	-0.0208	-0.0101	-0.0058	0.0001
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.1482	-0.0388	-0.0007	-0.0103	0.0003
313.15	-0.1191	-0.0194	-0.0141	-0.0111	0.0002
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.1068	-0.0200	0.0125	-0.0342	0.0002
313.15	-0.0892	-0.0113	-0.0118	-0.0066	0.0001

Tabla 4.23: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la viscosidad de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.7214	-0.3334	-0.1488	-0.0733	0.0008
313.15	-0.5129	-0.2126	-0.0932	-0.0353	0.0004
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.7520	-0.3136	-0.1095	-0.0371	0.0006
313.15	-0.5292	-0.2017	-0.0667	-0.0313	0.0008
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.7126	-0.2939	-0.1292	-0.0946	0.0006
313.15	-0.5080	-0.1977	-0.0815	-0.0393	0.0004
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.5510	-0.1597	-0.0683	-0.0970	0.0010
313.15	-0.4052	-0.1257	-0.0487	-0.0152	0.0006

Tabla 4.24: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la viscosidad de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.0068	0.0015	0.0065	0.0059	0.0001
313.15	-0.0031	-0.0022	0.0004	0.0025	0.0000
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.0174	-0.0057	0.0005	0.0073	0.0000
313.15	-0.0081	-0.0020	-0.0011	0.0012	0.0000
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.0099	-0.0003	0.0037	-0.0043	0.0001
313.15	-0.0054	-0.0027	-0.0017	-0.0037	0.0000
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.0055	-0.0059	0.0010	0.0028	0.0000
313.15	0.0006	-0.0096	-0.0084	-0.0019	0.0000

Tabla 4.25: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la viscosidad de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

$T$ (K)	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	-0.2375	-0.0799	-0.0364	-0.0024	0.0003
313.15	-0.1748	-0.0477	-0.0164	-0.0416	0.0005
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	-0.2471	-0.0621	-0.0384	0.0174	0.0005
313.15	-0.1755	-0.0501	-0.0132	-0.0184	0.0005
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.2045	-0.0625	-0.0117	0.0035	0.0003
313.15	-0.1519	-0.0336	-0.0039	-0.0179	0.0005
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	-0.0921	-0.0166	-0.0022	0.0034	0.0002
313.15	-0.0712	-0.0050	-0.0018	-0.0086	0.0002

Tabla 4.26: *Parámetros,  $A_i$ , y desviaciones estándar,  $\sigma$ , de la ecuación Redlich-Kister para la desviación de la viscosidad de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).*

## 4.7. Equilibrio líquido vapor isobárico

Se ha determinado el equilibrio líquido vapor isobárico de las siguientes mezclas a las presiones de 40.0 kPa y 101.3 kPa.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

Los resultados obtenidos experimentalmente para la temperatura de ebullición de los componentes puros a las presiones de trabajo, comparada con los valores obtenidos en la literatura, se recogen en la tabla 4.27.

En las gráficas 4.21 a 4.24 se muestran los diagramas  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico para cada una de las mezclas estudiadas a las presiones de trabajo junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación de Wilson (ecuaciones 4.3 a 4.6).

Los parámetros de ajuste para las correlaciones realizadas (Wilson, NRTL y UNIQUAC) y las correspondientes desviaciones medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$  se recogen en las tablas 4.28 a 4.31.

A partir de los resultados experimentales de temperatura y composiciones de las fases líquida y vapor, se han calculado los coeficientes de actividad correspondientes a cada composición haciendo uso de la ecuación 3.54.

Los resultados obtenidos en el test de consistencia termodinámica para las mezclas estudiadas se recogen en la tabla 4.38.

En las tablas 41 a 48 del anexo se muestran los resultados experimentales obtenidos en la determinación del equilibrio líquido vapor isobárico (temperatura de ebullición y composiciones de las fases líquida y vapor) y los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ , obtenidos mediante la correlación de Wilson, de las mezclas estudiadas.

<i>Compuesto</i>	<i>P</i> (kPa)	<i>T<sup>exp</sup></i> (K)	<i>T<sup>lit</sup></i> (K)
1,3-Dioxolano	40.0	323.03	
	101.3	348.54	348.8 <sup>a</sup>
1,4-Dioxano	40.0	346.62	
	101.3	374.52	374.47 <sup>a</sup>
Tetrahidrofurano	40.0	313.01	
	101.3	339.11	339.115 <sup>a</sup>
Tetrahidropirano	40.0	333.46	
	101.3	361.55	361 <sup>a</sup>
1-Clorobutano	40.0	324.28	
	101.3	351.52	351.58 <sup>a</sup>
2-Clorobutano	40.0	314.40	
	101.3	341.26	341.40 <sup>a</sup>
1-Cloro-2-metilpropano	40.0	315.31	
	101.3	342.05	342 <sup>a</sup>
2-Cloro-2-metilpropano	40.0	298.09	
	101.3	323.88	323.9 <sup>a</sup>

Tabla 4.27: *Temperatura de ebullición experimental,  $T^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $T^{lit}$ , a 40.0 kPa y 101.3 kPa. <sup>a</sup>Referencia [32].*

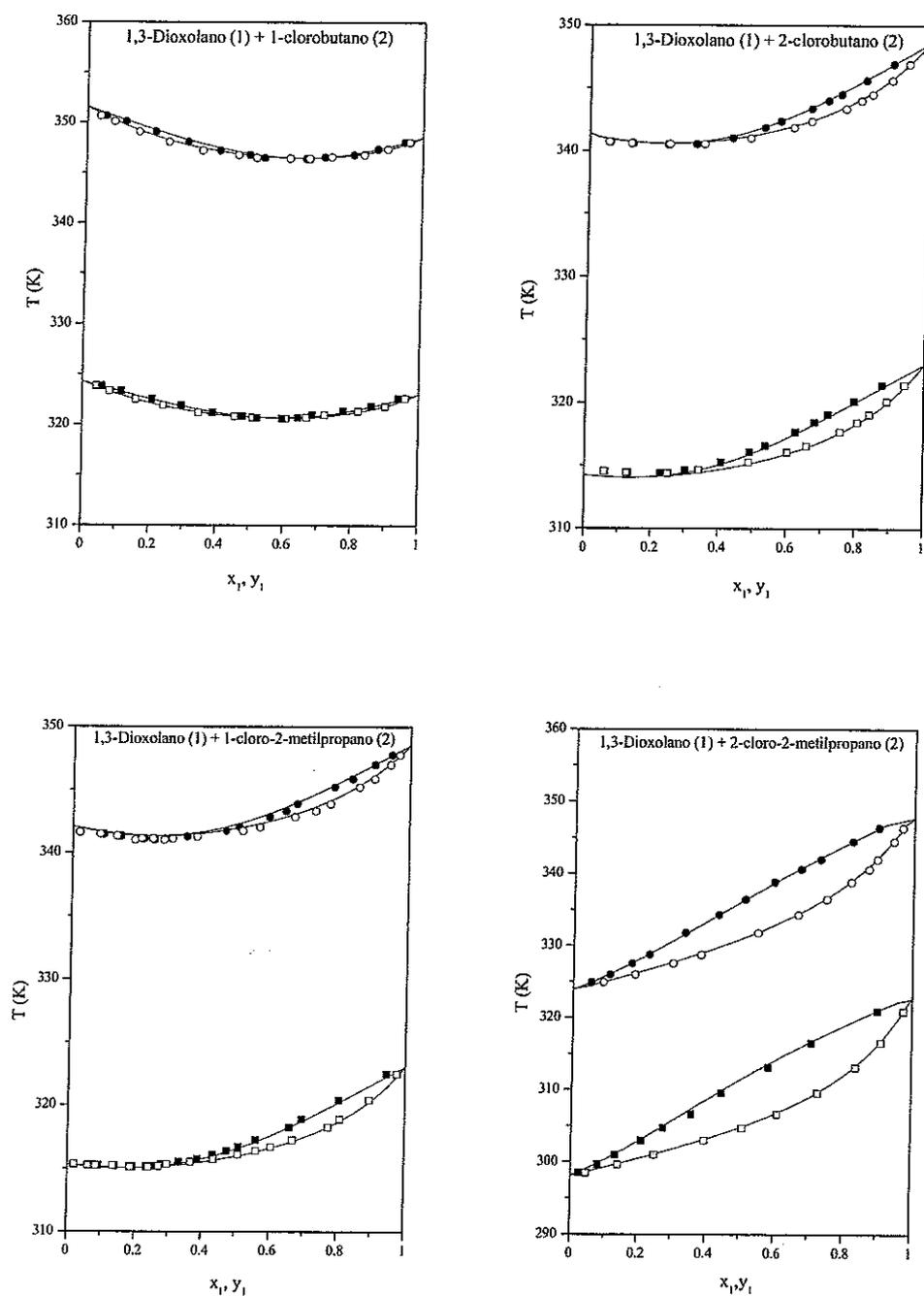


Figura 4.21: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (□, ■) diagrama a 40.0 kPa; (○, ●) diagrama a 101.3 kPa; (—) ecuación de Wilson.

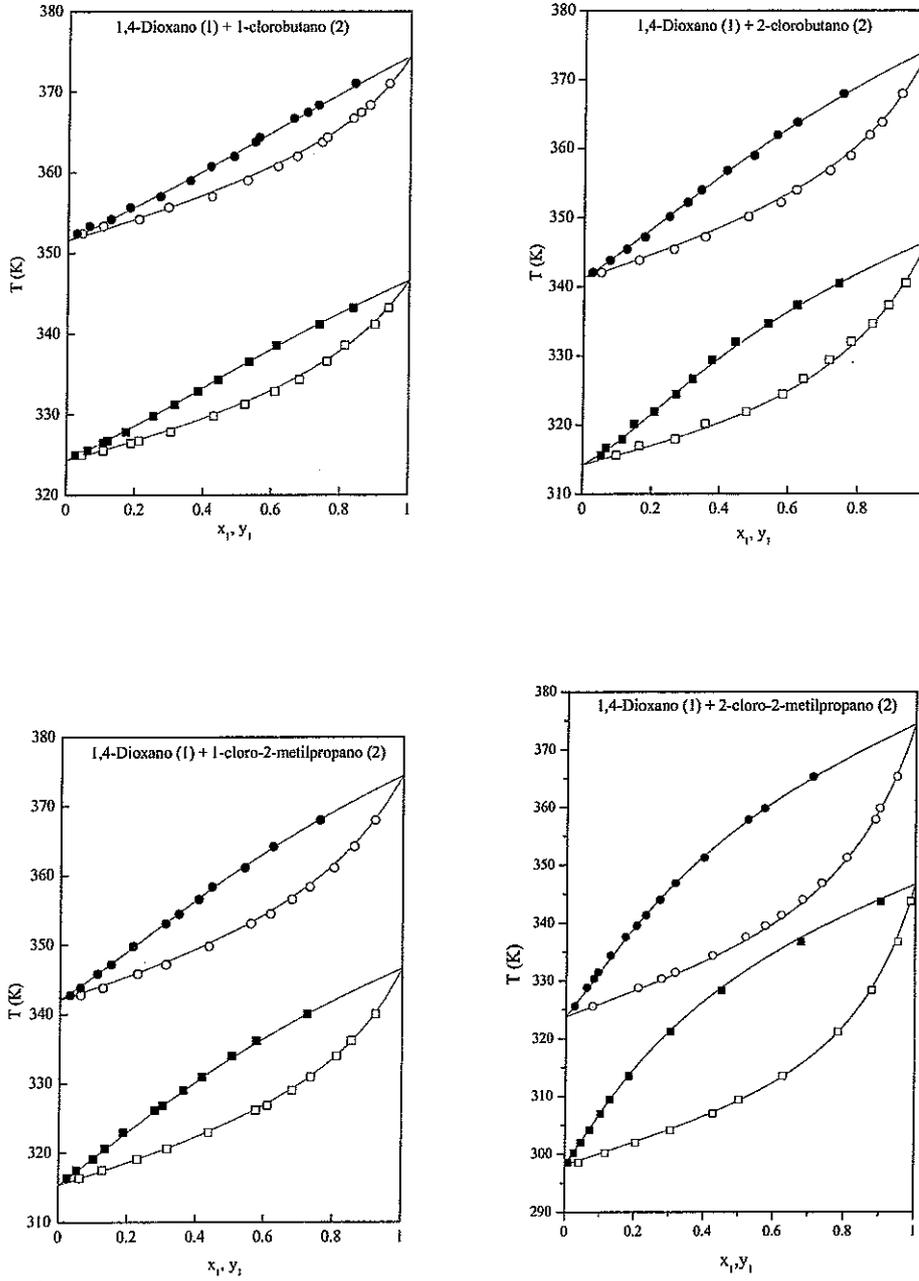


Figura 4.22: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas 1,4-dioxano (1)+ isómeros del clorobutano (2): ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) diagrama a 40.0 kPa; ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) diagrama a 101.3 kPa; (—) ecuación de Wilson.

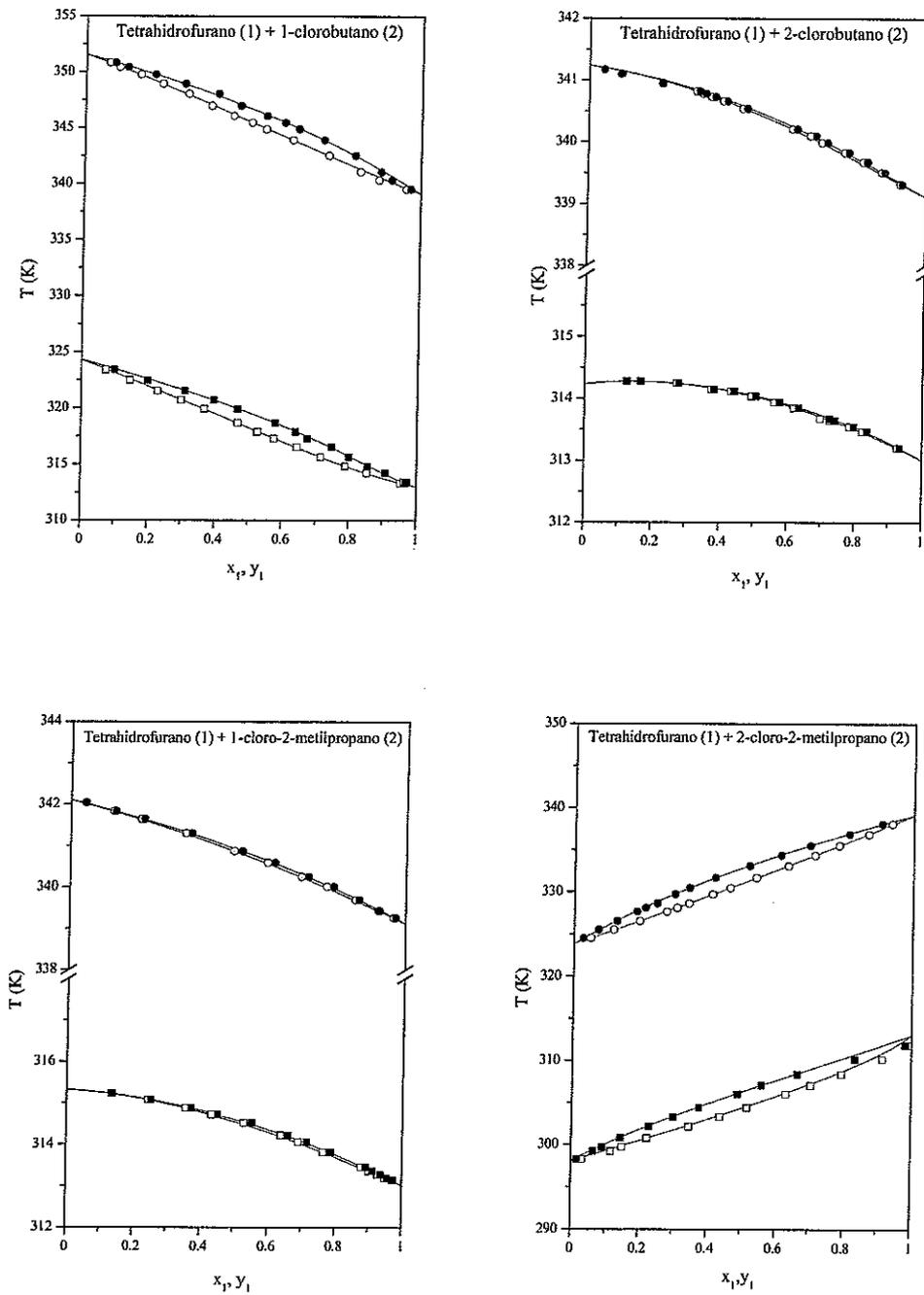


Figura 4.23: Diagrama  $T-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas tetrahydrofurano (1)+ isómeros del clorobutano (2): (□, ■) diagrama a 40.0 kPa; (○, ●) diagrama a 101.3 kPa; (—) ecuación de Wilson.

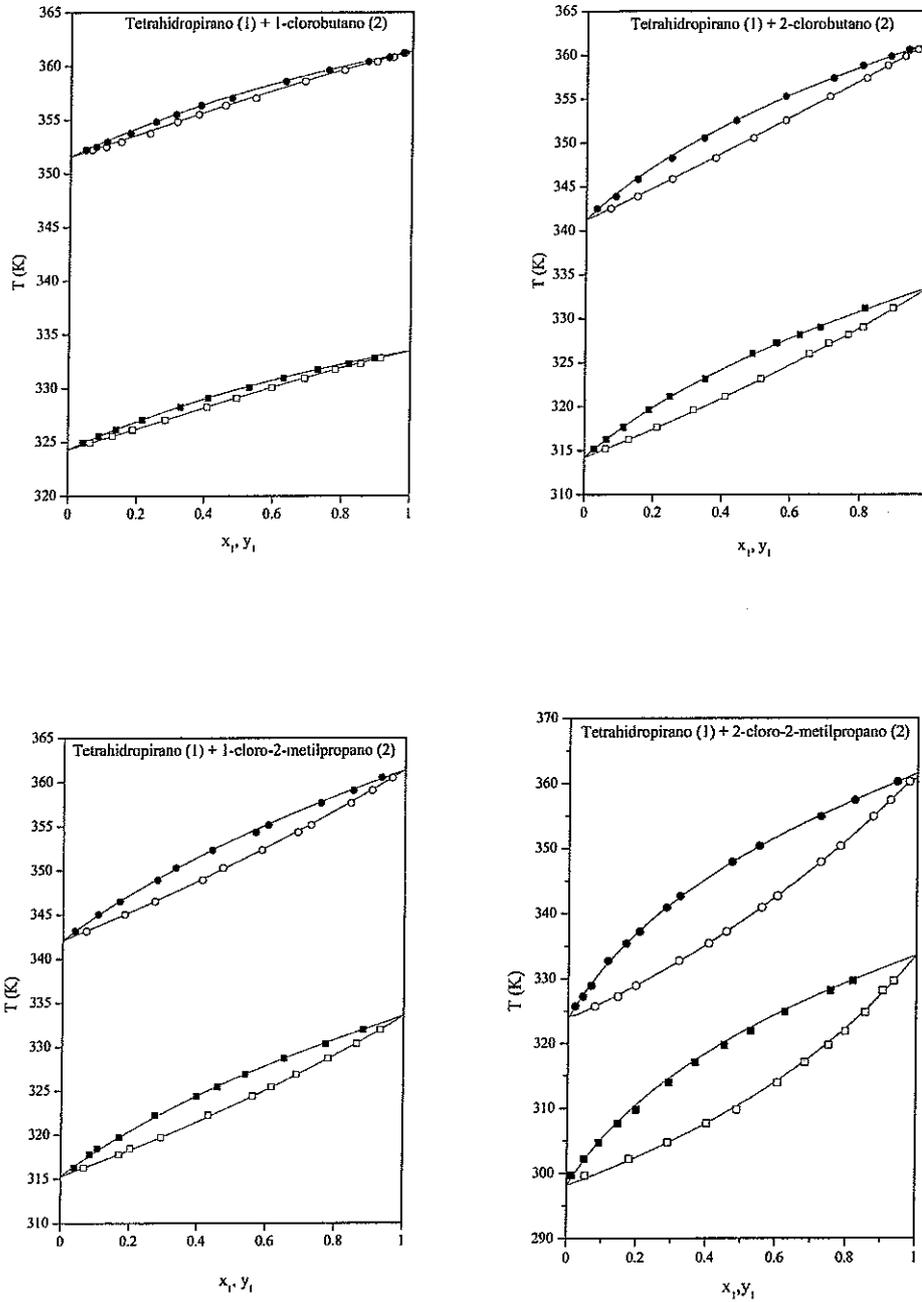


Figura 4.24: Diagrama  $T-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) diagrama a 40.0 kPa; ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) diagrama a 101.3 kPa; (—) ecuación de Wilson.

$P$ (kPa)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta T$ (K)	$\Delta y$
	1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)				
40.0	Wilson <sup>a</sup>	862.70	576.03	0.06	0.0042
	NRTL <sup>b</sup>	2184.94	-709.07	0.06	0.0043
	UNIQUAC <sup>c</sup>	41.11	520.85	0.06	0.0043
101.3	Wilson	1224.91	174.41	0.05	0.0029
	NRTL	1718.88	-316.75	0.05	0.0029
	UNIQUAC	-254.18	888.77	0.05	0.0029
	1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)				
40.0	Wilson	931.87	611.12	0.10	0.0057
	NRTL	2222.78	-653.15	0.09	0.0056
	UNIQUAC	81.47	513.37	0.10	0.0057
101.3	Wilson	1373.45	154.12	0.05	0.0031
	NRTL	1662.49	-149.06	0.05	0.0031
	UNIQUAC	-263.33	956.02	0.05	0.0031
	1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
40.0	Wilson	1077.90	370.95	0.06	0.0041
	NRTL	1858.59	-405.29	0.06	0.0039
	UNIQUAC	-96.67	702.79	0.06	0.0040
101.3	Wilson	1708.63	-297.23	0.07	0.0057
	NRTL	984.44	394.15	0.07	0.0057
	UNIQUAC	-533.84	1283.83	0.07	0.0057
	1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
40.0	Wilson	1505.67	181.82	0.05	0.0058
	NRTL	1589.25	60.54	0.05	0.0059
	UNIQUAC	-291.08	1030.29	0.05	0.0059
101.3	Wilson	1258.09	322.16	0.08	0.0053
	NRTL	1965.32	-392.13	0.09	0.0051
	UNIQUAC	-170.21	815.57	0.08	0.0053

Tabla 4.28: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

$P$ (kPa)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta T$ (K)	$\Delta y$
	1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)				
40.0	Wilson <sup>a</sup>	618.01	608.87	0.10	0.0060
	NRTL <sup>b</sup>	1457.23	-235.56	0.10	0.0059
	UNIQUAC <sup>c</sup>	197.65	193.50	0.10	0.0060
101.3	Wilson	71.29	1388.53	0.16	0.0069
	NRTL	2630.97	-1116.20	0.16	0.0068
	UNIQUAC	887.34	-417.37	0.16	0.0068
	1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)				
40.0	Wilson	1684.25	-178.26	0.28	0.0053
	NRTL	242.33	1227.76	0.28	0.0054
	UNIQUAC	-507.79	1119.85	0.28	0.0053
101.3	Wilson	1161.23	428.21	0.14	0.0047
	NRTL	1217.05	334.89	0.14	0.0047
	UNIQUAC	-31.09	568.12	0.14	0.0047
	1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
40.0	Wilson	470.93	922.55	0.08	0.0059
	NRTL	1913.74	-512.51	0.08	0.0057
	UNIQUAC	477.16	-40.81	0.08	0.0058
101.3	Wilson	1008.37	423.46	0.12	0.0056
	NRTL	1225.62	178.69	0.12	0.0055
	UNIQUAC	-3.94	484.09	0.12	0.0056
	1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
40.0	Wilson	886.36	936.05	0.28	0.0036
	NRTL	1888.64	-106.40	0.30	0.0036
	UNIQUAC	348.86	193.89	0.29	0.0036
101.3	Wilson	768.13	1035.42	0.10	0.0041
	NRTL	2168.08	-379.25	0.11	0.0044
	UNIQUAC	471.04	61.96	0.10	0.0043

Tabla 4.29: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

$P$ (kPa)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta T$ (K)	$\Delta y$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
40.0	Wilson <sup>a</sup>	-1513.94	3047.44	0.05	0.0030
	NRTL <sup>b</sup>	-594.23	553.83	0.13	0.0044
	UNIQUAC <sup>c</sup>	-361.98	348.95	0.13	0.0040
101.3	Wilson	1711.37	-1782.35	0.08	0.0032
	NRTL	-1205.21	1091.04	0.08	0.0034
	UNIQUAC	-659.44	635.23	0.09	0.0037
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
40.0	Wilson	892.47	-1045.52	0.01	0.0018
	NRTL	-94.52	-72.67	0.01	0.0019
	UNIQUAC	-595.73	594.40	0.01	0.0019
101.3	Wilson	122.50	-164.19	0.01	0.0010
	NRTL	806.75	-842.38	0.01	0.0010
	UNIQUAC	104.72	-151.54	0.01	0.0010
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
40.0	Wilson	817.01	-984.16	0.01	0.0008
	NRTL	-440.74	279.03	0.01	0.0008
	UNIQUAC	-595.80	590.96	0.01	0.0009
101.3	Wilson	-189.32	190.37	0.03	0.0016
	NRTL	972.31	-1019.71	0.03	0.0016
	UNIQUAC	602.76	-603.54	0.03	0.0016
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
40.0	Wilson	-1388.33	4272.61	0.19	0.0084
	NRTL	4338.54	-2574.55	0.23	0.0046
	UNIQUAC	2566.38	-1588.22	0.20	0.0062
101.3	Wilson	-589.46	944.53	0.03	0.0024
	NRTL	-936.06	921.48	0.03	0.0024
	UNIQUAC	-516.00	537.63	0.03	0.0025

Tabla 4.30: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

$P$ (kPa)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta T$ (K)	$\Delta y$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
40.0	Wilson <sup>a</sup>	325.12	-547.29	0.02	0.0036
	NRTL <sup>b</sup>	-533.62	319.42	0.02	0.0036
	UNIQUAC <sup>c</sup>	-173.01	87.84	0.02	0.0036
101.3	Wilson	-395.56	260.83	0.08	0.0020
	NRTL	776.18	-889.39	0.08	0.0020
	UNIQUAC	448.23	-485.27	0.08	0.0019
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
40.0	Wilson	1403.64	-1336.31	0.07	0.0037
	NRTL	-1179.54	1159.66	0.07	0.0038
	UNIQUAC	-738.55	774.91	0.07	0.0038
101.3	Wilson	385.97	-650.02	0.04	0.0035
	NRTL	-606.91	352.75	0.04	0.0035
	UNIQUAC	-192.56	92.27	0.04	0.0035
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
40.0	Wilson	385.97	-650.02	0.04	0.0035
	NRTL	-606.91	352.75	0.04	0.0035
	UNIQUAC	-192.56	92.27	0.04	0.0035
101.3	Wilson	1026.41	-979.17	0.05	0.0035
	NRTL	-748.90	754.48	0.05	0.0035
	UNIQUAC	-587.57	615.46	0.05	0.0035
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
40.0	Wilson	632.76	-548.67	0.22	0.0079
	NRTL	-932.43	1123.54	0.22	0.0080
	UNIQUAC	-181.45	206.42	0.22	0.0079
101.3	Wilson	405.42	-674.32	0.03	0.0031
	NRTL	-494.32	231.36	0.03	0.0031
	UNIQUAC	-235.68	153.30	0.03	0.0031

Tabla 4.31: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

Mezclas	$P$ (kPa)	$\Delta T$ (K)	$\Delta y$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.069	0.0043
	101.3	0.163	0.0031
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.079	0.0056
	101.3	0.165	0.0031
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.077	0.0040
	101.3	0.206	0.0055
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.081	0.0067
	101.3	0.232	0.0042
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.164	0.0057
	101.3	0.410	0.0080
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.263	0.0078
	101.3	0.391	0.0034
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.086	0.0052
	101.3	0.266	0.0046
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.216	0.0050
	101.3	0.250	0.0040
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.056	0.0035
	101.3	0.221	0.0030
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.015	0.0021
	101.3	0.028	0.0010
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.014	0.0009
	101.3	0.076	0.0021
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.246	0.0090
	101.3	0.093	0.0025
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.033	0.0035
	101.3	0.182	0.0018
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.106	0.0035
	101.3	0.093	0.0038
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.075	0.0032
	101.3	0.130	0.0037
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.262	0.0086
	101.3	0.135	0.0032

Tabla 4.32: Resultados del test de consistencia termodinámica para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas estudiadas. Desviaciones medias de temperatura,  $\Delta T$ , y composición de la fase vapor,  $\Delta y$ .

## 4.8. Equilibrio líquido vapor isotérmico y función de Gibbs de exceso

Se ha determinado el equilibrio líquido vapor isotérmico de las siguientes mezclas a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

Los resultados obtenidos experimentalmente para la presión de los componentes puros a las temperaturas de trabajo comparada con los valores recogidos en la literatura se recogen en la tabla 4.33.

En las gráficas 4.25 a 4.28 se muestran los diagramas  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico para cada una de las mezclas estudiadas a las temperaturas de trabajo junto con la curva de ajuste proporcionada por la ecuación de Wilson (ecuaciones 4.3 a 4.6).

Los parámetros de ajuste para las tres correlaciones realizadas (Wilson, NRTL y UNIQUAC) y las correspondientes desviaciones medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$  se recogen en las tablas 4.34 a 4.37.

A partir de los resultados experimentales de presión y composiciones de las fases líquida y vapor, se han calculado los coeficientes de actividad correspondientes a cada composición haciendo uso de la ecuación 3.54.

Los resultados obtenidos en el test de consistencia termodinámica para las mezclas estudiadas se muestran en la tabla 4.38.

Haciendo uso de los coeficientes de actividad obtenidos experimentalmente a partir del equilibrio líquido vapor isotérmico experimental y mediante la ecuación 3.55, se ha calculado las funciones de Gibbs de exceso de las mezclas estudiadas a 298.15 K y 313.15 K.

<i>Compuesto</i>	<i>T</i> (K)	<i>P<sup>exp</sup></i> (kPa)	<i>P<sup>lit</sup></i> (kPa)
1,3-Dioxolano	298.15	13.535	13.56 <sup>a</sup>
	313.15	26.830	
1,4-Dioxano	298.15	4.900	4.95 <sup>b</sup>
	313.15	10.170	
Tetrahidrofurano	298.15	21.610	21.60 <sup>b</sup>
	313.15	40.615	
Tetrahidropirano	298.15	9.560	9.536 <sup>a</sup>
	313.15	18.660	
1-Clorobutano	298.15	13.515	13.499 <sup>c</sup>
	313.15	26.075	
2-Clorobutano	298.15	20.905	20.969 <sup>d</sup>
	313.15	38.540	
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	20.350	19.851 <sup>e</sup>
	313.15	37.680	
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	40.130	40.054 <sup>f</sup>
	313.15	70.695	

Tabla 4.33: Presión experimental,  $P^{exp}$ , de los compuestos puros comparada con los valores recogidos en la literatura,  $P^{lit}$ , a 298.15 K y 313.15 K. <sup>a</sup>Referencia [78] <sup>b</sup>referencia [32], <sup>c</sup>referencia [79], <sup>d</sup>referencia [80], <sup>e</sup>referencia [81], <sup>f</sup>referencia [82].

La función de Gibbs de exceso para cada una de las mezclas a las temperaturas de trabajo se muestra en las gráficas 4.29 a 4.32.

En las tablas 49 a 56 del anexo se recogen los resultados experimentales obtenidos en la determinación del equilibrio líquido vapor isotérmico (presión y composiciones de las fases líquida y vapor), los coeficientes de actividad obtenidos mediante la correlación de Wilson para las mezclas estudiadas y los valores obtenidos en la determinación la función de Gibbs de exceso,  $G^E$ .

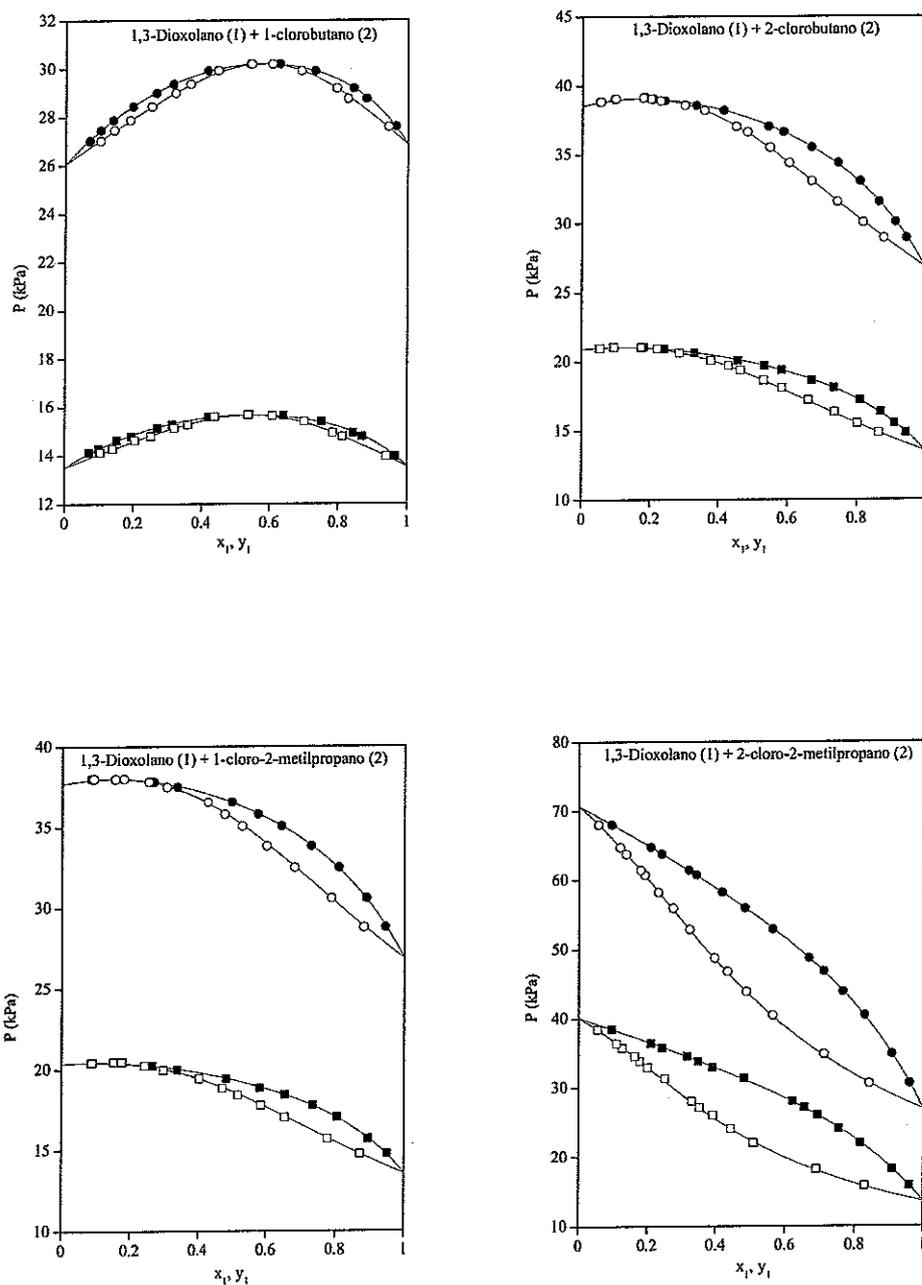


Figura 4.25: Diagrama  $P-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) diagrama a 298.15 K; (●, ○) diagrama a 313.15 K; (—) ecuación de Wilson.

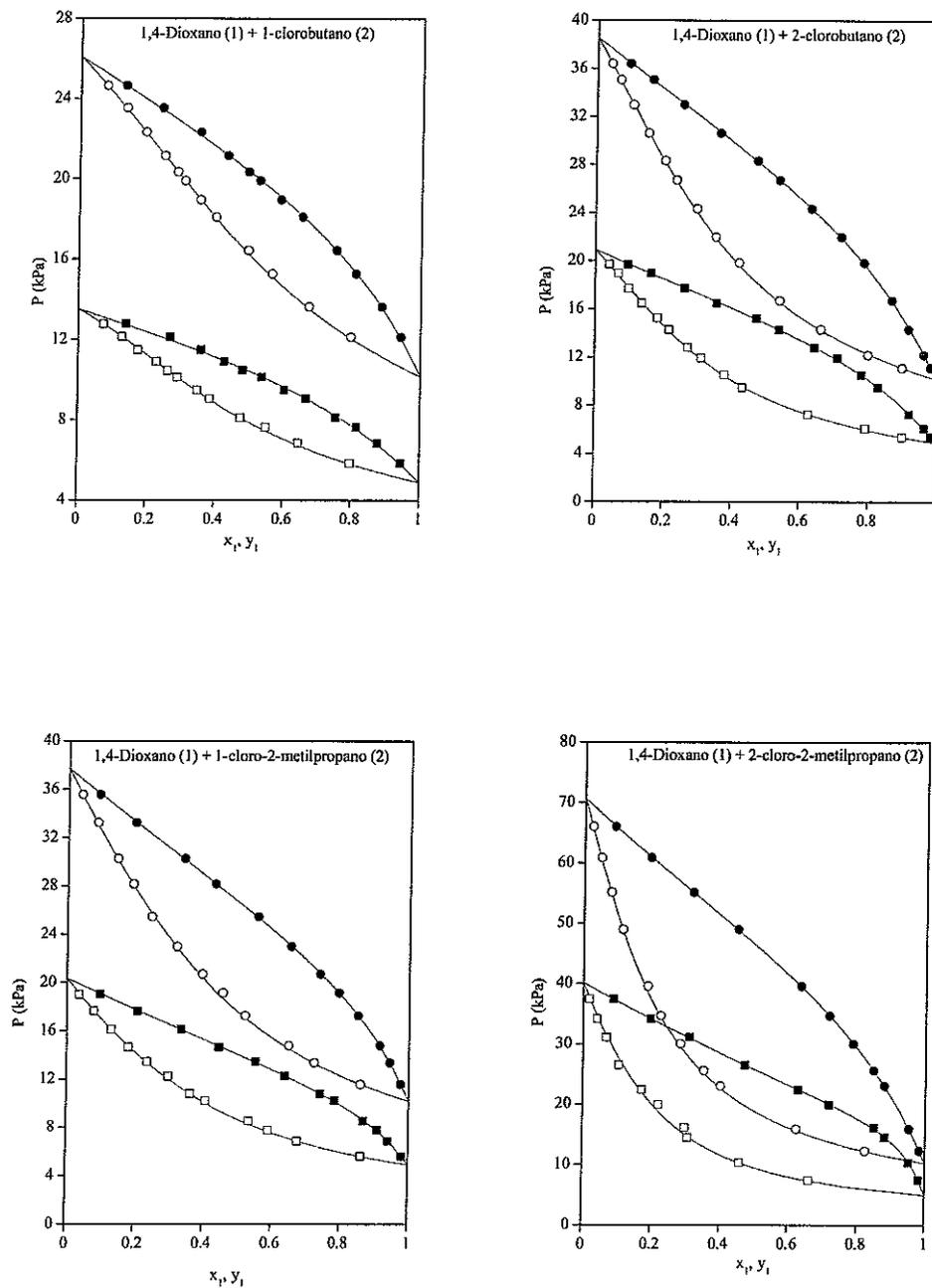


Figura 4.26: Diagrama  $P-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas 1,4-dioxano (1)+ isómeros del clorobutano (2): (■, □) diagrama a 298.15 K; (●, ○) diagrama a 313.15 K; (—) ecuación de Wilson.

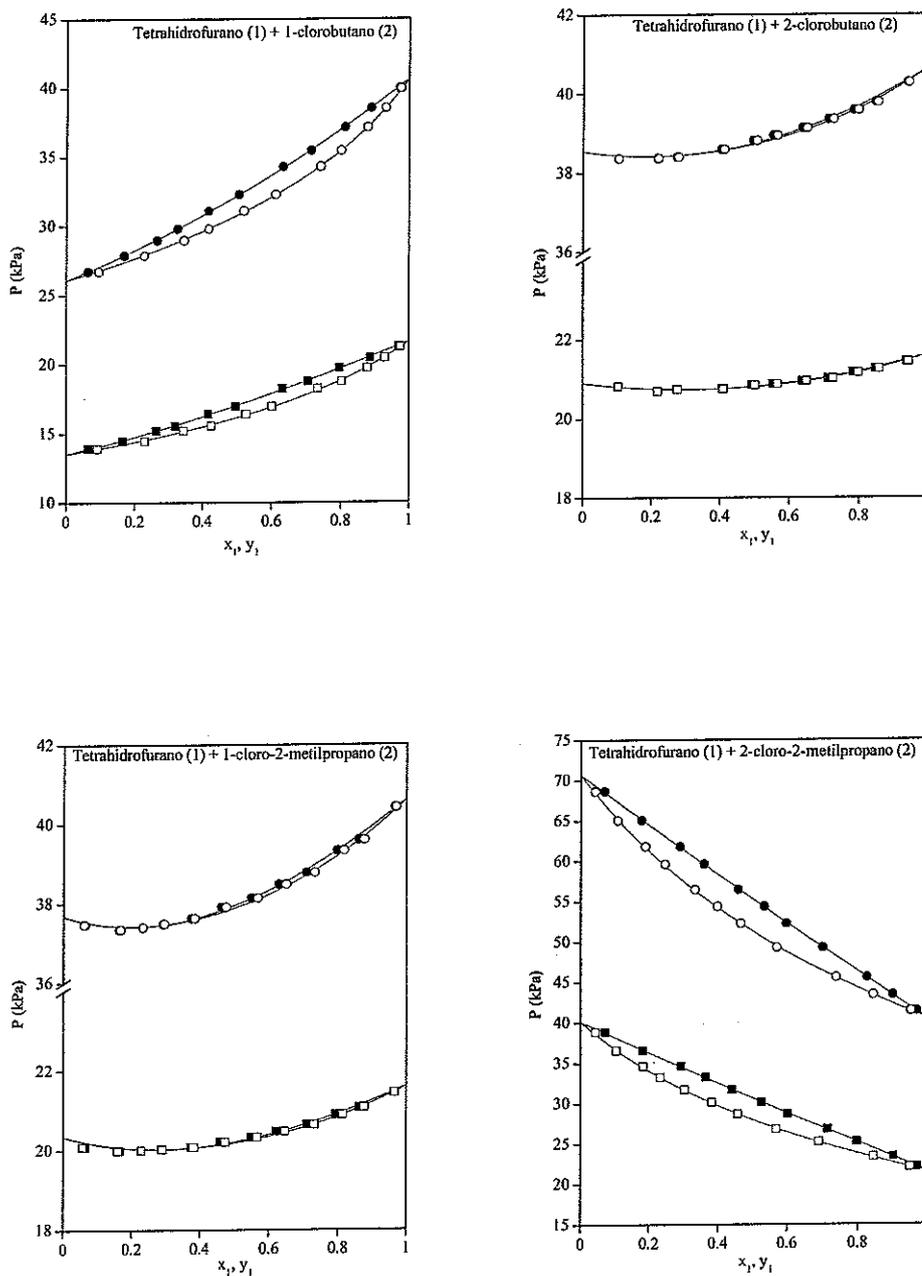


Figura 4.27: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) diagrama a 298.15 K; (●, ○) diagrama a 313.15 K; (—) ecuación de Wilson.

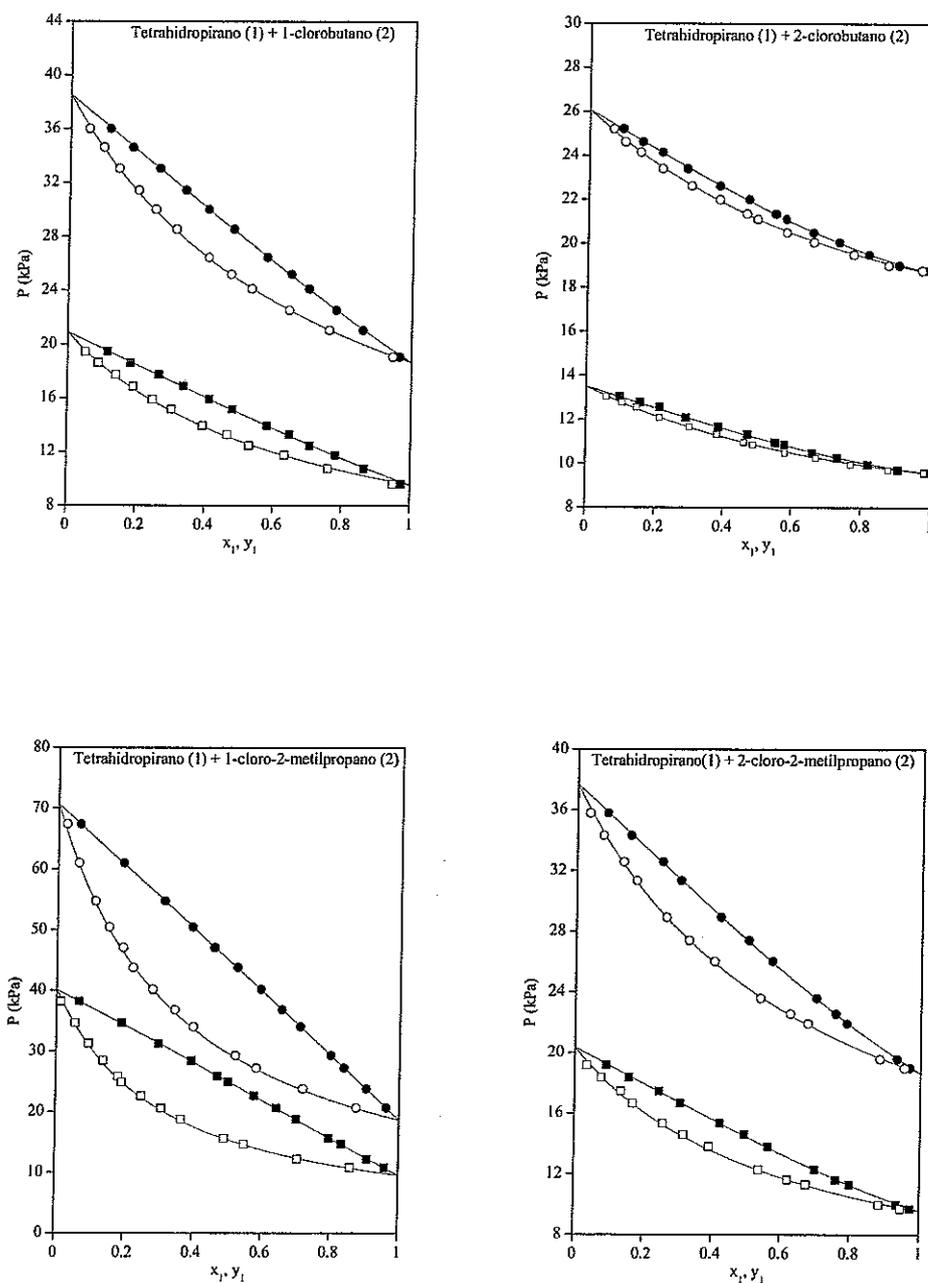


Figura 4.28: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) diagrama a 298.15 K; (●, ○) diagrama a 313.15 K; (—) ecuación de Wilson.

$T$ (K)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
	1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)				
298.15	Wilson <sup>a</sup>	953.38	823.98	0.028	0.0057
	NRTL <sup>b</sup>	2294.35	-512.48	0.026	0.0059
	UNIQUAC <sup>c</sup>	145.03	521.21	0.027	0.0058
313.15	Wilson	777.17	955.91	0.024	0.0038
	NRTL	2575.43	-810.98	0.021	0.0039
	UNIQUAC	271.69	350.83	0.022	0.0039
	1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)				
298.15	Wilson	1309.06	362.20	0.034	0.0040
	NRTL	1708.78	-64.02	0.034	0.0041
	UNIQUAC	-140.89	852.93	0.034	0.0034
313.15	Wilson	1418.49	218.46	0.058	0.0028
	NRTL	1588.99	18.55	0.058	0.0028
	UNIQUAC	-232.14	961.99	0.058	0.0027
	1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
298.15	Wilson	928.45	764.47	0.042	0.0045
	NRTL	2257.05	-557.40	0.045	0.0044
	UNIQUAC	145.23	489.48	0.044	0.0044
313.15	Wilson	1069.60	492.23	0.040	0.0039
	NRTL	2007.70	-439.81	0.043	0.0037
	UNIQUAC	-27.46	658.22	0.041	0.0038
	1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
298.15	Wilson	1647.29	-124.49	0.067	0.0035
	NRTL	1130.89	348.18	0.065	0.0035
	UNIQUAC	-440.55	1180.59	0.065	0.0035
313.15	Wilson	1425.09	142.05	0.054	0.0021
	NRTL	1643.53	-96.64	0.052	0.0022
	UNIQUAC	-275.56	959.84	0.053	0.0022

Tabla 4.34: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

$T$ (K)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	Wilson <sup>a</sup>	876.85	475.02	0.073	0.0073
	NRTL <sup>b</sup>	1124.75	195.78	0.074	0.0074
	UNIQUAC <sup>c</sup>	30.59	417.29	0.074	0.0073
313.15	Wilson	360.44	1190.56	0.061	0.0041
	NRTL	2193.44	-627.64	0.066	0.0042
	UNIQUAC	656.36	-168.53	0.063	0.0041
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	Wilson	967.20	624.94	0.066	0.0038
	NRTL	1373.02	180.89	0.064	0.0037
	UNIQUAC	136.86	378.88	0.064	0.0037
313.15	Wilson	926.76	582.49	0.069	0.0033
	NRTL	1396.05	86.17	0.067	0.0033
	UNIQUAC	135.94	353.90	0.067	0.0033
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	Wilson	-88.74	2122.13	0.048	0.0058
	NRTL	3407.89	-1298.69	0.045	0.0060
	UNIQUAC	1408.21	-694.73	0.047	0.0058
313.15	Wilson	39.09	1852.00	0.049	0.0061
	NRTL	3120.72	-116.12	0.063	0.0062
	UNIQUAC	1220.93	-579.23	0.054	0.0061
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	Wilson	20.86	3498.45	0.087	0.0081
	NRTL	5049.47	-1510.43	0.192	0.0088
	UNIQUAC	2172.02	-953.35	0.127	0.0077
313.15	Wilson	990.09	770.94	0.071	0.0052
	NRTL	1762.28	-31.61	0.077	0.0052
	UNIQUAC	248.92	283.07	0.077	0.0052

Tabla 4.35: *Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2).*<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

$T$ (K)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	Wilson <sup>a</sup>	721.52	-1013.98	0.053	0.0054
	NRTL <sup>b</sup>	-558.01	272.46	0.053	0.0054
	UNIQUAC <sup>c</sup>	-755.56	755.58	0.053	0.0054
313.15	Wilson	-524.45	400.26	0.057	0.0035
	NRTL	1424.55	-1537.23	0.059	0.0036
	UNIQUAC	444.05	-533.38	0.057	0.0035
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	Wilson	628.71	-836.08	0.021	0.0016
	NRTL	-221.29	13.68	0.021	0.0016
	UNIQUAC	-413.45	361.03	0.021	0.0016
313.15	Wilson	713.13	-930.29	0.052	0.0024
	NRTL	-307.22	90.72	0.052	0.0024
	UNIQUAC	-499.27	455.78	0.052	0.0024
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	Wilson	2018.67	-2018.67	0.041	0.0023
	NRTL	-1510.09	1389.70	0.043	0.0024
	UNIQUAC	-829.20	829.20	0.051	0.0025
313.15	Wilson	1720.23	-1821.30	0.044	0.0031
	NRTL	-1448.77	1346.64	0.048	0.0029
	UNIQUAC	-800.64	800.64	0.056	0.0025
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	Wilson	-734.92	1303.28	0.063	0.0044
	NRTL	-610.60	588.30	0.071	0.0044
	UNIQUAC	-270.01	270.01	0.072	0.0045
313.15	Wilson	-327.59	551.29	0.073	0.0024
	NRTL	-177.59	111.29	0.072	0.0024
	UNIQUAC	-283.81	283.81	0.072	0.0025

Tabla 4.36: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

$T$ (K)	Ecuación	$A_{12}$	$A_{21}$	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
298.15	Wilson <sup>a</sup>	-1143.45	1143.45	0.034	0.0044
	NRTL <sup>b</sup>	1320.18	-1435.24	0.039	0.0046
	UNIQUAC <sup>c</sup>	775.12	-775.12	0.039	0.0046
313.15	Wilson	-1151.61	1151.59	0.039	0.0050
	NRTL	1356.65	-1467.56	0.040	0.0052
	UNIQUAC	792.77	-792.76	0.040	0.0053
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
298.15	Wilson	-895.13	895.13	0.065	0.0038
	NRTL	1124.65	-1203.71	0.066	0.0036
	UNIQUAC	668.93	-668.93	0.066	0.0036
313.15	Wilson	-816.39	816.38	0.058	0.0045
	NRTL	1073.04	-1139.62	0.060	0.0045
	UNIQUAC	645.47	-645.47	0.060	0.0045
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	Wilson	-1162.21	1162.21	0.058	0.0054
	NRTL	1379.73	-1497.83	0.061	0.0048
	UNIQUAC	800.70	-800.70	0.061	0.0048
313.15	Wilson	-1089.41	1089.42	0.065	0.0049
	NRTL	1327.06	-1432.23	0.066	0.0048
	UNIQUAC	778.35	-778.35	0.065	0.0048
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
298.15	Wilson	3011.75	-2018.69	0.071	0.0052
	NRTL	-2166.89	2975.49	0.073	0.0054
	UNIQUAC	107.24	-107.24	0.126	0.0047
313.15	Wilson	915.06	-797.77	0.047	0.0060
	NRTL	-665.10	789.61	0.047	0.0060
	UNIQUAC	-426.47	481.96	0.047	0.0060

Tabla 4.37: Parámetros,  $A_{ij}$ , y desviaciones medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$ , de las mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2).<sup>a</sup>  $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ ,  $\lambda_{21} - \lambda_{22}$ ; <sup>b</sup>  $g_{12} - g_{11}$ ,  $g_{21} - g_{22}$ ; <sup>c</sup>  $u_{12} - u_{11}$ ,  $u_{21} - u_{22}$ .

Mezclas	$T$ (K)	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.018	0.0061
	313.15	0.022	0.0039
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.028	0.0044
	313.15	0.036	0.0019
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.033	0.0054
	313.15	0.033	0.0041
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.047	0.0043
	313.15	0.059	0.0021
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.049	0.0064
	313.15	0.037	0.0034
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.058	0.0035
	313.15	0.051	0.0040
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.043	0.0059
	313.15	0.034	0.0058
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.087	0.0076
	313.15	0.046	0.0052
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.049	0.0061
	313.15	0.039	0.0038
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.018	0.0018
	313.15	0.011	0.0019
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.016	0.0031
	313.15	0.026	0.0030
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.054	0.0044
	313.15	0.059	0.0027
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.020	0.0038
	313.15	0.032	0.0045
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.061	0.0064
	313.15	0.047	0.0040
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.036	0.0083
	313.15	0.044	0.0051
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.068	0.0054
	313.15	0.047	0.0059

Tabla 4.38: Resultados del test de consistencia termodinámica para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas estudiadas. Desviaciones medias de presión,  $\Delta P$ , y composición de la fase vapor,  $\Delta y$ .

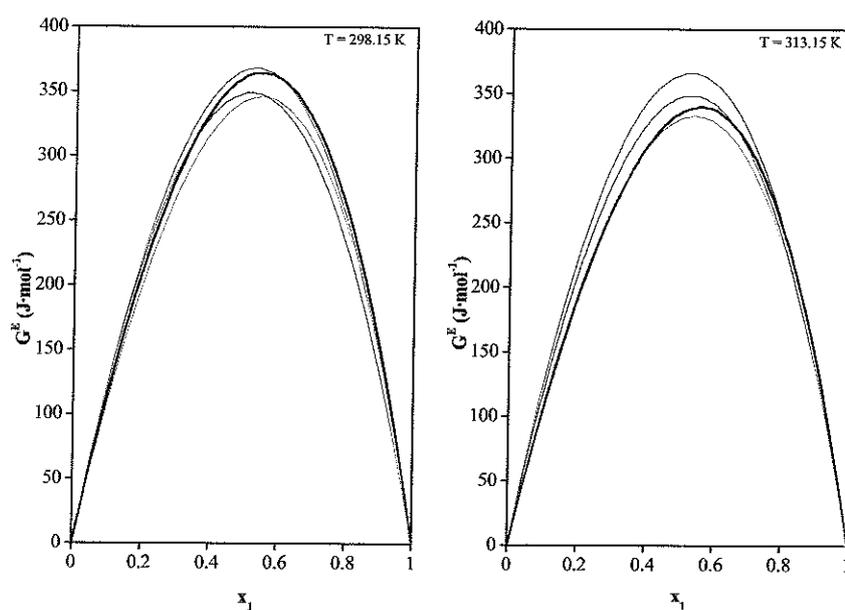


Figura 4.29: Función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de las mezclas 1,3-dioxolano (1)+ isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.

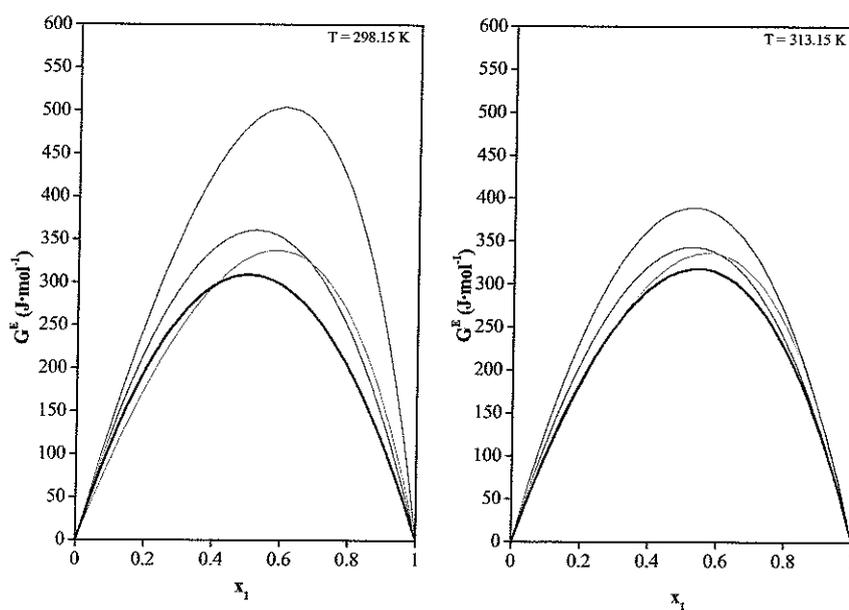


Figura 4.30: Función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de las mezclas 1,4-dioxano (1)+ isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.

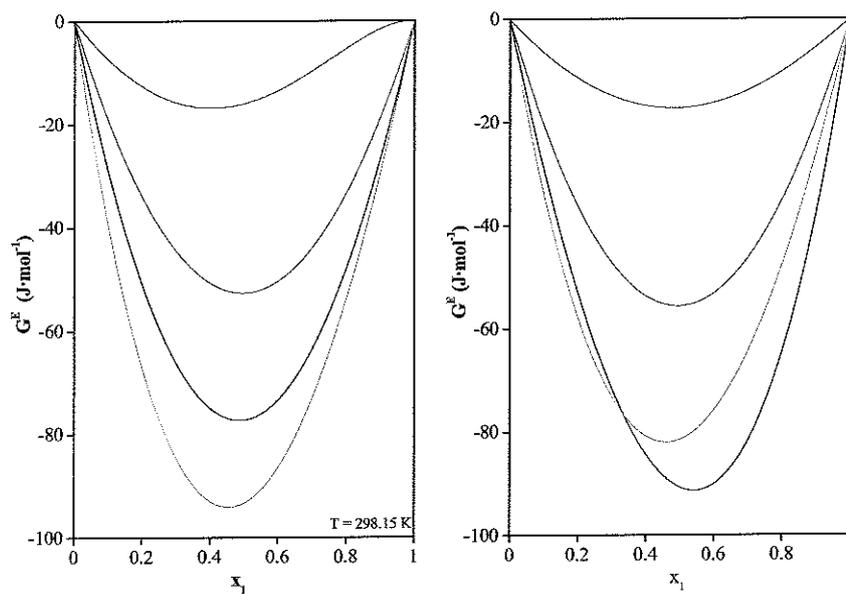


Figura 4.31: *Función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de las mezclas tetrahidrofurano (1)+ isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.*

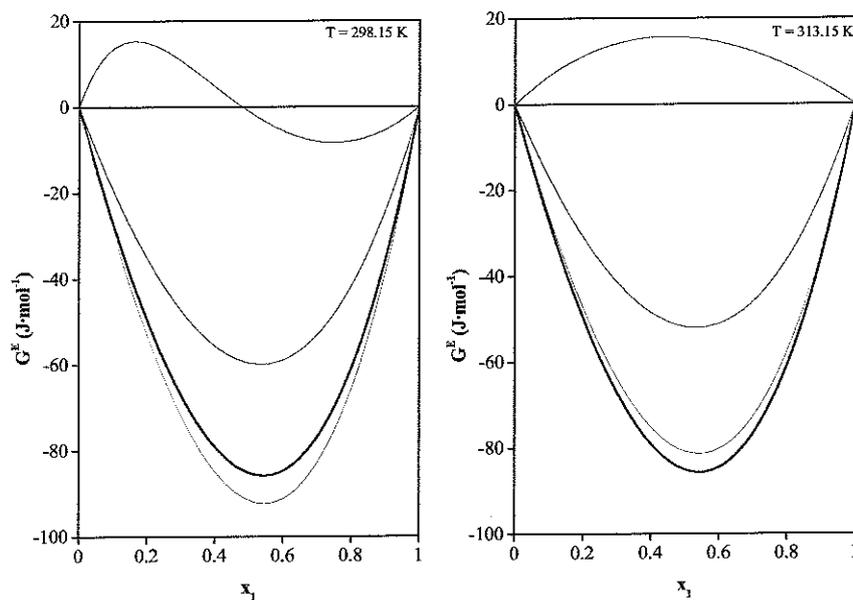


Figura 4.32: *Función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de las mezclas tetrahidropirano (1)+ isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.*

## 4.9. Concentración superficial de exceso

Tal y como se ha detallado anteriormente, se ha realizado el cálculo de la concentración superficial de exceso del isómero del clorobutano correspondiente, a las temperaturas de 298.15 K y 313.15 K, a partir de resultados experimentales de tensión superficial y variación del potencial químico con la composición, de las siguientes mezclas.

1,3-Dioxolano		1-Clorobutano
1,4-Dioxano		2-Clorobutano
Tetrahidrofurano	+	1-Cloro-2-metilpropano
Tetrahidropirano		2-Cloro-2-metilpropano

La concentración superficial de exceso,  $x_2^{\sigma} - x_2$ , para cada una de las mezclas estudiadas, a las temperaturas de trabajo, se muestra en las gráficas 4.33 a 4.36.

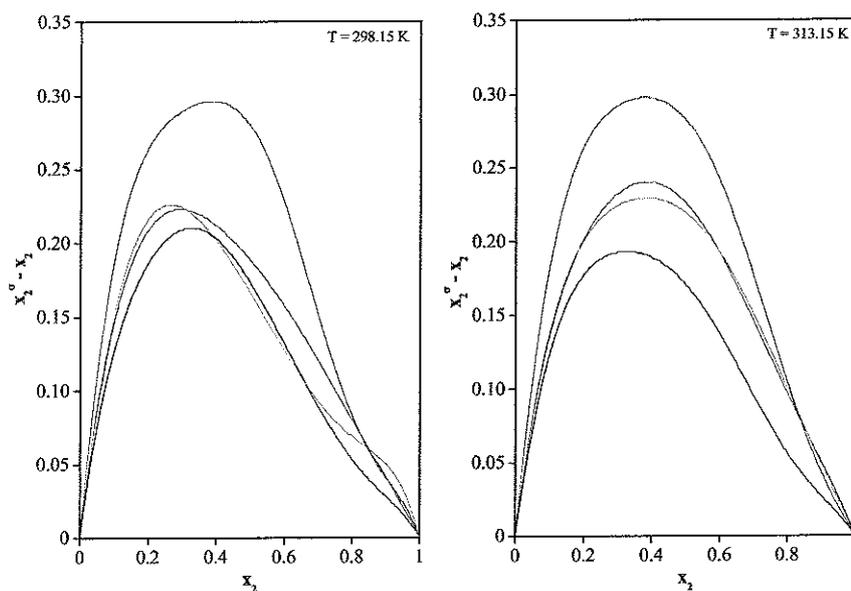


Figura 4.33: Concentración superficial de exceso,  $x_2^\sigma - x_2$ , de las mezclas 1,3-dioxolano (1)+ isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.

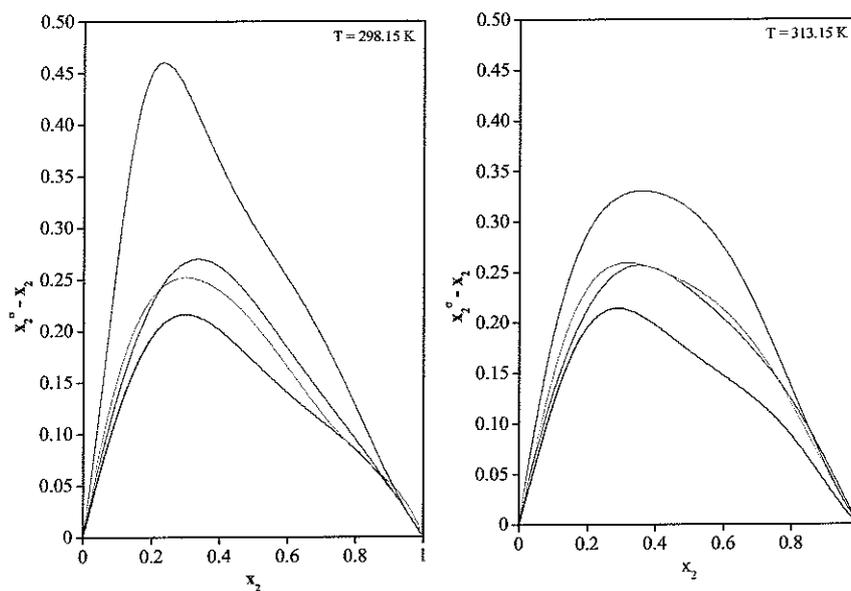


Figura 4.34: Concentración superficial de exceso,  $x_2^\sigma - x_2$ , de las mezclas 1,4-dioxano (1)+ isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.

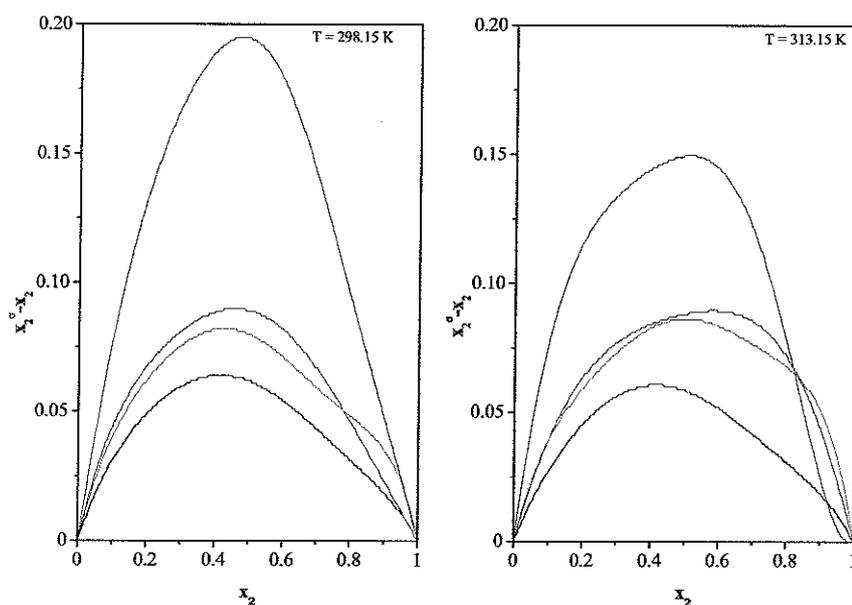


Figura 4.35: Concentración superficial de exceso,  $x_2^\sigma - x_2$ , de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.

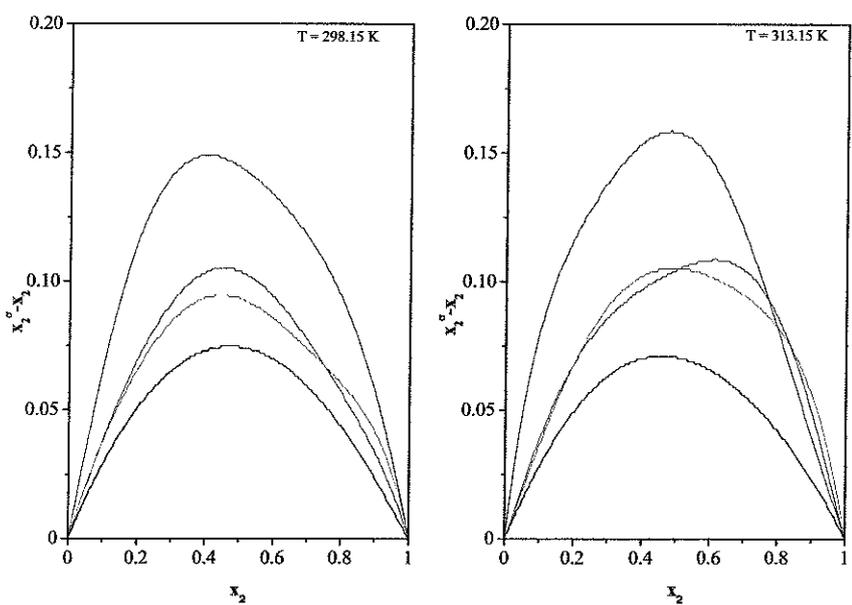


Figura 4.36: Concentración superficial de exceso,  $x_2^\sigma - x_2$ , de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 2-cloro-2-metilpropano.

Handwritten text, possibly a list or series of characters, running vertically along the right edge of the page.

## Capítulo 5

# Análisis e interpretación de los resultados

### 5.1. Presentación de las propiedades

El estudio termofísico de un sistema en particular requiere de la determinación de un juego lo más completo posible de las propiedades que lo caracterizan, puesto que sólo cuando se tiene información suficiente acerca del mismo se puede proceder a la descripción detallada de los procesos que han ocurrido durante la mezcla.

La metodología utilizada en este trabajo para la caracterización termofísica de las mezclas estudiadas está basada en la determinación experimental de la densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad, equilibrio líquido vapor y el análisis de las correspondientes propiedades derivadas de ellas. La interpretación adecuada de los resultados puede considerarse como uno de los métodos más extendidos y fiables de obtención de información acerca de la estructura e interacciones de los componentes de la mezcla [83–85].

Las propiedades de exceso se definen como la diferencia entre el valor real de la propiedad y el correspondiente a una mezcla ideal a la misma temperatura, presión y composición. Por tanto, un análisis detallado de estas propiedades permite obtener una descripción del comportamiento real de la mezcla. La no

idealidad de una mezcla es, generalmente, atribuida a los múltiples fenómenos moleculares, tanto energéticos como estructurales, que se pueden producir durante el proceso de la misma y son la base del comportamiento observado en la disolución. En relación a las desviaciones con respecto a un comportamiento lineal, su análisis y el tipo de información obtenida a través de ellas es similar al de las propiedades de exceso.

Entre los fenómenos energéticos que pueden producirse durante el proceso de mezcla, se deben diferenciar dos efectos opuestos: por una lado se encuentra la debilitación o destrucción de interacciones moleculares presentes en la sustancia pura debido a la presencia de otra sustancia, mientras que por el otro aparece la formación de nuevas interacciones entre los distintos componentes de la mezcla.

Las interacciones moleculares se clasifican, dependiendo de su alcance, en distintos tipos; así, se tienen fuerzas intermoleculares de corto, largo y medio alcance. Las fuerzas de interacción de largo alcance son de tipo atractivo, no específicas y de naturaleza eléctrica. A su vez, se pueden clasificar en interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido o dispersivas. Las fuerzas de corto alcance son de tipo repulsivo y no específicas. Estos dos tipos de interacciones moleculares son apreciables siempre que las moléculas se encuentran a distancias intermedias (del orden de 3 Å). Pero además, a estas distancias intermoleculares, en algunos tipos de moléculas resultan operativas fuerzas de alcance medio que tiene especial interés en las asociaciones moleculares. Estas interacciones son debidas a transferencia de carga y a la formación de puentes de hidrógeno. Ambas son fuerzas específicas, anisótropas y corresponden a la transferencia parcial, bien de un protón o de un electrón, entre dos moléculas. Este tipo de interacciones permite la formación de clusters o agregados moleculares, causantes de anisotropías y comportamientos anómalos en las mezclas y su aparición determina en gran medida el comportamiento del sistema estudiado por lo que son consideradas de especial importancia a la hora de realizar el análisis y la interpretación de los resultados.

Los fenómenos estructurales que se pueden producir durante el proceso de mezcla están relacionados con las diferencias de tamaño y forma que existen

entre los componentes de la mezcla. Entre estos efectos se encuentran los cambios en el volumen libre o el alojamiento intersticial y las modificaciones de la estructura de los componentes puros. El volumen libre es el espacio accesible para el movimiento del centro de una molécula [86] y su valor viene dado por el volumen y la refracción molar de la sustancia en cuestión [87], por tanto una molécula flexible o de pequeño tamaño, en principio, puede acomodarse en los huecos de la estructura formada por las moléculas del componente de mayor tamaño, produciéndose en este caso una disminución del volumen, al formarse la mezcla, con respecto al volumen ocupado por las sustancias puras por separado. Además, la presencia de moléculas de una sustancia de diferente tamaño y forma en el seno de otra, puede dificultar las interacciones que se establecen entre las moléculas del mismo tipo, haciendo que la estructura de cada una de las sustancias se perturbe. Esta perturbación aumenta con la cantidad de moléculas de distinto tamaño y forma. Los efectos estructurales presentan relevancia especial a la hora de interpretar resultados de volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso o desviación del índice de refracción.

El análisis y la interpretación de resultados en este trabajo, se ha realizado no sólo a nivel de "bulk" sino también en la superficie de las mezclas estudiadas, ya que de este modo se puede obtener una visión más completa y detallada de los procesos de mezcla. La información que se deduce sobre el comportamiento de la mezcla en el "bulk" está relacionada con fenómenos moleculares, tanto estructurales como energéticos, que pueden experimentar las moléculas del seno del líquido, mientras que a escala superficial se pueden obtener interesantes conclusiones acerca de la migración de componentes a la interfaz y las repercusiones que este hecho produce, en cuanto a las consideraciones energéticas y estructurales, en la formación de la superficie [49, 88, 89].

### *Volumen de exceso*

Los resultados obtenidos para el volumen de exceso se han de examinar atendiendo a ciertos aspectos relacionados con las contribuciones que determinan su comportamiento y se han clasificado históricamente en tres tipos: estructurales, físicas y químicas [90]. La contribución estructural, explicada previamente, da cuenta del empaquetamiento que se produce en la mezcla con

relación a los componentes puros, como resultado del alojamiento intersticial y de los cambios en el volumen libre y representa una contribución negativa al volumen de exceso. Por otro lado, la presencia de moléculas de una sustancia de diferente tamaño y forma en el seno de otra, que dificulta las interacciones que se pueden establecer entre moléculas del mismo tipo, contribuye positivamente al volumen de exceso. Por su parte, la contribución de tipo físico presenta dos aportaciones; por un lado, la ruptura del orden molecular existente en las sustancias puras produce un aumento del volumen en la mezcla y representa una contribución positiva al volumen de exceso y por el otro, la presencia de interacciones no específicas (electroestáticas, dispersivas, etc..) entre los componentes de la mezcla supone una aportación de signo negativo a esta propiedad en el caso de que se formen nuevas o negativa, si lo que ocurre es que se debilitan o destruyen. La contribución aquí descrita como química, hace referencia a interacciones específicas de atracción. Entre ellas se encuentran interacciones tipo donador-aceptor o enlaces por puente de hidrógeno. La debilitación de este tipo de interacciones presentes en los componentes puros, producirá contribuciones positivas al volumen de exceso, mientras que la formación de nuevas debido al proceso de mezcla, contribuirán negativamente a la propiedad. Por tanto, el volumen de exceso es el resultado de la superposición de todos estos efectos, que a la hora de analizar los resultados obtenidos tendrán que ser valorados.

### *Compresibilidad isoentrópica de exceso*

La compresibilidad isoentrópica de exceso también está relacionada con el comportamiento volumétrico de las mezclas y, como consecuencia, los factores que determinan las características de esta propiedad, son en cierto modo análogos a los mencionados para el tratamiento del volumen de exceso; los cambios estructurales y energéticos provocan contribuciones similares a las del volumen de exceso, sin embargo, el peso relativo de cada uno de los factores que intervienen no es el mismo en ambas magnitudes. Además, se han de tener en cuenta otros aspectos adicionales [91, 92], entre los que se encuentra el denominado efecto de condensación de Patterson [93] originado por la pérdida de movimiento rotacional de las moléculas en la mezcla, que contribuyen negativamente a la compresibilidad isoentrópica de exceso y la compatibilidad

entre las estructuras de los componentes de la mezcla.

### *Desviación del índice de refracción*

El índice de refracción se puede relacionar con otras propiedades tales como densidad, velocidad del sonido o permitividad dieléctrica [94–98] y proporciona, por tanto, información interesante. De todas estas relaciones, la más estudiada es la existente entre el índice de refracción y el volumen y por ello es muy común presentar ambas propiedades a la par [99, 100]. Nakata y Sakurai [101] propusieron una expresión (5.1) que establece una relación general entre el volumen de exceso y la desviación de índice de refracción definida en base a la fracción en volumen:

$$V^E = -f(n_D) V^{ideal} \Delta n_D \quad (5.1)$$

donde  $f(n_D)$  es una función del índice de refracción.

Los signos de ambas propiedades son opuestos si la diferencia entre los índices de refracción de los componentes puros no es muy grande y si la función  $f(n_D)$  no es lineal en  $n_D$ . Además, estas conclusiones pueden extrapolarse a la desviación del volumen libre molar reducido,  $\Delta(V/R_m)$ :

$$\Delta \left( \frac{V}{R_m} \right) = \frac{V_m}{R_m} - \frac{V_m^{ideal}}{R_m^{ideal}} \quad (5.2)$$

siendo  $V_m$  y  $V_m^{ideal}$  el volumen molar e ideal respectivamente y  $R_m$  la refracción molar, que puede ser evaluada mediante la relación de Lorentz-Lorenz (ecuación 3.9). El significado físico de la refracción molar está relacionado con el volumen “hard core” de un mol de moléculas y ha sido asociado con átomos, grupos de átomos o incluso tipos de enlaces químicos [102, 103].

Teniendo en cuenta la estructura de la relación entre la refracción y el volumen molar (ecuación 3.9), se puede obtener la siguiente expresión:

$$n^2 - 1 = 3 \left( \frac{V_m}{R_m - 1} \right)^{-1} \quad \text{??} \quad n^2 - 1 = 3 \left( \frac{V_m}{R} - 1 \right)^{-1} \quad (5.3)$$

donde se muestra que  $n^2 - 1$  es inversamente proporcional al volumen libre molar reducido, o lo que es lo mismo, a la parte inocupada del volumen molar, expresada con el volumen ocupado,  $R_m$ , como unidad. Por otro lado, si la

velocidad de la luz en el medio aumenta, el índice de refracción disminuye para esa sustancia y, por tanto, se reduce el volumen libre molar.

Además, se ha demostrado que bajo las condiciones citadas anteriormente, la tendencia que generalmente siguen el volumen de exceso y la desviación del volumen libre reducido en diversas series de mezclas binarias es la misma, siendo de signo opuesto los valores obtenidos en esas mismas mezclas para la desviación de índice de refracción definida en base a la fracción en volumen [98]. Asimismo, la desviación de índice de refracción definida en base a la fracción molar no parece ofrecer interpretación útil y, por tanto, no aporta nueva información en el análisis de resultados [87].

### *Desviación de la tensión superficial*

La desviación de la tensión superficial de una mezcla depende de numerosos factores entre los que destacan, por un lado, la adsorción de Gibbs (la diferente tendencia que tiene cada uno de los componentes de la mezcla a ser adsorbido en la superficie) que juega un papel importante en el comportamiento superficial y, por el otro, los factores energéticos que pueden considerarse los principales causantes de las anomalías en el comportamiento [83, 104].

La tendencia de cada uno de los componentes a ser adsorbido en la superficie, es, al fin y al cabo, una consecuencia de la tensión superficial de cada componente [105, 106]. En principio, el componente que presente una menor tensión superficial en una mezcla líquida será adsorbido en la superficie con mayor facilidad. Este hecho dará lugar a una composición diferente en el seno del líquido y en la capa más superficial. La diferencia de concentración puede ser estimada haciendo uso de la concentración superficial de exceso, calculada como la diferencia entre la fracción molar  $x_i$  y la fracción molar superficial,  $x_i^s$ . La migración mayoritaria, del componente de la mezcla de menor tensión superficial, hacia la superficie es debida a que un valor elevado de esta propiedad implica una mayor fortaleza de las interacciones atractivas, en el seno de la fase, entre las moléculas que forman la sustancia y, por tanto, el desplazamiento hacia la superficie, del componente cuyas fuerzas de interacción son más débiles, está favorecido. Según estas consideraciones, es razonable esperar valores de tensión superficial en una mezcla menores que las correspondientes a un comportamiento lineal,  $\sum x_i \sigma_i$ , dando lugar a desviaciones de la tensión

superficial negativas. Estos valores deberían ser tanto más negativos (o mayores en valor absoluto) cuanto mayor es la diferencia de tensión superficial entre los componentes puros que forman la mezcla.

Sin embargo, el valor final de la tensión superficial de una mezcla es el resultado de la competencia entre el fenómeno de adsorción de Gibbs y el resto de factores moleculares que operan en la mezcla. Entre estos efectos destacan el establecimiento de nuevas interacciones entre los componentes que forman la mezcla, los cambios de estructura [107], la formación de agregados moleculares en la interfaz [108] o la ruptura de la estructura molecular de los componentes de la mezcla [89]. En el caso habitual en el que las interacciones que se pueden establecer entre los distintos componentes de la mezcla tengan cierta relevancia, éstas tienden a retener en el seno del líquido a las moléculas que, en caso de que las interacciones no existieran, migrarían a la superficie con mayor facilidad. Este entorpecimiento de la migración está más favorecido cuanto mayor es la fortaleza de las interacciones y menor es la diferencia entre los valores de tensión superficial de los componentes puros. Debido a este hecho, la contribución a la desviación de la tensión superficial es positiva. Asimismo, la ruptura o debilitación de interacciones al producirse la mezcla contribuye negativamente a la desviación de la tensión superficial.

El análisis adecuado del comportamiento de la tensión superficial requiere de la consideración no sólo de los efectos moleculares a nivel superficial sino también de todos aquellos que ocurren a nivel de "bulk" y ello hace que la interpretación de esta propiedad sea, a menudo, complicada.

#### *Desviación de la viscosidad absoluta*

A diferencia del resto de las propiedades estudiadas en este trabajo, la viscosidad es una propiedad de transporte. Tradicionalmente ha sido relacionada con propiedades termodinámicas y su estudio ha resultado ser de gran utilidad [100, 109, 110].

Es un hecho conocido que la viscosidad de una mezcla depende fuertemente de la entropía de la misma [111], por tanto, los cambios en la estructura molecular y las variaciones energéticas son los factores predominantes en el comportamiento de la viscosidad de la mezcla. Por ello, la desviación de la viscosidad se puede relacionar con propiedades tales como la entalpía de exceso,

la entropía o el volumen de exceso. Existen numerosos estudios en los que se pone de manifiesto que las mezclas en las que se producen fuertes interacciones entre sus componentes, presentan desviaciones positivas de la viscosidad, mientras que, por el contrario, en aquellas mezclas donde las interacciones entre los componentes que la forman no son importantes, las desviaciones de la viscosidad son generalmente negativas [112, 113].

### *Equilibrio líquido vapor y función de Gibbs de exceso*

El análisis de las distintas representaciones del equilibrio líquido vapor permite obtener información acerca de la desviación del comportamiento real de una mezcla con respecto al ideal. A nivel molecular, desviaciones negativas apreciables de la idealidad reflejan atracciones intermoleculares más enérgicas entre los pares de moléculas diferentes que entre los de moléculas iguales. Por el contrario, las desviaciones positivas indican que las interacciones intermoleculares son mayores en los componentes puros una vez se ha producido la mezcla. Además, la presencia de azeótropos es otro indicador de la desviación de la idealidad. La cuantificación del comportamiento del equilibrio líquido vapor con respecto al ideal se realiza mediante los coeficientes de actividad y la función de Gibbs de exceso. Desviaciones positivas de la ley de Raoult se reflejan en coeficientes de actividad mayores que la unidad, mientras que las negativas indican valores menores que la unidad para los coeficientes de actividad. En los puntos azeotrópicos, las composiciones de las fases líquida y vapor son iguales y las líneas de rocío y burbuja son tangentes a la horizontal. Un líquido, en ebullición, de composición azeotrópica produce un vapor exactamente de la misma composición que el líquido y, por tanto, no cambia de composición a medida que se evapora.

Las función de Gibbs de exceso, la entalpía y la entropía de exceso son propiedades de mezcla que presentan un interés especial. Todas ellas están relacionadas entre sí, de modo que la determinación de las dos únicas propiedades que pueden ser obtenidas experimentalmente, proporcionan la magnitud y signo de la entropía de exceso, propiedad inaccesible desde el punto de vista experimental.

En líneas generales, se ha observado que la representación de la función de Gibbs de exceso, frente a la composición en fracción molar, adopta en la

mayoría de los casos, una forma aproximadamente parabólica, mientras que la dependencia con la composición de las propiedades entalpía y entropía de exceso presenta más particularidades. Asimismo, se ha comprobado experimentalmente que cuando cualquiera de estas tres magnitudes de exceso muestra un solo signo, el valor máximo o mínimo se da con frecuencia cerca de la composición equimolar. Además, estas propiedades pueden exhibir una diversidad de combinaciones de signos y magnitudes cuyo análisis resulta muy útil para propósitos cualitativos, puesto que determinan ciertos patrones de comportamiento [114] que dependen de la naturaleza de la mezclas y sirven como punto de partida a la hora de interpretar los resultados obtenidos.

La siguiente ecuación:

$$G^E = H^E - TS^E \quad (5.4)$$

o su análoga adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} \quad (5.5)$$

muestra seis combinaciones posibles de signo para las tres propiedades de exceso (ver tabla 5.1). Cada combinación define una región del diagrama  $G^E/RT$  frente a  $H^E/RT$ , que se muestra en en la figura 5.1. A lo largo de la línea diagonal de la figura, la entropía de exceso se anula. En las regiones a la derecha de la diagonal (I, V y VI) esta magnitud es positiva mientras que a la izquierda (regiones II, III y IV) es negativa.

Región	Signo $G^E$	Signo $H^E$	Signo $S^E$
I	+	+	+
II	+	+	-
III	+	-	-
IV	-	-	-
V	-	-	+
VI	-	+	+

Tabla 5.1: Definición de regiones en el diagrama de  $G^E/RT$  frente a  $H^E/RT$ .

A la hora de modelar y racionalizar el comportamiento de la función de Gibbs de exceso es conveniente enfocar la atención sobre las contribuciones

entálpicas (energéticas) y entrópicas. Atendiendo a la ecuación 5.5, esta propiedad puede ser positiva o negativa si la entalpía y la entropía de exceso tienen el mismo signo. Si son positivas y la entalpía es mayor que la entropía de exceso, entonces el comportamiento está dominado por la entalpía y la función de Gibbs de exceso es positiva. Sin embargo, si el término  $TS^E$  es mayor que  $H^E$ , la entropía predomina en el proceso y la función de Gibbs de exceso es negativa. Si se aplican razonamientos similares cuando las magnitudes entalpía y entropía de exceso son negativas, se pueden llegar a identificar las regiones I y IV como zonas de dominio de entalpía y las regiones III y VI como zonas de dominio de entropía. Estas consideraciones acerca del predominio de uno u otro comportamiento pueden servir de ayuda para la explicación de los orígenes moleculares de las propiedades de mezcla observadas.

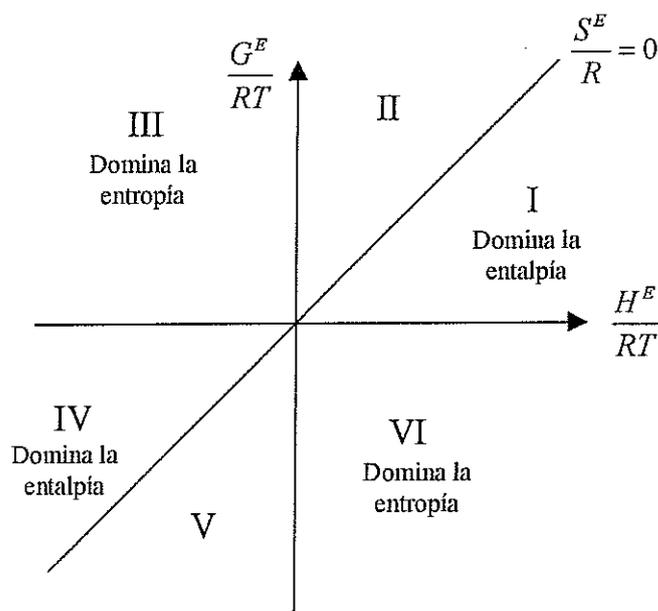


Figura 5.1: Diagrama de  $G^E/RT$  frente a  $H^E/RT$ .

Abbott clasificó las distintas mezclas mediante un esquema simple basado en la polaridad de las especies y en su capacidad de asociación [114]. De este modo, las sustancias pueden identificarse en la categoría de no polar (NP), polar pero no asociante (NA) o bien polar asociante (A). A su vez, estas categorías para las especies puras definen otras para las mezclas que se pueden

formar entre ellas, dando lugar a las clasificaciones NP/NP, NA/NP, A/NP, NA/NA, A/NA y A/A. Experimentalmente se ha comprobado que las mezclas de tipo NP/NP pertenecen principalmente a las regiones I y VI. Las mezclas de tipo NA/NP caen en un alto porcentaje en la región I, dominada principalmente por la entalpía. Por su parte, la mayoría de las mezclas clasificadas como A/NP corresponden a las zonas I y II, aunque conviene resaltar que aquellas donde uno de los componentes es un asociante fuerte tienden a pertenecer a la región II. Finalmente las mezclas NA/NA suelen situarse en la zona IV.

Además este estudio permitió establecer ciertos patrones de comportamiento. Entre ellos, se puede destacar que la mayor parte de las mezclas exhiben valores de la función de Gibbs de exceso o de la entalpía de exceso positivos y, por tanto, pertenecen a las zonas I, II, III y IV. Asimismo, el comportamiento que presentan la mayoría de las mezclas está dominado por entalpía. Por otro lado, es interesante señalar que para la mayoría de las mezclas, valores experimentales negativos para la entalpía de exceso implican valores de entropía de exceso positivos y viceversa.

Para finalizar, es interesante recalcar que la dependencia con la temperatura de estas propiedades determina una trayectoria definida en el diagrama 5.1. Así por ejemplo,  $G^E/RT$  de una mezcla cuyo comportamiento se corresponde con las regiones III, IV o V (con  $H^E/RT$  de signo negativo) aumenta con la temperatura.

### *Concentración superficial de exceso*

El análisis de la concentración superficial de exceso proporciona información cuantitativa acerca de la migración de uno de los componentes de la mezcla (usualmente el de menor tensión superficial, debido a su mayor facilidad para ser adsorbido en la superficie) hacia la superficie. Los cambios de tendencia en el comportamiento, la magnitud de esta propiedad y la localización de los puntos de máxima adsorción o de las zonas de desorción, son factores de obligado análisis a la hora de interpretar los resultados.

En este punto es interesante señalar que en ciertas ocasiones se ha observado una relación entre el comportamiento superficial de la mezcla (adsorción relativa y concentración superficial de alguno de los componentes) y el equilibrio líquido vapor de la misma [83, 104]. Así, se puede realizar un análisis

adicional aislando el comportamiento en cada una de las distintas zonas que determina el signo de la adsorción relativa, y que se corresponden, a su vez con distintos patrones de comportamiento que presenta el equilibrio líquido vapor.

## 5.2. Presentación de los componentes puros

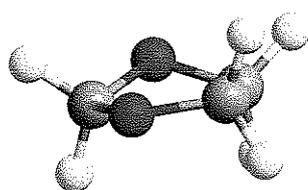
Para proceder al análisis e interpretación de los resultados obtenidos es necesario realizar previamente una revisión de las características principales de los componentes puros que forman las mezclas estudiadas.

Las propiedades macroscópicas de una mezcla dependen directamente de la naturaleza de las moléculas que la forman, por ello es conveniente analizar las principales características a nivel nanoscópico de los componentes puros, para posteriormente, poder trasladar esta información a la explicación e interpretación del comportamiento de las mezclas estudiadas. A tal fin se presentan las estructuras moleculares de los componentes puros (figuras 5.2 y 5.3).

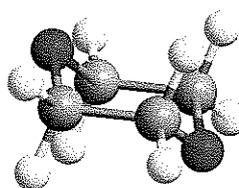
El 1,3-dioxolano es un diéter cíclico con tres átomos de carbono y la conformación más estable se presenta en forma de "sobre plegado" [115]. Sus valores de densidad y de tensión superficial son bastante elevados si se comparan con los de los monoéteres. La compresibilidad isoentrópica y viscosidad absoluta del 1,3-dioxolano son pequeñas y su volumen molar no es muy elevado, así como su valor de refracción molar, dando lugar al menor volumen molar libre disponible de los éteres aquí estudiados. Todos estos datos indican que la estructura del 1,3-dioxolano es muy compacta. En cuanto a las interacciones que presenta en su estado puro, conviene destacar que su momento dipolar en fase gaseosa es  $\mu=1.19$  D [116], por tanto se ha de esperar interacciones de tipo dipolo-dipolo entre sus moléculas.

El 1,4-dioxano es, al igual que el 1,3-dioxolano, un diéter cíclico. En este caso presenta cuatro átomos de carbono. Sus valores de tensión superficial y viscosidad absoluta son los más elevados de todos los compuestos aquí estudiados y la densidad también es alta. La compresibilidad isoentrópica es pequeña y comparable a la del 1,3-dioxolano. Sus valores de volumen y refracción molares son mayores que en el caso del diéter anterior, así como el volumen molar libre disponible. Debido a la simetría de sus moléculas, el momento dipolar

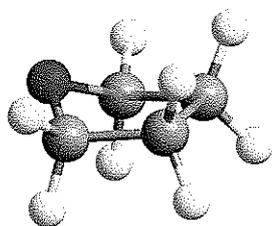
en fase gas del 1,4-dioxano es mucho menor que el del resto de éteres cíclicos,  $\mu=0.40$  D y por ello las interacciones de tipo dipolar serán más débiles [116]. No obstante, este éter presenta un elevado momento cuadrupolar, por lo que habrá que tener en cuenta las interacciones entre moléculas de 1,4-dioxano, que serán intensas.



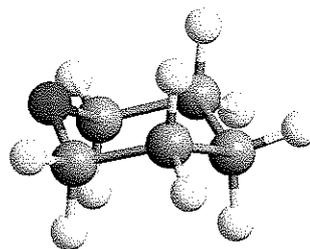
1,3-Dioxolano



1,4-Dioxano



Tetrahidrofurano



Tetrahidropirano

Figura 5.2: Representación de la estructura molecular de los éteres cíclicos; 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano y tetrahidropirano.

El monoéter cíclico tetrahidrofurano presenta cuatro átomos de carbono. Su estructura conformacional preferente en disolución es la de “silla”. La viscosidad absoluta de este compuesto es la menor de todos los éteres considerados. La compresibilidad isoentrópica del tetrahidrofurano es significativamente ma-

yor que en los diéteres y comparable a la del tetrahidropirano. Su densidad y tensión superficial son sensiblemente menores que para el caso de los diéteres, mientras que el volumen molar que presenta, así como su refracción molar es similar a la del diéter 1,4-dioxano. Su momento dipolar ( $\mu=1.70$  D) es el mayor de entre todos los éteres cíclicos aquí estudiados [116] y por tanto las interacciones de tipo dipolo-dipolo, entre sus moléculas, presentarán especial importancia a la hora de analizar el comportamiento.

La presencia del átomo de oxígeno en el monoéter tetrahidropirano (ciclo de seis miembros), produce un efecto leve sobre la movilidad conformacional de la estructura del anillo con respecto a la del ciclohexano, por tanto, es de esperar que la interconversión entre los conformeros "silla", "twist" y "bote" del tetrahidropirano sea similar a la del ciclohexano. Así pues, al igual que para este compuesto, la conformación más estable, a temperatura ambiente, del tetrahidropirano es la de "silla". Sus valores de densidad, tensión superficial y compresibilidad isoentrópica, similares a los del tetrahidrofurano, contrastan con la alta viscosidad y refracción molar que presenta en comparación con él. El volumen molar libre disponible del tetrahidropirano es el mayor de los éteres estudiados aquí. Entre sus moléculas se pueden establecer interacciones de tipo dipolo-dipolo, ya que su momento dipolar es relativamente alto,  $\mu=1.60$  D [116].

Diversos estudios [116–120] han puesto de manifiesto que la interacción de tipo éter-éter es mayor para los monoéteres que para los diéteres, siendo la secuencia de fortaleza de interacción: 1,3-dioxolano > 1,4-dioxano > tetrahidropirano > tetrahidrofurano. Este hecho puede ser debido a que la presencia de los dos átomos de oxígeno en los diéteres refuerza la unión entre moléculas adyacentes y provoca mayores empaquetamientos en sus estructuras, que en las de los monoéteres de tamaño similar [119].

En cuanto a los isómeros del clorobutano, es importante señalar que las diferentes configuraciones que presentan, desde la estructura lineal del 1-clorobutano hasta la globular del isómero más ramificado, 2-cloro-2-metilpropano, producen notables diferencias en su comportamiento.

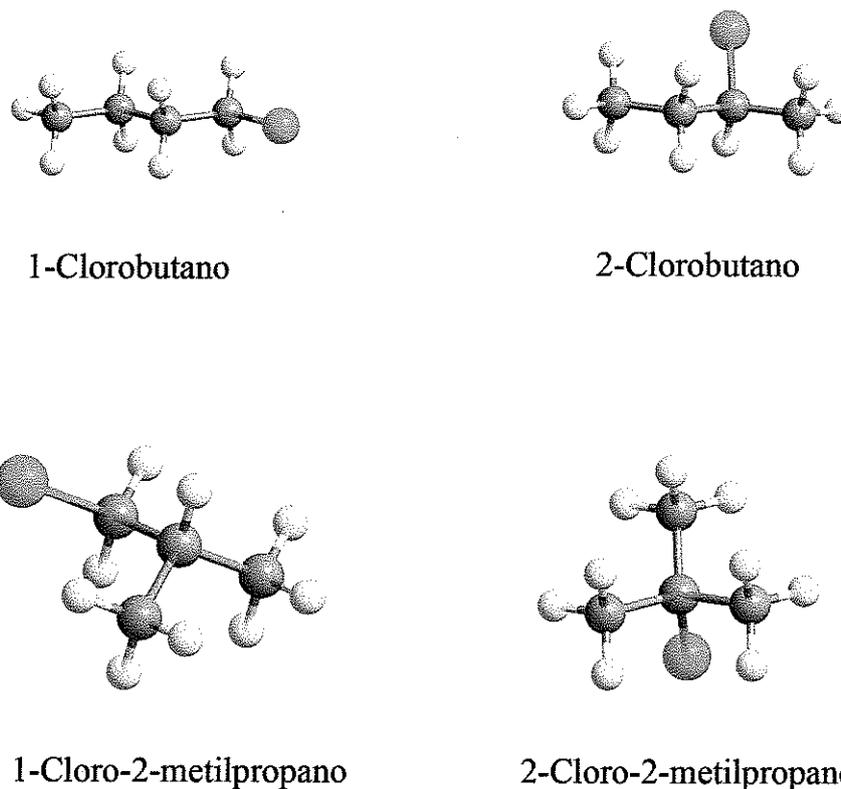


Figura 5.3: Representación de la estructura molecular de los isómeros del clorobutano; 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano y 2-cloro-2-metilpropano.

Así, la densidad y tensión superficial del 1-clorobutano son sensiblemente mayores que en el caso de los isómeros 1-cloro-2-metilpropano y 2-clorobutano, cuyos valores son comparables y, a su vez, son notablemente mayores que para el 2-cloro-2-metilpropano. Sin embargo, la secuencia en cuanto a compresibilidad isoentrópica es contraria, siendo la del 2-cloro-2-metilpropano significativamente mayor que la del 1-clorobutano. El mayor volumen molar lo presenta el isómero más ramificado, mientras que el del 1-clorobutano es menor. Como la refracción molar es similar en todos ellos, el volumen molar libre disponible es mayor para el 2-cloro-2-metilpropano que para el resto y, siendo en todos los casos, significativamente mayor que para los éteres cíclicos estudiados aquí.

Asimismo, el momento dipolar de los isómeros es elevado y mayor que en el caso de los éteres. En concreto, el momento dipolar del 1-clorobutano es  $\mu=1.90$  D, para el 2-clorobutano es  $\mu=1.90$  D,  $\mu=2.09$  D es el del 1-cloro-2-metilpropano y en el caso del 2-cloro-2-metilpropano, el momento dipolar es ligeramente mayor que en el resto de los isómeros, siendo su valor  $\mu=2.15$  D [32].

Una vez repasadas las principales características de los componentes puros, es interesante considerar los posibles efectos, mencionados anteriormente, que pueden operar una vez se establezca la mezcla. En primer lugar, conviene señalar que en todas las mezclas estudiadas se ha puesto en contacto uno de los éteres cíclicos con un isómero del clorobutano, por tanto, la mezcla se ha producido entre una sustancia formada por moléculas cíclicas (éter) y otra que contiene moléculas lineales (clorobutano) y, por tanto, existirán claramente efectos estructurales. Además, la ramificación de los distintos isómeros lineales y la distinta conformación de cada uno de los éteres determinará, en gran medida, las diferencias existentes en cada mezcla.

En cuanto a consideraciones energéticas, las interacciones que presentan los componentes puros van a verse necesariamente afectadas debido al proceso de mezcla. De este modo, es de esperar que las interacciones cloroalcano-cloroalcano por un lado y las interacciones éter-éter por el otro se debiliten. Atendiendo a las características moleculares de los isómeros del clorobutano, la contribución a las distintas propiedades debido a este hecho, será similar para todos ellos, mientras que el debilitamiento de las interacciones éter-éter dependerá de la fortaleza de las mismas.

Por otro lado, y dadas las características de los compuestos aquí estudiados, se pueden establecer interacciones entre los átomos de oxígeno de los éteres cíclicos y los átomos de cloro de los isómeros del clorobutano. La fortaleza de la interacción *Cl-O* depende en gran medida de la capacidad donora o aceptora de cada uno de los átomos. Los compuestos clorados, se consideran aceptores de electrones mientras que los éteres cíclicos, debido a la presencia del oxígeno, son moléculas donoras. Se han realizado diversos estudios sobre la capacidad donora de los éteres cíclicos aquí estudiados, cuyo resultado ha permitido establecer la fortaleza, como sustancia donora, de cada uno de ellos. Así, se ha encontrado que el tetrahidrofurano es el donador más fuerte, seguido por el tetra-

hidropirano [121]. La diferencia entre ellos se debe a una la menor repulsión, entre los pares de electrones no enlazados del oxígeno del éter y los electrones que forman parte del enlace entre los átomos de hidrógeno y carbono del tetrahidrofurano, cuando se aproxima un aceptor de electrones [122]. Ambos diéteres presenta una capacidad donora similar pero sensiblemente menor que la de los monoéteres [123].

### 5.3. Descripción de los resultados obtenidos

El análisis e interpretación de los resultados requiere de un paso previo consistente en la descripción detallada que refleje patrones de comportamiento y las características más relevantes de los mismos. Con objeto de clarificar las ideas expuestas en este apartado, se muestra la descripción de los resultados obtenidos para cada una de las propiedades aquí estudiadas.

#### 5.3.1. Volumen de exceso

En primer lugar, es interesante señalar la diferencia de comportamiento para el volumen de exceso entre las mezclas que contienen monoéteres o diéteres. En el caso de las mezclas formadas por monoéteres, los valores experimentales obtenidos para esta propiedad son negativos, existiendo una clara secuencia en la magnitud de los valores en cuanto al isómero del clorobutano presente en la mezcla. Esta secuencia se mantiene en las mezclas que contienen los diéteres, aunque en este caso, las curvas que muestran los valores de volumen de exceso son positivas, negativas o sigmoidales, dependiendo del isómero presente en la mezcla.

Tal y como se ha mencionado con anterioridad, el comportamiento del volumen de exceso para las mezclas formadas por los diéteres cíclicos, 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano, es similar, de modo que no se pueden establecer diferencias claras entre ellos. En ambos casos y para las dos temperaturas de trabajo, las mezclas que contienen 1-clorobutano presentan valores positivos para el volumen de exceso, mientras que las mezclas formadas por un diéter cíclico y 2-cloro-2-metilpropano muestran valores claramente negativos. Si las mezclas contienen

2-clorobutano, el comportamiento del volumen de exceso es sigmoïdal en todos los casos, siendo la mayoría de sus valores negativos para la mezcla que contiene 1,3-dioxolano a la temperatura de 298.15 K y 1,4-dioxano a  $T = 313.15$  K. Para el caso de la mezcla formada por 1,3-dioxolano y 1-cloro-2-metilpropano, el volumen de exceso es también sigmoïdal, mientras que si las mezclas están formadas por 1,4-dioxano y 1-cloro-2-metilpropano, es positivo.

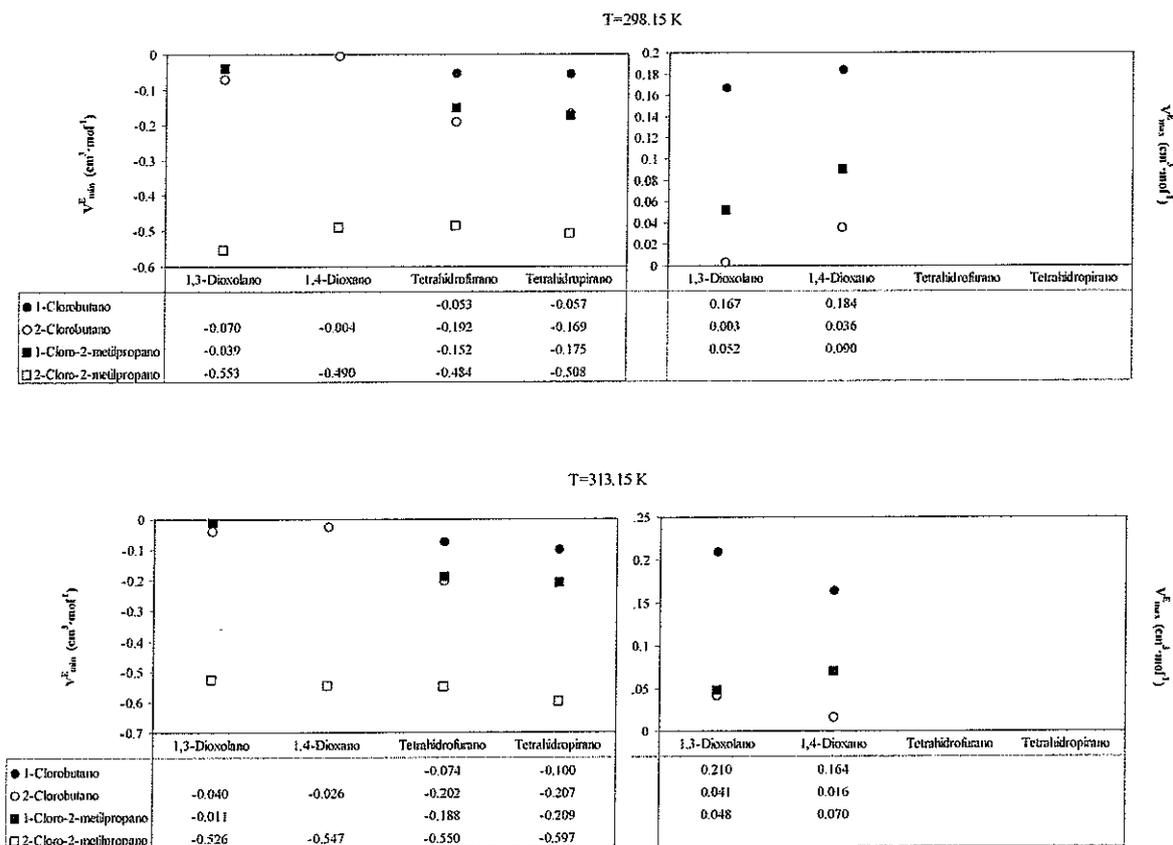


Figura 5.4: Valores extremos para el volumen de exceso de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

Exceptuando las curvas cuya forma es sigmoïdal, la posición de los máximos o mínimos valores para el volumen de exceso de estas mezclas se encuentra cercana a la composición equimolar.

Al igual que para el caso de las mezclas que contienen un diéter, las for-

madras por tetrahidrofurano o tetrahidropirano también son similares entre sí. Los valores más pequeños (en valor absoluto) los presentan las mezclas que contienen 1-clorobutano, mientras que los más negativos (mayores en valor absoluto) los muestran las formadas por el monoéter y 2-cloro-2-metilpropano. El comportamiento del resto de las mezclas formadas por un monoéter y 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano es muy similar, especialmente para los valores experimentales obtenidos a la temperatura de 313.15 K. La posición de los mínimos para estas mezclas se encuentra cercana a la composición equimolar, situándose para todos los casos en valores de fracción molar comprendidos entre  $0.45 < x_1 < 0.55$ . El aumento de la temperatura provoca en todas las mezclas una disminución de los valores experimentales para el volumen de exceso.

La secuencia, mencionada anteriormente, que siguen los valores para esta propiedad es, en orden decreciente, la siguiente: éter cíclico + 1-clorobutano > éter cíclico + 1-cloro-2-metilpropano > éter cíclico + 2-clorobutano > éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano.

En la figura 5.4 se muestran los valores de los puntos máximos y mínimos que presenta el volumen de exceso para las mezclas estudiadas. Los resultados indican, que el comportamiento del volumen de exceso depende mayoritariamente del isómero del clorobutano presente en la mezcla. En este sentido, conviene destacar el comportamiento de las mezclas formadas por 2-cloro-2-metilpropano, cuyos valores para el volumen de exceso son con diferencia, menores que para el resto de mezclas.

### 5.3.2. Compresibilidad isoentrópica de exceso

El comportamiento que presenta la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas estudiadas es similar en cuanto a la forma de las curvas, aunque varía sustancialmente si se atiende a criterios de magnitud. Todas las mezclas, excepto las formadas por 1,3-dioxolano, tetrahidrofurano o tetrahidropirano y 1-clorobutano a la temperatura de 298.15 K, muestran valores negativos de esta propiedad para las dos temperaturas de trabajo. Para estas excepciones el comportamiento es sigmoideal, presentando una zona ligeramente positiva a

muy bajas concentraciones de éter.

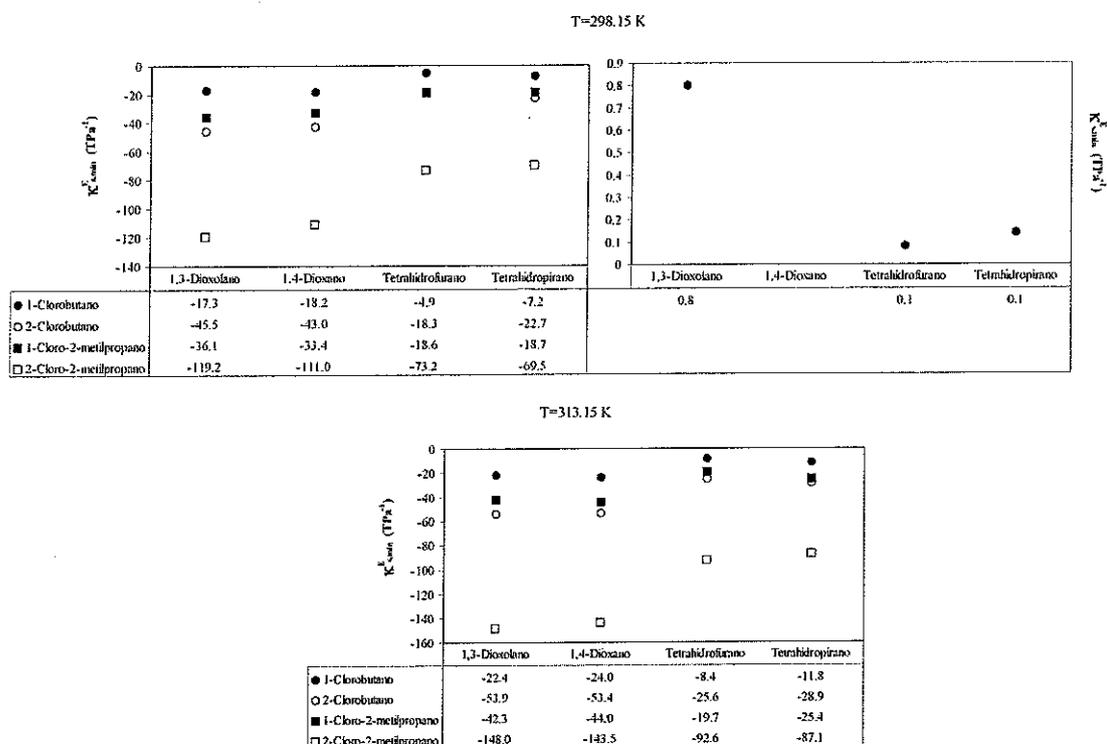


Figura 5.5: Valores extremos para la compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

Los valores de compresibilidad isoentrópica de exceso de las mezclas que contienen 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano son muy similares, siendo ligeramente más pequeños (mayores en valor absoluto) los presentan las mezclas que contienen 1,3-dioxolano. Las mezclas formadas por tetrahidrofurano y tetrahidropirano muestran valores de compresibilidad isoentrópica de exceso sensiblemente menores en valor absoluto. En cada serie, la secuencia seguida por los valores de compresibilidad isoentrópica de exceso, en orden decreciente, es la siguiente: éter cíclico + 1-clorobutano > éter cíclico + 1-cloro-2-metilpropano > éter cíclico + 2-clorobutano > éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano. Excepto para las mezclas que contiene 1,3-dioxolano, donde al aumentar la temperatura los valores de compresibilidad isoentrópica de exceso disminuyen en valor abso-

luto, el aumento de la temperatura produce una disminución notable de la compresibilidad isoentrópica de exceso (los valores se hacen más negativos).

En la figura 5.5 se muestran los valores de los puntos máximos y mínimos que presenta la compresibilidad isoentrópica de exceso para las mezclas estudiadas. Los resultados indican, que el comportamiento de la compresibilidad isoentrópica de exceso depende mayoritariamente del isómero del clorobutano presente en la mezcla. La posición de los mínimos valores para cada mezcla se encuentra situada cercana a la composición equimolar. Uno de los hechos más destacables del comportamiento de estas mezclas es que en aquellas que hay 2-cloro-2-metilpropano, la compresibilidad isoentrópica de exceso, debido a su marcado carácter negativo, se diferencia del resto de mezclas notablemente.

### 5.3.3. Desviación del índice de refracción

Tal y como se ha reflejado anteriormente, el comportamiento de la desviación de índice de refracción definida en base a la fracción en volumen está íntimamente relacionado con el del volumen de exceso. A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede afirmar que la mayoría de las mezclas estudiadas siguen la relación mencionada con anterioridad. El comportamiento descrito a continuación presenta notables similitudes con el del volumen de exceso (con inversión en los signos del valor de la propiedad).

La diferencia en el comportamiento de la desviación del índice de refracción entre mezclas que contienen monoéteres o diéteres es manifiesta. En el caso de las mezclas formadas por monoéteres, los valores experimentales obtenidos para esta propiedad son positivos, manteniéndose para todas las mezclas una secuencia clara, en la magnitud de los valores, en cuanto al isómero del clorobutano presente. Esta secuencia se mantiene en las mezclas que contienen los diéteres, aunque en este caso, las curvas que muestran los valores de volumen de exceso son positivas, negativas o sigmoidales, dependiendo del isómero presente en la mezcla.

El comportamiento de la desviación del índice de refracción para las mezclas formadas por los diéteres cíclicos, 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano, es similar, y no se pueden establecer diferencias importantes entre ellas. En ambos casos, y

para las dos temperaturas de trabajo, las mezclas que contienen 1-clorobutano presentan valores negativos para la desviación del índice de refracción, siendo mayores en valor absoluto, cuando la temperatura aumenta, para el caso de la mezcla que contiene 1,3-dioxolano y menores para la mezcla formada por 1,4-dioxano. La posición de los mínimos valores de la propiedad a ambas temperaturas se sitúa en torno a una composición  $x_1 \approx 0.32$  para la mezcla que contiene 1,3-dioxolano y ligeramente superior,  $x_1 \approx 0.45$ , para el caso de la mezcla donde el diéter 1,4-dioxano está presente. Las mezclas formadas por un diéter cíclico y 2-cloro-2-metilpropano muestran valores altamente positivos, que aumentan, en valor absoluto, con la temperatura para el caso del 1,4-dioxano y se mantienen más o menos constantes si la mezcla contiene 1,3-dioxolano.

La posición de los máximos de estas curvas se sitúa cercana a una composición equimolar,  $x_1 \approx 0.45$ . Para las mezclas que contienen 2-clorobutano, el comportamiento de esta propiedad es sigmoïdal en todos los casos, siendo sus valores mayoritariamente positivos salvo en zonas de muy bajo contenido en éter, donde son ligeramente negativos. Si la mezcla está formada por un diéter y 1-cloro-2-metilpropano, la desviación del índice de refracción es sigmoïdal.

Al igual que para el caso de las mezclas que contienen un diéter, las formadas por tetrahidrofurano o tetrahidropirano también son similares entre sí. Los mayores valores para esta propiedad los presentan las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano, mientras que los más pequeños los muestran las formadas por el monoéter y 1-clorobutano. El comportamiento del resto de las mezclas (formadas por un monoéter y 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano) es muy similar, especialmente a la temperatura de 313.15 K. La posición de los mínimos para estas mezclas, excepto para la mezcla formada por tetrahidrofurano y 1-clorobutano, cuyos máximos se encuentran desplazados hacia la zona más rica en cloroalcano ( $x_1 \approx 0.42$  a la temperatura de 298.15 K y  $x_1 \approx 0.37$  a  $T = 313.15$  K), se sitúa cercana a la composición equimolar, concretamente en valores de fracción molar comprendidos entre  $0.45 < x_1 < 0.50$ . El aumento de la temperatura produce un aumento de los valores experimentales para la desviación del índice de refracción en todos los casos excepto para la mezcla tetrahidrofurano y 1-clorobutano, donde el comportamiento es el contrario.

La secuencia que siguen los valores de la desviación del índice de refracción es la siguiente: éter cíclico + 1-clorobutano < éter cíclico + 1-cloro-2-metilpropano < éter cíclico + 2-clorobutano < éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano.

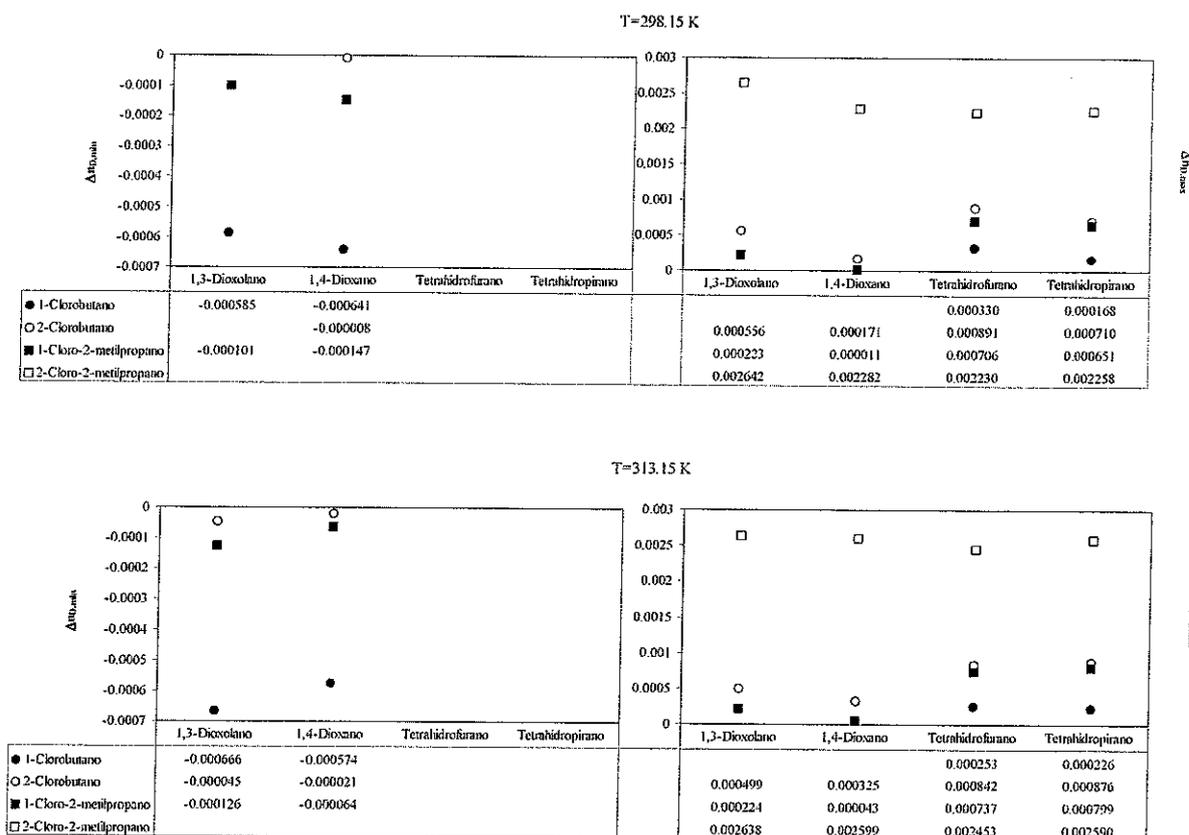


Figura 5.6: Valores extremos para la desviación del índice de refracción de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

Los valores de los puntos máximos y mínimos que presenta la desviación del índice de refracción para las mezclas estudiadas, se muestra en la figura 5.6. Al igual que ocurre en el resto de propiedades, el comportamiento de las mezclas formadas por 2-cloro-2-metilpropano se desmarca del resto, mientras que el de las mezclas que contienen o bien 2-clorobutano o bien 1-cloro-2-metilpropano es significativamente similar.

### 5.3.4. Desviación de la tensión superficial

El hecho más característico que presentan los resultados obtenidos para la desviación de la tensión superficial es la notable diferencia de comportamiento entre las mezclas formadas por los monoéteres y los diéteres. En el caso de éstos últimos, los valores de la desviación de la tensión superficial son claramente negativos para todas las mezclas y a ambas temperaturas, mientras que la situación para el caso de los monoéteres es más complicada; presentan curvas sigmoidales para algunas mezclas y el comportamiento con la temperatura depende del isómero del clorobutano presente en la mezcla.

En relación a las mezclas formadas por los diéteres, es interesante señalar las diferencias y similitudes existentes en el comportamiento de ambos. En primer lugar, la desviación para la tensión superficial de las mezclas que contienen 1,3-dioxolano es, en general, mayor en valor absoluto (más negativa) que para el caso de las respectivas mezclas formadas por 1,4-dioxano. En cuanto al comportamiento de ambos éteres con los distintos isómeros, es destacable el hecho de que las mezclas formadas por 2-cloro-2-metilpropano presentan los mínimos valores de desviación de la tensión superficial en ambos casos, mientras que el comportamiento entre el resto de los isómeros es muy similar.

La posición de los mínimos se encuentra desplazada de la composición equimolar hacia zonas más ricas en éter, situándose para todos los casos en valores de fracción molar comprendidos entre  $0.6 < x_1 < 0.7$ . En la figura 5.7 se recogen los resultados obtenidos para los mínimos valores de cada mezcla a ambas temperaturas. Al aumentar la temperatura, todas las mezclas presentan una disminución en valor absoluto de la desviación de la tensión superficial. Para el caso de las mezclas que contienen 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano, esta disminución es ligeramente mayor que para el resto.

En general, las mezclas que contienen tetrahidrofurano muestran valores más negativos de desviación de la tensión superficial que aquellas formadas por tetrahidropirano. Si las mezclas contienen 1-clorobutano o 2-cloro-2-metilpropano presentan valores negativos; un aumento de la temperatura produce una disminución del valor de esta propiedad de la mezcla formada por el éter cíclico y el isómero 2-metil-2-clorobutano. Sin embargo, para la mezcla

que contiene 1-clorobutano, la desviación de la tensión superficial aumenta con la temperatura (valores más positivos).

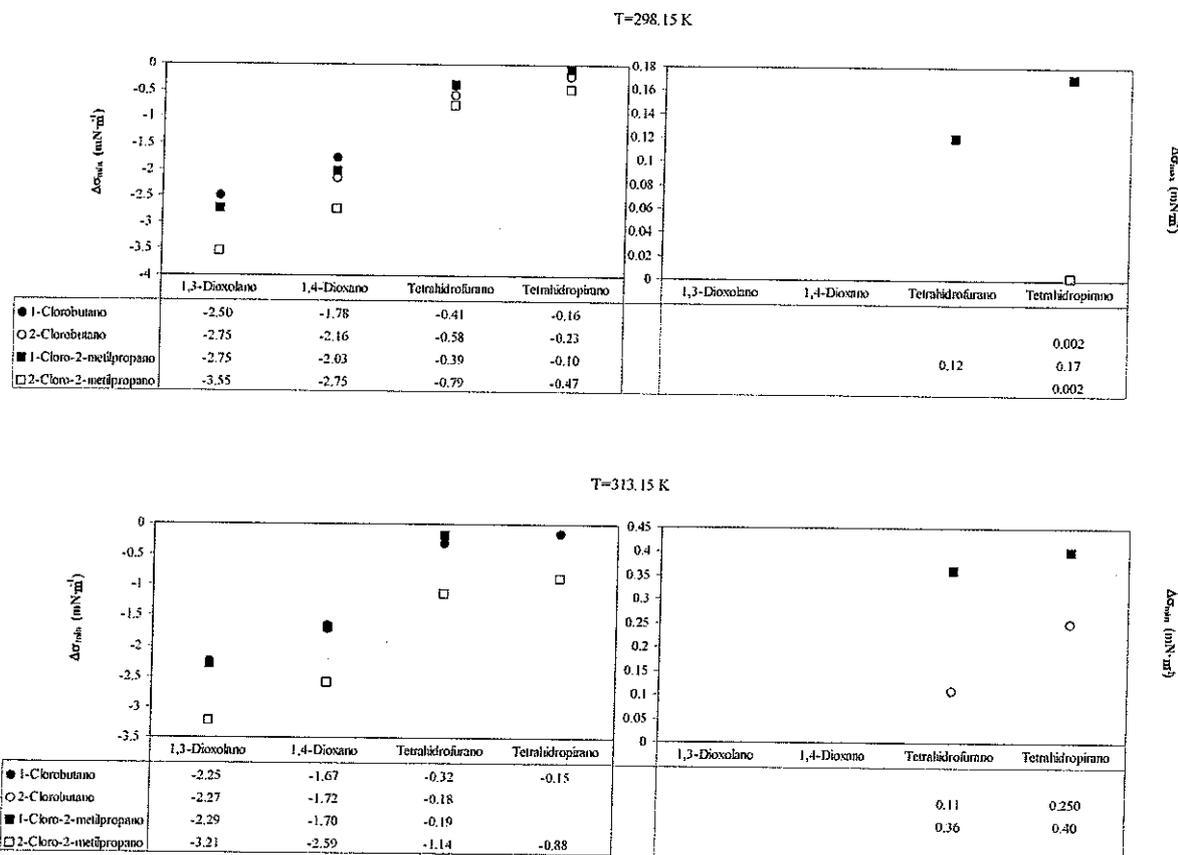


Figura 5.7: Valores extremos para la desviación de la tensión superficial de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

Los valores para la desviación de la tensión superficial de las mezclas formadas por tetrahidrofurano y 2-clorobutano son negativos para todas las composiciones a  $T = 298.15$  K. Sin embargo, al aumentar la temperatura, el comportamiento de esta mezcla es sigmoidal. Cuando la mezcla está formada por tetrahidropirano esta propiedad a la temperatura de 298.15 K presenta valores negativos, mientras que al aumentar la temperatura, todos los valores se tornan positivos. La mezcla tetrahidrofurano + 1-cloro-2-metilpropano muestra valores de la desviación de la tensión superficial sigmoidales a ambas tempe-

raturas, presentando una zona de valores positivos mayor a la temperatura de 313.15 K que a  $T = 298.15$  K. Para el caso de la mezcla formada por tetrahidropirano y 1-cloro-2-metilpropano, la desviación de la tensión superficial es sigmoïdal a la temperatura de 298.15 K, mientras que a  $T = 313.15$  K, los valores son positivos y de mayor magnitud que para la mezcla que contiene 2-clorobutano.

En la figura 5.7 se muestran los valores máximos y mínimos obtenidos experimentalmente para estas mezclas a ambas temperaturas. A la vista de los resultados, se puede concluir que el comportamiento de esta propiedad depende en gran medida del éter presente en la muestra. Es destacable el hecho de que para todas las mezclas estudiadas, y a ambas temperaturas de trabajo, las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano presentan los mínimos valores de desviación de la tensión superficial.

### 5.3.5. Desviación de la viscosidad absoluta

Los valores que presenta la desviación de la viscosidad absoluta para la mayoría de las mezclas estudiadas son negativos. Tan sólo muestran comportamientos sigmoïdales las mezclas formadas por tetrahidrofurano y 1-clorobutano a la temperatura de 298.15 K y tetrahidrofurano y 2-cloro-2-metilpropano a  $T = 313.15$  K. Cabe destacar el hecho de que las mezclas que contienen el diéter cíclico 1,4-dioxano, presentan valores de desviación de la viscosidad absoluta considerablemente mayores en valor absoluto (más negativos) que el resto de mezclas, las cuales presentan valores absolutos para esta propiedad significativamente pequeños. Las mezclas formadas por 1,3-dioxolano son las siguientes en orden decreciente de magnitud, seguidas por las que contienen tetrahidropirano. Finalmente, las mezclas formadas por tetrahidrofurano, cuyos valores para la desviación de la viscosidad absoluta son negativos, presentan las menores desviaciones de la viscosidad absoluta en valor absoluto y son las únicas que muestran comportamiento sigmoïdal.

La desviación de la viscosidad absoluta para las mezclas que contienen 1,3-dioxolano y 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano es muy similar, superponiéndose los valores de ambas a las dos temperaturas de trabajo. La

mezcla formada por 1-clorobutano presenta valores de esta propiedad ligeramente menores en valor absoluto, mientras que si la muestra contiene 2-cloro-2-metilpropano, la desviación de la viscosidad absoluta aumenta todavía más, mostrando los menores valores absolutos de la serie. Todos los puntos mínimos se sitúan en una composición en torno a  $x_1 \approx 0.55$ .

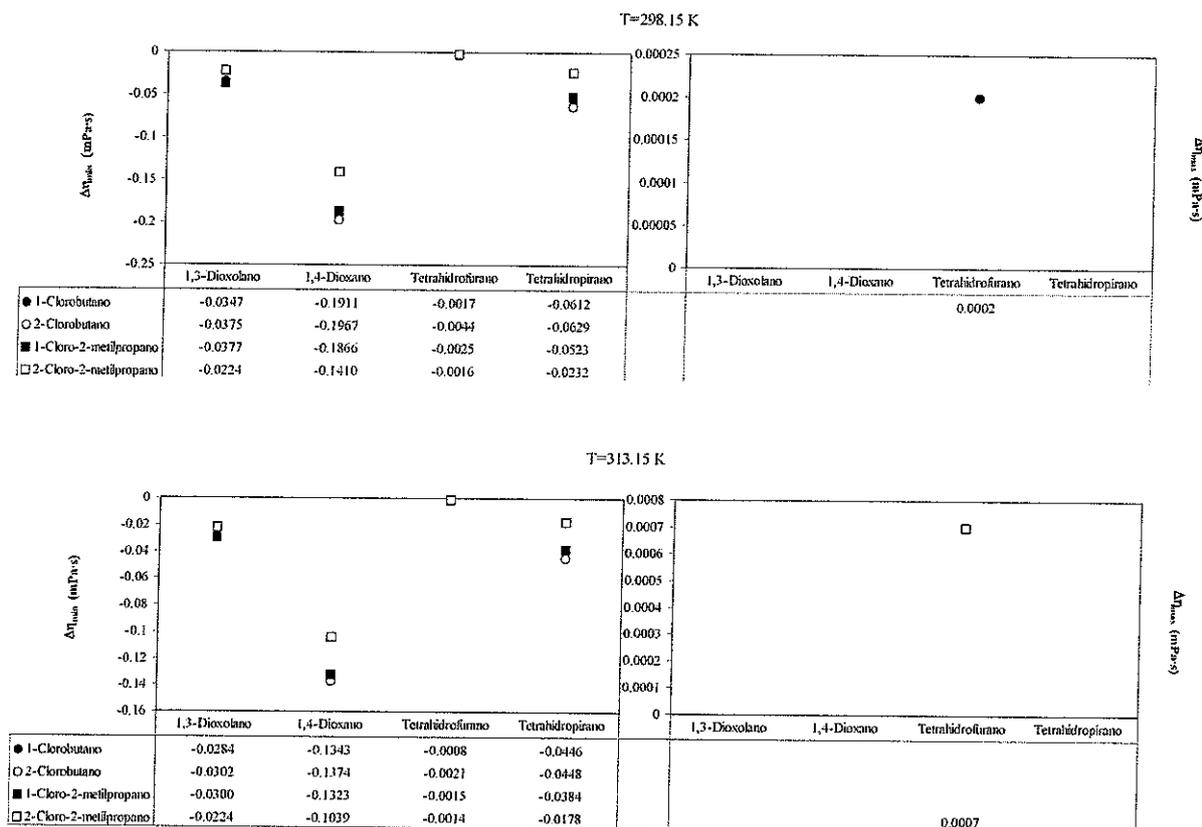


Figura 5.8: Valores extremos para la desviación de la viscosidad absoluta de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

Para el caso de las mezclas formadas por el diéter 1,4-dioxano y los isómeros del clorobutano, se puede establecer una secuencia de valores en orden decreciente; diéter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano > diéter cíclico + 1-cloro-2-

metilpropano > diéter cíclico + 1-clorobutano > diéter cíclico + 2-clorobutano, si bien las diferencias entre ellas son sólo importantes para el caso de la mezcla que contiene 2-cloro-2-metilpropano, cuyos valores para la desviación de la viscosidad absoluta son, al igual que en el caso del 1,3-dioxolano, significativamente mayores. En este caso, la localización de los puntos mínimos se muestra en composiciones cercanas a  $x_1 \approx 0.6$ .

Las mezclas que contienen tetrahidrofurano presentan el comportamiento más complicado de todos los casos. En primer lugar, es interesante señalar que los valores para la desviación de la viscosidad absoluta de todas ellas son muy pequeños en valor absoluto. A ambas temperaturas, la mezcla formada por 2-clorobutano presenta los menores valores para esta propiedad, seguida de las mezclas que contienen 1-cloro-2-metilpropano y 1-clorobutano. Los valores de la desviación de la viscosidad absoluta para las mezclas que contiene 2-cloro-2-metilpropano y 1-clorobutano se superponen a  $T = 298.15$  K. Sin embargo, son las mezclas formadas por 1-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano las que se entremezclan a la temperatura de 313.15 K.

Para el caso de las mezclas formadas por el monoéter tetrahidropirano y los isómeros del clorobutano, se puede establecer la misma secuencia de valores de esta propiedad que para el caso de las mezclas formadas por 1,4-dioxano, que en orden decreciente de la propiedad es; éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano > éter cíclico + 1-cloro-2-metilpropano > éter cíclico + 1-clorobutano > éter cíclico + 2-clorobutano. Conviene mencionar que a la temperatura de 298.15 K, las curvas de las mezclas que contienen 1-clorobutano y 2-clorobutano, son muy similares y a la temperatura de 313.15 K, incluso se superponen. En este caso la posición de los puntos mínimos se sitúa en composiciones cercanas a  $x_1 \approx 0.57$ , excepto para las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano, cuyos valores mínimos se muestran a composiciones más ricas en cloroalcano, en torno a  $x_1 \approx 0.52$ .

El comportamiento con la temperatura es el mismo en todos los casos; la desviación de la viscosidad absoluta aumenta de manera significativa con la temperatura, produciéndose los mayores aumentos para las mezclas que contienen 1,4-dioxano.

Los valores de los puntos máximos y mínimos que presenta la desviación de

la viscosidad absoluta, para las mezclas estudiadas, se muestran en la figura 5.8. Al igual que ocurre en el resto de propiedades, el comportamiento de las mezclas formadas por 2-cloro-2-metilpropano está significativamente alejado del resto, mientras que el de las mezclas que contienen o bien 2-clorobutano o bien 1-cloro-2-metilpropano es similar.

### 5.3.6. Diagramas T-x-y

Los coeficientes de actividad de las mezclas formadas por los diéteres, 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano, son mayores que la unidad en todos los casos, por tanto todas estas mezclas muestran desviaciones positivas respecto del comportamiento ideal. Al igual que para el caso del equilibrio líquido vapor isotérmico, las mezclas 1,3-dioxolano + 1-clorobutano, 1,3-dioxolano + 2-clorobutano y 1,3-dioxolano + 1-cloro-2-metilpropano presentan azeótropos a las dos presiones de trabajo (tabla 5.2).

$P$ (kPa)	$T$ (K)	$x_1, y_1$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)		
40.0	320.7	0.5920
101.3	346.5	0.6432
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)		
40.0	314.0	0.1359
101.3	340.6	0.2341
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)		
40.0	315.0	0.1711
101.3	341.4	0.2440
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)		
40.0	314.3	0.1460

Tabla 5.2: Valores de temperatura,  $T$ , y composición,  $x_1, y_1$ , de los puntos azeotrópicos.

De modo análogo a lo que ocurre en el caso del equilibrio líquido vapor isotérmico, las mezclas formadas por tetrahidrofurano o tetrahidropirano muestran coeficientes de actividad levemente menores que la unidad. Este hecho

refleja una pequeña desviación negativa con respecto al comportamiento ideal. En este caso, sólo la mezcla formada por tetrahidrofurano y 2-clorobutano a la presión de 40.0 kPa muestra azeótropo. Al igual que en el caso anterior, las mezclas formadas por tetrahidrofurano y 2-clorobutano y tetrahidrofurano y 1-cloro-2-metilpropano presentan composiciones muy similares para el líquido y el vapor.

Los valores para la temperatura y composición de los puntos azeotrópicos se recogen en la tabla 5.2.

### 5.3.7. Diagramas P-x-y y función de Gibbs de exceso

Los coeficientes de actividad de las mezclas formadas por los diéteres, 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano, son mayores que la unidad en todos los casos. Esto indica que todas ellas muestran desviaciones positivas respecto del comportamiento ideal. En general, los coeficientes de actividad de las mezclas que contienen 1,4-dioxano son ligeramente mayores que las correspondientes mezclas formadas por 1,3-dioxolano. Además, presentan azeótropos las siguientes mezclas: 1,3-dioxolano + 1-clorobutano, 1,3-dioxolano + 2-clorobutano y 1,3-dioxolano + 1-cloro-2-metilpropano a ambas temperaturas. En la tabla 5.3 se muestran los valores de presión y composición de los puntos azeotrópicos.

En el caso de las mezclas que contienen tetrahidrofurano o tetrahidropirano, destaca el hecho de que los coeficientes de actividad que presentan la mayoría de las mezclas son cercanos a la unidad, aunque ligeramente menores. Esto indica una pequeña desviación negativa con respecto al comportamiento ideal. Para el caso de las mezclas formadas por tetrahidrofurano, los coeficientes de actividad son levemente menores que los que muestran las mezclas que contienen tetrahidropirano. Solamente presentan azeótropos las mezclas formadas por tetrahidrofurano y 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano a las dos temperaturas de medida. Los valores de presión y composición de los azeótropos se recogen en la tabla 5.3. Asimismo, es interesante señalar que la composición de las fases líquida y vapor de éstas mezclas azeotrópicas son extremadamente similares a ambas temperaturas de trabajo.

A la hora de describir los resultados obtenidos para la función de Gibbs

de exceso de las mezclas estudiadas, es interesante señalar el diferente comportamiento que presentan las mezclas formadas por los monoéteres y las que contienen diéteres. En el caso de éstos últimos, todos los valores son positivos a ambas temperaturas; por el contrario, si las mezclas contienen tetrahydrofurano o tetrahidropirano, los valores para la función de Gibbs de exceso son negativos, excepto para las mezclas tetrahidropirano + 2-cloro-2-metilpropano cuyo comportamiento a la temperatura de 298.15 K es sigmoidal y los valores son positivos a 313.15 K.

$T$ (K)	$P$ (kPa)	$x_1, y_1$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)		
298.15	15.668	0.5524
313.15	30.192	0.5562
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)		
298.15	21.029	0.1148
313.15	39.058	0.1700
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)		
298.15	20.415	0.0949
313.15	37.983	0.1453
Tetrahydrofurano (1) + 2-clorobutano (2)		
298.15	20.737	0.2948
313.15	<del>38.442</del>	0.1951
Tetrahydrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)		
298.15	20.024	0.2749
313.15	37.413	0.2000

Tabla 5.3: Valores de presión,  $P$ , y composición,  $x_1, y_1$ , de los puntos azeotrópicos.

En relación a las mezclas formadas por los diéteres, el comportamiento que presenta la función de Gibbs de exceso es similar, sin embargo, existen ciertas diferencias. En primer lugar, los valores son ligeramente mayores para el caso de las mezclas que contienen 1,3-dioxolano con respecto a las correspondientes mezclas formadas por 1,4-dioxano, excepto para la mezcla que contiene 2-cloro-1-metilpropano. Además, si las mezclas están formadas por 1,3-dioxolano, los

valores son muy similares y las curvas se superponen, mientras que para el caso de las mezclas que contienen 1,4-dioxano, las diferencias entre los distintos cloroalcanos son más apreciables; los menores valores a ambas temperaturas los presenta la mezcla 1,4-dioxano + 1-clorobutano mientras que la mezcla 1,4-dioxano + 2-cloro-2-metilpropano muestra los mayores valores de la función de Gibbs de exceso. Las mezclas que contienen 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano presentan valores intermedios, siendo ligeramente menores en el caso del 1-cloro-2-metilpropano.

En la figura 5.9 se muestra una comparación de los puntos máximos para esta propiedad. La localización de éstos se sitúa en composiciones comprendidas entre  $0.5 < x_1 < 0.6$ . En cuanto al efecto de la temperatura, se puede afirmar que un aumento de ésta produce leves disminuciones en los valores de la función de Gibbs de exceso, exceptuando la mezcla 1,4-dioxano + 1-clorobutano cuyo comportamiento con la temperatura es el opuesto.

La principal característica de la función de Gibbs de exceso de las mezclas formadas por tetrahidrofurano o tetrahidropirano es que los valores que presenta son significativamente pequeños en valor absoluto. Todos ellos son negativos salvo para la mezcla tetrahidropirano + 2-cloro-2-metilpropano. Además, se puede establecer una secuencia de valores para esta propiedad en orden decreciente; monoéter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano > monoéter cíclico + 2-clorobutano > monoéter cíclico + 1-clorobutano > monoéter cíclico + 1-cloro-2-metilpropano a  $T = 298.15$  K, mientras que a la temperatura de 313.15 K los valores para las mezclas que contienen 1-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano, se invierten.

En la figura 5.9 se muestran los valores de los puntos mínimos y máximos que presentan las distintas mezclas para esta propiedad. La composición de los puntos máximos se sitúa en fracciones molares comprendidas entre  $0.45 < x_1 < 0.55$ . En este caso, el efecto de la temperatura es muy leve y para la mayoría de las mezclas no se muestran cambios apreciables.

El cambio más significativo se produce para la mezcla tetrahidropirano + 2-cloro-2-metilpropano, donde el aumento de la temperatura provoca un cambio en el comportamiento, de sigmoïdal a positivo.

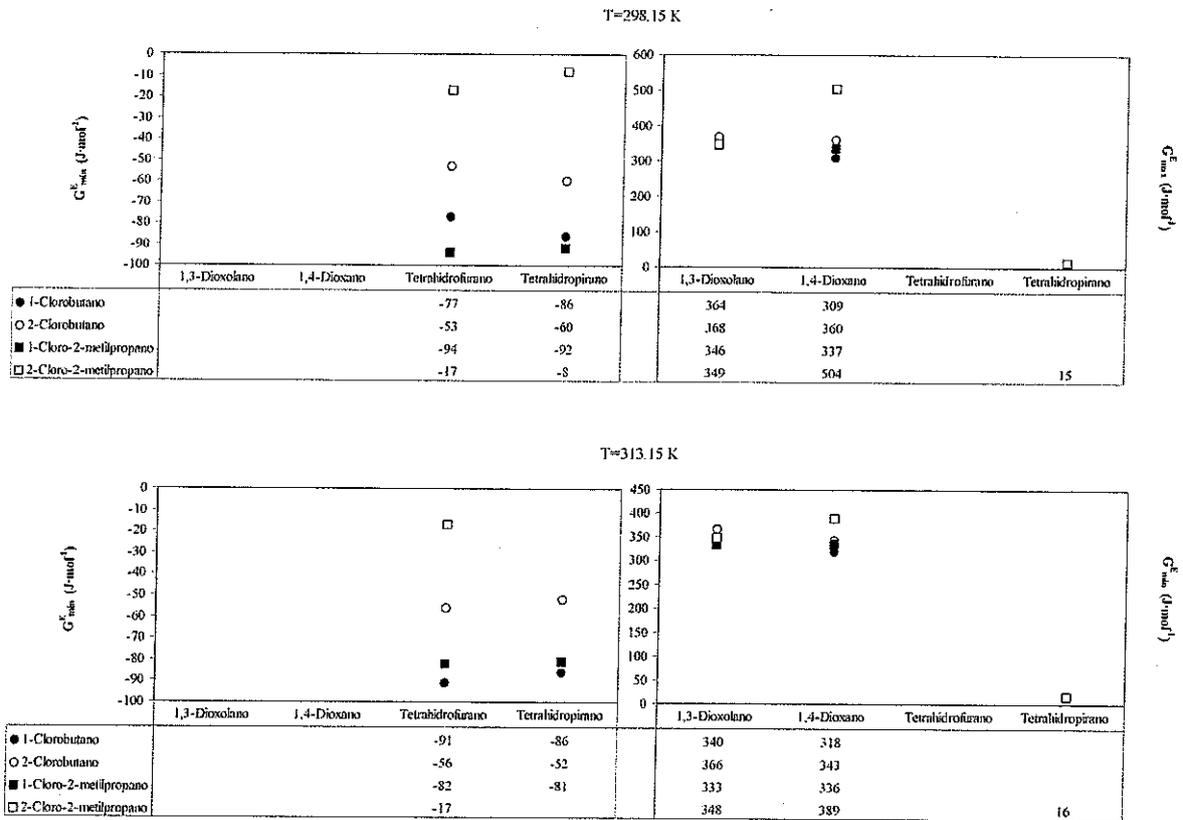


Figura 5.9: Valores extremos para la función de Gibbs de exceso de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

### 5.3.8. Concentración superficial de exceso

La concentración superficial de exceso muestra un comportamiento similar para todas las mezclas estudiadas en cuanto a la forma que presentan las curvas, sin embargo existen diferencias en cuanto a su magnitud. De este modo se puede afirmar que la concentración superficial de exceso del cloroalcano es mayor para el caso de las mezclas formadas por diéteres. Por otro lado, conviene mencionar que todas las mezclas presentan valores positivos de esta propiedad para todas las composiciones y a ambas temperaturas de trabajo.

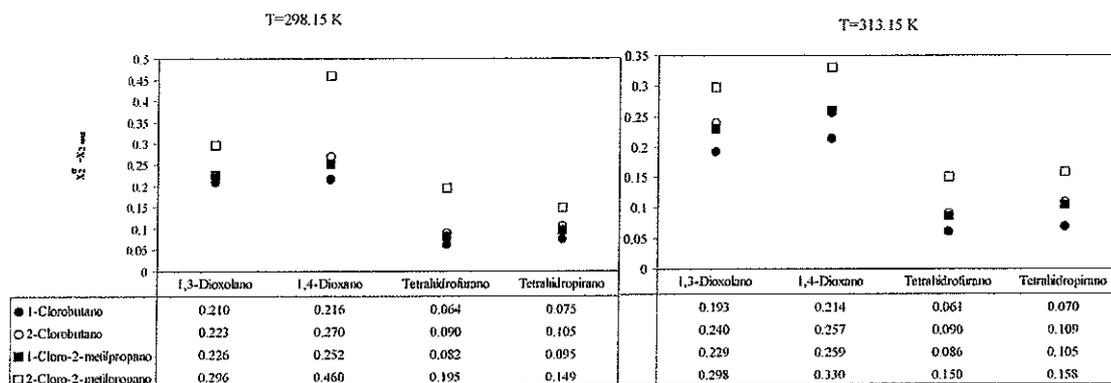


Figura 5.10: Valores máximos para la concentración superficial de exceso de las mezclas estudiadas. (●) 1-clorobutano; (○) 2-clorobutano; (■) 1-cloro-2-metilpropano; (□) 2-cloro-2-metilpropano.

Las mezclas estudiadas siguen una clara secuencia de valores en relación al isómero presente en la mezcla, que en orden creciente de la propiedad es: éter cíclico + 1-clorobutano < éter cíclico + 1-cloro-2-metilpropano < éter cíclico + 2-clorobutano < éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano, si bien conviene mencionar que los valores para las mezclas formadas por 1,3-dioxolano y 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano, se superponen a ambas temperaturas. Asimismo, es interesante indicar que los cambios de comportamiento producidos por el aumento de la temperatura no son demasiado importantes.

Los valores de la concentración superficial de exceso de las mezclas que contienen 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano son comparables entre sí, siendo ligeramente mayores en el caso de las mezclas que contienen 1,4-dioxano. Los puntos máximos se recogen en la figura 5.10. Es interesante mencionar que éstos están desplazados de la composición equimolar hacia zonas más ricas en éter, situándose en concentraciones comprendidas entre  $0.3 < x_2 < 0.4$  para el caso de mezclas que contienen 1,3-dioxolano y  $0.2 < x_2 < 0.35$  para las mezclas en las que hay por 1,4-dioxano.

Al igual que para el caso de los diéteres, los valores de la concentración superficial de exceso de las mezclas que contienen tetrahidrofurano o tetrahidropirano son similares entre sí, siendo levemente mayores si las mezclas contienen tetrahidropirano, excepto para el caso de las mezclas formadas por

2-cloro-2-metilpropano donde la tendencia se invierte.

Los puntos máximos están desplazados hacia zonas más cercanas a la composición equimolar que en el caso anterior, situándose en concentraciones comprendidas entre  $0.4 < x_2 < 0.5$ . Los valores máximos se recogen en la figura 5.10.

Así como ocurre con otras propiedades, el comportamiento de las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano es sustancialmente diferente al resto; los valores de la concentración superficial de exceso para estas mezclas son los más elevados. Las mayores diferencias de comportamiento las presentan, por un lado, la mezcla que contiene 1,4-dioxano a  $T = 298.15$  K, donde aparece un pico claramente marcado que contrasta con el resto de curvas, cuyos máximos son más suaves, y por el otro, la mezcla formada por tetrahidrofurano, cuyos valores casi se duplican con respecto a los del resto de las mezclas.

Del análisis de la figura 5.10 se puede concluir que el comportamiento de la concentración superficial de exceso está principalmente determinado por el éter cíclico que forma la mezcla. Además, conviene señalar que, son de nuevo, las mezclas formadas por 2-cloro-2-metilpropano, las que muestran valores positivos más marcados que el resto.

### 5.3.9. Revisión bibliográfica

Con objeto de comparar y validar los resultados experimentales obtenidos, así como ampliar información acerca del comportamiento termofísico de las sustancias estudiadas en este trabajo, se ha realizado una extensa revisión de la bibliografía.

Existen numerosos estudios en los que aparecen implicados de algún modo los compuestos aquí estudiados [70, 124–128], sin embargo, tan sólo se han obtenido propiedades termodinámicas y de transporte de la mezcla tetrahidrofurano y 1-clorobutano. En estos trabajos, se obtuvo el volumen de exceso, la desviación de la viscosidad absoluta a  $T = 298.15$  y  $T = 313.15$  K [75, 129, 130] y el equilibrio líquido vapor a la temperatura de 298.15 K [131]. En todos ellos se ha observado una gran similitud entre los resultados obtenidos previamente y los realizados en este trabajo. La desviación media absoluta para los valo-

res de densidad ha sido de  $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ , mientras que para la viscosidad ha resultado ser de  $10^{-2} \text{ mPa} \cdot \text{s}$  [75]. En el caso del equilibrio líquido vapor, la desviación media absoluta entre los valores de presión es de 0.592 kPa y para la composición de la fase vapor, la desviación media absoluta es de 0.0131 [131].

Por otro lado, se han realizado varios estudios en los que se han obtenido propiedades termodinámicas de mezclas cuyo comportamiento se espera comparable al de las mezclas aquí estudiadas. Este es el caso de las mezclas formadas por el éter cíclico 2-metiltetrahidrofurano y los isómeros del clorobutano, cuyas propiedades termodinámicas [132] y de transporte [133] se han obtenido previamente. Dada la similitud entre los éteres 2-metiltetrahidrofurano y tetrahidrofurano, es lógico suponer que el comportamiento de las propiedades termodinámicas de ambos, al ser mezclados con los mismos compuestos, sea semejante. Entre las propiedades termodinámicas de las mezclas que contienen 2-metiltetrahidrofurano y los isómeros del clorobutano, es interesante destacar, que tanto el volumen de exceso como la compresibilidad isoentrópica de exceso, siguen la misma secuencia que en el caso de las mezclas formadas por tetrahidrofurano. Al igual que en el caso de las mezclas estudiadas en este trabajo, los menores valores se encuentran para las que contienen 2-cloro-2-metilpropano mientras que las mezclas que contienen los isómeros 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano presentan valores de las distintas propiedades muy similares. Asimismo, el comportamiento con la temperatura es el mismo en ambos casos. Sin embargo, se observan diferencias en cuanto a la magnitud de las propiedades y, aunque en los dos casos son del mismo orden, las mezclas que contienen tetrahidrofurano presentan valores absolutos mayores. Si lo que se compara es la desviación de la viscosidad absoluta, también se encuentran parecidos en el comportamiento: las desviaciones de la viscosidad absoluta de las muestras que contienen 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano son muy similares, y tanto la secuencia de valores en relación al isómero estudiado como la variación con la temperatura son iguales. Por todo ello, es de esperar que el comportamiento de la entalpía de exceso de las mezclas formadas por tetrahidrofurano y los isómeros del clorobutano también sea comparable al que muestran las mezclas cuando el éter es 2-metiltetrahidrofurano. En este caso, todos los valores para la entalpía de exceso a la temperatura de 298.15 K son negativos, siendo

la secuencia en relación al isómero presente en la mezcla en orden decreciente de valores la siguiente: 2-metiltetrahidrofurano + 2-cloro-2-metilpropano > 2-metiltetrahidrofurano + 2-clorobutano > 2-metiltetrahidrofurano + 1-clorobutano > 2-metiltetrahidrofurano + 1-cloro-2-metilpropano.

Estudios anteriores acerca del comportamiento termodinámico de mezclas formadas por los éteres cíclicos estudiados en el presente trabajo y algunos alcanos, ya sean lineales [117, 134–137] o ramificados [135, 138], han permitido cuantificar el efecto de la presencia de un átomo de cloro en el comportamiento de las propiedades de mezcla. La entalpía de exceso de este tipo de mezclas presenta en todos los casos analizados valores positivos. Además, se puede destacar que el volumen de exceso de las mezclas formadas por los éteres cíclicos y hexano también es positivo a la temperatura de 298.15 K, siendo mayor para la mezcla que contiene 1,4-dioxano y menor para la mezcla formada por tetrahidropirano. Además, el volumen de exceso depende fuertemente de la ramificación del isómero, mientras que la entalpía de exceso se ve menos afectada por este hecho.

La interacción  $Cl - O$  también ha sido estudiada mediante el análisis de propiedades termodinámicas de mezclas que contienen un éter y un compuesto clorado. Así por ejemplo, se han obtenido varias propiedades de mezclas formadas por tetrahidrofurano, furano, metil-terbutil-éter, tetrahidropirano o 1,4-dioxano y tetraclorometano, triclorometano, 1,1,2,2-tetracloroetano, 1-cloropentano, o 1-clorohexano [117, 139–142], entre otras. Estos estudios han proporcionado interesantes resultados acerca del comportamiento termodinámico de estas mezclas y de la fortaleza de la interacción; se ha establecido cierta relación entre propiedades tales como entalpía y volumen de exceso, se ha demostrado que debido a la mayor capacidad donora de los éteres cíclicos con respecto a la de los lineales [121], la interacción  $Cl - O$  es sustancialmente mayor en el caso de los éteres cíclicos [140] y, por último, se han establecido diferencias sistemáticas entre la distinta capacidad de interacción de los diversos éteres [117].

Asimismo, se han realizado estudios termodinámicos con mezclas formadas por alguno de los éteres cíclicos estudiados aquí y un compuesto halogenado, como el bromociclohexano [143] o fluorobenceno [144], que han permitido

establecer diferencias de comportamiento relativas al halógeno presente en la mezcla.

Por otra parte, es conveniente señalar que, aunque para alguna serie de isómeros (por ejemplo, la del butanol), se ha podido constatar que el comportamiento de las diversas propiedades viene determinado principalmente por el isómero presente en la mezcla [145] y se han establecido ciertos patrones [146, 147], no se ha realizado el mismo tipo de estudio en el caso de los isómeros del clorobutano.

## 5.4. Interpretación de los resultados

Una vez analizados los factores de los que depende el comportamiento de las distintas propiedades termodinámicas, es necesario mencionar que las contribuciones a las mismas inherentes al proceso de mezcla, como por ejemplo, la presencia de moléculas de una sustancia de distinto tamaño y forma en el seno de otra, determinan parte del comportamiento experimental observado. Sin embargo, las características de cada una de las sustancias que forman la mezcla y el modo en el que interaccionan al ponerse en contacto entre sí, son las causantes del comportamiento particular y específico de cada mezcla.

### *Volumen de exceso*

El comportamiento de las mezclas estudiadas, en cuanto al volumen de exceso se refiere, depende principalmente del tipo del isómero presente en la mezcla (figura 5.4). Por otro lado, los resultados experimentales muestran una clara diferencia de comportamiento entre las mezclas formadas por monoéteres y diéteres.

En primer lugar, conviene destacar la diferencia de comportamiento entre las mezclas estudiadas en este trabajo y otros estudios anteriores, en los que se analizaba el volumen de exceso que presentaban los éteres cíclicos 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano o tetrahydropirano y algunos alcanos lineales o ramificados, tales como pentano, hexano, 2-metilbutano o 2,2-dimetilbutano [117, 134-138]. Tal y como se ha expuesto anteriormente, el volumen de exceso de este tipo de mezclas es positivo y mayor en todos los casos que el observado cuando el alcano es reemplazado por un cloroalcano.

Dada la similitud entre la estructura de los componentes de las mezclas en uno y otro caso, la diferencia de comportamiento ha de estar relacionada con la interacción  $Cl - O$  que se puede establecer entre los distintos componentes de la mezcla.

Atendiendo a consideraciones energéticas, conviene mencionar que las interacciones presentes en las sustancias puras deben perturbarse debido a la presencia del otro componente en su seno, contribuyendo positivamente al volumen de exceso. Como ya se ha mencionado con anterioridad, debido a la mayor fortaleza de la interacción éter-éter en los diéteres 1,3-dioxolano y 1,4-dioxano [116-120], la contribución debida a este hecho debería ser mayor para las mezclas que los contienen, como de hecho, experimentalmente se comprueba. Por otro lado, dada la posibilidad de interacción entre los éteres y los compuestos clorados, es de esperar una contribución negativa al volumen de exceso. Esta contribución dependerá de la fortaleza y magnitud de la interacción, principal causante de las diferencias existentes entre las distintas mezclas. Según los argumentos expuestos en apartados anteriores acerca de la fortaleza de la interacción  $Cl - O$  en los distintos éteres, los monoéteres presentan mayor facilidad de interacción [121-123] y, por tanto, la contribución negativa al volumen de exceso debe ser mayor en estas mezclas. Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente.

Teniendo en cuenta los distintos efectos estructurales que se pueden producir en la mezcla, el empaquetamiento de la estructura de la misma con respecto a los componentes puros como resultado del alojamiento intersticial, resulta fundamental en la interpretación de los resultados. Tal y como se ha mencionado con anterioridad, los dos diéteres presentan valores de volumen molar libre disponible y compresibilidad, sustancialmente menores que los de los monoéteres, lo que implica una estructura más compacta entre sus moléculas. Es de esperar que el alojamiento intersticial en ellos se vea disminuido en relación con el que podrían mostrar los monoéteres. La contribución al volumen de exceso debida a este efecto es negativa y ello, unido a las consideraciones energéticas realizadas anteriormente, hace que se observen valores experimentales para esta propiedad menores en el caso de las mezclas que contienen tetrahidrofurano y tetrahidropirano. Además, los bajos valores de compresibilidad y la compac-

ta estructura de los <sup>di</sup>monoéteres unido a la menor capacidad de alojamiento intersticial que presentan los isómeros 1-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano hacen que la adaptación de unas moléculas en los huecos de la estructura que dejan las otras no esté favorecido, contribuyendo positivamente al volumen de exceso.

En cuanto a la capacidad de alojamiento intersticial que muestran los isómeros del clorobutano, el 2-cloro-2-metilpropano presenta valores de volumen molar libre disponible y compresibilidad mucho mayores que para el caso del 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano, cuyos valores son similares y que el 1-clorobutano, que muestra los valores mínimos para estas propiedades. Debido a ello, todas las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano presentan valores del volumen de exceso más negativos, el comportamiento para esta propiedad es similar si la mezcla está formada por 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano y los mayores valores los presentan las mezclas que contienen 1-clorobutano.

Las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano son de especial interés pues su comportamiento apenas depende del éter con el que está mezclado. Los valores mínimos del volumen de exceso son muy similares entre sí para cada temperatura y están bastante alejados de los del resto de mezclas. Esto indica que este isómero afecta de un modo especial a los distintos fenómenos que se producen durante la mezcla. Dadas las características de cada uno de los componentes, y una vez realizada la revisión del resto de propiedades experimentales obtenidas, no hay motivos para pensar que las interacciones que se pueden establecer entre el isómero 2-cloro-2-metilpropano y los éteres son lo suficientemente grandes, y mayores que en el resto, como para explicar los valores de volumen de exceso experimentales. Por tanto, la estructura globular de este compuesto, sus altos valores de compresibilidad, volumen y refracción molar permiten una reorganización de la estructura de la mezcla, haciendo que las moléculas de éter se alojen en los huecos intersticiales del isómero 2-cloro-2-metilpropano con mayor facilidad que para el resto de isómeros.

El efecto de la temperatura puede ser fácilmente explicable en base a los aspectos estructurales que operan durante el proceso de mezcla. Al aumentar la temperatura, se produce un ligero aumento del volumen molar libre dispo-

nible de los componentes y, por tanto, es de esperar que dispongan de mayor espacio para el alojamiento intersticial de las moléculas y, por ello, todas las mezclas presentan una disminución del volumen de exceso cuando aumenta la temperatura.

### *Compresibilidad isoentrópica de exceso*

En apartados anteriores, se ha indicado que los fenómenos que determinan las características de la compresibilidad isoentrópica de exceso son, en cierto modo, análogos a los mencionados para el tratamiento del volumen de exceso. Sin embargo, el peso relativo de cada factor es distinto para cada propiedad. Por ello, y aunque ambas magnitudes presentan notables similitudes en su comportamiento, de las diferencias observadas entre ellas se pueden obtener interesantes conclusiones.

Al igual que para el caso del volumen de exceso, el análisis de los resultados experimentales obtenidos para la compresibilidad isoentrópica de exceso (figura 5.5) muestran que el comportamiento depende principalmente del isómero del clorobutano presente en la mezcla.

Todas las mezclas, excepto las formadas por 1,3-dioxolano, tetrahydrofurano o tetrahidropirano y 1-clorobutano a la temperatura de 298.15 K, muestran valores negativos de esta propiedad. Tal y como se ha indicado anteriormente, el comportamiento de la compresibilidad isoentrópica de exceso para estos tres sistemas es sigmoidal, presentando una zona ligeramente positiva a muy bajas concentraciones de éter. Los valores negativos de la compresibilidad isoentrópica de exceso indican un mejor empaquetamiento de la estructura de la mezcla. Este hecho afianza los razonamientos realizados previamente acerca del comportamiento observado para el volumen de exceso, donde se ponía de manifiesto que el debilitamiento de las interacciones entre los componentes puros es mayor en aquellas mezclas que contienen diéteres [116–120], mientras que la interacción específica  $Cl - O$ , es mayor si la mezcla está formada por monoéteres [121–123]. A pesar de ello, el efecto de la reorganización de la estructura de la mezcla se refleja con mayor intensidad en la compresibilidad isoentrópica de exceso. De este modo, los valores positivos que presenta el volumen de exceso para las mezclas que contienen un monoéter cíclico y 1-clorobutano, 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano se tornan negativos en

este caso, mientras que la mezcla 1,3-dioxolano + 1-clorobutano mantiene una pequeña zona positiva a bajas concentraciones de éter cíclico. Es interesante recordar en este punto, que el isómero 1-clorobutano muestra los menores valores de compresibilidad y de volumen molar libre disponible de entre los cloroalcanos.

El aumento de la temperatura provoca un aumento de los huecos en la estructura de los componentes puros, que se traduce en el alojamiento de las moléculas en los mismos y de ahí disminución de los valores de compresibilidad isoentrópica de exceso.

#### *Desviación del índice de refracción*

Tal y como se mencionado con anterioridad, la desviación de índice de refracción definida en base a la fracción en volumen y el volumen de exceso son dos magnitudes íntimamente relacionadas. Además, la secuencia de valores que siguen las mezclas estudiadas para la desviación de índice de refracción es la misma que para el caso del volumen de exceso, salvo por la inversión de signo. Del mismo modo, las diferencias de comportamiento encontradas para el volumen de exceso entre las mezclas formadas por monoéteres o diéteres se mantienen en el caso de la desviación del índice de refracción.

Las consideraciones acerca de los fenómenos que operan en el comportamiento del volumen de exceso para las mezclas estudiadas en este trabajo pueden ser aplicadas para la desviación del índice de refracción. Así, el valor final obtenido para esta propiedad es el resultado de la superposición de efectos tanto energéticos (debilitamiento de las interacciones cloroalcano-cloroalcano, éter-éter y establecimiento de la interacción específica  $Cl-O$  entre los distintos componentes de la mezcla) y estructurales. Por otro lado, el hecho de que las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano presenten los mayores valores de desviación del índice de refracción es atribuible a su estructura globular y sus elevados valores de compresibilidad y volumen molar libre disponible en relación con los que presentan el resto de isómeros.

El aumento de los valores de la desviación del índice de refracción debido al efecto de la temperatura es, al igual que para el caso del volumen de exceso, atribuible a los cambios estructurales que se producen durante la mezcla.

### *Desviación de la tensión superficial*

De entre los numerosos factores de los que depende la desviación de la tensión superficial, la adsorción de Gibbs puede considerarse uno de los más importantes, pues determina en gran parte el comportamiento de esta propiedad. Tal y como se ha apuntado anteriormente, este efecto es una consecuencia de la tensión superficial de cada componente.

Los resultados obtenidos muestran una clara diferencia de comportamiento en cuanto a las mezclas formadas por monoéteres o diéteres. Este hecho es fácilmente atribuible a la adsorción de Gibbs; los éteres cíclicos presentan valores de tensión superficial significativamente mayores que los cloroalcanos estudiados aquí. Por tanto, éstos tenderán a migrar a la superficie con mayor facilidad que los éteres. Sin embargo, esta facilidad está condicionada a la diferencia de tensión superficial de los componentes de la mezcla. En este caso, los altos valores de esta propiedad que presentan los éteres 1,3-dioxolano y 1,4-dioxano son un reflejo del refuerzo de la unión entre moléculas adyacentes, que hace que la fortaleza de las interacciones entre los diéteres sea mayor que para los monoéteres y, por tanto, al ser mezclados con los isómeros del cloroalcano, el efecto de adsorción de Gibbs en sus mezclas es mayor que para las formadas por los monoéteres. La diferencia entre los valores de tensión superficial entre los diéteres y los cloroalcanos es lo suficientemente elevada como para que la adsorción del clorobutano en la superficie sea la principal causante de los valores negativos que presenta la desviación de la tensión superficial para estas mezclas. Sin embargo, en el caso de los monoéteres, la diferencia de valores de tensión superficial de los componentes puros no es tan grande y, por tanto, otros efectos, tales como los cambios de estructura o las interacciones moleculares deben tener mayor peso en el comportamiento que presenta la desviación de la tensión superficial de estas mezclas. En cuanto a las diferencias existentes entre los distintos isómeros, el menor valor de tensión superficial lo muestra el 2-cloro-2-metilpropano. Es de esperar, por tanto, que la adsorción de este componente por la superficie sea mayor que para el resto de los isómeros. Los isómeros 2-clorobutano y 1-cloro-1-metilpropano tienen valores de tensión superficial muy parecidos y, en principio, ambos han de poseer la misma tendencia a ser adsorbidos por la superficie al enfrentarse con el mismo

éter. Asimismo, conviene señalar que la tensión superficial del 1-clorobutano es la mayor de todas las de los cloroalcanos estudiados aquí.

Las mezclas que contienen 1,3-dioxolano, muestran valores de desviación de la tensión superficial ligeramente menores que aquellas formadas por 1,4-dioxano. Dado que la adsorción de Gibbs es muy similar entre ellos, la explicación de esta diferencia de comportamiento parece ser debida a que las interacciones establecidas entre los isómeros del clorobutano y el éter cíclico 1,4-dioxano, podrían ser más fuertes que para el caso del éter 1,3-dioxolano. Como ya se ha indicado anteriormente, los mínimos valores los presentan las mezclas que contienen cualquiera de los diéteres y 2-cloro-2-metilpropano. Este hecho es, sin duda, un fiel reflejo del fenómeno adsorción de Gibbs. El resto de mezclas presentan comportamientos muy similares. Tan sólo cabe destacar el hecho de que a la temperatura de 298.15 K, las mezclas que contienen 1-clorobutano muestran valores de la desviación de la tensión superficial ligeramente superiores, lo que indica una mayor tendencia de este isómero a permanecer en el seno del líquido, una vez se ha producido la mezcla.

El efecto de la temperatura puede ser explicado, bien mediante el fenómeno de la adsorción de Gibbs, o bien haciendo uso de consideraciones energéticas. Si las mezclas contienen 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano y 1-clorobutano o 2-cloro-2-metilpropano, la diferencia entre los valores de la tensión superficial de los componentes puros disminuye al aumentar la temperatura y de ahí la disminución de los valores absolutos de la desviación de la tensión superficial para ellas. Sin embargo, las mezclas formadas por los diéteres cíclicos y 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano presentan un comportamiento con la temperatura que no puede ser atribuido a este fenómeno, puesto que el aumento de la temperatura provoca una mayor diferencia entre los valores de tensión superficial de los componentes puros. Entonces, se puede esperar que las interacciones en el seno del líquido, entre los distintos componentes de estas mezclas, aumenten sustancialmente al hacerlo la temperatura, de modo que dificulten la migración de los isómeros a la superficie.

El análisis de las mezclas formadas por los monoéteres cíclicos tetrahydrofurano y tetrahidropirano muestra que, además del fenómeno de la adsorción de Gibbs, operan otros efectos moleculares cuyo peso en el cómputo global de

comportamiento es importante. En este caso, se observan diferencias importantes en el comportamiento de los éteres con cada uno de los isómeros. Las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano mantienen valores marcadamente negativos, aunque debido a los menores valores de tensión superficial de los éteres y a la mayor interacción que éstos muestran frente a los diéteres, los valores absolutos de esta propiedad son notablemente menores. Por otro lado, las mezclas que contienen 1-cloro-2-metilpropano presentan los mayores valores de la desviación de la tensión superficial, siendo mayoritariamente positivos a la temperatura de 313.15 K. Este hecho indica que las interacciones entre los componentes que forman estas mezclas son mayores que en el resto.

El comportamiento con la temperatura es debido, al igual que en el caso de las mezclas formadas por los diéteres, tanto a la adsorción de Gibbs como a fenómenos energéticos. Para las mezclas que contienen 1-clorobutano, el efecto de la temperatura es poco relevante, sin embargo, si están formadas por 2-cloro-2-metilpropano, el aumento de la temperatura produce una disminución considerable de los valores de esta propiedad. Este hecho podría reflejar una relación de las interacciones entre los éteres y el isómero 2-cloro-2-metilpropano. Por otro lado, dado que los valores de la desviación de la tensión superficial de las mezclas formadas por 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano aumentan considerablemente con la temperatura, las interacciones entre los componentes de estas mezclas deben reforzarse.

#### *Desviación de la viscosidad absoluta*

Del análisis de la figura 5.8 se deduce que el comportamiento de la desviación de la viscosidad absoluta depende principalmente del éter presente en la mezcla. En este caso, la diferencia entre las mezclas formadas por monoéteres o diéteres no es tan clara como en el resto de propiedades estudiadas, lo que indica que los factores de los que depende esta propiedad son sustancialmente diferentes.

La mayoría de las mezclas presentan valores negativos de desviación de la viscosidad absoluta. Las diferencias de comportamiento se manifiestan principalmente en el orden de magnitud de la propiedad. Las mezclas que contienen 1,4-dioxano son las que menores valores presentan, seguidas de las formadas por tetrahidropirano y 1,3-dioxolano, cuyos valores son similares y, por últi-

mo, de las que contienen tetrahidrofurano. Como la secuencia que siguen los éteres en orden decreciente de viscosidad absoluta es esta misma y los valores de la propiedad para los cloroalcanos es muy similar, este hecho debe estar relacionado con el valor de viscosidad que presentan los éteres.

Atendiendo a las diferencias encontradas para cada serie, en relación con el isómero del clorobutano presente en la mezcla, es interesante resaltar que en prácticamente todos los casos estudiados, las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano muestran los mayores valores de la desviación de la viscosidad. Además, el comportamiento de las mezclas con el resto de los isómeros es muy similar entre sí y ello puede deberse a la similitud de valores de viscosidad que presentan.

#### *Equilibrio líquido vapor y función de Gibbs de exceso*

El análisis de los resultados obtenidos para el equilibrio líquido vapor, tanto isobárico como isotérmico, de las mezclas estudiadas también muestra claras diferencias de comportamiento entre las mezclas formadas por monoéteres y diéteres. En el caso de éstos últimos, los coeficientes de actividad que presentan son mayores que la unidad, reflejo del debilitamiento de las interacciones presentes en las sustancias puras. Sin embargo, los coeficientes de actividad de las mezclas que contienen tetrahidrofurano o tetrahidropirano son levemente menores que la unidad. Este hecho informa del ligero predominio de las interacciones que se establecen una vez se ha producido la mezcla, en relación con las existentes en los componentes puros. Si se tiene en cuenta que, excepto para el volumen de exceso y la desviación del índice de refracción, los valores de las distintas propiedades estudiadas son sensiblemente menores en el caso de las mezclas con monoéteres que para las que contienen diéteres, es posible que los fenómenos que determinan el comportamiento de las primeras se vean disminuidos debido a un balance entre fenómenos antagónicos. Estos efectos deben ser principalmente energéticos, puesto que las propiedades que muestran una disminución de valores con respecto a las mezclas formadas por diéteres son aquellas en cuyo comportamiento se refleja con mayor claridad la presencia o debilitamiento de interacciones moleculares entre los componentes de la mezcla. Así pues, el debilitamiento de las interacciones presentes en los componentes puros debido a la presencia de otra sustancia y el establecimiento

de las interacciones  $Cl - O$  entre los distintos componentes de la mezcla, son contribuciones energéticas de sentido opuesto, que se equilibran haciendo que la propiedad resultante para estas mezclas presente pequeños valores absolutos.

De este modo, los resultados obtenidos para la función de Gibbs de exceso de las mezclas estudiadas pueden explicarse atendiendo a consideraciones energéticas que, tal y como se ha mencionado en varias ocasiones, están basadas, por un lado, en el debilitamiento de las interacciones presentes en las sustancias puras, que contribuye positivamente a la función de Gibbs, y por otro, en el establecimiento de nuevas interacciones que contribuyen negativamente a la propiedad. En este caso, la fortaleza de las interacciones cloroalcano-cloroalcano es similar, mientras que las interacciones éter-éter son mayores para los diéteres que para los monoéteres, según la secuencia: 1,3-dioxolano > 1,4-dioxano > tetrahidropirano > tetrahidrofurano [116–120]. Además, la interacción específica  $Cl - O$  se presenta con más fuerza en mezclas que contienen monoéteres [121–123], siendo esta contribución lo suficientemente fuerte como para hacer que el comportamiento final de la función de Gibbs de exceso sea, para estas mezclas, principalmente negativo. En el caso de las mezclas que contienen diéteres cíclicos, la contribución negativa debida a la interacción específica no es capaz de superar las aportaciones positivas a esta propiedad, debido al debilitamiento de las interacciones entre moléculas iguales.

Además, y aunque la diferencia de magnitud entre los valores de la función de Gibbs de exceso de los monoéteres con los distintos isómeros del clorobutano, no es muy grande, permiten, en principio, establecer diferencias acerca de la fortaleza de la interacción  $Cl - O$ , siendo mayor y similar para el caso de las interacciones monoéter cíclico-1-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano y sustancialmente menor para las interacciones monoéter cíclico-2-cloro-2-metilpropano.

#### *Concentración superficial de exceso*

Como ocurre en el caso de la desviación de la tensión superficial, el comportamiento de la concentración superficial de exceso depende principalmente del tipo de éter que forma parte de la mezcla (figura 5.10). Así, se encuentran mayores valores de esta propiedad para las mezclas que contienen un diéter en relación con las formadas por tetrahidrofurano o tetrahidropirano.

Tal y como se ha apuntado anteriormente, la concentración superficial de

exceso proporciona información cuantitativa acerca de la migración de uno de los componentes hacia la superficie. En esta ocasión se presenta la concentración superficial de exceso del correspondiente isómero del clorobutano (componente de menor tensión superficial) para cada una de las mezclas estudiadas. Los resultados muestran que en todos los casos el cloroalcano migra hacia la superficie mediante un mecanismo de adsorción. A la luz de los valores de concentración superficial de exceso obtenidos, esta migración es ligeramente mayor en las mezclas que contienen 1,4-dioxano, seguidas de las formadas por 1,3-dioxolano, y notablemente menor para el caso de las mezclas que contienen diéteres.

En este punto es interesante remarcar las analogías encontradas para esta propiedad y la desviación de la tensión superficial. En primer lugar, la secuencia seguida por los valores de desviación de la tensión superficial es en orden inverso, la misma que para el caso de la concentración superficial de exceso. Además, en ambos casos se encuentra un comportamiento particular para las mezclas que contiene 2-cloro-2-metilpropano, mientras que para el resto de las mezclas los valores son muy similares. Por otro lado, la concentración a la que se sitúan los mínimos puntos de desviación de la tensión superficial se corresponde exactamente con la de los máximos valores de concentración superficial de exceso. Es manifiesto que, como consecuencia directa del fenómeno de adsorción de Gibbs, ambas propiedades están íntimamente relacionadas.

#### 5.4.1. Resumen del comportamiento observado

La caracterización termodinámica de las mezclas estudiadas en este trabajo está basada en la determinación experimental de la densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad, equilibrio líquido vapor y en el análisis de las correspondientes propiedades derivadas de ellas, tanto de los componentes puros como de sus mezclas.

Las características moleculares de las sustancias puras que forman las distintas mezclas estudiadas determinan, en gran medida, el comportamiento de las propiedades de mezcla. Este comportamiento depende de distintos efectos moleculares, clasificados en estructurales y energéticos.

A la hora de interpretar los resultados obtenidos se han de tener en cuenta tanto fenómenos energéticos como estructurales. Sin embargo, éstos últimos, presentan especial relevancia a la hora de analizar propiedades tales como el volumen de exceso, la compresibilidad isoentrópica de exceso y la desviación del índice de refracción, mientras que los diversos fenómenos energéticos que pueden aparecer durante el proceso de mezcla se muestran con mayor fuerza para la desviación de la tensión superficial, los coeficientes de actividad o la función de Gibbs de exceso.

Diversos estudios realizados previamente han permitido establecer un punto de partida a la hora de identificar y cuantificar la fortaleza de las interacciones moleculares entre los distintos componentes de las mezclas.

A la luz de los resultados obtenidos en este trabajo se ha podido determinar que el comportamiento de las propiedades desviación de la tensión superficial, desviación de la viscosidad, equilibrio líquido vapor y concentración superficial de exceso depende principalmente del éter presente en la mezcla, mientras que para las propiedades volumen de exceso, desviación del índice de refracción y compresibilidad isoentrópica de exceso, el comportamiento depende mayoritariamente del isómero del clorobutano que forma parte de la mezcla.

En la mayoría de las propiedades existe una diferencia más o menos clara de comportamiento entre las mezclas formadas por monoéteres o diéteres. Ello es debido al diferente comportamiento energético que muestran ambos tipos de mezclas.

Además, todas las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano muestran un comportamiento particular y sustancialmente distinto al del resto de mezclas. Por otro lado, el comportamiento de las mezclas que contienen 2-clorobutano y 1-cloro-2-metilpropano es similar para la mayoría de las propiedades estudiadas.

Las mezclas que contienen tetrahidrofurano o tetrahidropirano presentan menores valores absolutos de las propiedades tensión superficial, desviación de la viscosidad, función de Gibbs de exceso y concentración superficial de exceso. Además, los coeficientes de actividad de estas mezclas están muy cercanos a la unidad. Esto es indicativo de la compensación de efectos antagónicos entre las distintas contribuciones energéticas que pueden darse en este tipo de

mezclas, predominando las contribuciones a las distintas propiedades debidas al establecimiento de la interacción específica  $Cl - O$ .

El análisis de los resultados obtenidos para las propiedades volumen de exceso y desviación del índice de refracción pone de manifiesto la relación existente entre ambas propiedades. Además, a la hora de interpretar los resultados experimentales, el debilitamiento de las interacciones presentes en las sustancias puras, la posibilidad de interacción específica  $Cl - O$  y la distinta capacidad de alojamiento intersticial de cada una de las sustancias presentes en la mezcla, resultan fundamentales y son la principal base de discusión relativa a las propiedades volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso y desviación del índice de refracción. Para estas propiedades, el particular comportamiento de las mezclas que contienen 2-cloro-2-metilpropano no puede ser explicado atendiendo únicamente a efectos energéticos y, por tanto, se deduce que su estructura ramificada y los altos valores de compresibilidad, volumen y refracción molar que presenta, permiten una reorganización de la estructura de la mezcla de la que forma parte, mayor que en el resto.

En cuanto a las propiedades desviación de la tensión superficial y concentración superficial de exceso, el fenómeno adsorción de Gibbs permite explicar la mayor parte del comportamiento observado, si bien es necesaria la introducción de diversos efectos energéticos para discutir las diferencias de comportamiento observadas para las mezclas que contienen tetrahidrofurano o tetrahidropirano.

El análisis global de las propiedades indica que la fortaleza de la interacción  $Cl - O$  entre los éteres cíclicos estudiados en este trabajo y los isómeros del clorobutano sigue la siguiente secuencia: éter cíclico + 1-clorobutano > 1-cloro-2-metilpropano > éter cíclico + 2-clorobutano > éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano.

Además, se ha comprobado que la fortaleza de la unión éter-éter es mayor en los diéteres 1,3-dioxolano y 1,4-dioxano que en los monoéteres tetrahidrofurano y tetrahidropirano, y sigue la secuencia mostrada en estudios anteriores: 1,3-dioxolano > 1,4-dioxano > tetrahidropirano > tetrahidrofurano.

## Capítulo 6

# Modelado del equilibrio líquido vapor mediante SAFT

### 6.1. Estimación de propiedades

Desde un punto de vista macroscópico, las propiedades de la materia varían de manera continua y poco significativa. Basta comprobar en el caso de un gas, por ejemplo, cómo la temperatura apenas oscila 10 grados y la presión tan sólo unos cuantos milibares, a lo largo de un día. Sin embargo, si se eligen unas cuantas moléculas al azar del mismo gas, esas mismas propiedades podrían cambiar mucho más. Según afirma la mecánica estadística, ello es debido a que las propiedades macroscópicas que muestra una sustancia son el resultado de promediar el comportamiento que presenta un número muy elevado de moléculas. Así, desde el punto de vista de la Química Física y de la Ciencia en general, es muy interesante proponer modelos que, haciendo uso de parámetros medios de las moléculas, permitan predecir las propiedades que se observan a escala macroscópica. Dado que, a pesar de los esfuerzos realizados en este campo por la comunidad científica, todavía no se conoce con total exactitud la influencia de las interacciones al nivel molecular, la propuesta de métodos y modelos más o menos intuitivos que permitan predecir las propiedades de interés es continua.

Un método ideal de estimación debería contar con las siguientes características:

- Proporcionar valores adecuados de las propiedades termodinámicas de sustancias puras y sus mezclas a cualquier temperatura, presión y composición.
- Indicar la fase en la que se encuentra el sistema.
- Requerir de un número lo más pequeño posible de datos de entrada.
- Indicar el posible error entre el valor estimado y el real.
- Minimizar el tiempo de cálculo.

Una vez propuesto el modelo, se han de observar los resultados y tras ser cuestionados y analizados, han de proponerse las medidas necesarias para subsanar las posibles deficiencias y corregirlo en la medida de lo posible.

A la hora de elegir el método utilizado para estimar una propiedad y teniendo en cuenta las necesidades del problema, se puede hacer uso bien de la ley de estados correspondientes, de las ecuaciones de estado o de los métodos de contribución de grupos, entre otros.

En este trabajo se han presentado distintas correlaciones (Redlich-Kister, Wilson, NRTL, etc. . .) que aunque son válidas para describir las propiedades de mezcla de los sistemas aquí estudiados, todas ellas contienen parámetros ajustables que en ocasiones carecen de significado físico y en la mayoría de los casos, no son extensibles para otras condiciones de medida.

A fecha de hoy existen cientos de ecuaciones de estado publicadas y si se contabilizan las distintas versiones de cada una de ellas, se encuentran más de 2000 [148]. Este dato ofrece una idea de la importancia y del esfuerzo realizado durante las últimas décadas en este campo de investigación. En un sentido estricto, el término ecuación de estado se refiere a la ecuación de estado térmica ( $P(V_m, T)$ ), calorífica ( $U_m(V_m, T)$ ) o fundamental ( $A_m(V_m, T)$ ). De las tres ecuaciones de estado, la fundamental es la más completa aunque la forma más común de representarlas es la ecuación de estado térmica. Las ecuaciones de

estado también se pueden clasificar atendiendo a otros criterios; ecuaciones de estado tipo virial [149], tipo van der Waals (cúbicas y no cúbicas) [14,16,17,150] y moleculares [151].

La ecuación de estado del virial se puede obtener a partir de la teoría molecular pero tiene un rango de aplicación restringido. Se trata de un polinomio en  $P$  (o  $1/V$ ) el cual, truncado en el segundo o tercer término, puede representar el comportamiento de diversos sistemas en fase gaseosa cuyas desviaciones con respecto a la idealidad nos son importantes.

Las ecuaciones de estado cúbicas están muy extendidas y su uso es común en múltiples procesos de ingeniería. Se trata de ecuaciones de tercer grado en volumen y, por tanto, éste puede ser obtenido analíticamente a partir de valores dados de temperatura y presión. Estas ecuaciones representan relativamente bien el comportamiento de las fases líquida y gaseosa en rangos limitados de presión y temperatura de un gran número de sustancias. Además, haciendo uso de las adecuadas reglas de mezcla, la extensión de estas ecuaciones para mezclas es sencilla. Todas las ecuaciones cúbicas de estado se pueden formular en una forma general con un total de 5 parámetros:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \delta V + \epsilon)} \quad (6.1)$$

donde, dependiendo de la ecuación de estado, los parámetros  $\Theta$ ,  $b$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  pueden ser constantes, cero o dependientes de la temperatura y/o composición.

Sin embargo, a la hora de trabajar con ecuaciones cúbicas de estado no todo son ventajas; experimentalmente se ha comprobado que los datos  $PVT$  reales tienden a seguir ecuaciones de cuarto grado en volumen en lugar de ser cúbicas, mediante simulaciones moleculares se ha podido demostrar que los términos de atracción y repulsión que utilizan las ecuaciones cúbicas de estado no son demasiado precisos. Además no se conoce con exactitud la dependencia de los parámetros copresión y covolumen con la temperatura y la densidad. Por todo ello, la investigación en ecuaciones de estado ha realizado un giro de 180 grados y actualmente se están proponiendo nuevas ecuaciones más realistas con objeto de solventar todos estos inconvenientes.

Las ecuaciones de estado no analíticas son aplicables a un rango de presión y temperatura mucho más amplio que en el caso de las ecuaciones de

estado analíticas. En esta categoría se encuentran por ejemplo, el modelo BWR [152, 153], donde se combinan polinomios de temperatura con expresiones exponenciales de densidad, o el modelo de Wagner [154, 155], el cual presenta la energía residual Helmholtz mediante un juego de parámetros cuyos valores se obtienen mediante la regresión de datos de un gran número de propiedades en un amplio rango de condiciones. La teoría química también pertenece a esta clase de ecuaciones de estado y se utiliza para describir sistemas donde pueden formarse agregados moleculares. En ella se aplica un tratamiento termodinámico que supone que todas las especies químicas están en equilibrio y que las desviaciones del comportamiento del sistema con respecto al ideal se deben principalmente al número real de moléculas en el sistema y a varios efectos físicos. Los métodos de perturbación son la base de varias ecuaciones de estado ya que utilizan un sistema de referencia lo suficientemente parecido al sistema problema como para permitir la estimación de los valores deseados mediante correcciones a los valores de referencia. La energía de Helmholtz se representa mediante una suma de términos de perturbación, los cuales pueden obtenerse a partir de una teoría rigurosa, o aproximada mediante un desarrollo de Taylor o por intuición.

La ecuación de estado obtenida mediante un método de perturbación con base molecular más utilizada recientemente es SAFT (Statistical Associating Fluid Theory). SAFT fue desarrollada a partir de la teoría de perturbación termodinámica de primer orden para compuestos asociantes y cadenas de fluidos de Wertheim [18–21]. Desde su nacimiento, SAFT ha sido utilizada en numerosas ocasiones para predecir el comportamiento termodinámico y de fase de una amplia variedad de componentes puros y sus mezclas y está considerada como una de las herramientas predictivas más poderosas de las que se dispone actualmente para el estudio del equilibrio de fases.

## 6.2. Introducción a SAFT

Las propiedades físicas de cualquier sustancia dependen directamente de la naturaleza de las moléculas que la forman, por tanto, explorando los detalles nanoscópicos de un fluido (masas y cargas atómicas, fuerzas de interacción,

geometría molecular, potencial intermolecular, etc. . . ) es posible predecir las características macroscópicas de interés experimental de dicho sistema. Para ello se necesita un buen modelo y unos parámetros moleculares que se ajusten lo mejor posible a las necesidades del problema. Basándose en esta premisa, SAFT proporciona las bases moleculares para la obtención de las propiedades termodinámicas del sistema. Una vez determinadas las variables necesarias para representar el sistema correctamente, se ha de proceder a la obtención de los parámetros moleculares de las sustancias puras a partir de resultados experimentales obtenidos previamente de densidades del líquido y vapor saturados así como de las presiones de saturación. Posteriormente, extendiendo la teoría para mezclas, y haciendo uso de los parámetros obtenidos para las sustancias puras, se pueden obtener las propiedades termodinámicas de las mezclas (Figura 6.1)

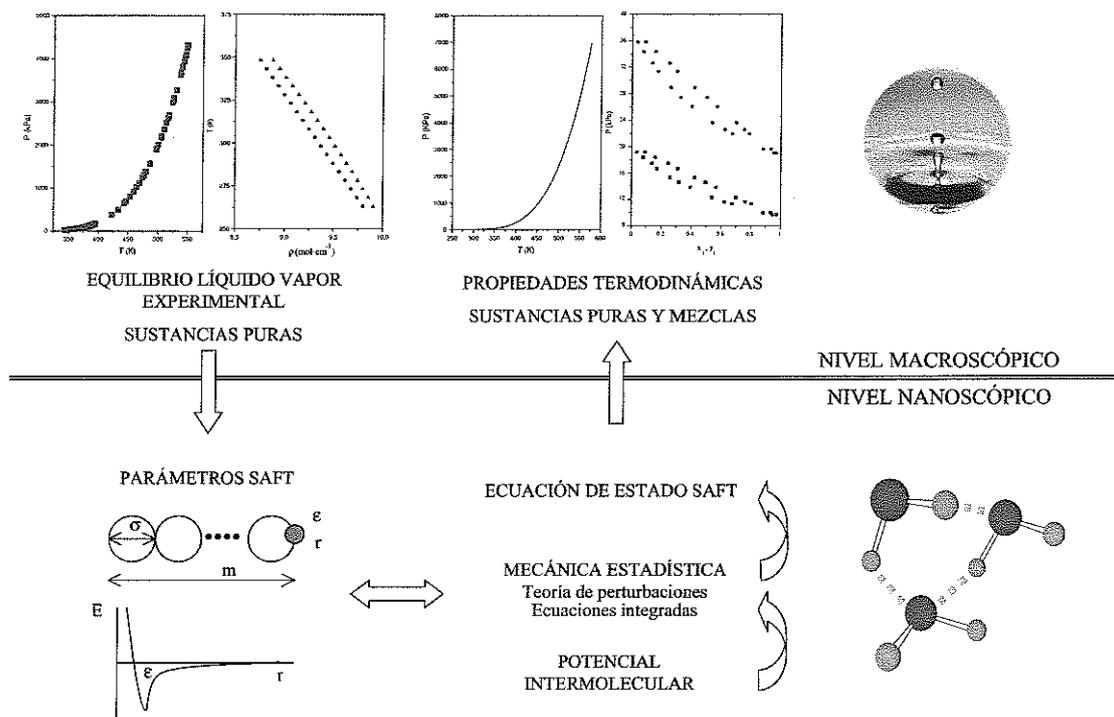


Figura 6.1: Relación entre las propiedades macroscópicas y nanoscópicas de un sistema y su conexión con el modelo SAFT.

Las bases para el desarrollo de la teoría SAFT fueron proporcionadas por Wertheim que basándose en la mecánica estadística obtuvo la energía Helmholtz mediante la suma de integrales de potenciales de asociación y funciones de distribución molecular. En base a una serie de argumentos físicos, que se detallan en el siguiente apartado, Wertheim demostró que muchas de estas integrales se anulaban, obteniendo de este modo, una expresión simplificada de la energía Helmholtz.

La asociación molecular afecta profundamente al comportamiento de las propiedades termodinámicas y de transporte de cualquier mezcla. Los fluidos que presentan asociación entre sus moléculas, ya estén formados por un sólo componente o bien se trate de una mezcla, pueden contener no sólo moléculas monoméricas sino también agregados moleculares. Dado que las propiedades moleculares de los agregados difieren significativamente de las propiedades de las moléculas monoméricas, las propiedades del “bulk” también se ven modificadas por la aparición de los agregados moleculares. La esencia de la teoría se basa precisamente en esto: en el uso de un fluido de referencia que incorpora no sólo la geometría de las moléculas que lo forman sino también la asociación molecular, en lugar de un fluido mucho más simple formado por esferas rígidas que como referencia toman la mayoría de las ecuaciones de estado. Se pretende así una mejor representación de los efectos que moléculas no esféricas y susceptibles de asociación pueden ocasionar en el comportamiento de un sistema dado.

Los puntos clave en el desarrollo de la teoría de Wertheim son, por un lado, su habilidad para tener en cuenta la no esfericidad de las moléculas y la direccionalidad de las interacciones de corto alcance que presentan los fluidos asociantes y, por el otro, la relación que se establece entre la energía residual Helmholtz debida a la asociación molecular y la densidad de los monómeros que, a su vez, se relaciona con una función que caracteriza la fortaleza de la asociación.

Desde que SAFT fue inicialmente desarrollada a finales de los 80, ha ido obteniendo más y más popularidad gracias a su base mecano-estadística, su versatilidad y su éxito en materia de modelado. La principal ventaja que SAFT presenta es que los parámetros que utiliza para representar el fluido en cues-

ción tienen significado físico y, como resultado, se pueden estimar valores de parámetros para nuevos componentes a partir de sistemas previamente modelados. Además, cada aproximación realizada en el desarrollo de la ecuación de estado puede ser testada frente a resultados de simulación o experimentales, por lo que se SAFT puede ser sistemáticamente refinada en cada nueva versión.

La formulación inicial de SAFT fue propuesta por Chapman [22,23]. En estos primeros trabajos se comprobó la validez de esta nueva ecuación de estado por comparación con la simulación molecular de Monte Carlo, para todos los estadios de desarrollo de la ecuación; esferas de tipo Lennard-Jones asociantes, mezclas de esferas Lennard-Jones asociantes y cadenas no asociantes. Asimismo, se reprodujo el equilibrio de fases para un pequeño número de fluidos reales como metanol o ácido acético. Los resultados en ambos casos fueron excelentes. Posteriormente, Huang y Radosz [156,157] aplicaron la teoría SAFT con éxito a un amplio número de fluidos puros y sus mezclas, algunas de las cuales presentaban asociaciones cruzadas, mostrando así la gran potencia de SAFT. Estos primeros avances atrajeron la atención de la comunidad científica y pronto aparecieron las primeras modificaciones de la teoría.

La versión más simplificada de SAFT, llamada SAFT-HS (Hard Spheres) fue desarrollada por Jackson [158] y Chapman [159]. En ella, las moléculas se asimilan a cadenas formadas por esferas rígidas unidas tangencialmente entre sí mediante interacciones dispersivas de van der Waals. Posteriormente, SAFT-HS fue modificada haciendo uso de las teorías termodinámicas de perturbación de Wertheim de primer y segundo orden para extenderla a compuestos con cadenas ramificadas, dando lugar a SAFT-B (Branched) [160]. Asimismo, Richard indicó las pautas para la aplicación de SAFT a moléculas cíclicas [161].

Tomando como fluido de referencia esferas de tipo Lennard-Jones, se encuentra la versión Soft-SAFT [162]. Ésta a su vez se extendió para dar lugar a Soft-SAFT-D (Dimer) [163] donde el fluido de referencia son dímeros de esferas Lennard-Jones. En esta línea, la versión PC-SAFT (Perturbed Chain) [164] escoge como fluido de referencia una cadena de monómeros a la que se aplica la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [165,166].

Una de las versiones más conocidas de SAFT es SAFT-VR (Variable Ran-

ge). Esta versión que fue desarrollada por Gil-Villegas [167] y Galindo [168], tiene en cuenta la estructura del fluido incorporando la función de distribución radial en el término atractivo mientras, que para describir las interacciones utiliza un parámetro adicional no conformacional que ha permitido predecir con exactitud el equilibrio de fases de un gran número de mezclas fluidas, modeladas como cadenas de moléculas formadas por esferas unidas tangencialmente entre sí a través de un potencial intermolecular de tipo pozo cuadrado de alcance variable. Asimismo, la versatilidad de SAFT-VR ha permitido extender su rango de aplicabilidad al estudio de sistemas electrolíticos [169] y poliméricos [170].

Además SAFT ha sido aplicada a sistemas acuosos, dando buenos resultados en cuanto a la predicción de la miscibilidad del agua en un alcano [157], a fluidos no homogéneos [171], a sistemas en fase sólida [172] y, haciendo uso de la teoría funcional de densidad (SAFT-DFT), permite la predicción de la tensión superficial en interfases líquida-vapor [173–176] y de concentraciones micelares críticas [177].

A la hora de abordar el modelado de un sistema dado haciendo uso de SAFT, el primer problema que la ecuación plantea es la elección de la versión de SAFT utilizada. El número elevado de versiones y la complejidad en aumento de cada una de ellas hace que la elección no sea fácil. Además, el procedimiento aceptado para la determinación de los parámetros que representarán al sistema en cuestión requiere la resolución de un problema de optimización no lineal. Por otra parte, para la obtención de los parámetros de las sustancias puras se necesitan densidades tanto del líquido como del vapor saturado y presiones de saturación experimentales que, a menudo, pueden no ser accesibles y dificultan la aplicación del modelo.

### 6.3. Bases del modelo

SAFT representa las moléculas de un fluido formado por una única sustancia como cadenas que poseen un número determinado de segmentos esféricos que pueden interaccionar entre ellos para dar lugar a agregados moleculares.

El modelo molecular SAFT se basa en:

- Número de segmentos que forman la molécula.
- Modelo de interacción entre los segmentos.
- Número de sitios de asociación de la molécula.
- Modelo de interacción entre los sitios.

Los segmentos o monómeros son esferas rígidas de diámetro  $\sigma$  (figura 6.2). Estos segmentos pueden corresponder a átomos, grupos funcionales o moléculas completas.

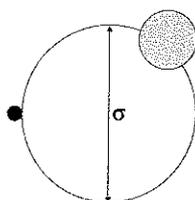


Figura 6.2: Esquema del segmento utilizado por SAFT para representar el fluido de referencia con dos sitios; uno de cadena y otro de asociación.

Las esferas pueden presentar sitios de cadena ( $\bullet$ ), que les permitirán unirse unas a otras para formar cadenas ( $m$ -mero) representando de este modo a las moléculas monoméricas (figura 6.3) y también sitios de asociación ( $\bullet$ ), que permiten a las cadenas unirse entre sí para formar agregados moleculares (figura 6.4).

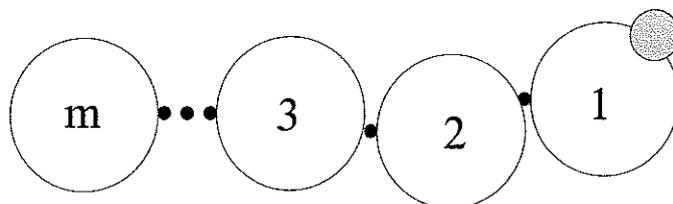


Figura 6.3: Esquema de una molécula, representada mediante el modelo SAFT, formada por  $m$  segmentos.

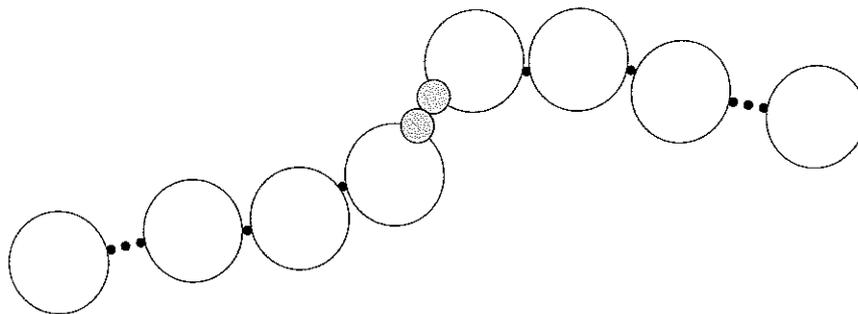


Figura 6.4: *Esquema de un agregado molecular, formado por dos moléculas monoméricas, representado según el modelo SAFT.*

Sea cual sea la naturaleza de las moléculas, los segmentos siempre tienden a repelerse cuando están muy próximos entre sí o a atraerse si la distancia entre ellos aumenta. Este hecho se ha de reflejar en el potencial de interacción empleado y aunque todos ellos son una simplificación de la verdadera interacción entre las moléculas, resultan adecuados para describir las propiedades de las sustancias reales y ofrecen la facilidad matemática necesaria para evaluarlas adecuadamente. La interacción molecular total es la suma de las interacciones entre todos los segmentos. Sólo para fluidos asociantes la interacción molecular total tendrá en cuenta el término de interacción sitio-sitio. Como se ha indicado anteriormente, las distintas versiones de SAFT difieren en la elección del fluido de referencia y en el tipo de potencial utilizado para describir el modelo de interacción entre los segmentos.

En cuanto a la interacción entre los sitios de asociación que permite la formación de agregados moleculares, hay que tener en cuenta ciertos aspectos que derivan de la teoría de perturbación de primer orden sobre la cual se basa SAFT.

En la figura 6.5 se muestra un ejemplo de moléculas susceptibles de formar agregados moleculares representadas por un único segmento con un sitio de asociación  $A$ . Las esferas pueden formar un dímero unido por los sitios  $A - A$  cuando la distancia y orientación entre ellos sea la adecuada. El grado de dimerización depende de la fortaleza del enlace  $A - A$ , que se representa mediante el potencial pozo cuadrado, cuyo centro se sitúa en el sitio  $A$  y que a su vez,

está caracterizado por dos parámetros; la energía de asociación (o profundidad del pozo),  $\epsilon_{AA}$ , y el volumen de asociación,  $k_{AA}$ , correspondiente a la longitud del pozo  $r_{AA}$  (figura 6.6).

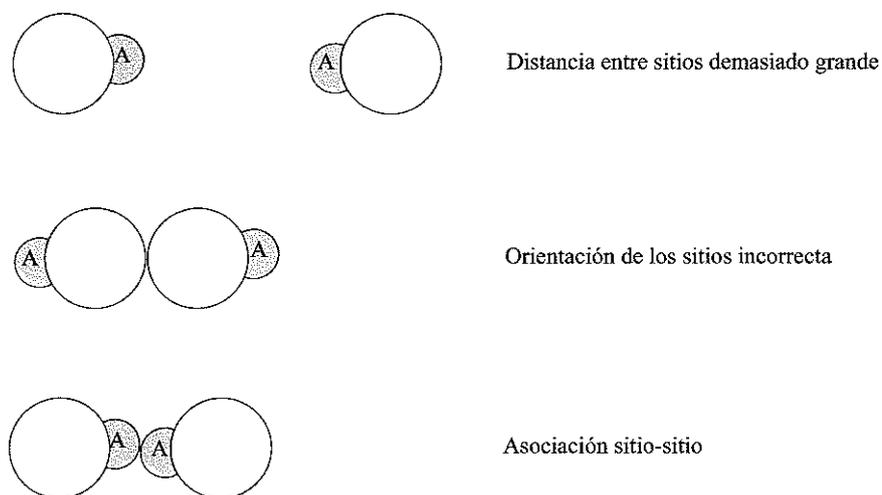


Figura 6.5: Esquema de la asociación de segmentos con un sitio de asociación  $A$ , sólo posible en el caso de distancia y orientación entre sitios adecuada.

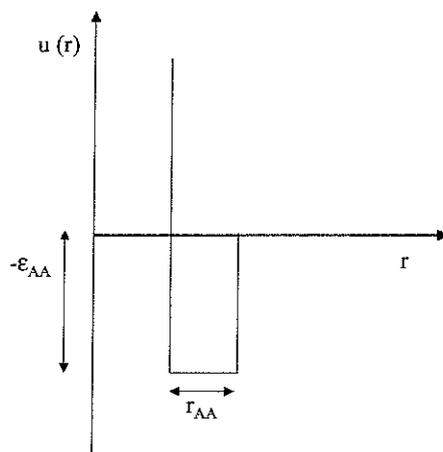


Figura 6.6: Potencial pozo cuadrado, utilizado para modelar la fortaleza de la asociación entre los sitios.

La teoría de perturbación de primer orden permite la formación de agregados bien en forma de cadena o bien en forma de “árbol” (ramificados). Sin embargo, los agregados moleculares tipo anillo no están permitidos. En este nivel de aproximación, la posición exacta de los sitios en los segmentos y el ángulo entre los sitios no es relevante. Además, la actividad de un sitio es independiente de los enlaces que se puedan producir en otro lugares de la molécula.

La geometría del fluido de referencia también impone varias restricciones estéricas (figura 6.7).

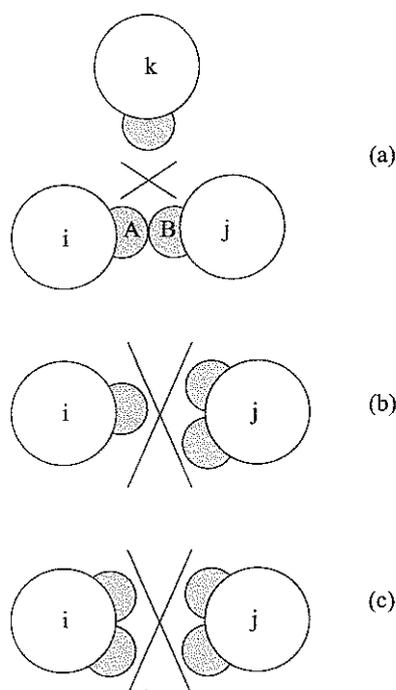


Figura 6.7: Restricciones estéricas de la asociación entre sitios según el modelo SAFT.

- Si dos sitios están situados muy próximos entre sí, no pueden enlazarse simultáneamente a dos moléculas diferentes.
- Cuando las moléculas  $i$  y  $j$  están lo suficientemente cerca como para formar enlace entre sus sitios  $A$  y  $B$ , una tercera molécula  $k$  no puede aproximarse para enlazarse ni con el sitio  $A$  ni con el  $B$  (figura 6.7 (a)).

- Ningún sitio de la molécula  $i$  puede enlazarse simultáneamente con dos sitios de la molécula  $j$  (figura 6.7 (b)).
- El doble enlace entre dos moléculas no está permitido (figura 6.7 (c)).

Según la ecuación de estado SAFT, el fluido es modelado a partir de partículas de gas ideal usando un procedimiento de perturbación ilustrado en cinco pasos (figura 6.8).

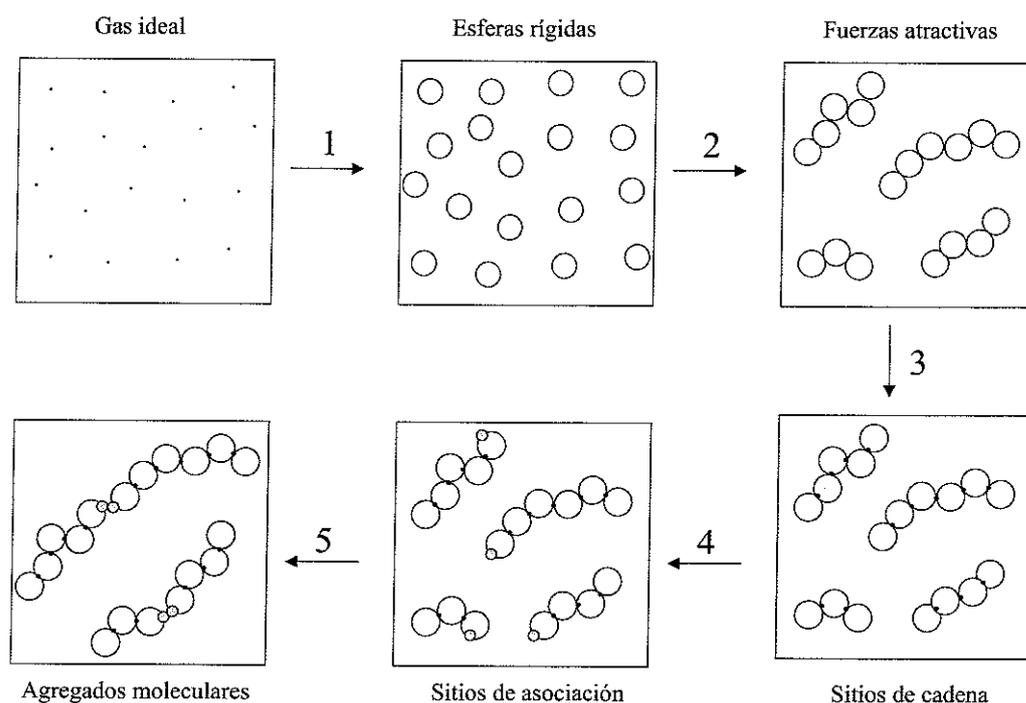


Figura 6.8: Mecanismo de perturbación mediante el cual se obtienen agregados moleculares a partir del modelo de gas ideal según SAFT.

- *Gas ideal:* El fluido se asimila a un gas ideal formado por partículas que no interaccionan entre sí y separadas una distancia infinita las unas de las otras.
- *Esferas rígidas:* Como primer paso para corregir el básico modelo de gas ideal, las partículas pasan a ser esferas o segmentos rígidos de igual tamaño y diámetro  $\sigma$ .

- *Fuerzas atractivas:* Mediante el potencial de interacción adecuado se añade la atracción entre los segmentos.
- *Sitios de cadena:* Los sitios proporcionan un mecanismo para que los segmentos puedan unirse los unos a los otros y formar así cadenas de  $m$  segmentos, que se identifican con las moléculas del fluido.
- *Sitios de asociación:* Por último, se añaden los sitios de asociación que mediante un potencial pozo cuadrado permiten la asociación molecular y por tanto la formación de agregados moleculares.

Tal y como se ha comentado con anterioridad, la ecuación de estado SAFT viene dada en forma de energía Helmholtz ( $A$ ). Cada uno de los pasos anteriores representa distintos efectos intermoleculares que son considerados contribuciones individuales a la energía Helmholtz, cuya expresión final es la suma de todas ellas (figura 6.9).

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{id}}{NkT} + \frac{A^{er}}{NkT} + \frac{A^{int}}{NkT} + \frac{A^{cad}}{NkT} + \frac{A^{asoc}}{NkT}$$

Contribución ideal	Contribución esfera rígida	Contribución interacción entre esferas	Contribución formación de cadenas	Contribución formación de agregados
Contribución monómero				

Figura 6.9: *energía Helmholtz expresada como suma de distintas contribuciones según el modelo SAFT. N es el número de moléculas, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.*

### 6.4. Ecuación de estado SAFT general para sustancias puras

Con objeto de clarificar los siguientes apartados, se muestra a continuación una pequeña reseña en cuanto a la notación utilizada en el desarrollo de la ecuación SAFT.

- El número total de moléculas de la sustancia  $i$  es  $N$ .
- El volumen que ocupan  $N$  moléculas a la temperatura  $T$  es  $V$ .
- $\rho$  es la densidad de las moléculas monoméricas:  $\rho = N/V$ .
- El número de segmentos o esferas es  $N_s$ .
- $\rho_s$  es la densidad de los segmentos: se puede expresar como  $\rho_s = N_s/V$  o bien como  $\rho_s = \rho m_i$ , donde  $m_i$  es el número de segmentos por molécula.

Para describir la ecuación de estado SAFT, se necesita conocer cada una de las cuatro contribuciones a la energía Helmholtz (figura 6.9): contribución ideal, contribución monómero, contribución cadena y contribución asociación.

### 1. Contribución ideal

La contribución ideal a la energía Helmholtz viene dada por la siguiente expresión [178]:

$$\frac{A^{id}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^3) - 1 \quad (6.2)$$

donde  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica de Broglie, cuya evaluación viene dada por la expresión:

$$\Lambda = \left( \frac{h}{2\pi m kT} \right)^{1/2} \quad (6.3)$$

siendo  $h$  la constante de Planck y  $m$  es la masa.

### 2. Contribución monómero

La contribución monómero a la energía Helmholtz está compuesta a su vez por otras dos contribuciones; esfera rígida e interacción.

$$\frac{A^{mono}}{NkT} = m_i \frac{A^M}{N_s kT} = m_i \left[ \left( \frac{A^{er}}{N_s kT} + \frac{A^{int}}{N_s kT} \right) \right] \quad (6.4)$$

donde  $A^M/N_s kT$  es la energía Helmholtz de exceso por monómero, y  $A^{er}/N_s kT$  y  $A^{int}/N_s kT$  son la contribución a la energía Helmholtz de exceso debida a los segmentos o esferas rígidas y a la interacción entre ellos, respectivamente.

La contribución debida a las esferas rígidas,  $A^{er}/N_s kT$ , puede ser calculada a partir de la expresión propuesta por Carnahan y Starling [179] para fluidos formados por esferas rígidas:

$$\frac{A^{er}}{N_s kT} = m_i \left[ \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right] \quad (6.5)$$

siendo  $\eta$  la fracción de empaquetamiento (o densidad reducida):

$$\eta = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6} \quad (6.6)$$

La contribución debida a la interacción entre esferas es descrita en términos de la expresión de van der Waals como:

$$\frac{A^{int}}{N_s kT} = -\frac{\alpha^{VDW} \rho_s}{kT} \quad (6.7)$$

donde  $\alpha^{VDW}$  es la constante atractiva de van der Waals que puede obtenerse a partir de la interacción entre monómeros:

$$\begin{aligned} \alpha^{VDW} &= 2\pi\epsilon \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \phi(r) dr \\ &= 2\pi\sigma^3\epsilon \int_1^{\infty} x^2 \phi(x) dx \\ &= 3b^{VDW}\epsilon \int_1^{\infty} x^2 \phi(x) dx \end{aligned} \quad (6.8)$$

siendo  $x = r/\sigma$  y  $b^{VDW} = 4b$  el parámetro de tamaño de van der Waals, correspondiente al volumen excluido por dos esferas de volumen  $b$ , donde  $b = \pi\sigma^3/6$ .

### 3. Contribución cadena

La contribución a la energía debida a la formación de una cadena de  $m$  monómeros es:

$$\frac{A^{cad}}{NkT} = -(m_i - 1) \ln y^M(\sigma) \quad (6.9)$$

donde  $y^M(\sigma)$  es la función de correlación monómero-monómero evaluada a la distancia de contacto entre esferas:

$$y^M(r) = \exp [u^M(r)/kT] g(r) \quad (6.10)$$

donde  $g(r)$  es la función de distribución radial.

Una aproximación sencilla pero adecuada para  $y^M(\sigma)$  puede ser:

$$y^M(\sigma) = y^{er}(\sigma) \quad (6.11)$$

Como la estructura de la esfera rígida de referencia está bien establecida, y la estructura de un fluido está principalmente determinada por las interacciones repulsivas, se pueden obtener expresiones analíticas para la función de distribución radial a la distancia de contacto,  $g^{er}(\sigma)$ .

### 4. Contribución asociación

La contribución a la energía Helmholtz debida a la asociación para  $s$  sitios se obtiene directamente de la teoría de Wertheim como:

$$\frac{A^{asoc}}{NkT} = \left[ \sum_{A=1}^s \left( \ln X_A - \frac{X_A}{2} \right) + \frac{s}{2} \right] \quad (6.12)$$

donde el sumatorio se extiende a los  $s$  sitios  $A$  de una molécula.  $X_A$  es la fracción de moléculas no enlazadas al sitio  $A$  y se evalúa mediante la siguiente expresión:

$$X_A = \frac{1}{1 + \sum_{B=1}^s \rho X_B \Delta_{AB}} \quad (6.13)$$

siendo  $\Delta_{AB}$  la función que caracteriza la asociación entre los sitios  $A$  y  $B$  de distintas moléculas. Esta función puede escribirse en términos de la función de distribución radial monómero-monómero a la distancia de contacto,  $g^M(\sigma)$ , de la función de Mayer,  $f_{AB} = \exp(-\psi_{AB}/kT) - 1$  para la interacción sitio-sitio  $A - B$ ,  $\psi_{AB}$ , y del volumen disponible para la interacción,  $K_{AB}$  como:

$$\Delta_{AB} = K_{AB} f_{AB} g^M(\sigma) \quad (6.14)$$

Al igual que para el caso de la contribución monómero,  $g^M(\sigma)$  se puede aproximar a  $g^{er}(\sigma)$ .

Una vez obtenida la energía Helmholtz y haciendo uso de relaciones termodinámicas estándar, se pueden obtener el resto de propiedades termodinámicas. Para la obtención del equilibrio líquido vapor son necesarios el factor de compresibilidad, la presión y el potencial químico, que se obtienen mediante la siguientes expresiones.

$$Z = \frac{PV}{NkT} = \frac{\mu}{NkT} - \frac{A}{NkT} \quad (6.15)$$

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (6.16)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (6.17)$$

## 6.5. Ecuación de estado SAFT-VR para sustancias puras

La versión SAFT-VR se caracteriza por presentar la interacción entre segmentos mediante un potencial de alcance variable. Entre todos los potenciales utilizados por esta versión (potencial Yukawa, Sutherland, etc...), el más común es el pozo cuadrado.

El potencial pozo cuadrado muestra la repulsión de los segmentos a cortas distancias y la atracción entre ellos cuando se sitúan a distancias intermedias (figura 6.10). Su formulación matemática es la siguiente:

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < \sigma_{ij} \\ -\epsilon_{ij} & \text{si } \sigma_{ij} \leq r < \lambda_{ij}\sigma_{ij} \\ 0 & \text{si } r \geq \lambda_{ij}\sigma_{ij} \end{cases} \quad (6.18)$$

donde  $r$  es la distancia entre dos segmentos,  $\sigma_{ij}$  representa la distancia de contacto entre segmentos  $i$  y  $j$  y  $\lambda_{ij}$  y  $\epsilon_{ij}$  son el alcance y la profundidad del pozo de potencial para la interacción entre segmentos, respectivamente.

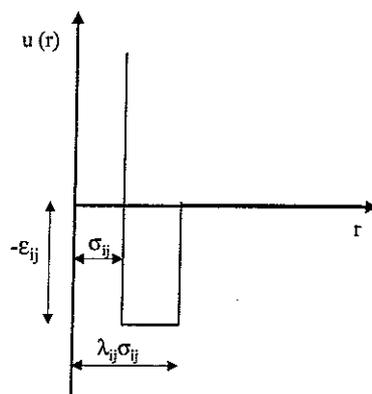


Figura 6.10: Representación del potencial pozo cuadrado de alcance variable utilizado en la versión SAFT-VR.

La expresión general de la energía Helmholtz según la versión SAFT-VR es la presentada con anterioridad (figura 6.9). Como las contribuciones ideal, cadena y asociación en este caso son idénticas a las mostradas en la aproximación SAFT general del apartado anterior, a continuación se detalla únicamente la contribución monómero.

### 1. Contribución monómero

Para evaluar la función de distribución radial a la distancia de contacto monómero-monómero,  $g^M(\sigma)$ , la versión SAFT-VR hace uso de la teoría de

perturbación de Barker y Henderson [165, 166] para potenciales esfera rígida de alcance variable.

Esta teoría utiliza un sistema de referencia formado por esferas rígidas y supone que el término atractivo  $\epsilon\phi(r; \lambda)$  actúa como una perturbación. Esto permite expresar la contribución monómero a la energía Helmholtz como:

$$\frac{A^M}{N_s kT} = m_i \left( \frac{A^{er}}{N_s kT} + \beta \frac{A_1}{N_s kT} + \beta^2 \frac{A_2}{N_s kT} + \dots \right) \quad (6.19)$$

donde  $\beta = 1/kT$ , y  $A_1/N_s kT$  y  $A_2/N_s kT$  son el primer y segundo término de la perturbación asociados a la energía atractiva  $-\epsilon\phi$ .

La energía de atracción media,  $A_1/N_s kT$ , viene dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{A_1}{N_s kT} &= -2\pi\rho_s\epsilon \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \phi(r) g^{er}(r) dr \\ &= -3\rho_s b^{VDW} \epsilon \int_1^{\infty} x^2 \phi(x) g^{er}(x) dx \end{aligned} \quad (6.20)$$

Esta ecuación corresponde a la energía potencial media monómero-monómero calculada con una estructura de esfera rígida. Al nivel de expansión de primer orden, la estructura del fluido monomérico es la misma que la del sistema de referencia formado por esferas rígidas.

Asimismo, se define la energía de van der Waals del campo medio, que se obtiene mediante la ecuación 6.20, tomando  $g^{er}(r) = 1$  para todas las distancias intermoleculares:

$$\frac{A_1^{VDW}}{N_s kT} = -\rho_s \alpha^{VDW} \quad (6.21)$$

Esto corresponde a la suposición de una correlación aleatoria entre la posición de las partículas.

El término de segundo orden,  $A_2/N_s kT$ , describe la fluctuación de la energía de atracción como consecuencia de la compresión del fluido debido a la acción del potencial atractivo. La determinación exacta de este término requiere del conocimiento de funciones de correlación de órdenes mayores. Como en la

práctica se dispone de poca información acerca de estas funciones, la única opción para evaluar este término es el uso de una aproximación basada en la suposición de que las fluctuaciones descritas por  $A_2/N_s kT$  están relacionadas con las fluctuaciones del número de partículas dentro del campo de atracción que, a su vez, dependen de la compresión del fluido. Si la compresión es descrita como la variación de la densidad local del fluido, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{N_s kT} &= -\pi \rho_s \epsilon^2 kT \int_{\sigma}^{\infty} r^2 [\phi(r)]^2 \frac{\partial \rho_s g^{er}(r)}{\partial p^{er}} dr \\ &= -\pi \rho_s \epsilon^2 kT \frac{\partial}{\partial \rho_s} \int_{\sigma}^{\infty} r^2 [\phi(r)]^2 g^{er}(r) dr \\ &= \frac{1}{2} \epsilon K^{er} \rho_s \frac{\partial}{\partial \rho_s} \left\{ -3 \rho_s b^{VDW} \epsilon \int_1^{\infty} x^2 [\phi(x)]^2 g^{er}(x) dx \right\} \end{aligned} \quad (6.22)$$

donde  $p^{er}$  y  $K^{er} = kT (\partial \rho_s / \partial p^{er})$  son la presión y la compresibilidad isoterma de un fluido formado por esferas rígidas.

El término entre llaves de la ecuación 6.22 corresponde a la energía atractiva media de un potencial efectivo  $\phi^2$  y, por tanto, haciendo uso de la aproximación de compresibilidad local (ACL) se puede expresar  $A_2/N_s kT$  como:

$$\frac{A_2}{N_s kT} = \frac{1}{2} \epsilon K^{er} \rho_s \frac{\partial A_1^*}{\partial \rho_s} \quad (6.23)$$

donde

$$A_1^* = -3 \rho_s b^{VDW} \epsilon \int_1^{\infty} x^2 [\phi(x)]^2 g^{er}(x) dx \quad (6.24)$$

Desde un punto de vista matemático, el problema se reduce a la resolución de la integral:

$$\int_1^{\infty} x^2 \psi(x) g^{er}(x) dx \quad (6.25)$$

donde  $\psi$  es un potencial arbitrario ( $\psi = \phi$  para  $A_1/N_s kT$  y  $\psi = \phi^2$  para  $A_2/N_s kT$ ). Haciendo uso del teorema del valor medio:

$$\int_1^{\infty} x^2 \psi(x) g^{er}(x) dx = g^{er}(\xi) \int_1^{\infty} x^2 \psi dx \quad (6.26)$$

En esta factorización, la integral se puede relacionar con la constante atractiva de van der Waals, por tanto las ecuaciones 6.20 y 6.24 se pueden reescribir como:

$$\frac{A_1}{N_s kT} = -\rho_s \alpha^{VDW} g^{er}(\xi_1) \quad (6.27)$$

$$\frac{A_1^*}{N_s kT} = -\rho_s \alpha^{VDW^*} g^{er}(\xi_2) \quad (6.28)$$

donde  $\xi_1, \xi_2 \in [1, \infty]$  y el parámetro atractivo de van der Waals viene dado por la ecuación 6.8.

Se ha demostrado que para el potencial pozo cuadrado de alcance variable (ecuación 6.18), el valor de  $\xi$  es casi constante y cercano al valor de contacto 1 para un amplio rango de densidades y alcances distintos. Por tanto, se puede realizar un desarrollo de Taylor para  $g^{er}$  en el valor de contacto  $\chi = 1$ ,

$$g^{er}(\xi; \eta) = g^{er}(1; \eta) + \left( \frac{\partial g^{er}}{\partial x} \right)_{x=1} (\xi - 1) + \left( \frac{\partial^2 g^{er}}{\partial x^2} \right)_{x=1} (\xi - 1)^2 + \dots \quad (6.29)$$

Además, como  $g^{er}(x)$  es una función decreciente en el intervalo de valores de las distancias del teorema del valor medio, se puede representar la función  $g^{er}(\xi, \eta)$  mediante su valor de contacto evaluado en la fracción de empaquetamiento efectiva  $\eta_{ef}$  como:

$$g^{er}(\xi; \eta) = g^{er}(1; \eta_{ef}) \quad (6.30)$$

Para todos los casos posibles, se puede encontrar un sistema de esferas rígidas equivalente, con una fracción de empaquetamiento efectiva,  $\eta_{ef}$ , que satisfaga la ecuación 6.30.

Haciendo uso de la ecuación de estado de Carnahan y Starling [179] se puede obtener una expresión muy compacta para la energía media atractiva como:

$$\frac{A_1}{N_s kT} = -\rho_s \alpha^{VDW} g^{er}(1; \eta_{ef}) = \frac{A_1^{VDW}}{N_s kT} g^{er}(1; \eta_{ef}) \quad (6.31)$$

donde

$$g^{er}(1; \eta_{ef}) = \frac{1 - \frac{\eta_{ef}}{2}}{(1 - \eta_{ef})^3} \quad (6.32)$$

De forma análoga se obtiene una expresión similar para  $A_1^*/N_s kT$ .

Para conocer la dependencia de la fracción de empaquetamiento efectiva,  $\eta_{ef}$ , con el valor real,  $\eta$ , se puede, o bien utilizar valores exactos para  $A_1/N_s kT$  obtenidos directamente de simulación molecular, o bien integrar la ecuación 6.20 haciendo uso de una representación lo más exacta posible de  $g^{er}(r)$ . En este caso, se ha utilizado éste segundo método para obtener la contribución monómero para potenciales pozo cuadrado de alcance variable, para ello se ha resuelto la ecuación de Ornstein-Zernike mediante la fórmula de Malihevsky y Labík [180] y se ha aplicado esta aproximación a diversos sistemas esfera rígida.

La energía media atractiva pozo cuadrado,  $A_1^{PC}/N_s kT$ , para valores del alcance comprendidos entre  $1.1 \leq \lambda \leq 1.8$  viene dada por:

$$\frac{A_1^{PC}}{N_s kT} = \frac{A_1^{VDW}}{N_s kT} g^{er}(1, \eta_{ef}) \quad (6.33)$$

donde

$$\frac{A_1^{VDW}}{N_s kT} = -4\eta\epsilon(\lambda^3 - 1) \quad (6.34)$$

La parametrización para  $\eta_{ef}(\eta, \lambda)$  se obtiene mediante el siguiente polinomio:

$$\eta_{ef} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \quad (6.35)$$

donde los coeficientes  $c_i$  vienen dados por la matriz:

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.25855 & -1.50349 & 0.249434 \\ -0.669270 & 1.40049 & -0.827739 \\ 10.1576 & -15.0427 & 5.30827 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (6.36)$$

El término de fluctuación para el potencial pozo cuadrado de alcance variable,  $A_2^{PC}/N_s kT$  se obtiene directamente a partir de la primera derivada de

la energía media atractiva pozo cuadrado con respecto a la fracción de empaquetamiento:

$$\frac{A_2^{PC}}{N_s kT} = \frac{1}{2} \epsilon K^{er} \eta \frac{\partial (A_1^{PC} / N_s kT)}{\partial \eta} \quad (6.37)$$

Para finalizar, sustituyendo todas las expresiones para la energía media atractiva pozo cuadrado y fluctuación en la ecuación 6.19 se obtiene la expresión final para la contribución monómero en la versión SAFT-VR para fluidos con potencial pozo cuadrado de rango variable.

## 6.6. Ecuación de estado SAFT-VR para mezclas

La ecuación de estado SAFT-VR para cadenas de moléculas asociantes desarrollada en el apartado anterior puede extenderse para el caso de mezclas formadas por  $n$  componentes.

Para desarrollar la ecuación de estado SAFT-VR para el caso de mezclas hay que tener en cuenta una serie de aspectos:

- La forma general de la ecuación de estado para mezclas es la misma que para sustancias puras (figura 6.9).
- Los segmentos o esferas monoméricas en la mezcla interactúan mediante el mismo potencial intermolecular que para el caso de los componentes puros.
- El potencial intermolecular entre un segmento monomérico del componente  $i$  y otro segmento del componente  $j$  es:

$$u_{ij}^M = u_{ij}^{er} - \epsilon_{ij} \phi_{ij} \quad (6.38)$$

donde  $\epsilon_{ij}$  es la fortaleza de la interacción  $i - j$  y  $\phi_{ij}$  es la perturbación de interacción.

- Las cadenas de moléculas del componente  $i$  están formadas por  $m_i$  segmentos y al igual, que en caso de sustancias puras, pueden asociarse entre ellos mediante la asociación sitio-sitio.
- Para la evaluación de la energía media atractiva,  $A_i/N_s kT$ , en el caso de las mezclas también se puede aplicar el teorema del valor medio.
- Con objeto de obtener una expresión similar a la ecuación 6.27, se puede utilizar la función de distribución radial de una mezcla formada por esferas rígidas.
- La fracción molar de la especie  $i$  viene dada por:  $x_i = N_i/N$ , donde  $N_i$  es el número de moléculas de la especie  $i$  y  $N$  es el número total de moléculas.
- La fracción molar de segmentos de tipo  $i$  en la mezcla se representa mediante  $x_{s,i}$ .
- La densidad de las moléculas de la especie  $i$  es  $\rho_i = N_i/V$ .
- La densidad de los segmentos es  $\rho_s = N_s/V = \rho (\sum_{i=1}^n x_i m_i)$ .
- La densidad de la mezcla es  $\rho$ .

### 1. *Contribución ideal*

La contribución ideal a la energía Helmholtz para una mezcla viene dada por la siguiente expresión [178]:

$$\frac{A^{id}}{NkT} = \left( \sum_{i=1}^n x_i \ln \rho_i \Lambda_i^3 \right) - 1 \quad (6.39)$$

El sumatorio se extiende a todas las especies  $i$  de la mezcla;  $\Lambda_i$  es la longitud de onda térmica de Broglie de la especie  $i$ .

### 2. *Contribución monómero*

Para obtener un fluido de referencia adecuado formado por una mezcla de esferas rígidas, y al igual que para el caso de sustancias puras, se puede

utilizar la teoría de perturbación de Barker y Henderson [165, 166], de modo que la contribución monómero a la energía Helmholtz viene dada por:

$$\frac{A_{mono}}{NkT} = \left( \sum_{i=1}^n x_i m_i \right) \frac{A^M}{N_s kT} \quad (6.40)$$

donde  $A^M/N_s kT$  es la contribución a la energía Helmholtz de exceso por monómero y se obtiene de la expansión:

$$\frac{A^M}{N_s kT} = m_i \left( \frac{A^{er}}{N_s kT} + \beta \frac{A_1}{N_s kT} + \beta^2 \frac{A_2}{N_s kT} \right) \quad (6.41)$$

donde cada término se refiere ahora a una mezcla de segmentos o esferas.

La energía referencia de una mezcla de esferas rígidas se calcula con la siguiente expresión [181, 182]:

$$\frac{A^{er}}{N_s kT} = \frac{6}{\pi \rho_s} \left[ \left( \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1 \xi_2}{1 - \xi_3} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1 - \xi_3)^2} \right] \quad (6.42)$$

donde  $\xi_l$  es la densidad reducida, que se define como:

$$\xi_l = \frac{\pi}{6} \rho_s \left[ \sum_{i=1}^n x_{s,i} (\sigma_i)^l \right] \quad (6.43)$$

donde  $\sigma_i$  es el diámetro de los segmentos de la especie  $i$ . La densidad reducida correspondiente al empaquetamiento global de la mezcla es  $\xi_3$  y es equivalente a la fracción de empaquetamiento,  $\eta$ , para el caso de los componentes puros.

La contribución para el campo medio en una mezcla,  $A_1/N_s kT$ , es la suma de los términos para cada tipo de interacción [183]:

$$\frac{A_1}{N_s kT} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} a_1^{ij} \quad (6.44)$$

donde

$$\begin{aligned} a_1^{ij} &= -2\pi\rho_s\epsilon_{ij} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r_{ij}^2 \phi_{ij}(r_{ij}) g_{ij}^{er}(r_{ij}) dr_{ij} \\ &= -3\rho_s b_{ij}^{VDW} \epsilon_{ij} \int_1^{\infty} x^2 \phi_{ij}(x) g_{ij}^{er}(x) dx \end{aligned} \quad (6.45)$$

En este caso,  $b_{ij}^{VDW} = 2\pi\sigma_{ij}/3$ ,  $g_{ij}^{er}$  es la función de distribución radial para una mezcla de esferas rígidas y  $x = r_{ij}/\sigma_{ij}$ .

Como la ecuación 6.45 tiene la misma forma que para el caso de sustancias puras, se puede aplicar el teorema del valor medio y obtener de este modo una expresión para la contribución  $a_1^{ij}$ , en términos del valor de contacto,  $g_{ij}^{er}$  como:

$$\begin{aligned} a_1^{ij} &= -\rho_s \alpha_{ij}^{VDW} g_{ij}^{er}(r_{ij} = \xi_1; \xi_2) \\ &\quad - \rho_s \alpha_{ij}^{VDW} g_{ij}^{er}(r_{ij} = \sigma_{ij}; \xi_3^{ef}) \end{aligned} \quad (6.46)$$

siendo  $\alpha_{ij}^{VDW} = 3b_{ij}^{VDW} \epsilon_{ij} \int x^2 \phi_{ij}(x) dx$ . El valor de contacto,  $g_{ij}^{er}(r_{ij} = \sigma_{ij}; \xi_3)$  se evalúa mediante la siguiente expresión [181]:

$$\begin{aligned} g_{ij}^{er}(\sigma_{ij}) &= \frac{1}{(1 - \xi_3)} + 3 \left( \frac{\sigma_i \sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j} \right) \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} \\ &\quad + 2 \left( \frac{\sigma_i \sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j} \right)^2 \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \end{aligned} \quad (6.47)$$

La resolución de la ecuación 6.46 requiere de una expresión explícita para  $\xi_3^{ef}$ . Para ello se puede suponer que la parametrización realizada para la fracción de empaquetamiento (ecuación 6.35) para componentes puros,

$\eta^{ef} [\eta]$ , que interaccionan mediante un potencial pozo cuadrado, es válida para  $\xi_3^{ef} [\xi_3]$  de la mezcla.

La contribución fluctuación en una mezcla,  $A_2/N_s kT$ , se puede expresar como:

$$\frac{A_2}{N_s kT} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{s,i} x_{s,j} a_2^{ij} \quad (6.48)$$

donde

$$a_2^{ij} = \frac{1}{2} \epsilon_{ij} K^{er} \rho_s \frac{\partial a_1^{*ij}}{\partial \rho_s} \quad (6.49)$$

siendo  $K^{er}$  la compresibilidad de una mezcla de referencia formada por esferas rígidas [184]:

$$K^{er} = \frac{\xi_0 (1 - \xi_3)^4}{\xi_0 (1 - \xi_3)^2 + 6\xi_1 \xi_2 (1 - \xi_3) + 9\xi_2^3} \quad (6.50)$$

Al igual que para el caso de componentes puros,  $a_2^{ij}$  se puede reescribir en términos de la energía efectiva del campo medio,  $a_1^{*ij}$ , que a su vez se relaciona con la cuadrado de la interacción atractiva monómero-monómero,  $\phi_{ij}$  mediante la siguiente expresión que, al igual que para  $a_1^{ij}$ , puede ser evaluada haciendo uso del teorema del valor medio:

$$\begin{aligned} a_1^{*ij} &= -2\pi \rho_s \sigma_{ij}^3 \epsilon_{ij} \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} r_{ij}^2 \phi_{ij}^2(r_{ij}) g_{ij}^{er}(r_{ij}) dr_{ij} \\ &= -3\rho_s b_{ij}^{VDW} \epsilon_{ij} \int_1^{\infty} x^2 \phi_{ij}^2(x) g_{ij}^{er}(x) dx \end{aligned} \quad (6.51)$$

### 3. Contribución cadena

De modo análogo al caso de compuestos puros, la contribución a la energía debida a la unión entre segmentos para formar las moléculas viene dada en términos del valor de contacto para la función de distribución de monómeros:

$$\frac{A^{cad}}{NkT} = - \sum_{i=1}^n x_i (m_i - 1) \ln y_{ii}^M(\sigma_{ii}) \quad (6.52)$$

donde  $y_{ii}^M(\sigma_{ii})$  es la función de correlación monómero-monómero evaluada a la distancia de contacto entre esferas, que se puede obtener haciendo uso de la expansión de la función de distribución radial para segmentos de especies  $i$  y  $j$ ,  $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$  para el caso de  $i = j$  como:

$$y_{ij}^M(r) = g_{ij}^M(\sigma_{ij}) \exp^{-\beta\epsilon_{ij}} \quad (6.53)$$

y donde  $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$  se obtiene a partir de:

$$g_{ij}^M(\sigma_{ij}) = g_{ij}^{er}(\sigma_{ij}) + \beta\epsilon_{ij}g_1(\sigma_{ij}) \quad (6.54)$$

El término  $g_1(\sigma_{ij})$  se obtiene mediante un cálculo de presión utilizando el teorema del virial de Clausius, llegando finalmente a la siguiente expresión:

$$g_1(\sigma_{ij}) = \frac{3}{2\pi\sigma_{ij}^3\epsilon_{ij}} \frac{\partial a_1^{ij}}{\partial \rho_s} - \int_1^\infty x^3 \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial x} g_{ij}^{er}(x) dx \quad (6.55)$$

### 4. Contribución asociación

La contribución a la energía Helmholtz debida a la asociación para  $s_i$  sitios se obtiene, al igual que para el caso de sustancias puras, directamente de la teoría de Wertheim como:

$$\frac{A^{asoc}}{NkT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[ \sum_{A=1}^{s_i} \left( \ln X_{A,i} - \frac{X_{A,i}}{2} \right) + \frac{s_i}{2} \right] \quad (6.56)$$

donde el primer sumatorio se extiende a todas las especies  $i$  y el segundo a los  $s_i$  sitios,  $A$ , de una molécula de tipo  $i$ .  $X_{A,i}$  es la fracción de moléculas no enlazadas al sitio  $A$  y se evalúa mediante la siguiente expresión:

$$X_{A,i} = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^n \sum_{B=1}^{s_j} \rho x_j X_{B,j} \Delta_{AB,ij}} \quad (6.57)$$

siendo  $\Delta_{AB,ij}$  la función que caracteriza la asociación entre los sitios  $A$  y  $B$  de distintas moléculas. Esta función puede escribirse en términos de la función de distribución radial monómero-monómero a la distancia de contacto,  $g_{ij}^M(\sigma_{ij})$ , de la función de Mayer,  $f_{AB,ij} = \exp(-\psi_{AB,ij}/kT) - 1$ , para la interacción sitio-sitio  $A - B$ ,  $\psi_{AB}$ , y del volumen disponible para la interacción,  $K_{AB,ij}$ , como:

$$\Delta_{AB,ij} = K_{AB,ij} f_{AB,ij} g_{ij}^M(\sigma_{ij}) \quad (6.58)$$

Durante el desarrollo de la ecuación de estado SAFT-VR para mezclas, se han introducido una serie de parámetros,  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$  y  $\lambda_{ij}$ . Estos parámetros se pueden obtener a partir de los parámetros para los componentes puros haciendo uso de reglas de mezcla adecuadas. En este caso, se han utilizado las reglas de Lorentz-Berthelot [181] para evaluar los parámetros de tamaño y energía:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (6.59)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{1/2} \quad (6.60)$$

Por otro lado, el parámetro  $\lambda_{ij}$  se determina mediante la media aritmética:

$$\lambda_{ij} = \frac{\sigma_i \lambda_i + \sigma_j \lambda_j}{\sigma_i + \sigma_j} \quad (6.61)$$

Al igual que para el caso de sustancias puras, una vez obtenida la energía Helmholtz para una mezcla y haciendo uso de relaciones termodinámicas estándar, se pueden obtener el resto de propiedades termodinámicas. Así, el

factor de compresibilidad, la presión y el potencial químico de la sustancia  $i$  se puede obtener mediante la siguiente expresión.

$$Z = \frac{PV}{NkT} = \sum_{i=1}^n \left( x_i \frac{\mu}{NkT} \right) - \frac{A}{NkT} \quad (6.62)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (6.63)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (6.64)$$

## 6.7. Estimación de los parámetros SAFT-VR. Obtención del equilibrio de fases

La obtención del juego de parámetros SAFT-VR que representan una sustancia pura y el estudio del equilibrio líquido vapor de la misma se realiza de manera simultánea.

Según todo lo expuesto anteriormente, para representar una sustancia pura mediante el modelo SAFT-VR se requiere de un máximo de 6 parámetros moleculares, cuyo conjunto se representa por  $\theta$ , y se obtienen mediante un método de optimización a partir de resultados experimentales de equilibrio líquido vapor y de los volúmenes de saturación del líquido y vapor de la sustancia en cuestión.

- Los parámetros que representan a un fluido no asociante son:
  - $\sigma_i$ : diámetro de la esfera rígida o segmento.
  - $m_i$ : número de segmentos que forman la cadena o molécula monomérica.
  - $\epsilon_i$ : profundidad del pozo de potencial de interacción entre segmentos.
  - $\lambda_i$ : alcance del pozo de potencial de interacción entre segmentos.

- Si se trata de un fluido asociante, se añaden además dos parámetros característicos de la asociación entre las moléculas  $i$ - $j$ .
  - $\epsilon_{A_i B_j}$ : profundidad del pozo de potencial de interacción entre moléculas.
  - $K_{A_i B_j}$ : volumen de asociación entre moléculas, correspondiente a la longitud del pozo  $r_{A_i B_j}$ .

Como se ha indicado anteriormente, para obtener el equilibrio de fases de una sustancia pura es necesaria la estimación de los parámetros SAFT-VR y para ello se realiza una optimización de los mismos resolviendo las ecuaciones que resultan de aplicar las condiciones para el equilibrio de fase:

- La temperatura de las fases en equilibrio ha de ser la misma.
- La presión de ambas fases ha de ser igual.
- El potencial químico de las fases implicadas también tiene que ser el mismo.

Estas condiciones generan un juego de  $f$  ecuaciones que se resuelven mediante un algoritmo Levenberg-Marquardt [185].

Las ecuaciones que se utilizan son:

- Para obtener el juego de parámetros  $\theta$ :

$$\sum_{i=1}^{np} \left[ \left( \frac{P^{sat,cal} - P^{sat,exp}}{P^{sat,exp}} \right)^2 + \left( \frac{V^{l,cal} - V^{l,exp}}{V^{l,exp}} \right)^2 \right] = 0$$

donde  $np$  es el número de puntos experimentales.

- Para resolver el equilibrio líquido vapor:

$$f_1(P_i^{sat}, \rho_i^l, \rho_i^v, T_i) = T_i^{sat} - T_i = 0$$

$$f_2(P_i^{sat}, \rho_i^l, \rho_i^v, T_i) = P_i^{sat} - P(\rho_i^l, T_i, \theta) = 0$$

$$f_3 (P_i^{sat}, \rho_i^l, \rho_i^v, T_i) = P_i^{sat} - P(\rho_i^v, T_i, \theta) = 0$$

$$f_4 (P_i^{sat}, \rho_i^l, \rho_i^v, T_i) = \mu(\rho_i^l, T_i, \theta) - \mu(\rho_i^v, T_i, \theta) = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, np$$

donde  $\rho^l$  y  $\rho^v$  son las densidades de las fases líquida y vapor respectivamente y  $T_i$  es la temperatura de equilibrio.

- La optimización de los parámetros se ha realizado restringiendo los valores entre los siguientes límites:
  - $1 < m < 4$
  - $100 < \epsilon/k < 700$  (en K), donde  $k$  es la constante de Boltzmann.
  - $2 < \sigma < 6$  (en Å)
  - $1.2 < \lambda < 1.8$

Una vez obtenido el juego de parámetros  $\theta$  y el equilibrio líquido vapor de las sustancias puras se procede a la obtención del equilibrio líquido vapor de las mezclas. Las condiciones de equilibrio y las ecuaciones son las mismas que para el caso de los fluido puros así como el procedimiento de optimización.

A pesar de que en el desarrollo de la ecuación SAFT-VR para mezclas no se ha presentado ningún parámetro extra necesario para la representación de la energía Helmholtz de una mezcla, dependiendo de los requerimientos de la misma, se pueden proponer uno o dos parámetros ajustables adicionales para las reglas de mezcla.

$$\sigma_{ij} = \gamma_{ij} \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (6.65)$$

$$\epsilon_{ij} = \zeta_{ij} (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{1/2} = (1 - k_{ij}) (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{1/2} \quad (6.66)$$

donde  $\gamma_{ij}$  y  $\zeta_{ij}$  son los parámetros adicionales.

## 6.8. Aplicación de SAFT-VR a los componentes puros

Se ha utilizado el modelo SAFT-VR para modelar el equilibrio líquido vapor de los componentes puros estudiados en este trabajo, mediante la optimización de los parámetros  $m$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $\lambda$ , que representan a las distintas sustancias.

Estos parámetros se han obtenido según el procedimiento descrito con anterioridad ajustando los valores hallados con el modelo SAFT-VR a las densidades del líquido y el vapor saturado, y las presiones de saturación experimentales desde el punto triple al punto crítico [51, 80–82, 186–215]. Los valores de los parámetros optimizados para los componentes puros se muestran en la tabla 6.1.

Desde el punto de vista matemático, los valores de los parámetros optimizados son razonables. Salvo para el caso del isómero 1-cloro-2-metilpropano, cuyo parámetro  $\lambda$  tiende al valor extremo  $\lambda = 1.8$ , el resto parámetros se encuentran entre los límites establecidos previamente.

Las gráficas 6.11 a 6.18 muestran los diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  obtenidos mediante el modelo SAFT-VR, de los componentes puros junto con los puntos experimentales utilizados en la optimización de los parámetros.

En la tabla 6.2 se recogen los valores obtenidos mediante el modelo SAFT-VR para la presión a las temperaturas de trabajo de los compuestos puros, junto con el valor experimental y la desviación absoluta media para la presión.

Los resultados indican que la estimación del equilibrio líquido vapor de los componentes puros es satisfactoria ya que los valores de la desviación absoluta media para la presión no son grandes. La mejor correlación entre los valores experimentales y los calculados según el modelo SAFT-VR la presenta el isómero 2-clorobutano, mientras que el 1-cloro-2-metilpropano es el que muestra la mayor desviación absoluta media. Para el resto de compuestos, la desviación absoluta media se sitúa en torno a 1, salvo para los éteres cíclicos 1,3-dioxolano y tetrahidrofurano, cuyos valores son ligeramente mayores.

<i>Compuesto</i>	$m$	$\epsilon/k$ (K)	$\sigma$ (Å)	$\lambda$
1,3-Dioxolano	1.943	397.257	3.804	1.422
1,4-Dioxano	3.222	192.540	3.152	1.732
Tetrahidrofurano	2.824	184.900	3.206	1.738
Tetrahidropirano	3.167	170.545	3.289	1.781
1-Clorobutano	2.530	226.740	3.722	1.559
2-Clorobutano	2.112	310.063	4.003	1.507
1-Cloro-2-metilpropano	3.426	148.910	3.240	1.799
2-Cloro-2-metilpropano	1.925	282.530	4.126	1.556

Tabla 6.1: *Parámetros SAFT-VR,  $m$ ,  $\epsilon/k$ ,  $\sigma$  y  $\lambda$ , optimizados para los componentes puros.*

<i>Compuesto</i>	$T$ (K)	$P^{exp}$ (kPa)	$P^{SAFT-VR}$ (kPa)	$\Delta P$ (kPa)
1,3-Dioxolano	298.15	13.535	13.941	1.72
	313.15	26.830	27.096	
1,4-Dioxano	298.15	4.900	4.919	1.01
	313.15	10.170	10.201	
Tetrahidrofurano	298.15	21.610	21.840	1.40
	313.15	40.615	40.440	
Tetrahidropirano	298.15	9.560	9.426	0.44
	313.15	18.660	18.404	
1-Clorobutano	298.15	13.515	13.418	1.05
	313.15	26.075	25.675	
2-Clorobutano	298.15	20.905	20.855	0.30
	313.15	38.540	38.249	
1-Cloro-2-metilpropano	298.15	20.350	20.211	2.37
	313.15	37.680	37.661	
2-Cloro-2-metilpropano	298.15	40.130	40.960	0.77
	313.15	70.695	70.196	

Tabla 6.2: *Presión experimental,  $P^{exp}$ , y calculada mediante el modelo SAFT-VR,  $P^{SAFT-VR}$ , junto con la desviación absoluta media,  $\Delta P$ , obtenida para los componentes puros.*

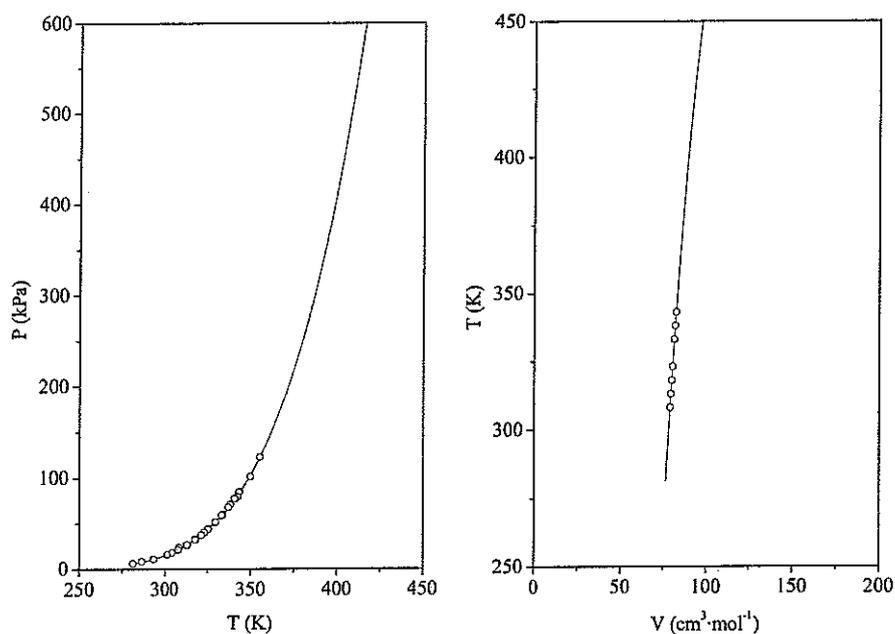


Figura 6.11: Diagramas P-T y T-V para el 1,3-dioxolano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

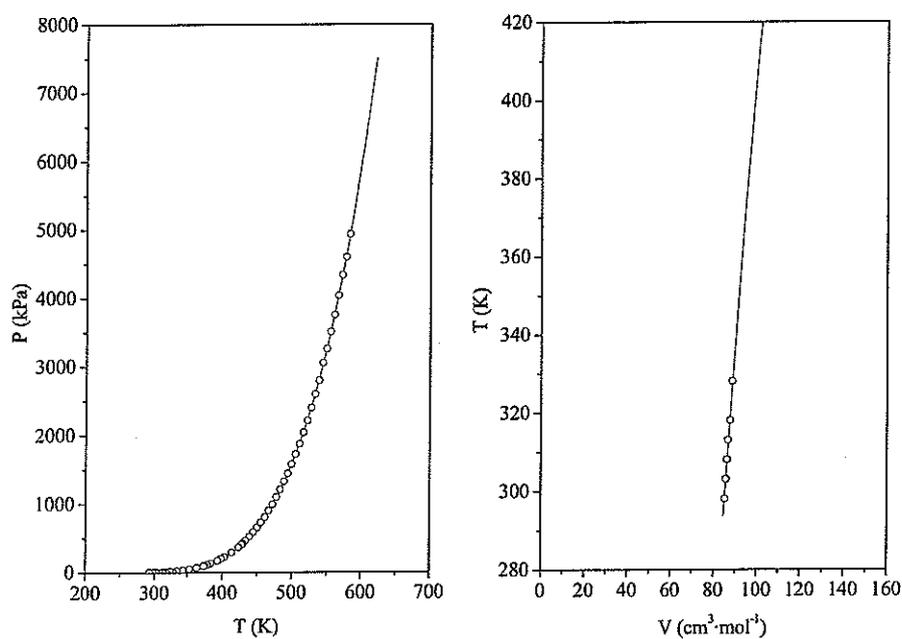


Figura 6.12: Diagramas P-T y T-V para el 1,4-dioxano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

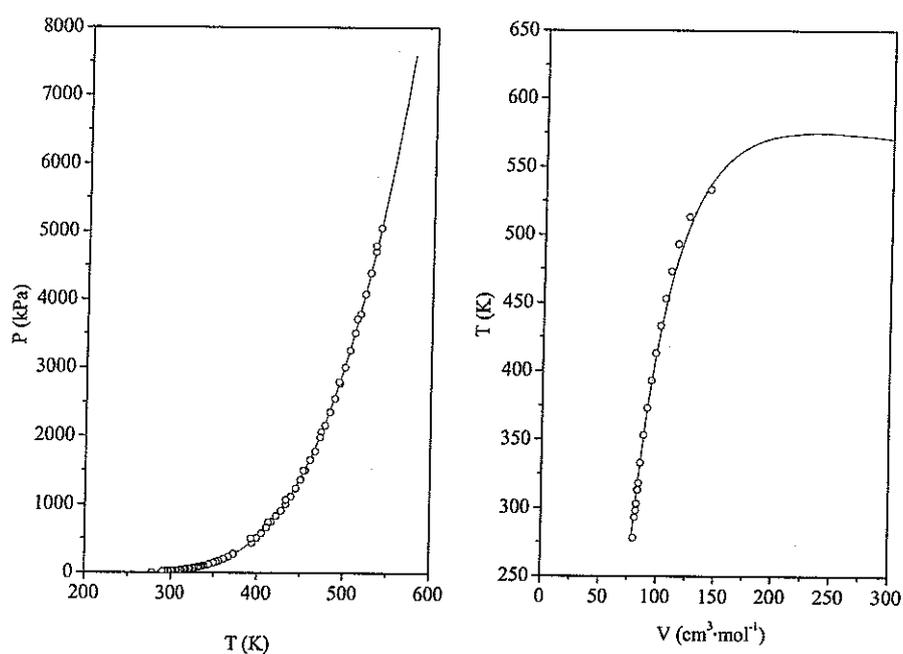


Figura 6.13: Diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  para el tetrahidrofurano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

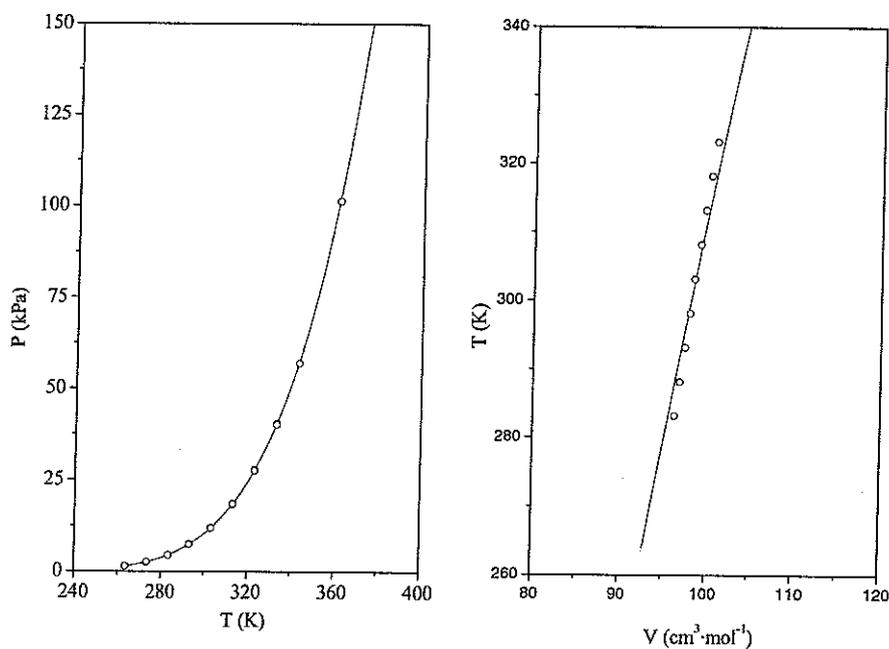


Figura 6.14: Diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  para el tetrahidropirano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

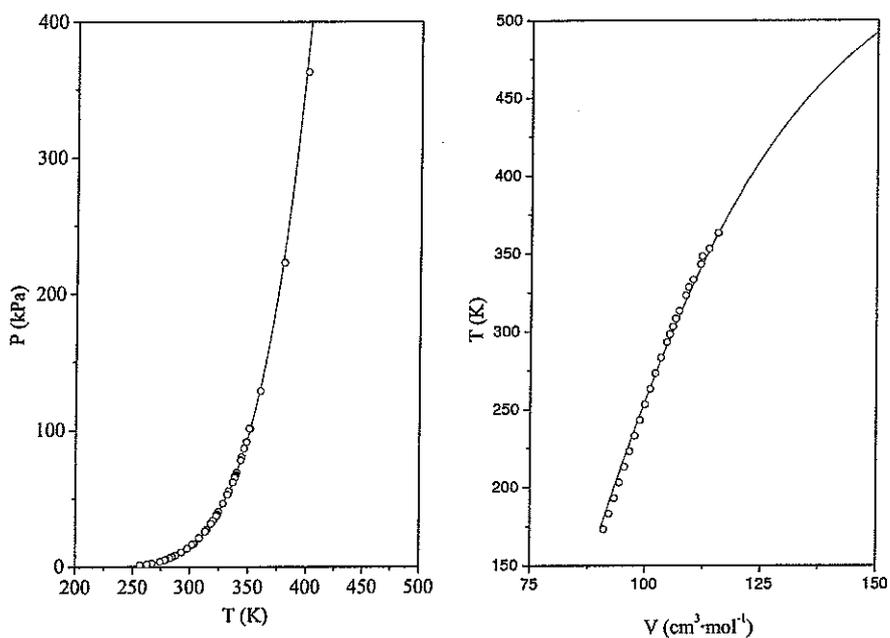


Figura 6.15: Diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  para el 1-clorobutano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

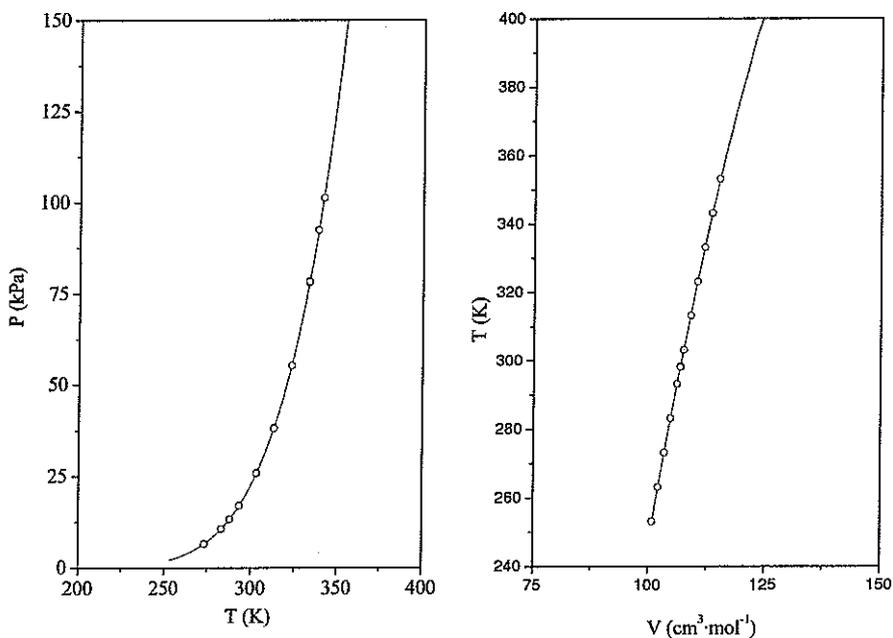


Figura 6.16: Diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  para el 2-clorobutano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

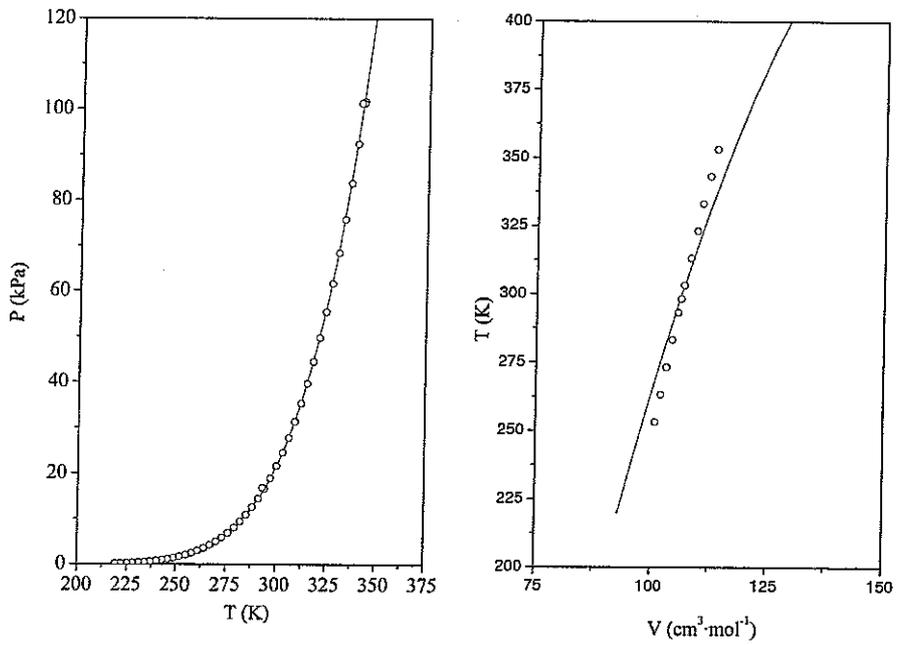


Figura 6.17: Diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  para el 1-cloro-2-metilpropano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

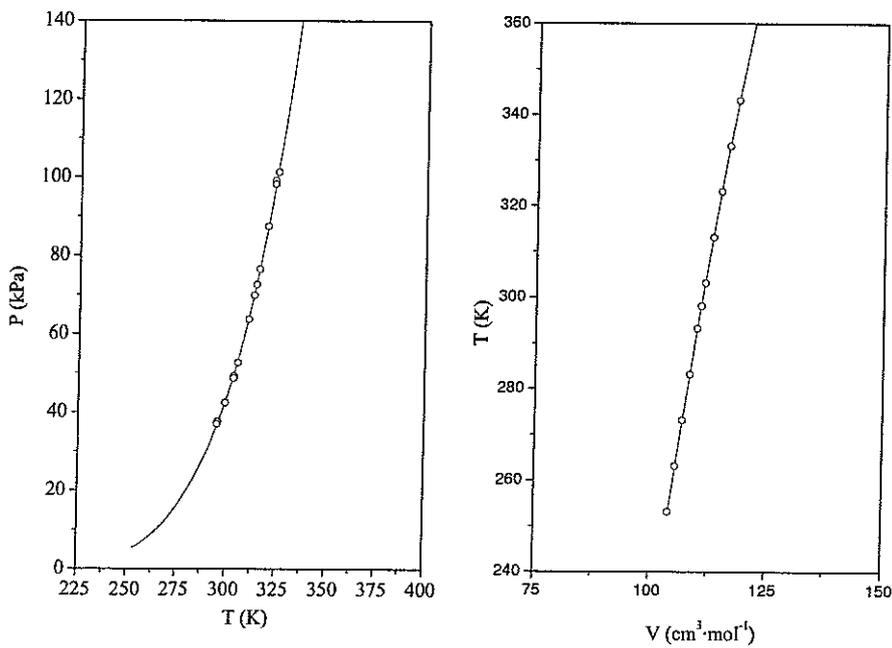


Figura 6.18: Diagramas  $P$ - $T$  y  $T$ - $V$  para el 2-cloro-2-metilpropano: (O) puntos experimentales; (—) estimación SAFT-VR.

## 6.9. Aplicación de SAFT-VR a las mezclas

Una vez obtenidos los parámetros  $m$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $\lambda$ , que representan los componentes puros, se ha obtenido el equilibrio líquido vapor de las mezclas estudiadas en este trabajo para las distintas condiciones de medida. El cálculo se ha realizado según el procedimiento descrito con anterioridad, resolviendo el juego de ecuaciones necesario para la obtención del equilibrio líquido vapor.

### 6.9.1. Obtención del equilibrio líquido vapor sin parámetros adicionales

En primer lugar, se ha calculado el equilibrio líquido vapor tanto isobárico como isotérmico haciendo uso únicamente del juego de parámetros  $\theta$  obtenido para las sustancias puras. En las tablas 6.3 y 6.4 se muestra la desviación media absoluta obtenida para las mezclas estudiadas. Además, los resultados han sido representados gráficamente en las figuras 6.19 a 6.22 para el equilibrio líquido vapor isobárico y para el caso del isotérmico, en las figuras 6.23 a 6.26.

Tal y como muestran los resultados, la estimación realizada por el modelo SAFT-VR es satisfactoria para la mayoría de los casos estudiados. En general, el modelo SAFT-VR representa mejor el equilibrio líquido vapor para el caso de las mezclas formadas por tetrahidrofurano y tetrahidropirano que aquellas mezclas que contienen los diéteres 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano.

En el caso del equilibrio líquido vapor isobárico, las desviaciones más pequeñas se encuentran para las siguientes mezclas: tetrahidrofurano + 1-clorobutano a la presión de 40.0 kPa y tetrahidrofurano + 2-cloro-2-metilpropano a  $P = 101.3$  kPa, mientras que las mayores desviaciones las presentan las mezclas formadas por 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano y 2-cloro-2-metilpropano a la presión de 101.3 kPa. En cuanto a la forma de las curvas obtenidas, el modelo SAFT-VR representa satisfactoriamente el comportamiento de la mayoría de las mezclas estudiadas, excepto aquellas que presentan azeótropos (1,3-dioxolano + 1-clorobutano, 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano y tetrahidrofurano + 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano).

Mezclas	$P$ ( $kPa$ )	$\Delta T$ ( $K$ )	$\Delta y$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	1.66	0.0235
	101.3	2.10	0.0235
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	1.75	0.0261
	101.3	2.14	0.0241
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	1.11	0.0216
	101.3	1.33	0.0196
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	1.34	0.0229
	101.3	2.21	0.0210
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	1.01	0.0151
	101.3	1.25	0.0148
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	1.91	0.0248
	101.3	1.58	0.0194
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.81	0.0141
	101.3	0.91	0.0138
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	1.95	0.0235
	101.3	3.09	0.0283
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.31	0.0082
	101.3	0.70	0.0081
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.65	0.0096
	101.3	0.57	0.0071
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.64	0.0080
	101.3	0.69	0.0059
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.42	0.0052
	101.3	0.37	0.0077
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.79	0.0084
	101.3	0.89	0.0065
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.85	0.0076
	101.3	1.20	0.0098
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.68	0.0046
	101.3	0.94	0.0048
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.83	0.0041
	101.3	0.78	0.0085

Tabla 6.3: *Desviaciones absolutas medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$ , entre el equilibrio líquido vapor isobárico experimental y el obtenido mediante el modelo SAFT-VR.*

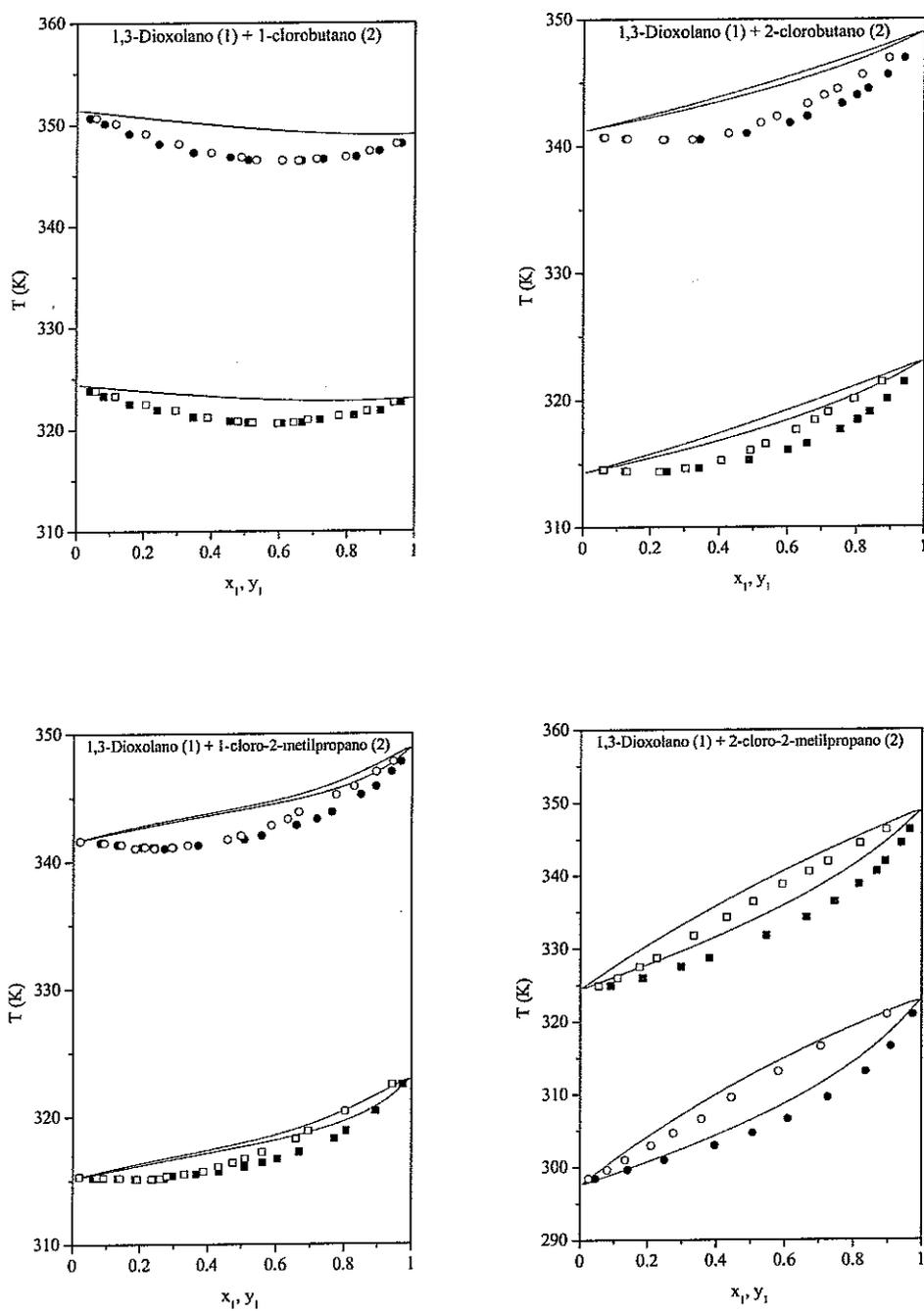


Figura 6.19: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

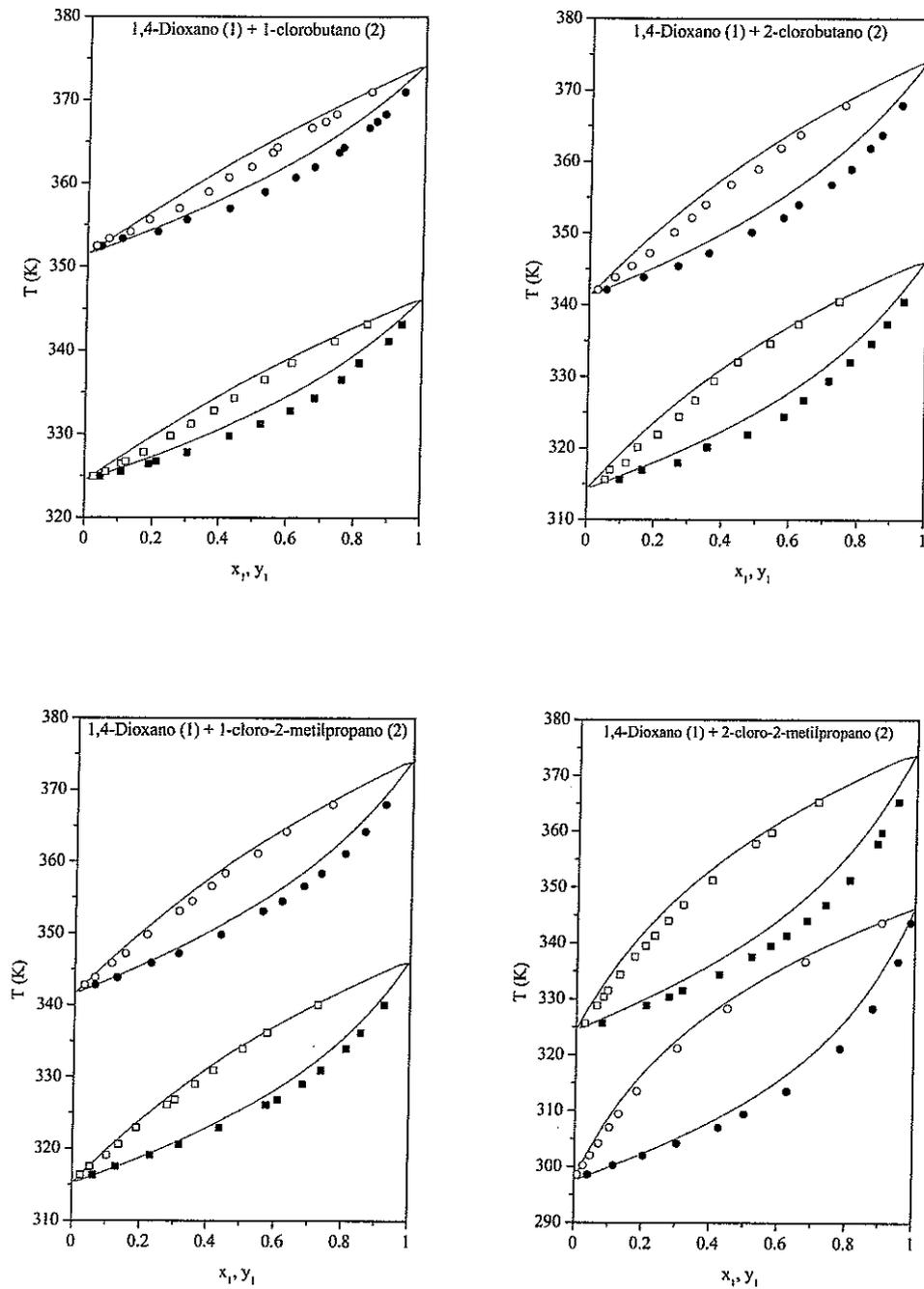


Figura 6.20: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

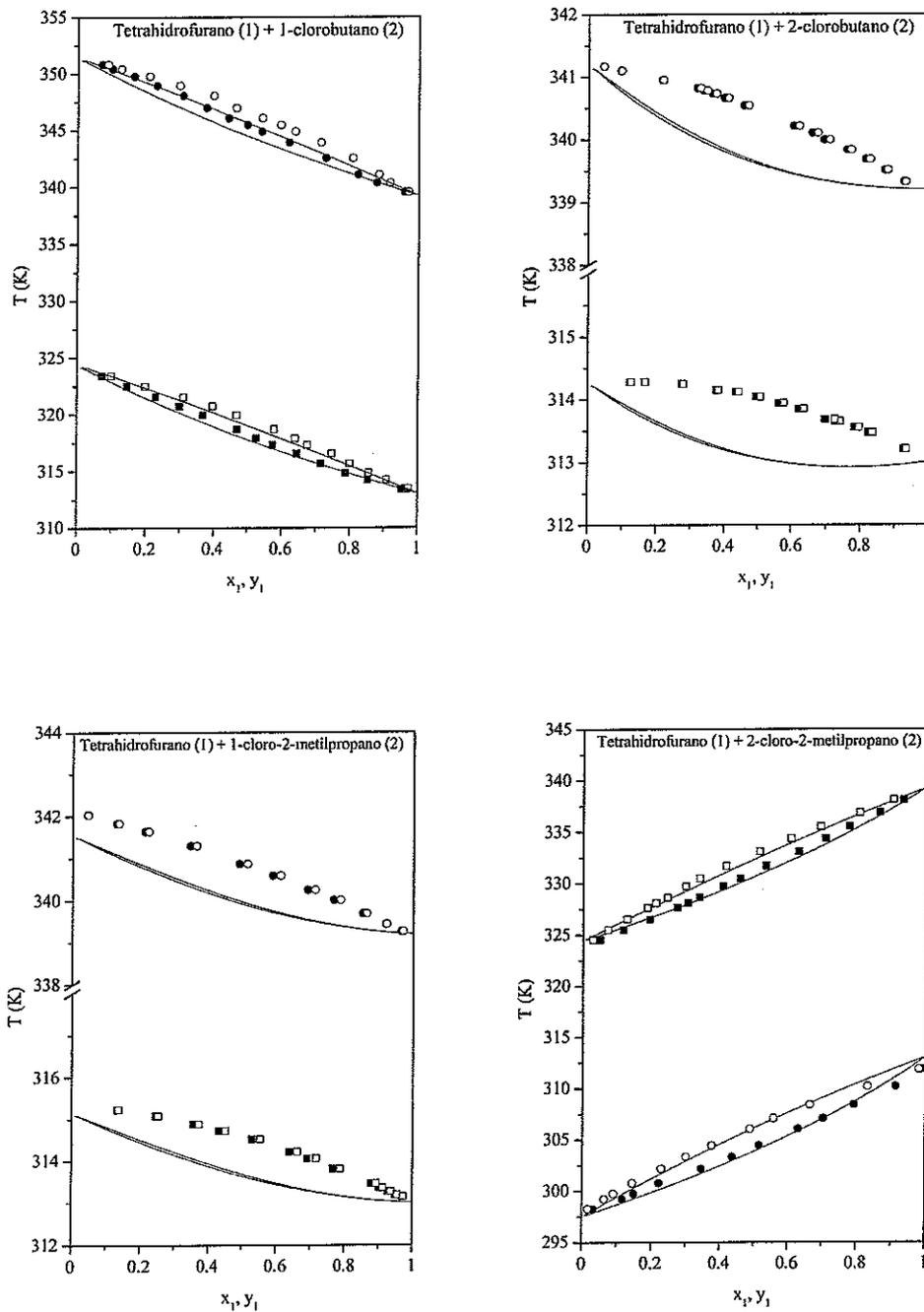


Figura 6.21: Diagrama  $T-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahydrofurano (1)+ isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

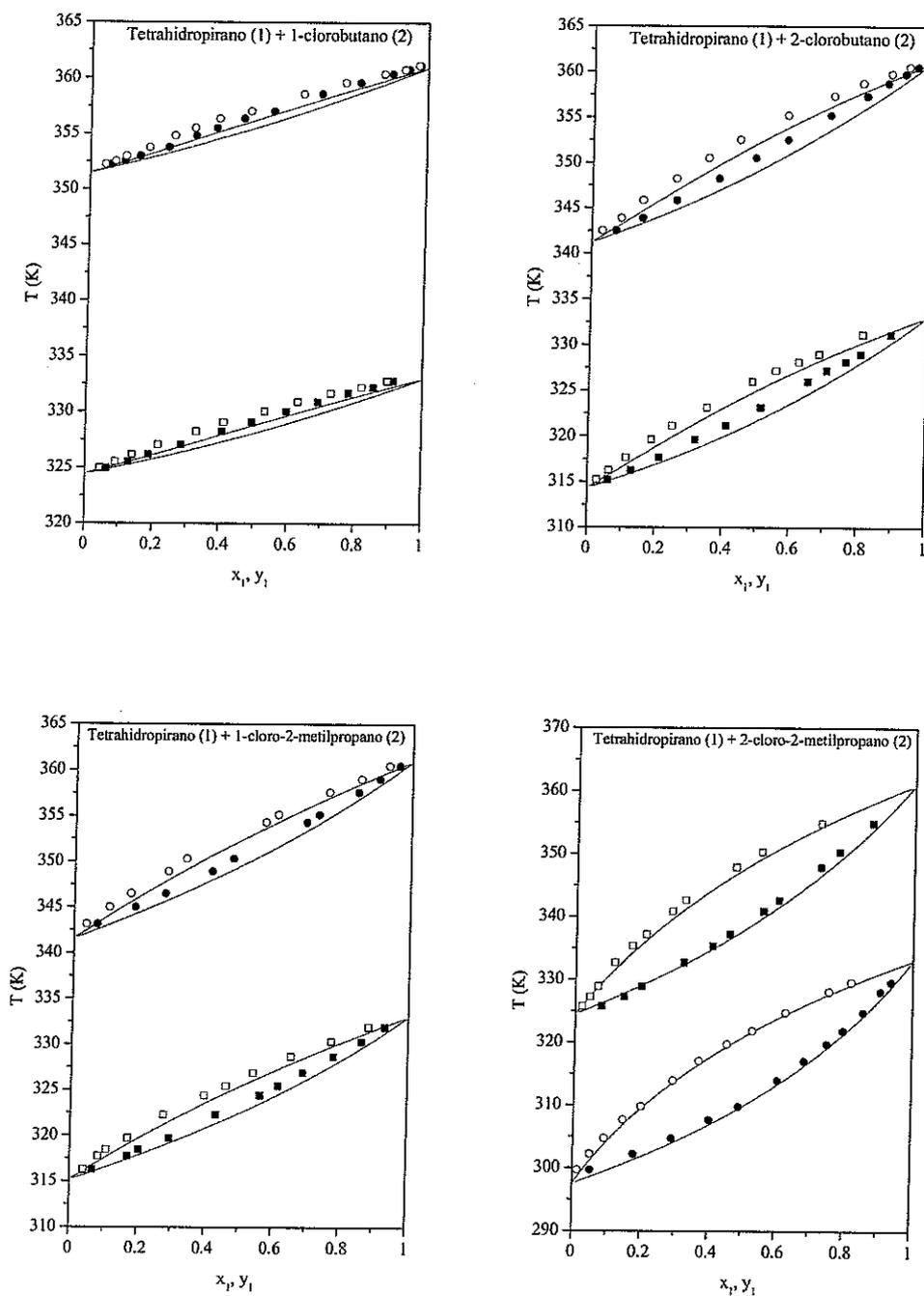


Figura 6.22: Diagrama  $T-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

Mezclas	$T$ (K)	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	1.09	0.0313
	313.15	2.26	0.0278
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	1.30	0.0304
	313.15	2.78	0.0294
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	1.08	0.0258
	313.15	2.09	0.0235
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	1.11	0.0194
	313.15	3.16	0.0209
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.55	0.0229
	313.15	1.20	0.0246
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.81	0.0241
	313.15	1.48	0.0224
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.87	0.0235
	313.15	1.51	0.0211
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	1.67	0.0348
	313.15	2.93	0.0224
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.56	0.0116
	313.15	0.74	0.0048
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.71	0.0113
	313.15	0.86	0.0108
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.60	0.0138
	313.15	0.77	0.0116
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	1.12	0.0086
	313.15	0.68	0.0076
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.29	0.0125
	313.15	0.40	0.0111
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.45	0.0127
	313.15	0.56	0.0103
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.25	0.0111
	313.15	0.39	0.0097
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.65	0.0086
	313.15	0.23	0.0040

Tabla 6.4: *Desviaciones absolutas medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$ , entre el equilibrio líquido vapor isotérmico experimental y el obtenido mediante el modelo SAFT-VR.*

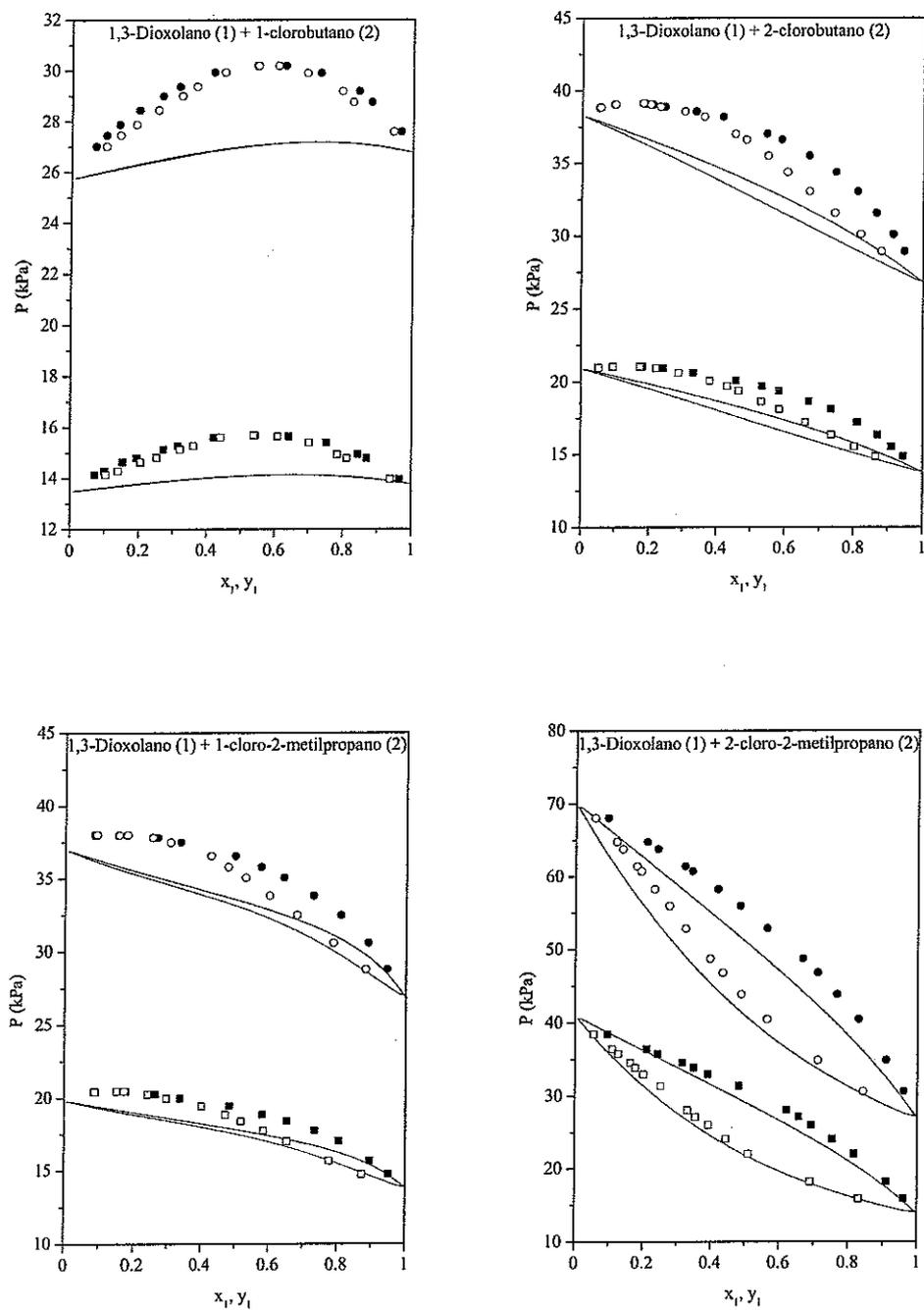


Figura 6.23: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

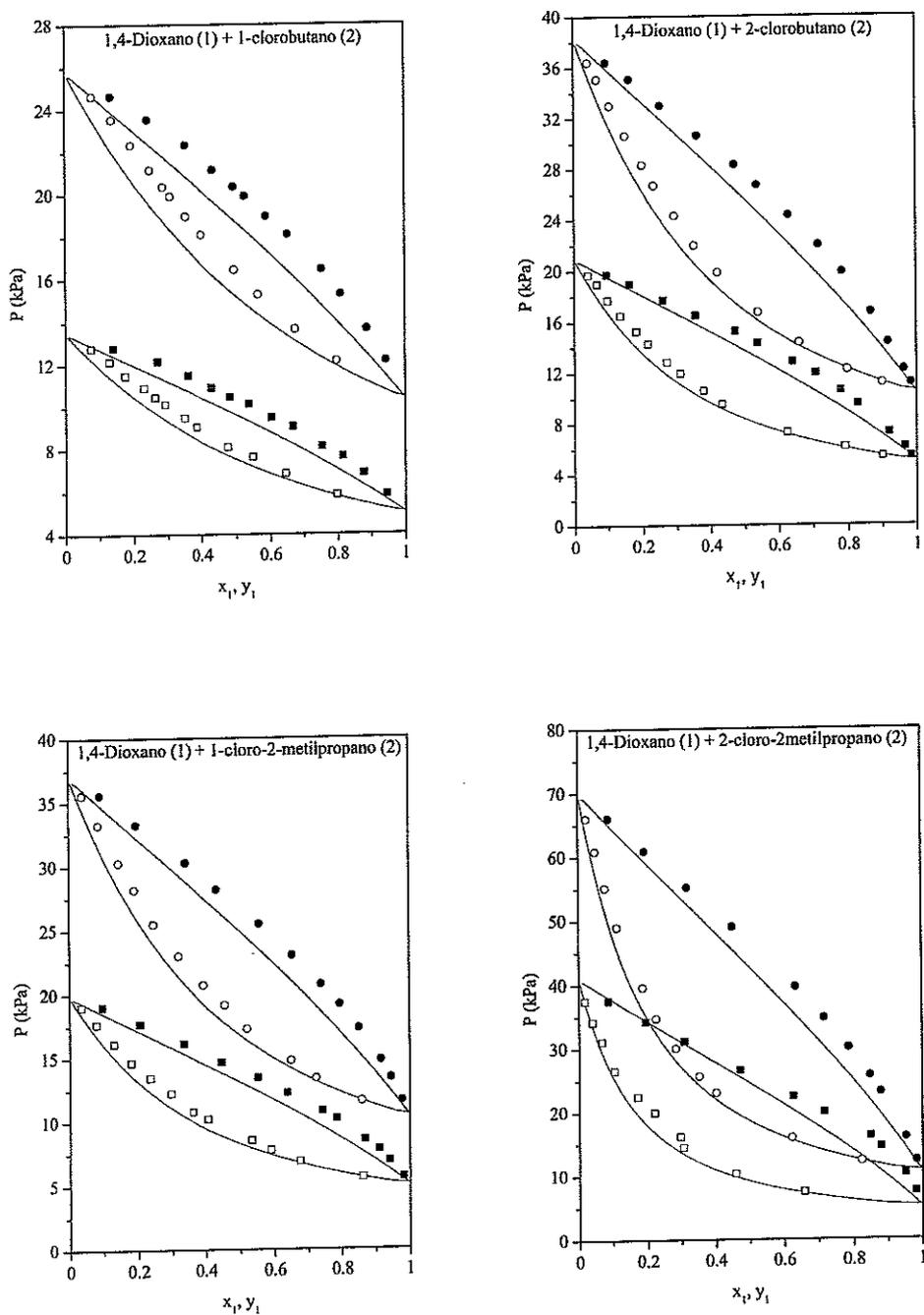


Figura 6.24: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

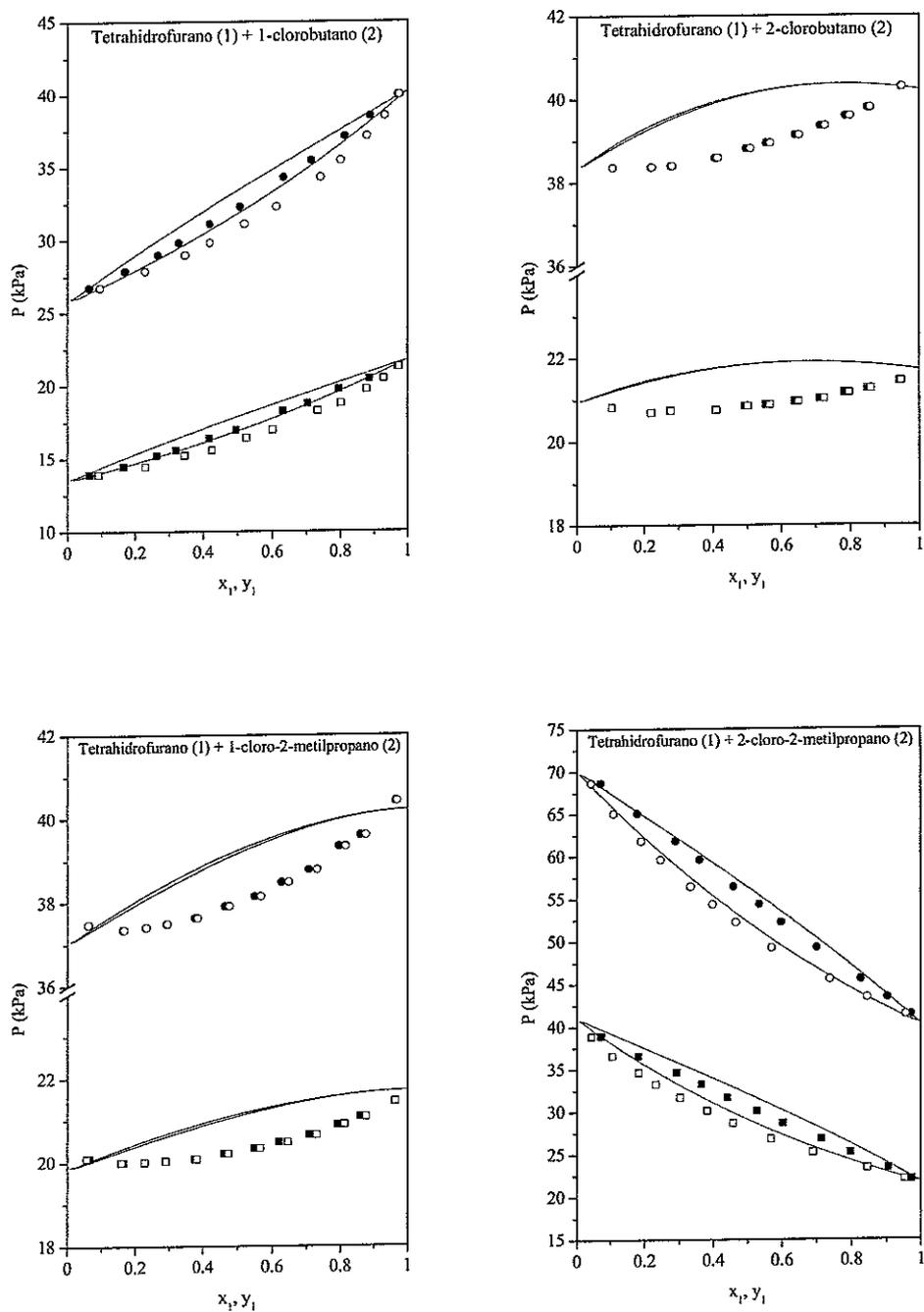


Figura 6.25: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

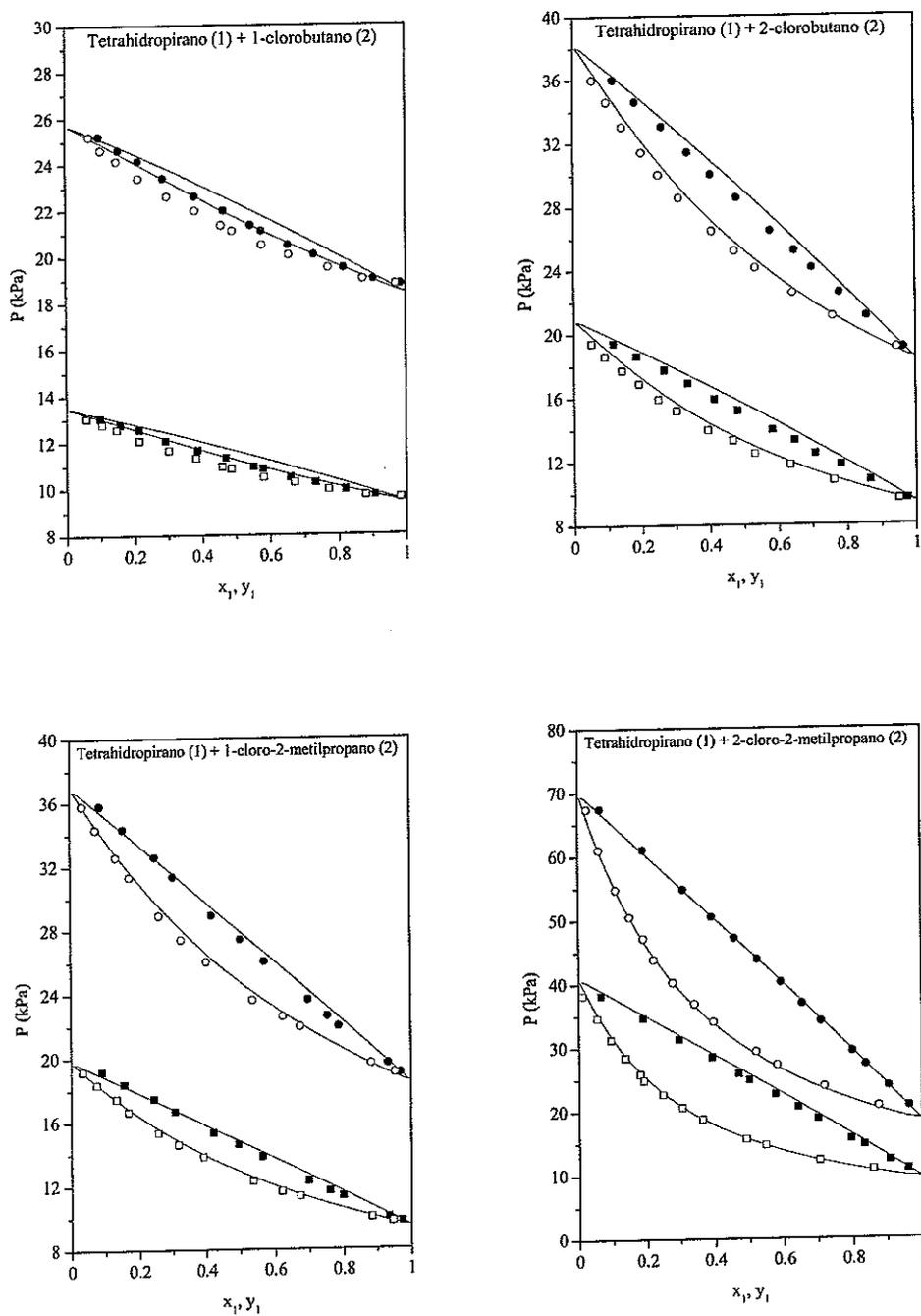


Figura 6.26: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T = 298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T = 313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

Los resultados obtenidos para el equilibrio líquido vapor isotérmico muestran notables similitudes con las presentadas para el caso isobárico. Las mayores desviaciones se encuentran, al igual que en el caso anterior, para las mezclas 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano y 2-cloro-2-metilpropano a la temperatura de 313.15 K. Por otra parte, las desviaciones más pequeñas las presentan las mezclas tetrahidropirano + 1-clorobutano a la temperatura de 298.15 K y tetrahidropirano + 1-cloro-2-metilpropano o 2-cloro-2-metilpropano a  $T = 313.15$  K. Al igual que ocurre para el caso isobárico, el modelo SAFT-VR representa relativamente bien el comportamiento de las mezclas estudiadas, salvo para las que muestran azeótropos (1,3-dioxolano + 1-clorobutano, 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano y tetrahidrofurano + 2-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano).

### 6.9.2. Obtención del equilibrio líquido vapor con parámetro adicional

Con objeto de mejorar la descripción del equilibrio líquido vapor de las mezclas estudiadas, se ha propuesto la incorporación de parámetros adicionales para las reglas de mezcla (ecuaciones 6.65 y 6.66). Tras realizar numerosas pruebas, se llegó a la conclusión que tan sólo es necesario incorporar un parámetro adicional extra,  $k_{ij}$ , para solventar los problemas surgidos en la representación del equilibrio líquido vapor mediante el modelo SAFT-VR. Es interesante recordar que el parámetro  $k_{ij}$  está relacionado con el parámetro energético de la regla de Lorentz-Berthelot,  $\epsilon_{ij} = (1 - k_{ij})(\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{1/2}$ , (ecuación 6.66).

El parámetro  $k_{ij}$  ha sido calculado mediante la minimización de la siguiente función objetivo:

$$F = \sum_{i=1}^n |Y^{exp} - Y^{cal}|_i^2 \quad (6.67)$$

donde  $Y$  representa la temperatura o presión según se trate del equilibrio líquido vapor isobárico o isotérmico.

Para las mezclas formadas por los diéteres cíclicos 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano y los isómeros del clorobutano, el parámetro adicional que mejor se

ajusta al comportamiento de las mismas es  $k_{ij} = 0.0165$ , mientras que para las mezclas que contienen los monoéteres tetrahydrofurano o tetrahydropirano el valor encontrado para el parámetro adicional es  $k_{ij} = -0.005$ .

Las tablas 6.5 y 6.6 recogen los resultados obtenidos para la desviación media absoluta entre los valores experimentales y los calculados según el modelo SAFT-VR para el equilibrio líquido vapor tanto isobárico como isotérmico de las mezclas estudiadas.

En las gráficas 6.27 a 6.30 se muestran los resultados obtenidos para el equilibrio líquido vapor isobárico obtenido mediante el modelo SAFT-VR con un parámetro adicional. Para el caso del equilibrio líquido vapor isotérmico, los resultados de la estimación se presentan en las figuras 6.31 a 6.34.

Los resultados indican que la estimación del equilibrio líquido vapor mediante el modelo SAFT-VR con un parámetro energético adicional, mejoran sustancialmente para la mayoría de los casos con respecto a los obtenidos previamente. Las únicas excepciones se encuentran para las mezclas 1,4-dioxano + 1-cloro-2-metilpropano a ambas presiones de trabajo y 1,3-dioxolano + 2-cloro-2-metilpropano a la temperatura de 298.15 K, donde el uso del parámetro adicional  $k_{ij}$  apenas mejora la estimación.

Cuando los cálculos se realizan con un parámetro adicional, no se encuentran diferencias apreciables en cuanto a los resultados obtenidos para las mezclas formadas por los monoéteres tetrahydrofurano o tetrahydropirano y los diéteres cíclicos 1,3-dioxolano y 1,4-dioxano.

Para el caso del equilibrio líquido vapor isobárico, las desviaciones más pequeñas entre los valores experimentales y calculados según el modelo SAFT-VR con un parámetro adicional se encuentran, en general, para las mezclas que contienen tetrahydrofurano, aunque los resultados obtenidos para el resto de ellas es muy satisfactorio. Las desviaciones absolutas mayores las presentan las mezclas formadas por 1,4-dioxano y 1-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano a ambas presiones. Conviene destacar que, con el uso del parámetro adicional, se ajusta mejor la forma de las curvas y la representación de las mezclas que contienen azeótropos mejora notablemente con respecto a la situación anterior.

Mezclas	$P$ ( $kPa$ )	$\Delta T$ ( $K$ )	$\Delta y$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.22	0.0043
	101.3	0.11	0.0026
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.12	0.0033
	101.3	0.16	0.0014
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.79	0.0151
	101.3	0.71	0.0144
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.72	0.0069
	101.3	0.22	0.0064
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	1.07	0.0133
	101.3	1.40	0.0120
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.40	0.0082
	101.3	0.69	0.0056
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	1.40	0.0148
	101.3	1.47	0.0117
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.62	0.0035
	101.3	0.62	0.0077
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.26	0.0044
	101.3	0.15	0.0028
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.13	0.0027
	101.3	0.09	0.0021
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.12	0.0018
	101.3	0.18	0.0036
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.38	0.0076
	101.3	0.32	0.0036
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)	40.0	0.26	0.0032
	101.3	0.30	0.0007
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)	40.0	0.30	0.0022
	101.3	0.61	0.0035
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.13	0.0034
	101.3	0.34	0.0021
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	40.0	0.24	0.0053
	101.3	0.30	0.0048

Tabla 6.5: *Desviaciones absolutas medias,  $\Delta T$  y  $\Delta y$ , entre el equilibrio líquido vapor isobárico experimental y el obtenido mediante el modelo SAFT-VR con parámetro adicional.*

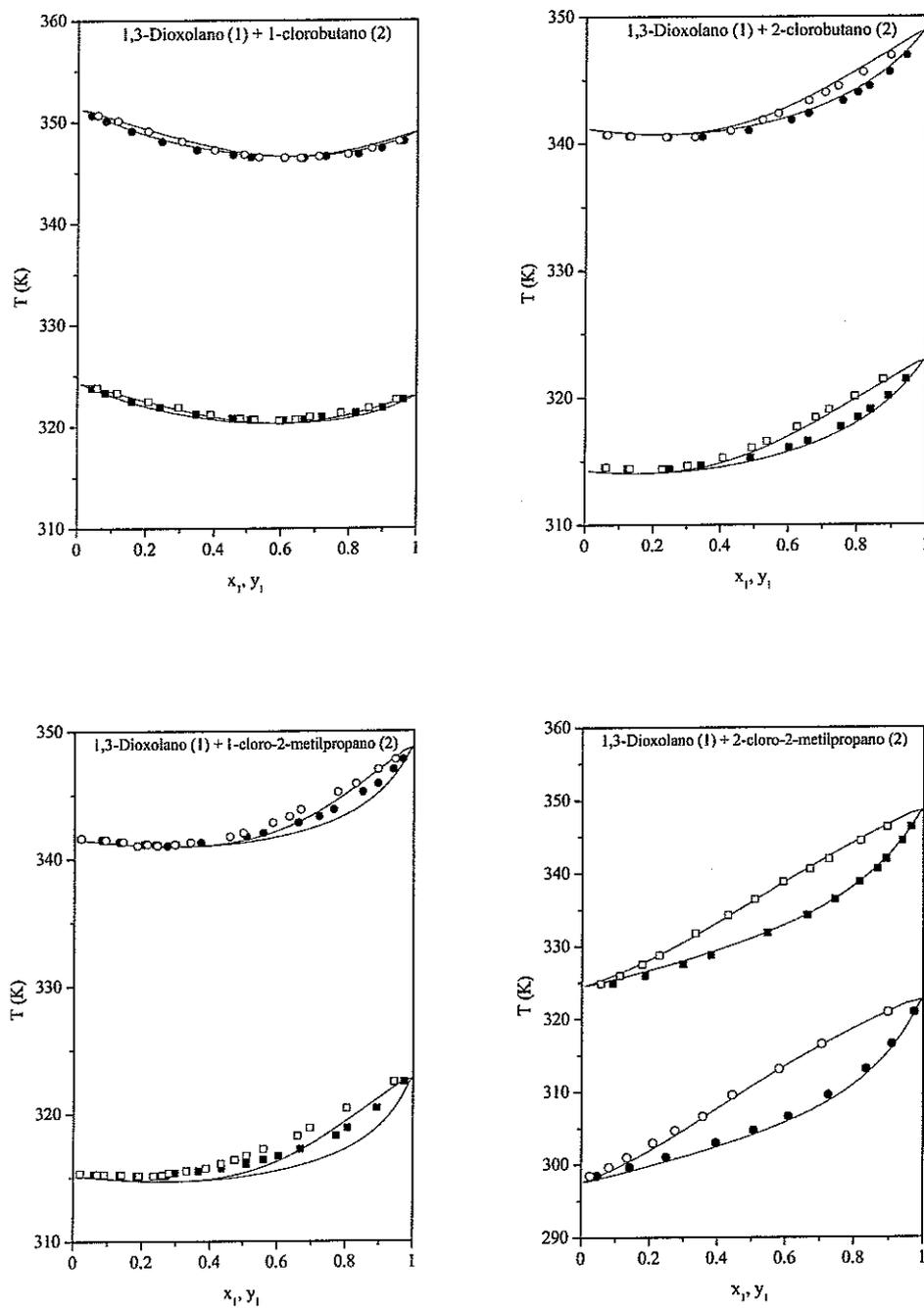


Figura 6.27: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

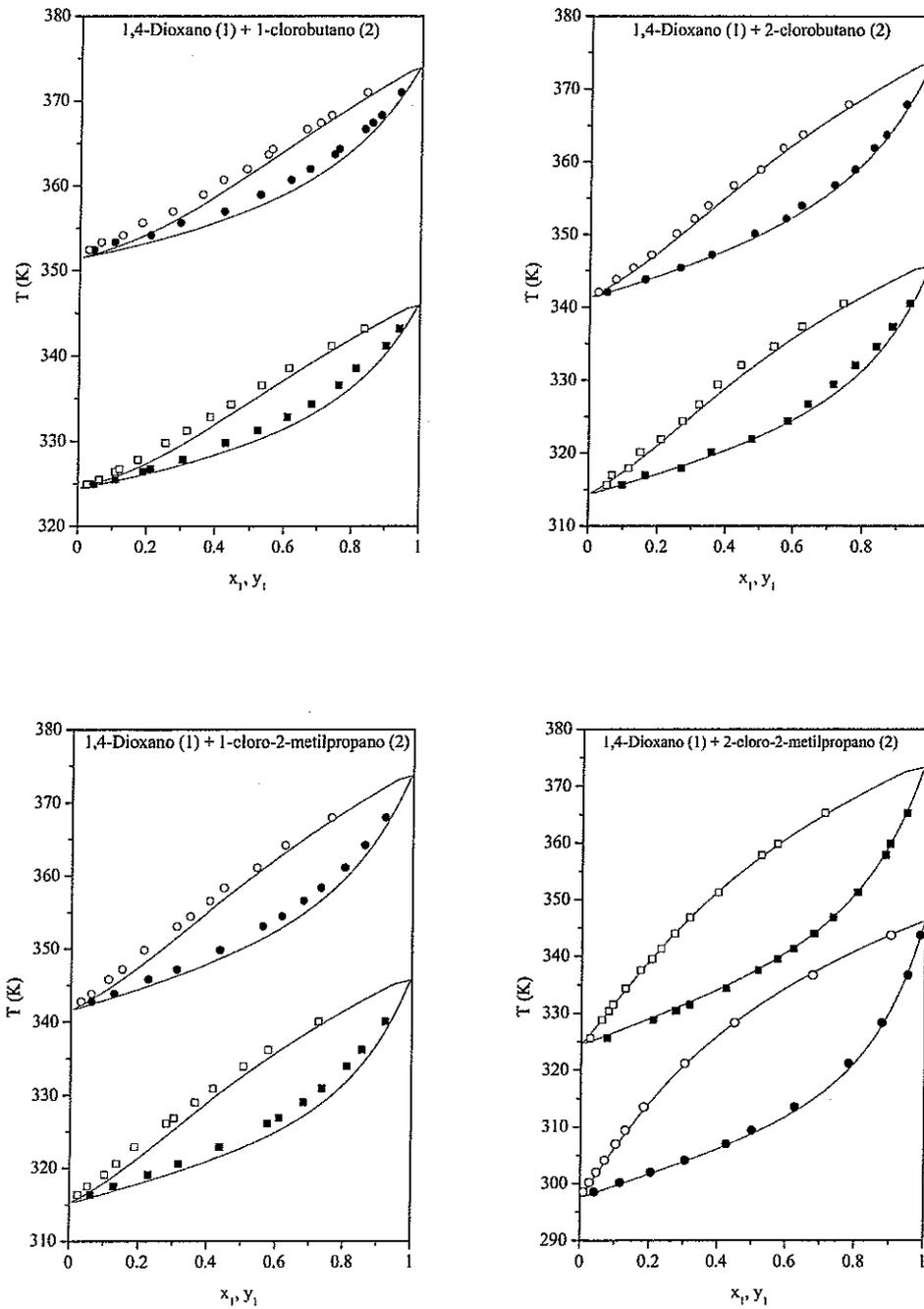


Figura 6.28: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

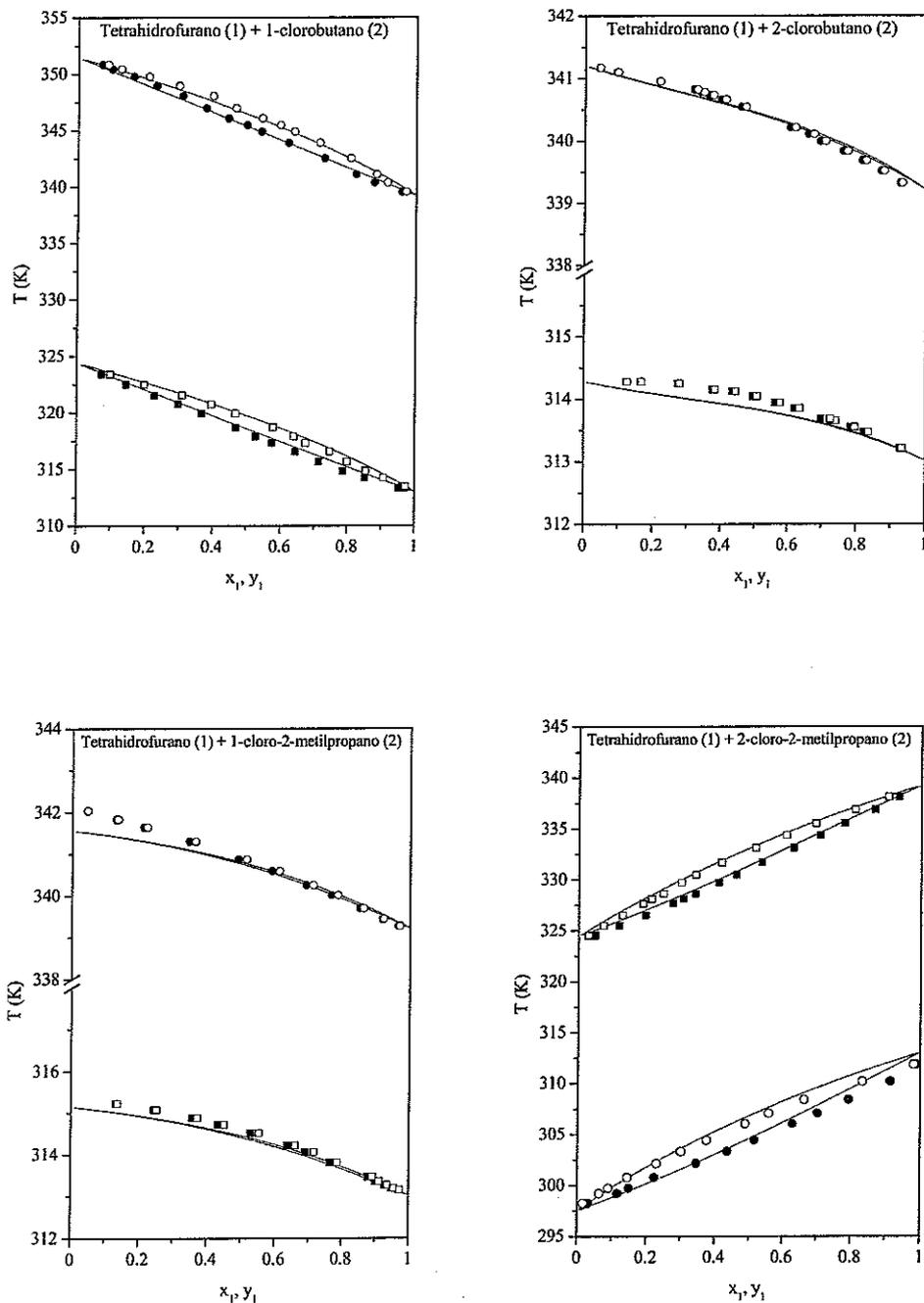


Figura 6.29: Diagrama  $T - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

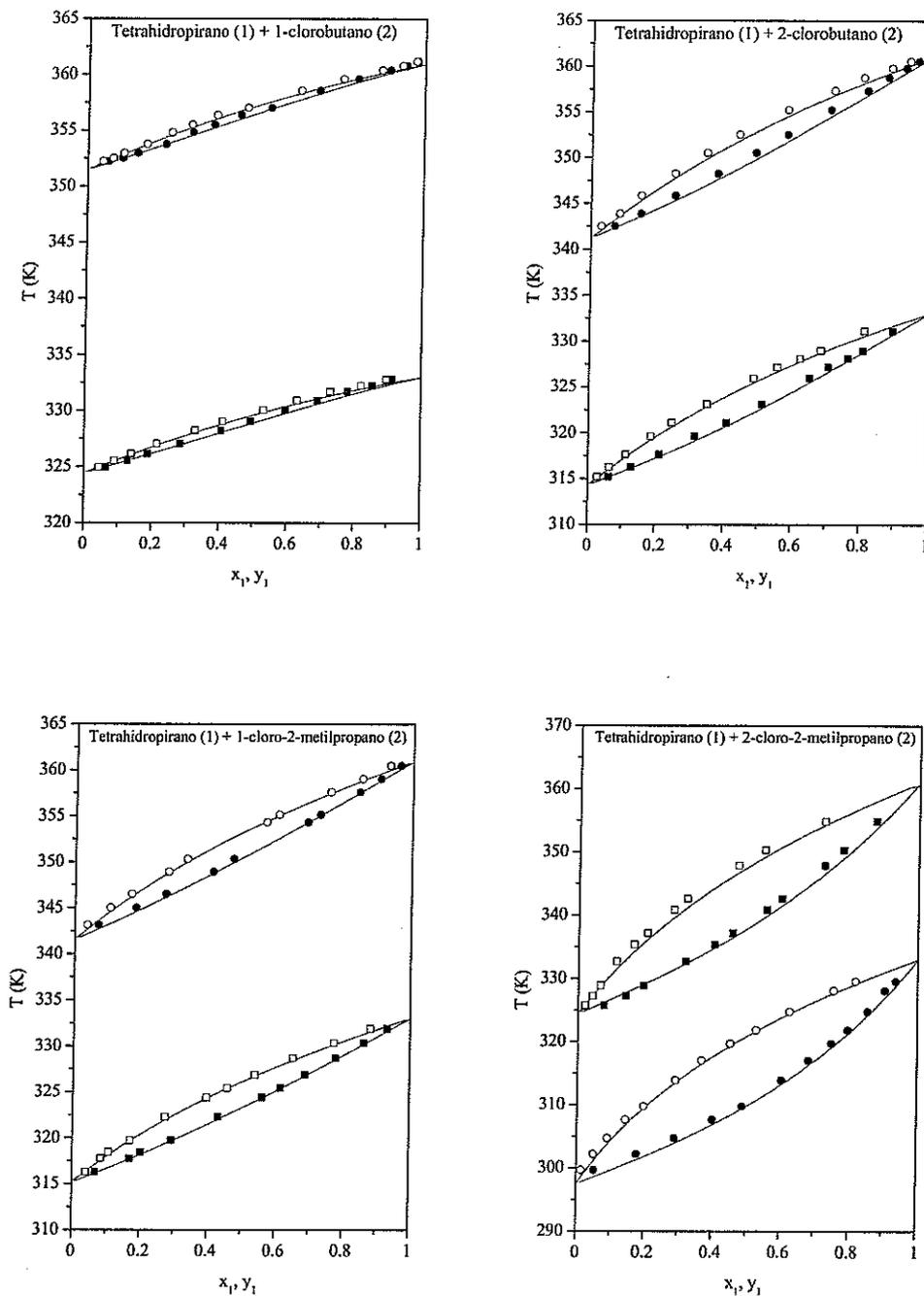


Figura 6.30: Diagrama  $T-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $P=40.0$  kPa; (●, ○) puntos experimentales a  $P=101.3$  kPa; (—) estimación SAFT-VR.

Mezclas	$T$ (K)	$\Delta P$ (kPa)	$\Delta y$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.10	0.0036
	313.15	0.15	0.0016
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.14	0.0042
	313.15	0.28	0.0034
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.56	0.0212
	313.15	0.73	0.0172
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	1.16	0.0112
	313.15	0.55	0.0083
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.29	0.0117
	313.15	0.39	0.0075
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.34	0.0065
	313.15	0.54	0.0070
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.36	0.0084
	313.15	0.60	0.0073
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.95	0.0145
	313.15	0.45	0.0041
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.18	0.0036
	313.15	0.15	0.0042
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.26	0.0037
	313.15	0.18	0.0041
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.20	0.0059
	313.15	0.17	0.0043
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.51	0.0025
	313.15	0.43	0.0008
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)	298.15	0.05	0.0042
	313.15	0.12	0.0032
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)	298.15	0.13	0.0052
	313.15	0.10	0.0031
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.23	0.0037
	313.15	0.36	0.0026
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)	298.15	0.19	0.0022
	313.15	0.87	0.0033

Tabla 6.6: *Desviaciones absolutas medias,  $\Delta P$  y  $\Delta y$ , entre el equilibrio líquido vapor isotérmico experimental y el obtenido mediante el modelo SAFT-VR con parámetro adicional.*

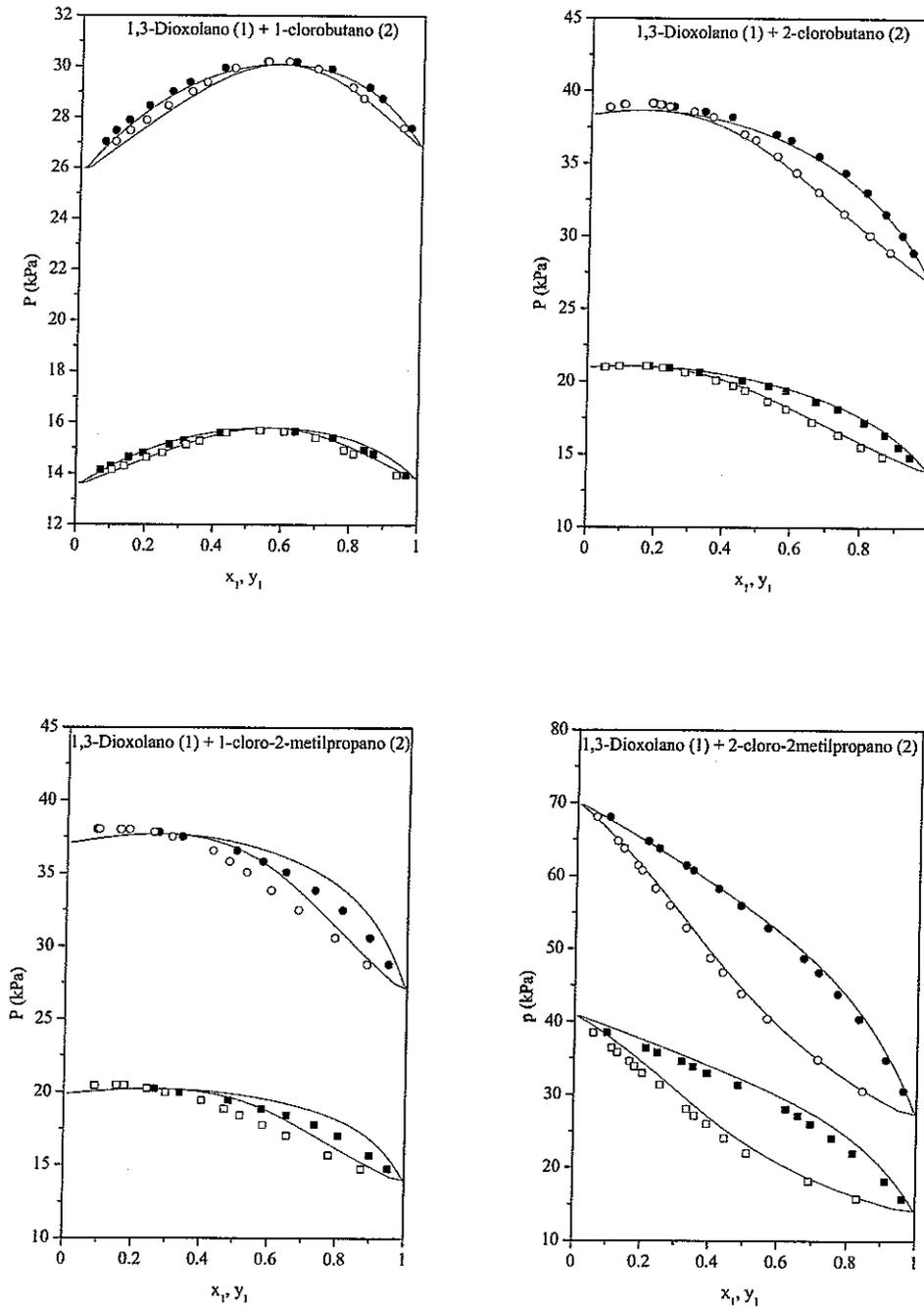


Figura 6.31: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

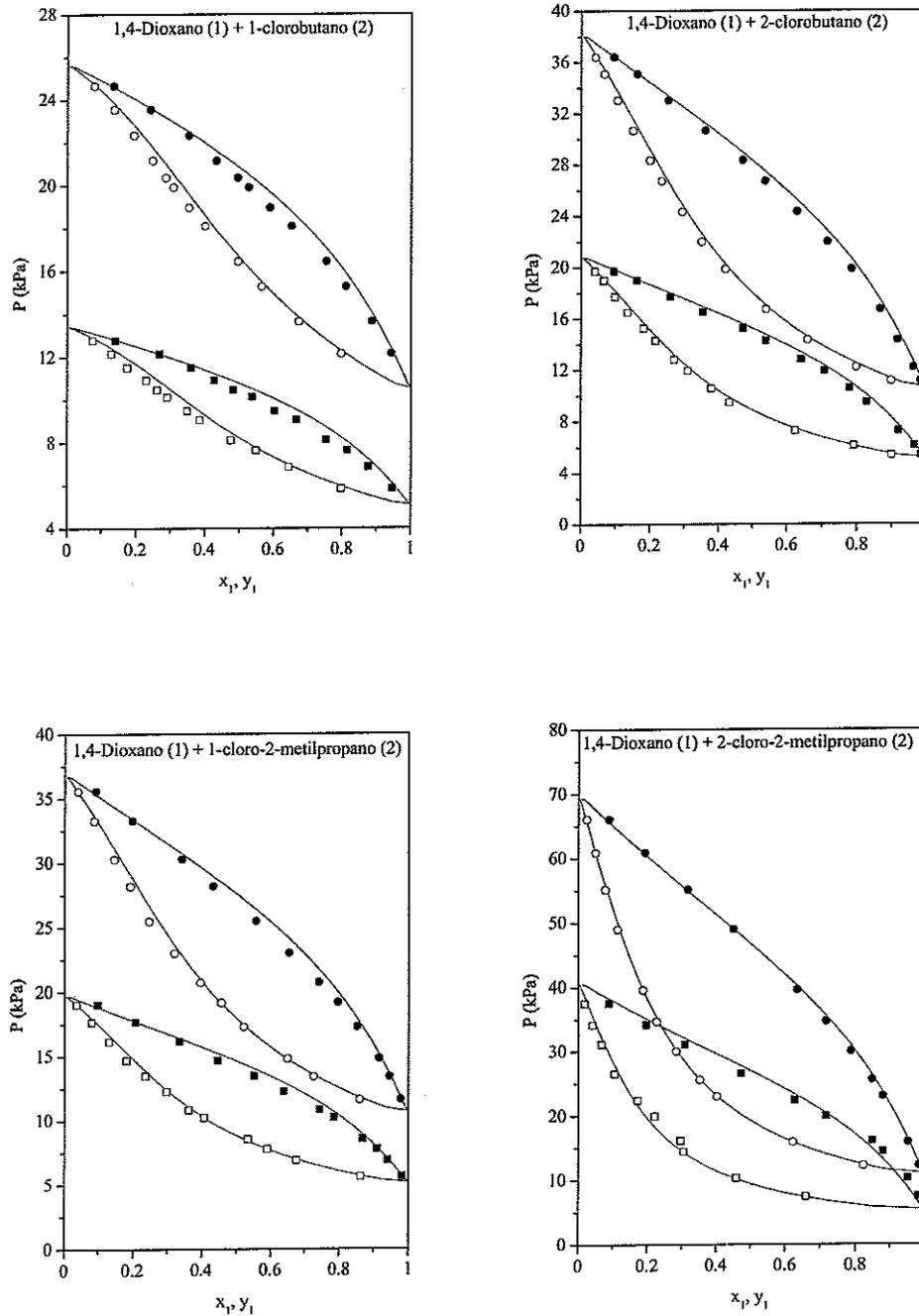


Figura 6.32: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

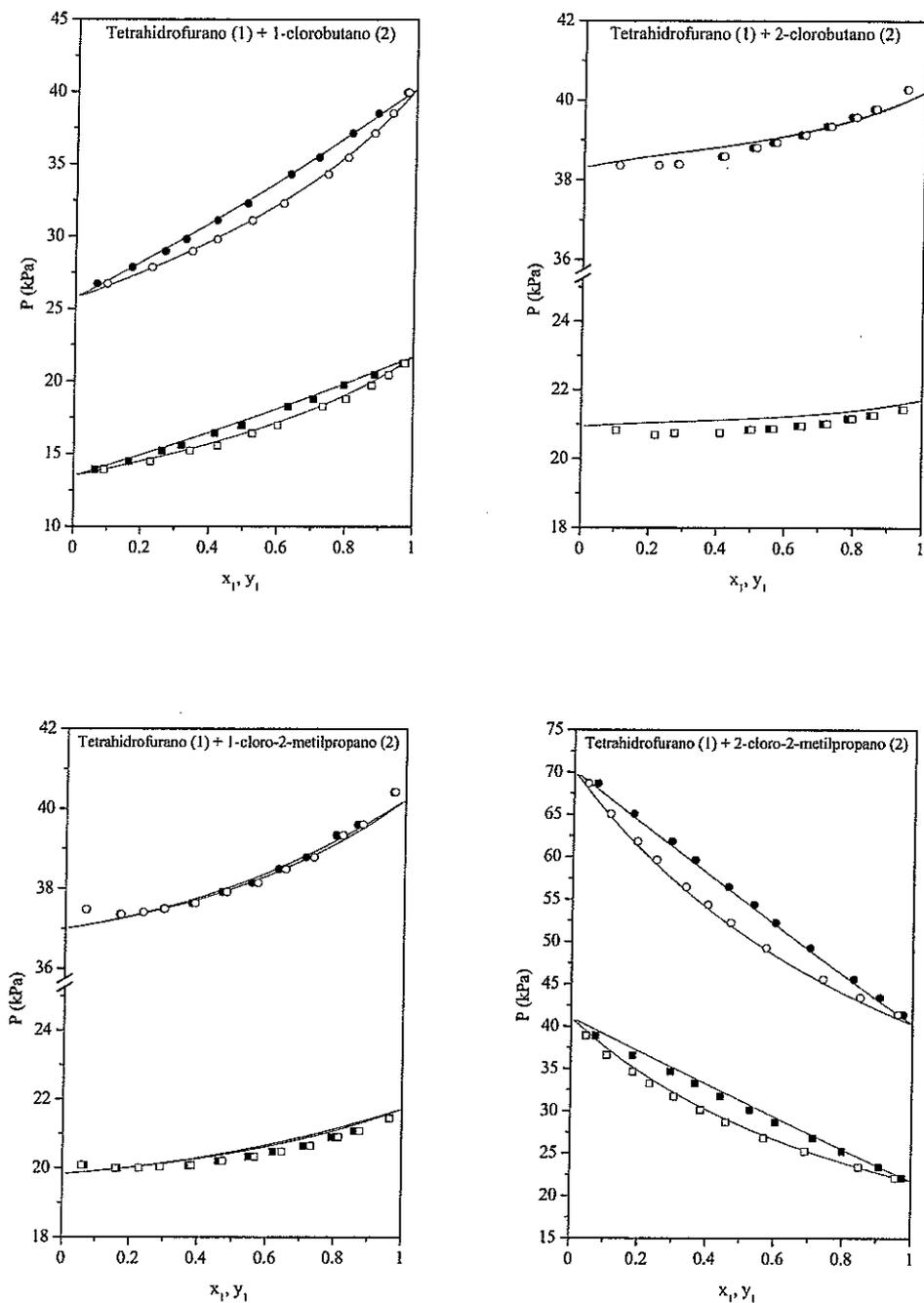


Figura 6.33: Diagrama  $P - x_1 - y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahydrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

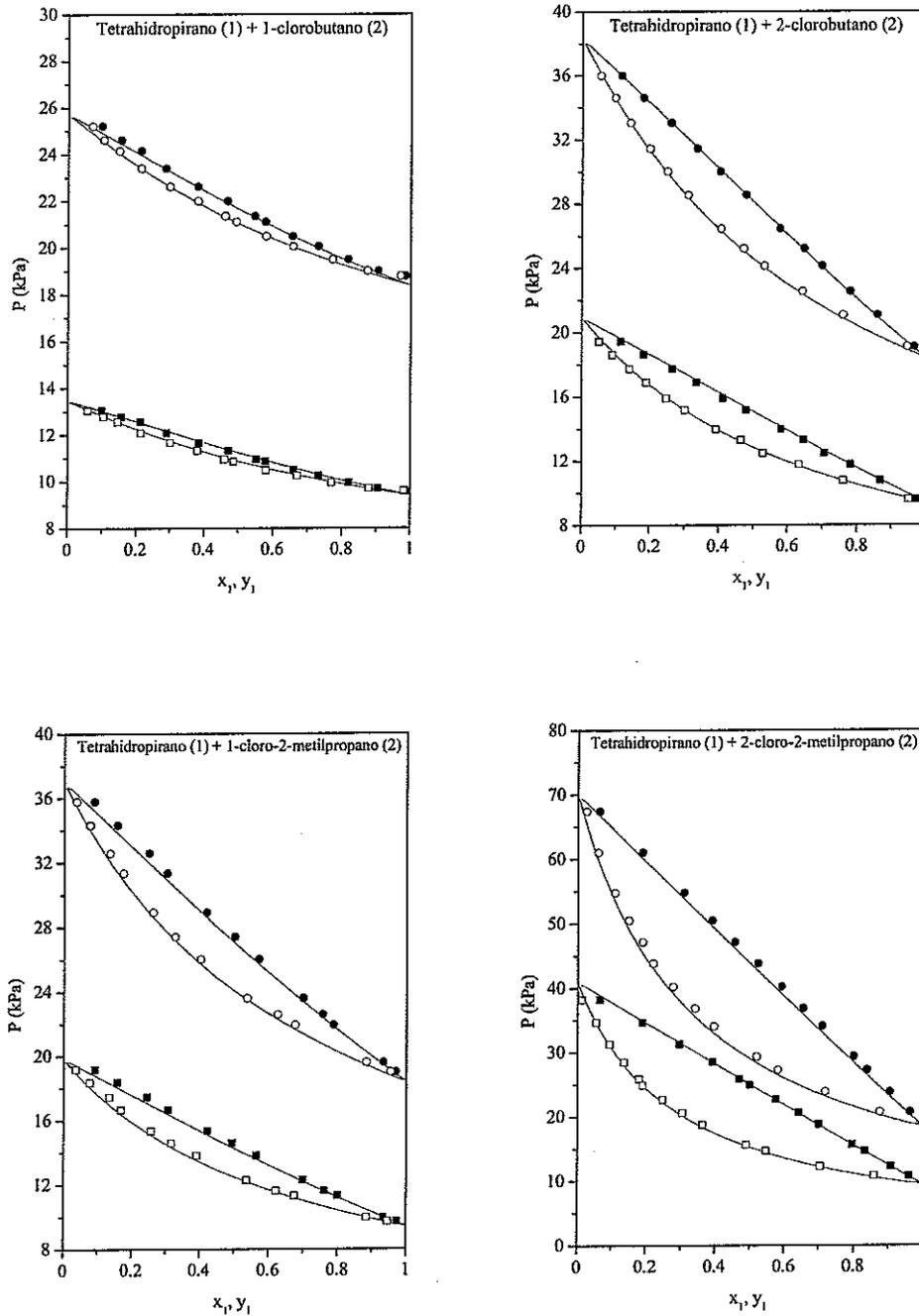


Figura 6.34: Diagrama  $P-x_1-y_1$  para el equilibrio líquido vapor isotérmico de las mezclas tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2): (■, □) puntos experimentales a  $T=298.15$  K; (●, ○) puntos experimentales a  $T=313.15$  K; (—) estimación SAFT-VR.

Los resultados obtenidos para el equilibrio líquido vapor isotérmico indican que las mezclas que contienen tetrahydrofurano o tetrahydropirano presentan los menores valores de desviación absoluta media, tanto para la presión como para la composición de la fase vapor. Las mayores desviaciones las presentan las mezclas formadas por 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano y 2-cloro-2-metilpropano a la temperatura de 298.15 K. Al igual que para el caso anterior, la representación de las mezclas que contienen azeótropos mejora sustancialmente al hacer uso del parámetro adicional.

El parámetro  $k_{ij}$ , corrige la regla de Lorentz-Berthelot a través del parámetro  $\epsilon_{ij}$ , de modo que cuando  $k_{ij} > 0$  se incorporan interacciones menos atractivas que la regla inicial, mientras que por el contrario, si  $k_{ij} < 0$ , las interacciones son más fuertes.

Para el caso de las mezclas formadas por los diéteres cíclicos 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano y los isómeros del clorobutano, el parámetro  $k_{ij} = 0.0165$  indica que las interacciones presenten entre los componentes de las distintas mezclas son menos fuertes que las que en principio predice la regla de mezcla de Lorentz-Berthelot. Por otro lado, el valor del parámetro adicional  $k_{ij} = -0.005$  encontrado para las mezclas que contienen tetrahydrofurano o tetrahydropirano y los compuestos clorados indica que las interacciones entre ellos son ligeramente mayores que las predichas por la regla de mezcla. Como ya se ha comentado anteriormente, de entre los distintos efectos energéticos que operan en este tipo de mezclas destacan principalmente la ruptura de las interacciones dipolo-dipolo presentes en los componentes puros y la aparición de la interacción específica  $Cl - O$  entre los éteres y los compuestos clorados. Los valores del parámetro adicional  $k_{ij}$  encontrados para las mezclas estudiadas ratifican las consideraciones realizadas en el capítulo anterior acerca de la fortaleza de las interacciones entre los distintos componentes de las mezclas en las que se sugiere que los monoéteres cíclicos tetrahydrofurano y tetrahydropirano, debido a su mayor capacidad donora, interaccionan más fuertemente con los compuestos clorados que los diéteres 1,3-dioxolano y 1,4-dioxano. Además, como ya se apuntó con anterioridad, la presencia de dos átomos de oxígeno en éstos últimos compuestos refuerza la unión entre moléculas adyacentes, haciendo que la ruptura de las interacciones éter-éter sean más importantes que para el caso

de los monoéteres y por ello, el promedio de las interacciones para el caso de las mezclas formadas por 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano es menor.

La magnitud de ambos parámetros muestra que el comportamiento de las mezclas formadas por los monoéteres y los isómeros del clorobutano se aleja menos del que predice la regla que, para el caso de las mezclas que contienen diéteres. Este hecho también se refleja en los mayores valores de desviación media absoluta que muestran éstas últimas con respecto a las mezclas que contienen monoéteres cuando se realizan los cálculos del equilibrio líquido vapor con el modelo SAFT-VR sin parámetro adicional.

El hecho de que sea necesario únicamente un parámetro adicional  $k_{ij}$  para representar satisfactoriamente el comportamiento de todas las mezclas formadas por los monoéteres cíclicos por un lado y, por otro los diéteres, indica que el alcance de los distintos efectos energéticos presentes en las mezclas estudiadas está determinado por este par de valores del parámetro  $k_{ij}$ . Todo parece indicar que los resultados pueden ser extrapolados a mezclas en las que intervengan compuestos similares a los estudiados en este trabajo, como pueden ser otros éteres cíclicos o compuestos lineales clorados con un número diferente de átomos de carbono.

Además, es importante recalcar que los parámetros adicionales encontrados son independientes tanto de la presión como de la temperatura a la que se ha obtenido el equilibrio líquido vapor. En este trabajo, cada uno de los parámetros adicionales  $k_{ij}$  encontrados para las mezclas estudiadas han sido testados bajo distintas condiciones de medida y, como se han encontrado buenas representaciones del comportamiento experimental para todas ellas, se puede afirmar que será posible predecir con una buena precisión el comportamiento de los sistemas estudiados en un amplio rango de presiones y temperaturas sin necesidad de realizar ningún otro ajuste.

## 6.10. Resumen de los resultados obtenidos

En este capítulo se ha aplicado la ecuación de estado SAFT-VR a las mezclas estudiadas para predecir el equilibrio líquido vapor de las mismas.

En primer lugar se han modelado los componentes puros que forman las

mezclas, obteniendo el juego de parámetros  $\theta$  que describe su comportamiento. Todas las sustancias se han considerado no asociantes y por tanto los parámetros obtenidos han sido  $m$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $\lambda$ . Haciendo uso del conjunto de ecuaciones  $f$  y mediante un método de minimización, se han obtenido los mejores valores posibles. Las desviaciones entre los valores experimentales y los calculados son pequeñas, hallando mejores correlaciones para el isómero 2-clorobutano, mientras que el 1-cloro-2-metilpropano es el que muestra la mayor desviación absoluta media.

Posteriormente se han utilizado los parámetros obtenidos en el paso previo para modelar el equilibrio líquido vapor tanto isobárico como isotérmico de las mezclas estudiadas a las distintas condiciones de medida. La estimación realizada por el modelo SAFT-VR es satisfactoria para la mayoría de los casos estudiados, representando mejor en general el equilibrio líquido vapor de mezclas formadas por tetrahidrofurano y tetrahidropirano que para aquellas que contienen los diéteres 1,3-dioxolano o 1,4-dioxano. Sin embargo, la estimación SAFT-VR realizada para las mezclas que presentan azeótropos es susceptible de mejora y por tanto se ha propuesto la incorporación de un parámetro ajustable adicional con objeto de mejorar la representación del comportamiento de las mezclas.

Una vez realizadas numerosas pruebas, se ha llegado a la conclusión que tan sólo es necesario un parámetro energético ajustable extra,  $k_{ij}$ , para mejorar sustancialmente la estimación del equilibrio líquido vapor de las mezclas. Además, este parámetro es común para todas las mezclas formadas por los monoéteres por un lado y por los diéteres por el otro y válido para todas las condiciones de medida. La representación del equilibrio líquido vapor de todas las mezclas ha mejorado significativamente, excepto para 1,4-dioxano + 1-cloro-2-metilpropano a ambas presiones de trabajo y 1,3-dioxolano + 2-cloro-2-metilpropano a la temperatura de 298.15 K, donde el uso del parámetro adicional  $k_{ij}$  apenas cambia la estimación inicial.

Se ha demostrado que el modelo SAFT-VR es válido para describir el comportamiento tanto de las sustancias puras como de las mezclas estudiadas en este trabajo. Se ha puesto de manifiesto la versatilidad de la teoría así como su aplicabilidad a una gran variedad de sustancias. La representación satisfac-

toria del equilibrio líquido vapor de la mayoría de las mezclas estudiadas sin necesidad de parámetros ajustables extras muestra la potencia y robustez del modelo. Además, el hecho de que los parámetros ajustables encontrados para las mezclas sea común para aquellas mezclas con características moleculares comparables, y en todas las condiciones de medida, es una baza más a favor de la teoría. Por otro lado, y tal como se ha indicado con anterioridad los resultados expuestos pueden ser extrapolados a otras mezclas en las que intervengan compuestos similares a los aquí estudiados y en otras condiciones de medida y ello le confiere gran eficacia.

# Capítulo 7

## Conclusiones

- Se ha realizado la caracterización termofísica de mezclas líquidas formadas por los éteres cíclicos, 1,3-dioxolano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o tetrahidropirano, y los isómeros del clorobutano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano y 2-cloro-2-metilpropano, mediante la determinación, a las temperaturas de 298.15 K Y 313.15 K, de las siguientes propiedades: volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso, desviación del índice de refracción, desviación de la tensión superficial, desviación de la viscosidad absoluta, equilibrio líquido vapor isotérmico, función de Gibbs de exceso y concentración superficial de exceso. Además se ha determinado el equilibrio líquido vapor isobárico de las mezclas estudiadas, a las presiones de 40.0 kPa y 101.3 kPa.
- El volumen de exceso se ha calculado a partir de medias experimentales de densidad obtenidas con un densímetro Anton Paar DMA-58.
- Se ha utilizado un analizador Anton Paar DSA-48 para obtener experimentalmente la velocidad del sonido de las mezclas estudiadas. Posteriormente se han calculado la compresibilidad isoentrópica y la correspondiente compresibilidad isoentrópica de exceso de las mismas, haciendo uso de medidas experimentales de densidad y velocidad del sonido.
- El índice de refracción y la correspondiente desviación del índice de refracción de las mezclas sometidas a estudio ha sido determinado experi-

mentalmente con de un refractómetro Abbemat HP.

- La desviación de la tensión superficial ha sido calculada a partir de medidas experimentales de tensión superficial obtenidas mediante un tensiómetro Lauda TVT-2.
- La viscosidad cinemática de las mezclas estudiadas ha sido determinada con un viscosímetro Ubbelohde Schott Geräte. La viscosidad absoluta y la correspondiente desviación de la viscosidad absoluta de dichas mezclas han sido calculadas a partir de medidas experimentales de viscosidad cinemática y densidad.
- Se ha utilizado un ebulómetro de recirculación Fisher-Labodest para obtener el equilibrio líquido vapor de las mezclas en condiciones tanto isotérmicas como isobáricas. Posteriormente se han calculado los coeficientes de actividad y para el caso del equilibrio líquido vapor isotérmico, la función de Gibbs de exceso de las mezclas estudiadas.
- La concentración superficial de exceso se ha obtenido a partir de medidas de tensión superficial y la variación del potencial químico con la composición.
- El principio de funcionamiento de cada equipo, así como sus características principales han sido expuestas con detalle en esta memoria.
- Las propiedades volumen de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso, desviación de la viscosidad, desviación de la tensión superficial y desviación de la viscosidad absoluta han sido correlacionadas haciendo uso de una ecuación de tipo Redlich-Kister.
- Los coeficientes de actividad calculados a partir de datos experimentales de equilibrio líquido vapor han sido correlacionados mediante las ecuaciones Wilson, NRTL y UNIQUAC.
- La consistencia termodinámica de los resultados obtenidos para el equilibrio líquido vapor ha sido comprobada con el test de consistencia de van Ness.

- Los resultados experimentales han sido representados gráficamente y se ha descrito con detalle el comportamiento observado.
- Se ha realizado una extensa revisión de los conocimientos sobre el uso de las propiedades de mezcla y su utilidad en la obtención de información acerca de los fenómenos que ocurren durante el proceso de mezcla.
- Como paso previo a la interpretación de los resultados obtenidos, se han revisado las características principales de los componentes puros que forman las mezclas estudiadas.
- Se ha realizado una revisión de la bibliografía con objeto ampliar la información obtenida en este trabajo acerca del comportamiento termofísico de las mezclas estudiadas.
- Se han analizado los factores de los que depende el comportamiento de las distintas propiedades estudiadas y se ha procedido al análisis e interpretación de los resultados obtenidos:
  - Las características moleculares de las sustancias puras que forman las mezclas determinan en gran medida el comportamiento de las propiedades de mezcla.
  - El comportamiento de propiedades tales como desviación de la tensión superficial, desviación de la viscosidad o concentración superficial de exceso, depende principalmente de éter presente en la mezcla, mientras que para las propiedades volumen de exceso, desviación de índice de refracción y compresibilidad isoentrópica de exceso, el comportamiento depende principalmente del isómero del clorobutano presente en la mezcla.
  - El análisis de los resultados indica que los fenómenos energéticos que operan durante el proceso de mezcla son por un lado, la debilitación de las interacciones presentes en los componentes puros que forman las mezclas y por el otro, el establecimiento de nuevas interacciones entre ellos.

- Diversos efectos estructurales, como el empaquetamiento de la mezcla con respecto a la estructura de los componentes puros, resultan fundamentales a la hora de interpretar los fenómenos ocurridos durante el proceso de mezcla. La estructura ramificada del isómero 2-cloro-2-metilpropano determina en gran medida el comportamiento de las mezclas que lo contienen.
  - La fortaleza de la interacción  $Cl - O$  entre los éteres cíclicos estudiados en este trabajo y los isómeros del clorobutano sigue, aparentemente, la siguiente secuencia: éter cíclico + 1-clorobutano o 1-cloro-2-metilpropano > éter cíclico + 2-clorobutano > éter cíclico + 2-cloro-2-metilpropano.
  - La fortaleza de la unión éter-éter es mayor en los diéteres 1,3-dioxolano y 1,4-dioxano que en los monoéteres tetrahydrofurano y tetrahydropirano, y sigue la secuencia ya mostrada en estudios anteriores: 1,3-dioxolano > 1,4-dioxano > tetrahydropirano > tetrahydrofurano.
- 
- Tras una extensa revisión de las ecuaciones de estado y modelos predictivos existentes, se ha escogido el modelo SAFT, concretamente la versión SAFT-VR para obtener el equilibrio líquido vapor de las mezclas sometidas a estudio.
  - Se ha detallado el fundamento de la ecuación de estado SAFT y las características más importantes del modelo SAFT y la versión SAFT-VR utilizada en este trabajo.
  - Se han modelado los componentes puros de las mezclas según el modelo SAFT-VR, obteniendo los mejores parámetros que los caracterizan.
  - Se ha obtenido el equilibrio líquido vapor de las mezclas estudiadas haciendo uso de la ecuación de estado SAFT-VR. Se han analizado y validado los resultados obtenidos, que se han considerado satisfactorios.
  - La representación satisfactoria del equilibrio líquido vapor para las mezclas estudiadas, haciendo uso del modelo SAFT-VR sin necesidad de

parámetros ajustables extras, muestra la potencia y robustez del método.

- Se ha realizado un segundo cálculo del equilibrio líquido vapor de las mezclas sometidas a estudio mediante el modelo SAFT-VR con la incorporación de un parámetro energético adicional para mejorar la estimación. Se ha hecho uso de un único parámetro adicional válido para todas las mezclas formadas por los monoéteres cíclicos por un lado y por los diéteres cíclicos por otro y para todas las condiciones de medida. En la mayoría de los casos, la estimación ha mejorado con respecto al cálculo sin parámetro adicional. Además, los resultados obtenidos han sido relacionados con las características moleculares reales de las sustancias.
- Se ha demostrado que el modelo SAFT-VR es válido para describir el comportamiento tanto de las sustancias puras como de las mezclas estudiadas. Además, la gran versatilidad y aplicabilidad de la teoría ha sido puesta de manifiesto. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser extrapolados a otras mezclas en las que intervengan compuestos similares a los aquí estudiadas y en otras condiciones de medida, lo que confiere al modelo SAFT y, en concreto, a la versión SAFT-VR, gran utilidad y aplicabilidad.



# Bibliografía

- [1] P. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrji. "Statistical thermodynamics of chain molecules liquids I. An equation of state for normal paraffin hydrocabons." *Journal of the American Chemical Society*, 86: 3507–3514 (1964).
- [2] P. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrji. "Statistical thermodynamics of chain molecules liquids II. An equation of state for normal paraffin hydrocabons." *Journal of the American Chemical Society*, 86: 3515–3520 (1964).
- [3] P. J. Flory. "Statistical thermodymanics for liquid mixtures." *Journal of the American Chemical Society*, 87: 1833–1838 (1965).
- [4] A. Abe, P. J. Flory. "The thermodynamic properties of mixtures of small nonpolar molecules." *Journal of the American Chemical Society*, 87: 192–1846 (1965).
- [5] R. A. Orwoll, P. J. Flory. "Equation of state parameters for normal alkanes. Correlation with chain length." *Journal of the American Chemical Society*, 89: 6814–6822 (1967).
- [6] R. A. Orwoll, P. J. Flory. "Thermodynamic properties of binary mixtures of n-alkanes." *Journal of the American Chemical Society*, 89: 6822–6829 (1967).
- [7] D. Patterson. "Free volume of polymer solubility. Quantitative view." *Macromolecules*, 2: 672–677 (1969).
- [8] D. Patterson. "Effects of molecular size and shape in solution thermodynamics." *Pure and Applied Chemistry*, 47: 305–314 (1976).

- [9] A. Heintz. "A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol/alkane mixtures." *Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physical Chemistry Chemical Physics*, 89: 172-181 (1985).
- [10] A. Fredeslund, J. Gmehling, P. Ramussen. *Vapour-Liquid Equilibrium Using UNIFAC* (Elsevier, 1977).
- [11] J. Kikic, P. Alessi, P. Rasmusen, A. Fredeslund. "On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58: 253-258 (1980).
- [12] U. Weidlich, J. Gmehling. "A modified UNIFAC model I. Prediction of VLE, HE and infinite dilution activity coefficients." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26: 1372-1381 (1987).
- [13] B. L. Larsen, P. Rasmusen, A. Fredeslund. "A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26: 2274-2286 (1987).
- [14] D. Y. Peng, D. B. Robinson. "New 2-constant equation of state." *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 15: 59-64 (1976).
- [15] R. Stryjek, J. H. Vera. "PRSV-2. A cubic equation of state for accurate vapor-liquid-equilibria calculations." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64: 820-825 (1986).
- [16] O. Redlich, J. S. Kwong. "On the thermodynamics of solutions 5. An equation of state - fugacities of gaseous solutions." *Chemical Reviews*, 44: 233-244 (1949).
- [17] G. Soave. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state." *Chemical Engineering Science*, 27: 1197-1203 (1972).
- [18] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces 1. Statistical thermodynamics." *Journal of Statistical Physics*, 35: 19-34 (1984).

- [19] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces 2. Thermodynamic perturbation-theory and integral-equations." *Journal of Statistical Physics*, 35: 35–47 (1984).
- [20] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces 3. Multiple attraction sites." *Journal of Statistical Physics*, 42: 459–476 (1986).
- [21] M. S. Wertheim. "Fluids with highly directional attractive forces 4. Equilibrium polymerization." *Journal of Statistical Physics*, 42: 477–492 (1986).
- [22] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz. "SAFT - equation-of-state solution model for associating fluids." *Fluid Phase Equilibria*, 52: 31–38 (1989).
- [23] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz. "New reference equation of state for associating liquids." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29: 1709–1721 (1990).
- [24] C. Lafuente, A. M. Mainar, P. Cea, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Isobaric vapour - liquid equilibrium for the binary systems cycloalkane and benzene with 1,3-dioxolane." *Physics and Chemistry of Liquids*, 38: 369–380 (2000).
- [25] I. Gascon, C. Lafuente, J. Pardo, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Isentropic compressibilities of the ternary mixture (cyclohexane plus tetrahydrofuran plus chlorocyclohexane) at 298.15 and 313.15 K." *Journal of Molecular Liquids*, 84: 313–325 (2000).
- [26] C. Lafuente, P. Cea, M. Domínguez, F. M. Royo, J. Urieta. "Excess molar enthalpies of cyclic ethers with cyclohexane, methylcyclohexane, or chlorocyclohexane." *Journal of Solution Chemistry*, 30: 795–805 (2001).
- [27] S. Rodríguez, C. Lafuente, P. Cea, M. C. López, F. M. Royo. "Isobaric vapour-liquid equilibrium of some cyclic ethers with bromobenzene

- at several pressures." *Physics and Chemistry of Liquids*, 40: 715–725 (2002).
- [28] I. Gascón, H. Artigas, S. Martín, P. Cea, C. Lafuente. "Excess molar enthalpies of 1,3-dioxolane, or 1,4-dioxane with isomeric butanols." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 34: 1351–1360 (2002).
- [29] A. Valén, I. Gascón, C. Lafuente, M. López, F. M. Royo. "Densities and speeds of sound of the ternary mixture 2-butanol plus 1-chlorobutane plus tetrahydrofuran." *Physics and Chemistry of Liquids*, 41: 239–247 (2003).
- [30] C. Lafuente, H. Artigas, M. López, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Excess molar enthalpies for isomeric chlorobutanes with isomeric butanols." *Physics and Chemistry of Liquids*, 39: 665–673 (2001).
- [31] A. Reyes, M. Haro, I. Gascón, H. Artigas, C. Lafuente. "Vapor-liquid equilibrium and volumetric measurements for binary mixtures of 1,4-dioxane with isomeric chlorobutanes." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48: 887–891 (2003).
- [32] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic Solvents. Techniques of Chemistry*, 4 ed. (Nueva York, Wiley Interscience, 1986).
- [33] M. Zemansky. *Calor y Termodinámica*, 2 ed. (Ed. Aguilar, 1964).
- [34] *TRC Tables. Thermodynamic Tables Non-Hydrocarbons* (Thermodynamic Research Center, Texas AM University, 1974).
- [35] R. Miller, A. Hofmann, R. Hartmann, K. H. Schano, A. Halbig. "Measuring dynamic surface and interfacial-tensions." *Advanced Materials*, 4: 370–374 (1992).
- [36] M. C. Wilkinson. "Extended use of, and comments on, drop-weight (drop-volume) technique for determination of surface and interfacial tensions." *Journal of Colloid and Interface Science*, 40: 14–26 (1972).

- [37] C. Lafuente, J. Pardo, J. Santafé, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Utilización de un ebullómetro Fisher-Labodest para el estudio del equilibrio líquido-vapor del sistema benceno-ciclohexano a diversas presiones." *Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 47: 183–190 (1992).
- [38] G. C. Benson, O. Kiyohara. "Evaluation of excess isentropic compressibilities and isochoric heat-capacities." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 11: 1061–1064 (1979).
- [39] I. Gascón, S. Martín, P. Cea, M. C. López, F. M. Royo. "Density and speed of sound for binary mixtures of a cyclic ether with a butanol isomer." *Journal of Solution Chemistry*, 31: 905–915 (2002).
- [40] S. Rodríguez, C. Lafuente, H. Artigas, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Densities, speeds of sound, and isentropic compressibilities of a cyclic ether with chlorocyclohexane, or bromocyclohexane at the temperatures 298.15 K and 313.15 K." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 31: 139–149 (1999).
- [41] I. Shehatta. "Heat-capacity at constant pressure of some halogen compounds." *Thermochimica Acta*, 213: 1–10 (1993).
- [42] V. Y. Kurbatov. "Teploemkosti zhidkosti 2. Teploemkost i zavisi-most teploemkosti ot temperatury galogenoproizvodnykh atsikliches-kikh uglevodorodov." *Zhurnal Obshchei Khimii*, 18: 372–387 (1948).
- [43] V. Ruzicka, E. S. Domalski. "Estimation of the heat-capacities of organic liquids as a function of temperature using group additivity 1. Hydrocar-bon compounds." *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22: 597–618 (1993).
- [44] F. A. Missenard. "Méthode additive pour la détermination de la chaleur molaire des liquides." *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences*, 260: 5521–5523 (1965).

- [45] Y. Y. Fialkov. "Utilization of volume properties in the physiochemical analysis of binary liquid mixtures." *Russian Journal of Physical Chemistry*, 9: 1205–1213 (1964).
- [46] Y. Y. Fialkov, G. Fenerly. "Molar additive properties in physiochemical analysis of binary liquid mixtures." *Russian Journal of Physical Chemistry*, 41: 389–393 (1967).
- [47] J. A. V. Butler. "Thermodynamics of the surface of solutions." *Proceedings of the Royal Society London A*, 135: 348–375 (1932).
- [48] J. W. Belton, M. G. Evans. "Molecular forces involved in surface formation (II). Surface energies of simple liquid mixtures." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 41: 1–12 (1945).
- [49] K. Motomura, H. Iyota, N. Ikeda, M. Aratono. "Thermodynamic studies on adsorption at interfaces 6. Interface between cyclohexane benzene mixture and water." *Journal of Colloid and Interface Science*, 126: 26–36 (1988).
- [50] I. Admur, E. A. Mason. "Properties of gases at very high temperatures." *Physics of Fluids*, 1: 370–383 (1958).
- [51] H. S. Wu, S. I. Sandler. "Vapor liquid equilibrium of 1,3-dioxolane systems." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 34: 209–213 (1989).
- [52] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt. *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. (Dechema chemistry data series, Frankfurt-Main, 1984).
- [53] S. Rodríguez, H. Artigas, J. Pardo, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Isobaric vapour-liquid equilibrium of binary mixtures of some cyclic ethers with chlorobenzene at 40.0 and 101.3 kPa." *Thermochimica Acta*, 336: 85–92 (1999).
- [54] L. C. Yen, S. S. Woods. "A generalized equation for computer calculation of liquid densities." *AIChE Journal*, 12: 95–99 (1966).

- [55] L. Constantinou, R. Gani. "New group-contribution method for estimating properties of pure compounds." *AIChE Journal*, 40: 1697–1710 (1994).
- [56] E. F. G. Herington. "Some qualitative and quantitative color reactions for the lower homologues of the pyridine series." *Analyst*, 76: 90–95 (1951).
- [57] H. C. van Ness, S. M. Byer, R. E. Gibbs. "Vapor-liquid equilibrium 1. Appraisal of data reduction methods." *AIChE Journal*, 19: 238–244 (1973).
- [58] O. Redlich, A. T. Kister. "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions." *Industrial and Engineering Chemistry*, 40: 345–348 (1948).
- [59] G. M. Wilson. "Vapor-liquid equilibrium XI. New expression for excess free energy of mixing." *Journal of the American Chemical Society*, 86: 127–130 (1964).
- [60] H. Renon, J. M. Prausnitz. "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures." *AIChE Journal*, 14: 135–144 (1968).
- [61] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz. "Statistical thermodynamics of liquid-mixtures. New expression for excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems." *AIChE Journal*, 21: 116–128 (1975).
- [62] N. Silverman, D. Tassios. "Prediction of multicomponent vapor-liquid equilibrium with the Wilson equation: Effect of the minimization function and on the quality of binary data." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 23: 586–589 (1984).
- [63] J. A. Nelder, R. Mead. "A simplex method for function minimization." *The Computer Journal*, 7: 308–313 (1965).
- [64] O. Kiyohara, P. J. Darcy, G. C. Benson. "Ultrasonic velocities, compressibilities, and heat-capacities of water + tetrahydrofuran mixtures

- at 298.15 K.” *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 57: 1006–1010 (1979).
- [65] J. G. Baragi, M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi, M. Y. Kariduraganavar, A. S. Kittur. “Density, viscosity, refractive index, and speed of sound for binary mixtures of anisole with 2-chloroethanol, 1,4-dioxane, tetrachloroethylene, tetrachloroethane, DMF, DMSO, and diethyl oxalate at (298.15, 303.15, and 308.15) K.” *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50: 910–916 (2005).
- [66] V. Afnaseyev, L. Zyatkova. “Speed of sound, densities, and viscosities for solutions of lithium hexafluoroarsenate in tetrahydrofuran at 298.15, 298.15, and 313.15 K.” *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41: 1315–1318 (1996).
- [67] C. Vallés, E. Pérez, M. Cardoso, M. Domínguez, A. M. Mainar. “Excess enthalpy, density, viscosity, and speed of sound for the mixture tetrahydrofuran + 1-butanol at (283.15, 298.15, and 313.15) K.” *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49: 1460–1464 (2004).
- [68] E. Junquera, E. Aicart, G. Tardajos. “Speed of sound and isentropic compressibility of (1-chlorobutane + normal-undecane or normal-dodecane or normal-tetradecane or normal-hexadecane) at 298.15 K.” *Journal of Chemical Thermodynamics*, 21: 1223–1230 (1989).
- [69] R. Francesconi, F. Comelli, V. Malta. “Isothermal vapor-liquid-equilibria, densities, refractive-indexes, excess-enthalpies, and excess volumes of 1,3-dioxolane or oxolane+isooctane at 298.15 K.” *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38: 424–427 (1993).
- [70] E. Calvo, M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo. “Surface tension and density of mixtures of 1,3-dioxolane plus alkanols at 298.15 K: analysis under the extended Langmuir model.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 272: 438–443 (2004).

- [71] I. L. Acevedo, G. C. Pedrosa, M. Katz. "Surface tensions of binary mixtures of alcohols with 1,4-dioxane at 298.15 K." *Anales De La Asociacion Química Argentina*, 87: 25–30 (1999).
- [72] C. R. Pan, Q. F. Ke, G. F. Ouyang, X. H. Zhen, Y. Y. Yang, Z. Q. Huang. "Excess molar volumes and surface tensions of trimethylbenzene with tetrahydrofuran tetrachloromethane and dimethyl sulfoxide at 298.15 K." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49: 1839–1842 (2004).
- [73] J. Timmermans. *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, vol. II* (Elsevier, Amsterdam, 1965).
- [74] M. N. Roy, B. Sinha, V. K. Dakua. "Excess molar volumes and viscosity deviations of binary liquid mixtures of 1,3-dioxolane and 1,4-dioxane with butyl acetate, butyric acid, butylamine, and 2-butanone at 298.15 K." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51: 590–594 (2006).
- [75] M. Postigo, A. Mariano, L. Mussari, A. Camacho, J. Urieta. "Excess molar volume and viscosity study for the ternary system tetrahydrofuran (1)+1-chlorobutane (2)+1-butanol (3) at 283.15, 298.15 and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria*, 207: 193–207 (2003).
- [76] C. Carvajal, K. J. Tolle, J. Smid, M. Szwarc. "Studies of solvation phenomena of ions and ion pairs in dimethoxyethane and tetrahydrofuran." *Journal of the American Chemical Society*, 87: 5548–5553 (1965).
- [77] I. L. Acevedo, G. C. Pedrosa, M. Katz. "Excess molar volumes and excess viscosities of normal-butylamine + 1,4-dioxane + carbon-tetrachloride system at 298.15 K." *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 69: 1006–1010 (1991).
- [78] L. Lepori, E. Matteoli, M. R. Tiné. "Isothermal vapour-liquid equilibria of mixtures of organic compounds. Part 8. Excess Gibbs energies of tetrachloromethane + cyclic oxaalkane mixtures at 298.15 K." *Fluid Phase Equilibria*, 87: 177–188 (1993).

- [79] R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia. "Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1-propanol." *Fluid Phase Equilibria*, 181: 203–214 (2001).
- [80] M. Roland. "Concentrated solutions V. Experimental determination of the thermodynamic activity of the components of binary mixtures of organic compounds." *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 37: 117–140 (1928).
- [81] G. Cholíiz Calero, M. Mínguez Valle, C. Gutiérrez Losa. "Estudio termodinámico del sistema 2-cloro-2-metilpropano, 2-bromo-2-metil-propano." *Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 24: 137–158 (1969).
- [82] J. Hirshberg. "Theory of concentrated solutions VIII. Activity coefficients in its relations with the freezing curve." *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 41: 163–195 (1932).
- [83] B. Coto, A. Cabañas, C. Pando, C. Mendiña, R. Rubio. "Bulk and surface-properties of the highly nonideal associated mixtures formed by methanol and propanal." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 91: 2779–2787 (1995).
- [84] S. Aparicio, R. Alcalde, B. García, J. M. Leal. "Thermophysical behavior of n-alkane plus alkylbenzoate mixed solvents. Measurements and properties modeling." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44: 7575–7583 (2005).
- [85] G. Douhéret, M. I. Davis. "Measurement, analysis, and utility of excess molar." *Chemical Society Reviews*, 22: 50–7583 (1993).
- [86] J. C. Kittel. "Ultrasonic propagation in liquids 2. Theoretical study of the free volume model of the liquid state." *Journal of Chemical Physics*, 14: 614–616 (1946).

- [87] P. Brocos, A. Piñeiro, R. Bravo, A. Amigo. "Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: Concepts and correlations." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5: 550–557 (2003).
- [88] B. Giner, P. Cea, M. C. López, F. M. Royo, C. Lafuente. "Surface tensions for isomeric chlorobutanes with isomeric butanols." *Journal of Colloid and Interface Science*, 275: 284–289 (2004).
- [89] B. Giner, I. Gascón, H. Artigas, F. M. Royo, C. Lafuente. "Surface behavior of the 1-bromobutane with isomeric butanol mixtures." *Journal of Physical Chemistry B*, 109: 23096–23102 (2005).
- [90] A. J. Treszczanowicz, O. Kiyohara, G. C. Benson. "Excess volumes for n-alkanols +n-alkanes iv. binary mixtures of decan-1-ol +n-pentane, +n-hexane, +n-octane, +n-decane, and +n-hexadecane." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 13: 253–260 (1981).
- [91] G. C. Benson, C. J. Halpin, A. J. Treszczanowicz. "Excess volumes and isentropic compressibilities for (2-ethoxyethanol + normal-heptane) at 298.15 K." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 13: 1175–1183 (1981).
- [92] O. Kiyohara, G. C. Benson. "Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities of normal-alkanol + normal-heptane mixtures at 298.15 K." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 11: 861–873 (1979).
- [93] D. Patterson. "Effects of molecular-size and shape in solution thermodynamics." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 47: 305–314 (1976).
- [94] A. Urbanczyk, W. A. V. Hook. "The correlation of excess molar refraction and excess volume for some binary solutions; a new approach." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 28: 975–986 (1996).
- [95] S. Durai, P. Ramadoss. "Optical refractive index from ultrasonic investigation." *Acta Acustica United With Acustica*, 89: 173–175 (2003).
- [96] S. Durai, P. Ramadoss. "Optical refractive index from ultrasonic velocity in binary liquid mixtures." *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 42: 334–337 (2004).

- [97] M. E. Baur, D.A. Horsma, C. M. Knobler, P. Pérez. "Dielectric constant and refractive index of weak complexes in solution." *Journal of Chemical Physics*, 73: 641–650 (1969).
- [98] B. Giner, I. Gascón, H. Artigas, A. Villares, C. Lafuente. "Volumetric and refractive properties of binary mixtures containing 1,3-dioxolane and isomeric chlorobutanes." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83: 735–745 (2006).
- [99] M. P. Peña, V. Martínez-Soria, J. B. Monto. "Densities, refractive indices, and derived excess properties of the binary systems tert-butyl alcohol plus toluene, plus methylcyclohexane, and plus isooctane, and toluene plus methylcyclohexane, and the ternary system tert-butyl alcohol plus toluene plus methylcyclohexane at 298.15 K." *Fluid Phase Equilibria*, 166: 53–65 (1999).
- [100] H. Casas, L. Segade, C. Cabeza, C. Franjo, E. Jiménez. "Densities, viscosities and refractive indices for propyl propanoate+1-hexanol+benzene at 298.15 K." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46: 651–656 (2001).
- [101] M. Nakata, M. Sakurai. "Refractive index and excess volume for binary liquid mixtures." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 87: 2449–2457 (1987).
- [102] P. Brocos, A. Piñeiro, R. Bravo, A. Amigo, A. H. Roux, G. Roux-Desgranges. "Thermodynamics of mixtures involving some linear or cyclic ketones and cyclic ethers 1. Systems containing tetrahydrofuran." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47: 351–358 (2002).
- [103] S. Glasstone. *Textbook of Physical Chemistry* (Van Nostrand, London, 1946).
- [104] J. Renuncio, B. Coto, A. Cabañas, C. Menduiña, R. G. Rubio, C. Pando. "Exces enthalpies, and vapor-liquid equilibrium and surface properties of the non-ideal associated mixtures formed by an alcohol and propanal." *Fluid Phase Equilibria*, 126: 177–194 (1996).

- [105] H. Kahl, T. Wadewitz, J. Winkelmann. "Surface tension of pure liquids and binary liquid mixtures." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48: 580–586 (2003).
- [106] J. G. Eberhart. "Surface tension of binary liquid mixtures." *Journal of Physical Chemistry*, 70: 1183–1186 (1966).
- [107] J. Glinski, G. Chavepeyer, J. Platten. "Surface properties of diluted aqueous solutions of tert-butyl alcohol." *Journal of Chemical Physics*, 102: 2113–2117 (1995).
- [108] J. Glinski, G. Chavepeyer, J. Platten. "Surface properties of diluted aqueous solutions of normal propyl alcohol." *Journal of Chemical Physics*, 104: 8816–8820 (1996).
- [109] G. E. Papanastasiou, A. D. Papoutsis, G. I. Kokkinnidis. "Physical behavior of some reaction media. Density, viscosity, dielectric constant and refractive index changes of ethanol-dioxane at several temperatures." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32: 377–381 (1987).
- [110] J. D. Pandey, V. Vyas, P. Jain, G. P. Dubey, N. Tripathi, R. Dey. "Speed of sound, viscosity and refractive index of multicomponent systems theoretical predictions from the properties of pure components." *Journal of Molecular Liquids*, 81: 123–133 (1999).
- [111] W. Kauzman, H. Eyring. "The viscous flow of large molecules." *Journal of the American Chemical Society*, 62: 3113–3125 (1940).
- [112] R. J. Fort, W. R. Moore. "Viscosities of binary mixtures." *Transactions of the Faraday Society*, 62: 1112–1119 (1966).
- [113] J. D. Pandey, V. Vyas, P. Jain, G. P. Dubey, N. Tripathi, R. Dey. "Binary- systems of trichloroethylene with benzene, toluene, para-xylene, carbon-tetrachloride, and chloroform 2. Viscosities at 303.15 K." *Journal of Physical Chemistry*, 85: 886–889 (1981).
- [114] M. M. Abbott, J. P. O'Connell. "A field guide to the excess functions." *Chemical Engineering Education*, 22: 18–23 (1994).

- [115] V. Box. "The role of lone pair and dipolar interactions in the non-planarity of 1,3-dioxolane and 1,3-dioxole." *Journal of Molecular Modeling*, 7: 193–200 (2001).
- [116] J. A. González, I. Mozo, I. García, DeLaFuente, J. C. Cobos, V. A. Durov. "Thermodynamics of 1-alkanol + cyclic ether mixtures." *Fluid Phase Equilibria*, 245: 168–184 (2006).
- [117] M. D. Guillén, C. G. Losa. "Excess enthalpies and excess volumes of n-hexane + and of tetrachloromethane + furan, + 1,4-dioxane, + tetrahydrofuran, and + tetrahydropyran." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 10: 567–576 (1978).
- [118] E. Calvo, P. Brocos, R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo, A. H. Roux, G. Roux-Desgranges. "Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers 1. Binary systems 1,4-dioxane + n-alkanes." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43: 105–111 (1998).
- [119] P. Brocos, E. Calvo, A. Amigo, R. Bravo, M. Pintos, A. H. Roux, G. Roux-Desgranges. "Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers 2. Binary systems 1,3-dioxolane + n-alkanes." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43: 112–116 (1998).
- [120] A. Amigo, R. Bravo, M. Pintos. "Excess volumes of binary mixtures containing cyclic ethers + alkanols at 298.15 K." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38: 141–142 (1993).
- [121] S. Searles, M. Tamres. "Hydrogen bond formation with saturated cyclic ethers." *Journal of the American Chemical Society*, 73: 3704–3706 (1951).
- [122] E. M. Arnett. "Base strengths of some saturated cyclic ethers in aqueous sulfuric acid." *Journal of the American Chemical Society*, 84: 1684–1688 (1962).

- [123] C. J. Clemett. "Nuclear magnetic resonance study of water dissolved in some cyclic ethers." *Journal of the Chemical Society A, Inorganic, Physical, Theoretical*, 3: 455–458 (1969).
- [124] J. Chandramouli, N. V. Choudary, A. Krishnaian, P. R. Naidu. "Thermodynamic properties of binary liquid mixtures involving weak interactions 1. Excess volume of binary mixtures of 1-chlorobutane with normal alkanols at 303.15 K." *Fluid Phase Equilibria*, 8: 87–92 (1982).
- [125] J. M. Pico, C. P. Menaut, J. Fernández, J. L. Legido, M. Andrade. "Excess enthalpies of some 2-alkanone + 1-chlorobutane binary mixtures." *Journal of Solution Chemistry*, 20: 115–124 (1991).
- [126] V. K. Sharma, S. Kumar. "Isentropic compressibility changes of mixing for 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane plus water plus propanol ternary mixtures." *Journal of Solution Chemistry*, 34: 387–405 (2005).
- [127] A. Ansón, R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia. "Densities and viscosities of binary mixtures of 1-chlorobutane with butanol isomers at several temperatures." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50: 667–682 (2005).
- [128] S. L. Oswal, R. L. Gardas, R. P. Phalak. "Densities, speeds of sound, isentropic compressibilities, refractive indices and viscosities of binary mixtures of tetrahydrofuran with hydrocarbons at 303.15 K." *Journal of Molecular Liquids*, 116: 109–118 (2005).
- [129] I. Acevedo, G. C. Pedrosa, M. Katz, L. Mussari, M. A. Postigo. "Excess molar volumes and excess viscosities of the propan-2-ol + tetrahydrofuran + 1-chlorobutane ternary system at 25 °C." *Journal of Solution Chemistry*, 29: 1237–1254 (2000).
- [130] A. Mariano, M. A. Postigo. "Excess molar volume and viscosity study for the ternary system tetrahydrofuran (1) + 1-chlorobutane (2) + 2-butanol (3) at 298.15, 298.15 and 313.15 K." *Fluid Phase Equilibria*, 239: 146–155 (2006).

- [131] I. Acevedo, G. C. Pedrosa, E. L. Arancibia, M. Katz. "Isothermal vapor liquid equilibria for the ternary system 2-propanol + tetrahydrofuran + 1-chlorobutane at 25 °C." *Journal of Solution Chemistry*, 30: 1029–1037 (2001).
- [132] M. Aldea, S. Martín, H. Artigas, M. C. López, C. Lafuente. "Thermodynamic study of 2-methyltetrahydrofuran with isomeric chlorobutanes." *Thermochimica Acta*, 429: 233–239 (2005).
- [133] B. Giner, M. Aldea, S. Martín, I. Gascón, C. Lafuente. "Viscosities of binary mixtures of isomeric butanols or isomeric chlorobutanes with 2-methyltetrahydrofuran." *Thermochimica Acta*, 429: 233–239 (2005).
- [134] R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo. "Dependence upon temperature of the excess molar volumes of tetrahydropyran + n-alkane mixtures." *Canadian Journal of Chemistry*, 73: 335–339 (1995).
- [135] M. A. Leiva, J. P. Greenberg, C. M. Knobler. "Volume changes on mixing 1,4-dioxane with cyclopentane, pentane, and 2-methylbutane." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24: 208–210 (1979).
- [136] J. N. Nayak, M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi. "Density, viscosity, refractive index and speed of sound in the binary mixtures of 1,4-dioxane + ethanediol, + hexane, +tributylamine, or + triethylamine at (298.15, 303.15, and 308.15 ) K." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48: 1152–1156 (2003).
- [137] A. Inglese, E. Wilhelm, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. "Thermodynamics of binary mixtures containing cyclic ethers I. excess enthalpies of oxolane, 1,3-dioxolane, oxane, 1,3-dioxane, and 1,4-dioxane with n-alkanes." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 12: 217–222 (1980).
- [138] Y. P. Handa, C. M. Knobler, R. L. Scott. "Mixtures of substituted hydrocarbons with hexane isomers: excess volumens and excess enthalpies." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 9: 451–464 (1977).

- [139] S. C. Sharma, M. Tomar, J. Singh. "Excess enthalpies of mixing tetrahydrofuran and tetrahydropyran with some chloroalkanes at 26.9 °C." *Journal of Solution Chemistry*, 22: 391–397 (1993).
- [140] S. C. Sharma, J. Singh. "Excess enthalpies of di-n-butyl ether and methyl-ter-butyl ether with chloroalkanes at 26.9 °C." *Journal of Solution Chemistry*, 24: 145–151 (1995).
- [141] S. L. Oswal, R. L. Gardas, P. R. Phalak. "Densities, speeds of sound, isentropic compressibilities, refractive indexes, and viscosities of tetrahydrofuran with haloalkane or alkyl ethanoate at 303.15 K." *Thermochimica Acta*, 426: 199–206 (2005).
- [142] B. Giner, S. Martín, M. Haro, H. Artigas, C. Lafuente. "Experimental and predicted vapor-liquid equilibrium for cyclic ethers with 1-chloropentane." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44: 6981–6988 (2005).
- [143] A. Villares, L. Sanz, B. Giner, C. Lafuente, M. C. López. "Study of surface tension of chlorocyclohexane or bromocyclohexane with some cyclic ethers." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50: 1334–1337 (2005).
- [144] I. Gascón, B. Giner, S. Rodríguez, C. Lafuente, F. M. Royo. "Thermophysical properties of binary mixtures of 2-methyl-tetrahydrofuran with benzene and halobenzenes." *Thermochimica Acta*, 439: 1–7 (2005).
- [145] H. Artigas, C. Lafuente, V. Rodríguez, F. M. Royo, J. S. Urieta. "Excess volumes of (1-bromobutane + each of several isomers of butanol) at the temperatures 298.15 K and 313.15 K." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 26: 151–154 (1994).
- [146] I. Brown, W. Fock, F. Smith. "The thermodynamic properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and n-hexane." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1: 273–291 (1969).

- [147] H. Artigas, C. L. P., Cea, M. C. L. F. M., Royo. "Calorimetric behaviour of primary bromobutanes with isomeric butanols." *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 215: 933–942 (2001).
- [148] U. K. Dieters, K. M. D. Reuk. "Remarks on publications dealing with equations of state. Guidelines for publication of equations of state I. Pure fluids." *Fluid Phase Equilibria*, 161: 205–219 (1999).
- [149] A. Anderko. "Equation-of-state methods for the modeling of phase equilibria." *Fluid Phase Equilibria*, 61: 145–225 (1990).
- [150] J. D. van der Waals. *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States* (Ph. D. Dissertation. University Leiden, The Netherlands, 1873).
- [151] Y. S. Wei, R. J. Sadus. "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria." *AIChE Journal*, 46: 169–196 (2000).
- [152] M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin. "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures: I. Methane, ethane, propane, and n-butane." *The Journal of Chemical Physics*, 8: 334–345 (1940).
- [153] M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin. "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures: II. Mixtures of methane, ethane, propane and n-butane." *The Journal of Chemical Physics*, 10: 747–758 (1942).
- [154] U. Setzmann, W. Wagner. "A new method for optimizing the structure of thermodynamic correlation equations." *International Journal of Thermophysics*, 10: 1103–1126 (1989).
- [155] U. Setzmann, W. Wagner. "A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000-MPa." *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20: 1061–1155 (1991).

- [156] S. H. Huang, M. Radosz. "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29: 2284–2294 (1990).
- [157] S. H. Huang, M. Radosz. "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. Extension to fluid mixtures." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30: 1994–2005 (1991).
- [158] G. Jackson, W. G. Chapman, K. E. Gubbins. "Phase-equilibria of associating fluids - spherical molecules with multiple bonding sites." *Molecular Physics*, 65: 1–31 (1988).
- [159] W. G. Chapman, G. Jackson, K. E. Gubbins. "Phase-equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites." *Molecular Physics*, 65: 1057–1079 (1988).
- [160] F. J. Blas, E. M. Del Rio, E. De Miguel, G. Jackson. "An examination of the vapour-liquid interface of associating fluids using a SAFT-DFT approach." *Molecular Physics*, 99: 1851–1865 (2001).
- [161] R. P. Sear, G. Jackson. "Theory and computer-simulation of hard-sphere site models of ring molecules." *Molecular Physics*, 81: 801–811 (1994).
- [162] F. J. Blas, L. F. Vega. "Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory." *Molecular Physics*, 92: 135–150 (1997).
- [163] F. J. Blas, L. F. Vega. "Improved vapor-liquid equilibria predictions for Lennard-Jones chains from the statistical associating fluid dimer theory: comparison with Monte Carlo simulations." *Journal of Chemical Physics*, 115: 4355–4358 (2001).
- [164] J. Gross, G. Sadowski. "Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40: 1244–1260 (2001).

- [165] J. A. Barker, D. Henderson. "Perturbation theory and equation of state for fluids. The square-well potential." *Journal of Chemical Physics*, 47: 2856–2861 (1967).
- [166] J. A. Barker, D. Henderson. "Perturbation theory and equation of state for fluids II. A successful theory of liquids." *Journal of Chemical Physics*, 47: 4714–4721 (1967).
- [167] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, A. N. Burgess. "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range." *Journal of Chemical Physics*, 106: 4168–4186 (1997).
- [168] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas, G. Jackson. "The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range." *Molecular Physics*, 93: 241–252 (1998).
- [169] A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson, A. N. Burgess. "SAFT-VR: Phase behavior of electrolyte solutions with the statistical associating fluid theory for potentials of variable range." *Journal of Physical Chemistry B*, 103: 10272–10281 (1999).
- [170] C. McCabe, A. Galindo, M. N. García-Lisbona, G. Jackson. "Examining the adsorption (vapor-liquid equilibria) of short-chain hydrocarbons in low-density polyethylene with the SAFT-VR approach." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40: 3835–3842 (2001).
- [171] E. Kierlik, M. L. Rosinberg. "The classical fluid of associating hard-rods in an external-field." *Journal of Statistical Physics*, 68: 1037–1063 (1992).
- [172] C. Vega, L. G. MacDowell. "Extending Wertheim's perturbation theory to the solid phase: The freezing of the pearl-necklace model." *Journal of Chemical Physics*, 114: 10411–10418 (2001).

- [173] F. J. Blas, L. F. Vega. "Thermodynamic properties and phase equilibria of branched chain fluids using first- and second-order Wertheim's thermodynamic perturbation theory." *Journal of Chemical Physics*, 115: 3906–3915 (2001).
- [174] G. J. Gloor, F. J. Blas, E. M. del Rio, E. de Miguel, G. Jackson. "A SAFT-DFT approach for the vapour-liquid interface of associating fluids." *Fluid Phase Equilibria*, 194: 521–530 (2002).
- [175] D. Fu, J. F. Lu, T. Z. Bao, Y. G. Li. "Investigation of surface tension and interfacial tension in surfactant solutions by SAFT." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39: 320–327 (2000).
- [176] H. Kahl, S. Enders. "Calculation of surface properties of pure fluids using density gradient theory and SAFT-EOS." *Fluid Phase Equilibria*, 172: 27–42 (2000).
- [177] X. S. Li, J. F. Lu, Y. G. Li, J. C. Liu. "Studies on UNIQUAC and SAFT equations for nonionic surfactant solutions." *Fluid Phase Equilibria*, 153: 215–229 (1998).
- [178] L. L. Lee. *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids* (Butterworth, Boston, 1988).
- [179] N. F. Carnahan, K. E. Starling. "Equation of state for nonattracting rigid spheres." *Journal of Chemical Physics*, 51: 635–636 (1969).
- [180] A. Malijevsky, S. Labik. "The bridge function for hard-spheres." *Molecular Physics*, 60: 663–669 (1987).
- [181] T. Boublik. "Hard-sphere equation of state." *Journal of Chemical Physics*, 53: 471–472 (1970).
- [182] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland. "Equilibrium thermodynamic properties of mixture of hard spheres." *Journal of Chemical Physics*, 54: 1523–1525 (1971).

- [183] F. A. Escobedo, J. J. DePablo. "Simulation and prediction of vapour-liquid equilibria for chain molecules." *Molecular Physics*, 87: 347-366 (1996).
- [184] T. M. Reed, K. E. Gubbins. *Applied Statistical Mechanics* (McGraw-Hill, Tokyo, 1973).
- [185] D. W. Marquardt. "An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters." *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11: 431-441 (1963).
- [186] A. V. Anantaraman. "Thermodynamics of solvent mixtures i. Density and viscosity of binary-mixtures of n-methylpyrrolidinone tetrahydrofuran and propylene carbonate acetonitrile." *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 64: 46-50 (1986).
- [187] T. Boublik. "Parameters of the Kihara pair potential of anisotropic molecules." *Journal of Physical Chemistry*, 97: 7092-7096 (1993).
- [188] O. Dahmani, I. Wichterle, A. AitKaci. "Isothermal vapour-liquid equilibria for binary systems of chloroalkanes with heptane, toluene and methylcyclohexane at 323.15 and 333.15 K." *Fluid Phase Equilibria*, 124: 135-146 (1996).
- [189] R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia. "Isothermal (vapour plus liquid) equilibrium at several temperatures of (1-chlorobutane+1-butanol, or 2-methyl-2-propanol)." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 33: 523-534 (2001).
- [190] W. Hunsmann, K. H. Simmrock. "Trennung von wasser ameisensaure und essigsäure durch azeotrop-destillation." *Chemie Ingenieur Technik*, 38: 1053-1059 (1966).
- [191] A. Jonasson, M. Savoia, O. Persson, A. Fredenslund. "Isothermal vapor-liquid-equilibrium data for ether plus glycol, chloroalkene plus glycol, epoxy ether plus alkane, epoxy ether plus alkene, and epoxy ether plus

- chloroalkane systems." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39: 134–139 (1994).
- [192] H. R. Kemme, S. I. Kreps. "Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14: 98–102 (1969).
- [193] O. Landauer, C. Mateescu, O. Iulian, G. Costeanu. "On the viscosity of the mixed system tetrahydrofuran-water." *Revue Roumaine De Chimie*, 27: 603–607 (1982).
- [194] S. Loras, A. Aucejo, J. B. Monton, J. Wisniak, H. Segura. "Polyazeotropic behavior in the binary system 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane plus oxolane." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46: 1351–1356 (2001).
- [195] G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson. "The thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol and dioxane." *Transactions of the Faraday Society*, 53: 921–931 (1957).
- [196] J. Nath. "Speeds of sound in and isentropic compressibilities of (1,1,2,2-tetrachloroethane plus anisole, 1,4-dioxane, methylethylketone, and pyridine) at T=303.15 K." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 28: 1083–1092 (1996).
- [197] J. M. Pico, C. P. Menaut, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. P. Andrade. "Excess molar volumes of binary-mixtures with 2-pentanone and 1-chloroalkanes at 298.15 and 308.15 K." *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 73: 139–145 (1995).
- [198] S. Rodríguez, H. Artigas, C. Lafuente, A. M. Mainar, F. M. Royo. "Iso-baric vapour-liquid equilibrium of binary mixtures of some cyclic ethers with chlorocyclohexane at 40.0 and 101.3 kPa." *Thermochimica Acta*, 362: 153–160 (2000).
- [199] A. Sacco, L. Jannelli. "Thermodynamic behavior of binary-mixtures involving sulfolane 1. Excess volumes of sulfolane with benzene, carbon-

- tetrachloride, and dioxan." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 4: 191–197 (1972).
- [200] I. Vasileva, A. A. Naumova, A. A. Polyakov, T. N. Tyvina, N. V. Kozlova. "Vapor-pressures and molar volumes of liquid tetrahydrofuran, gamma-butyrolactone, and dibutyl maleate at elevated-temperatures and pressures." *Journal of Applied Chemistry of the Ussr*, 63: 1740–1742 (1990).
- [201] R. J. Xu, J. Leonard, V. T. Bui. "Volume properties of some linear and ring oligomer solutions." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 91: 2797–2804 (1995).
- [202] D. W. Scott. "Tetrahydrofuran: vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapor pressure." *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2: 833–837 (1970).
- [203] G. Liessmann, W. Schmidt, S. Reiffarth. "Data compilation of the Saechische Olefinwerke Boehlen," (Germany, 1995).
- [204] G. Liessmann, W. Schmidt, S. Reiffarth. "Data compilation of the Saechische Olefinwerke Boehlen," (Germany, 2003).
- [205] A. Ait-Kaci, B. F. Belaribi, J. Jose. *International Data Series. Selected Data on mixtures Series A*, páginas 35–44 (1992).
- [206] R. Hani, G. Ghanem, A. Ait-Kaci, J. Jose. *ELDATA: The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 5: 149–156 (1999).
- [207] D. Hopfe. "Data Compilation of FIZ Chemie Germany," (1990).
- [208] E. L. Cherkasskaya, A. M. Tur, Z. F. Petrenkova, V. I. Lyubomilov. "Liquid-vapor phase equilibrium in dioxolano-water system." *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 41: 2553–2554 (1968).
- [209] K. A. Kobe, J. F. Mathews. "Critical properties and vapor pressures of some organic nitrogen and oxygen compounds." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1: 50–56 (1970).

- [210] S. Ohe. "Data Book Publishing Co.", (Tokyo, 1976).
- [211] H. Wenzel. "DECHEMA," (1979).
- [212] C. G. Vinson, J. J. Martin. "Heat of vaporization and vapor pressure of 1,4-dioxane." *Journal of Chemical and Engineering Data*, 8: 75–75 (1963).
- [213] J. L. Crenshaw, A. C. Cope, N. Finkelstein, R. Rogan. "The dioxanates of the mercuric halides." *Journal of the American Chemical Society*, 60: 2308–2311 (1938).
- [214] C. W. Lenth. "Vapor pressure of chlorobutane." *Journal of the American Chemical Society*, 55: 3283–3283 (1933).
- [215] W. H. Perkin. "Ueber die magnetische circular-polarisation der verbindungen im verhältniss zu deren chemischen constitution, mit bemerkungen über die darstellung und specifischen gewichte der untersuchten körper." *Journal für praktische Chemie*, 31: 481–513 (1885).

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

# ANEXO

Handwritten text, possibly a list or notes, written vertically along the right edge of the page. The text is faint and difficult to read, but appears to consist of several lines of cursive or semi-cursive script.

# Índice de tablas

1.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	I
2.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	II
3.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	III
4.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	IV
5.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	V
6.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	VI
7.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	VII
8.	Densidad, $\rho$ , y volumen de exceso, $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	VIII
9.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	IX
10.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	X
11.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XI
12.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XII
13.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XIII

14.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XIV
15.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XV
16.	Velocidad del sonido, $u$ , compresibilidad isoentrópica, $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso, $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XVI
17.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XVII
18.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XVIII
19.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XIX
20.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XX
21.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXI
22.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXII
23.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXIII
24.	Índice de refracción, $n_D$ , y desviación del índice de refracción, $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXIV
25.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXV
26.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXVI
27.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXVII

28.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXVIII
29.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXIX
30.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXX
31.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXXI
32.	Tensión superficial, $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial, $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXXII
33.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXXIII
34.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXXIV
35.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXXV
36.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXXVI
37.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXXVII
38.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XXXVIII
39.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . .	XXXIX
40.	Viscosidad cinemática, $\nu$ , viscosidad absoluta, $\eta$ , y desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . .	XL
41.	Temperatura, $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1), $x_1$ y $y_1$ , y coeficientes de actividad, $\gamma_1$ y $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa. . . . .	XLI

42. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa. . . . . XLIII
43. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa. . . . . XLV
44. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa. . . . . XLVII
45. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa. . . . . XLIX
46. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa. . . . . LI
47. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa. . . . . LIII
48. Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa. . . . . LV
49. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . . LVII
50. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . . LIX
51. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . . LXI

52. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . . LXIII
53. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . . LXV
54. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . . LXVII
55. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K. . . . . LXIX
56. Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K. . . . . LXXI

.....

Tabla 1: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0523	0.88658	0.048	0.5908	0.96614	0.152
0.1009	0.89233	0.084	0.6848	0.98424	0.135
0.1599	0.89964	0.116	0.7751	1.00317	0.112
0.2558	0.91240	0.150	0.8411	1.01810	0.088
0.3924	0.93249	0.166	0.9217	1.03775	0.051
0.4876	0.94794	0.164	0.9643	1.04888	0.025
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0180	0.86963	0.002	0.6381	0.97065	-0.063
0.1593	0.88859	-0.010	0.7786	1.00167	-0.070
0.2781	0.90622	-0.030	0.8491	1.01872	-0.066
0.3908	0.92444	-0.044	0.9323	1.04019	-0.044
0.4477	0.93425	-0.049	0.9807	1.05329	-0.016
0.5959	0.96206	-0.060			
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0633	0.87887	0.029	0.6902	0.98275	-0.011
0.1416	0.88909	0.047	0.7747	1.00156	-0.029
0.2787	0.90867	0.051	0.8538	1.02047	-0.039
0.3828	0.92506	0.044	0.9211	1.03752	-0.034
0.5071	0.94656	0.027	0.9878	1.05529	-0.008
0.6012	0.96443	0.009			
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0666	0.84756	-0.192	0.5996	0.95055	-0.548
0.1356	0.85912	-0.320	0.6892	0.97214	-0.510
0.2053	0.88556	-0.403	0.7839	0.99646	-0.419
0.2863	0.88556	-0.466	0.8590	1.01693	-0.305
0.4059	0.90852	-0.524	0.9287	1.03692	-0.167
0.5111	0.93057	-0.551	0.9681	1.04876	-0.077

Tabla 2: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0411	0.86837	0.039	0.7122	0.97154	0.149
0.1407	0.88010	0.117	0.7628	0.98220	0.127
0.2605	0.89560	0.178	0.8409	0.99973	0.088
0.3986	0.91561	0.209	0.9247	1.02008	0.042
0.4863	0.92967	0.208	0.9829	1.03525	0.010
0.5887	0.94756	0.191			
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0340	0.85425	0.020	0.6969	0.96443	-0.028
0.1659	0.87163	0.041	0.7757	0.98216	-0.037
0.2828	0.88879	0.028	0.8806	1.00783	-0.039
0.3977	0.90727	0.010	0.9461	1.02503	-0.026
0.4819	0.92192	-0.001	0.9629	1.02961	-0.020
0.6046	0.94519	-0.016			
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0434	0.85880	0.013	0.6975	0.96566	0.008
0.1352	0.87059	0.032	0.7751	0.98281	-0.002
0.2801	0.89102	0.046	0.8540	1.00152	-0.009
0.3890	0.90801	0.045	0.9320	1.02138	-0.009
0.5596	0.93799	0.029	0.9918	1.03760	-0.002
0.4824	0.92389	0.038			
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0989	0.83394	-0.169	0.7028	0.95614	-0.462
0.1456	0.84168	-0.242	0.7815	0.97650	-0.390
0.2684	0.86324	-0.396	0.8635	0.99909	-0.282
0.3979	0.88798	-0.495	0.9313	1.01886	-0.160
0.5078	0.91079	-0.526	0.9666	1.02952	-0.083
0.6093	0.93354	-0.512			

Tabla 3: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0487	0.88635	0.028	0.5420	0.95112	0.184
0.0869	0.89087	0.049	0.6656	0.96999	0.169
0.1860	0.90294	0.098	0.7723	0.98732	0.135
0.2516	0.91122	0.126	0.8869	1.00708	0.077
0.3605	0.92552	0.162	0.9581	1.02002	0.031
0.4388	0.93628	0.177			
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0650	0.87577	0.014	0.6239	0.95881	0.025
0.1064	0.88124	0.020	0.7116	0.97388	0.016
0.1678	0.88953	0.027	0.8064	0.99089	0.004
0.2857	0.90611	0.034	0.9338	1.01491	-0.004
0.3819	0.92029	0.036	0.9593	1.01986	-0.004
0.5016	0.93880	0.034			
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0381	0.87592	0.008	0.5589	0.94947	0.089
0.0906	0.88262	0.021	0.6553	0.96516	0.081
0.1777	0.89400	0.045	0.7742	0.98554	0.064
0.2683	0.90630	0.067	0.9020	1.00885	0.036
0.3715	0.92095	0.084	0.9483	1.01770	0.021
0.4499	0.93258	0.089			
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0259	0.84073	-0.055	0.5670	0.93759	-0.490
0.0812	0.84987	-0.147	0.6656	0.95719	-0.455
0.1550	0.86217	-0.236	0.7798	0.98034	-0.336
0.2642	0.88094	-0.335	0.9233	1.01055	-0.107
0.3736	0.90065	-0.418	0.9760	1.02232	-0.028
0.4613	0.91711	-0.468			

Tabla 4: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0528	0.86999	0.024	0.6059	0.94397	0.147
0.0706	0.87208	0.035	0.6864	0.95655	0.129
0.1864	0.88607	0.096	0.7962	0.97453	0.094
0.2770	0.89753	0.135	0.9124	0.99469	0.044
0.3940	0.91315	0.160	0.9479	1.00110	0.027
0.5068	0.92915	0.161			
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0786	0.86027	0.016	0.5891	0.93618	-0.026
0.1045	0.86372	0.016	0.6624	0.94848	-0.025
0.1775	0.87369	0.011	0.7942	0.97165	-0.021
0.2634	0.88587	0.000	0.9090	0.99300	-0.014
0.3864	0.90409	-0.016	0.9486	1.00059	-0.009
0.4852	0.91940	-0.024			
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0696	0.86225	0.022	0.5957	0.93808	0.067
0.0986	0.86596	0.031	0.6638	0.94930	0.063
0.2308	0.88358	0.055	0.7836	0.96995	0.052
0.3108	0.89476	0.064	0.8885	0.98908	0.035
0.3913	0.90642	0.070	0.9620	1.00318	0.013
0.4977	0.92253	0.070			
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0533	0.82710	-0.108	0.5822	0.92283	-0.520
0.0898	0.83323	-0.176	0.7006	0.94656	-0.451
0.2057	0.85318	-0.362	0.8139	0.97030	-0.345
0.2998	0.86989	-0.467	0.8414	0.97605	-0.295
0.4008	0.88840	-0.538	0.9540	1.00063	-0.112
0.4916	0.90543	-0.552			

Tabla 5: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0405	0.88075	-0.003	0.5960	0.88186	-0.051
0.1083	0.88088	-0.010	0.7018	0.88194	-0.044
0.2061	0.88113	-0.026	0.7991	0.88198	-0.033
0.2987	0.88135	-0.039	0.9022	0.88198	-0.018
0.4018	0.88157	-0.049	0.9489	0.88197	-0.010
0.4966	0.88174	-0.053			
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0348	0.86797	-0.026	0.5819	0.87671	-0.191
0.0902	0.86890	-0.060	0.6932	0.87830	-0.172
0.1820	0.87040	-0.106	0.7825	0.87943	-0.135
0.2532	0.87155	-0.135	0.9161	0.88104	-0.061
0.3718	0.87344	-0.170	0.9512	0.88138	-0.033
0.4603	0.87485	-0.187			
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0571	0.87187	-0.032	0.6022	0.87839	-0.150
0.1071	0.87253	-0.058	0.7032	0.87948	-0.138
0.1884	0.87357	-0.093	0.8064	0.88049	-0.109
0.2881	0.87478	-0.122	0.8983	0.88130	-0.070
0.4158	0.87628	-0.145	0.9538	0.88169	-0.036
0.4933	0.87718	-0.152			
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0526	0.83896	-0.093	0.6033	0.86482	-0.462
0.1013	0.84130	-0.172	0.7087	0.86950	-0.396
0.1967	0.84597	-0.317	0.8132	0.87403	-0.286
0.3170	0.85156	-0.416	0.9031	0.87792	-0.168
0.4131	0.85607	-0.468	0.9545	0.88008	-0.083
0.5061	0.86043	-0.488			

Tabla 6: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0429	0.86402	-0.018	0.5950	0.86531	-0.072
0.1051	0.86426	-0.038	0.7055	0.86543	-0.063
0.2057	0.86456	-0.057	0.8024	0.86548	-0.050
0.3023	0.86479	-0.067	0.9022	0.86547	-0.030
0.4021	0.86500	-0.073	0.9472	0.86544	-0.018
0.4974	0.86517	-0.075			
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0524	0.85113	-0.048	0.6054	0.86016	-0.196
0.0985	0.85196	-0.082	0.6994	0.86154	-0.175
0.1977	0.85367	-0.137	0.8119	0.86309	-0.130
0.2931	0.85524	-0.171	0.9006	0.86424	-0.079
0.3996	0.85696	-0.195	0.9563	0.86489	-0.038
0.5015	0.85857	-0.203			
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0562	0.85445	-0.053	0.6661	0.86225	-0.167
0.1267	0.85553	-0.102	0.7494	0.86313	-0.142
0.2163	0.85677	-0.143	0.8325	0.86396	-0.107
0.3482	0.85848	-0.177	0.9104	0.86468	-0.066
0.4419	0.85964	-0.187	0.9613	0.86508	-0.030
0.5439	0.86087	-0.186			
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0559	0.82108	-0.109	0.5950	0.84738	-0.519
0.1219	0.82443	-0.233	0.7018	0.85240	-0.460
0.1311	0.82982	-0.382	0.8044	0.85693	-0.337
0.3509	0.83582	-0.505	0.9004	0.86105	-0.184
0.4172	0.83902	-0.536	0.9545	0.86337	-0.085
0.5110	0.84350	-0.548			

Tabla 7: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0521	0.88067	-0.009	0.5948	0.88006	-0.052
0.1006	0.88066	-0.017	0.6610	0.87987	-0.045
0.1949	0.88062	-0.033	0.7893	0.87949	-0.030
0.2549	0.88059	-0.042	0.9203	0.87907	-0.011
0.3774	0.88048	-0.055	0.9666	0.87891	-0.004
0.5035	0.88026	-0.056			
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0453	0.86805	-0.021	0.5971	0.87542	-0.167
0.1136	0.86906	-0.056	0.7181	0.87672	-0.152
0.1929	0.87026	-0.097	0.7924	0.87746	-0.135
0.3014	0.87180	-0.139	0.8967	0.87836	-0.093
0.3888	0.87295	-0.159	0.9249	0.87855	-0.075
0.4968	0.87428	-0.170			
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0480	0.87169	-0.027	0.6273	0.87723	-0.165
0.1084	0.87239	-0.059	0.6897	0.87763	-0.153
0.2120	0.87353	-0.104	0.8111	0.87826	-0.113
0.2900	0.87438	-0.136	0.9088	0.87868	-0.070
0.3951	0.87537	-0.159	0.9520	0.87879	-0.042
0.5062	0.87630	-0.167			
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0324	0.83808	-0.054	0.6107	0.86498	-0.464
0.1086	0.84207	-0.194	0.6483	0.86646	-0.443
0.2097	0.84711	-0.331	0.8093	0.87239	-0.286
0.2891	0.85105	-0.426	0.8606	0.87422	-0.224
0.4276	0.85741	-0.502	0.9540	0.87725	-0.071
0.4960	0.86032	-0.503			

Tabla 8: Densidad,  $\rho$ , y volumen de exceso,  $V^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^3$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$x_1$	$\rho$ ( $g \cdot cm^3$ )	$V^E$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0348	0.86398	-0.020	0.6026	0.86459	-0.102
0.0899	0.86419	-0.047	0.7085	0.86452	-0.095
0.1717	0.86439	-0.073	0.8006	0.86445	-0.088
0.2933	0.86454	-0.093	0.8990	0.86422	-0.062
0.4130	0.86460	-0.101	0.9724	0.86388	-0.024
0.4926	0.86461	-0.103			
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0525	0.85111	-0.042	0.5947	0.85958	-0.203
0.1035	0.85202	-0.075	0.7116	0.86103	-0.180
0.1947	0.85359	-0.126	0.8090	0.86210	-0.142
0.3042	0.85540	-0.173	0.8917	0.86290	-0.095
0.4091	0.85700	-0.198	0.9599	0.86345	-0.043
0.5025	0.85835	-0.208			
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0432	0.85417	-0.032	0.6079	0.86119	-0.205
0.0934	0.85493	-0.068	0.7238	0.86224	-0.184
0.1923	0.85635	-0.127	0.7895	0.86278	-0.164
0.3025	0.85783	-0.176	0.8874	0.86342	-0.115
0.4060	0.85908	-0.201	0.9463	0.86368	-0.070
0.5018	0.86014	-0.211			
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0584	0.82170	-0.142	0.6093	0.84916	-0.567
0.0875	0.82335	-0.205	0.7052	0.85315	-0.495
0.1943	0.82915	-0.385	0.7988	0.85689	-0.394
0.3028	0.83483	-0.518	0.9097	0.86095	-0.219
0.4249	0.84083	-0.591	0.9614	0.86264	-0.110
0.4929	0.84399	-0.599			

Tabla 9: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0448	1123.2	894.9	0.8	0.6120	1216.3	696.8	-17.0
0.0952	1127.9	881.6	0.4	0.7006	1238.9	659.8	-17.2
0.1985	1141.1	848.9	-4.0	0.8169	1272.8	609.7	-14.3
0.2893	1154.6	817.9	-8.3	0.9089	1304.0	568.5	-9.0
0.3930	1172.2	780.4	-12.9	0.9592	1322.7	545.7	-4.6
0.4984	1191.9	741.2	-15.7				
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0735	1077.3	982.7	-5.5	0.5927	1190.1	734.4	-45.5
0.0966	1080.9	972.7	-8.0	0.7015	1222.7	679.7	-42.6
0.1565	1091.0	945.9	-14.8	0.8176	1263.3	619.8	-33.8
0.2803	1115.0	887.3	-28.8	0.8965	1294.3	579.1	-22.9
0.3882	1138.5	835.0	-38.3	0.9669	1324.3	543.3	-8.6
0.5174	1169.9	771.6	-44.7				
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0593	1087.2	963.2	-3.4	0.6024	1198.4	721.8	-36.1
0.1597	1102.5	922.8	-11.7	0.7033	1227.8	673.1	-34.4
0.2016	1109.6	905.1	-15.2	0.8014	1260.4	624.6	-29.0
0.3024	1128.5	860.7	-23.6	0.9029	1298.2	574.5	-17.6
0.4537	1160.9	791.9	-32.7	0.9540	1318.9	549.5	-9.2
0.5149	1175.5	763.4	-34.7				
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0411	992.5	1203.8	-13.3	0.5870	1153.6	793.0	-118.5
0.0759	1000.3	1177.0	-25.0	0.7178	1204.6	703.7	-105.4
0.2013	1032.3	1078.2	-65.0	0.7911	1236.2	655.4	-89.4
0.3123	1063.9	992.3	-93.0	0.9100	1292.5	580.4	-47.6
0.3956	1089.3	929.7	-107.8	0.9575	1316.6	551.8	-24.4
0.4961	1121.9	856.8	-117.6				

Tabla 10: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0323	1060.3	1025.4	-1.1	0.6057	1151.0	748.8	-21.4
0.0986	1067.3	1003.3	-3.5	0.7016	1173.7	748.8	-21.4
0.1825	1077.5	973.0	-7.4	0.8062	1201.8	698.1	-16.7
0.2910	1092.5	931.1	-12.5	0.9005	1231.3	650.5	-9.2
0.3883	1107.9	891.3	-16.5	0.9550	1251.7	621.0	-4.4
0.4921	1126.9	846.1	-20.2				
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0623	1015.7	1130.0	-7.2	0.6022	1129.2	830.2	-53.9
0.0916	1019.9	1115.9	-10.3	0.7090	1160.6	767.6	-50.2
0.1966	1036.9	1061.8	-22.7	0.8158	1195.8	705.1	-38.9
0.2914	1054.4	1010.5	-33.3	0.8967	1225.8	657.7	-24.7
0.4126	1080.4	941.6	-45.0	0.9668	1255.0	616.1	-8.4
0.5090	1104.2	885.0	-51.8				
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0243	1020.6	1120.9	-4.2	0.5874	1128.4	832.6	-42.2
0.0806	1029.6	1092.5	-12.2	0.7015	1160.8	767.9	-40.3
0.2037	1048.9	1033.0	-23.9	0.7952	1190.4	714.7	-33.3
0.2946	1064.1	988.7	-29.9	0.9168	1234.2	645.3	-16.0
0.3950	1083.3	937.4	-35.8	0.9713	1257.4	612.9	-5.9
0.4947	1105.1	884.3	-39.9				
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0449	930.8	1398.6	-22.5	0.5954	1092.6	900.4	-146.4
0.0947	943.5	1348.2	-46.2	0.7576	1154.8	772.9	-118.0
0.1525	958.0	1292.7	-69.3	0.8053	1174.5	737.5	-101.7
0.2961	996.8	1159.0	-115.0	0.9210	1227.6	653.3	-48.3
0.3919	1024.8	1073.8	-134.7	0.9623	1249.0	623.4	-23.9
0.5008	1059.6	979.6	-146.5				

Tabla 11: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0487	1126.1	889.7	-1.4	0.5420	1217.2	709.6	-18.1
0.0869	1131.5	876.8	-2.9	0.6656	1246.5	663.5	-17.3
0.1860	1147.0	841.8	-7.3	0.7723	1274.2	623.8	-14.1
0.2516	1158.4	817.8	-10.4	0.8869	1307.3	581.0	-8.3
0.3605	1178.9	777.4	-14.6	0.9581	1329.9	554.3	-3.4
0.4388	1194.8	748.2	-16.8				
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0650	1079.4	980.1	-7.3	0.6239	1216.2	705.1	-41.5
0.1064	1087.5	959.5	-12.2	0.7116	1243.1	664.5	-37.4
0.1678	1100.3	928.6	-19.5	0.8064	1273.9	621.9	-29.2
0.2857	1127.1	868.8	-31.7	0.9338	1318.9	566.4	-12.0
0.3819	1150.6	820.8	-38.7	0.9593	1328.7	555.4	-7.9
0.5016	1181.7	762.8	-42.6				
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0381	1086.1	967.8	-3.2	0.5589	1202.8	728.0	-33.3
0.0906	1095.4	944.2	-7.8	0.6553	1229.6	685.3	-31.4
0.1777	1112.4	903.9	-15.6	0.7742	1265.6	633.5	-25.2
0.2683	1131.7	861.5	-22.9	0.9020	1308.0	579.4	-13.0
0.3715	1155.3	813.5	-29.0	0.9483	1324.6	560.0	-7.3
0.4499	1174.5	777.3	-32.1				
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0259	991.0	1211.1	-10.3	0.5670	1164.0	787.2	-109.4
0.0812	1005.5	1163.8	-29.3	0.6656	1200.9	724.4	-99.7
0.1550	1027.6	1098.4	-55.3	0.7798	1247.1	655.9	-78.1
0.2642	1061.0	1008.4	-83.6	0.9233	1308.9	577.6	-32.5
0.3736	1096.9	922.8	-102.9	0.9760	1332.8	550.7	-10.7
0.4613	1126.4	859.4	-109.8				

Tabla 12: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0528	1065.1	1013.3	-4.6	1166.8	778.1	709.6	-23.3
0.0706	1067.8	1005.8	-6.1	1186.0	743.3	663.5	-21.3
0.1864	1086.0	957.0	-13.9	1214.6	695.6	623.8	-16.2
0.2770	1101.2	918.7	-18.5	1248.9	644.5	581.0	-7.9
0.3940	1122.6	869.1	-22.4	1260.5	628.7	554.3	-4.8
0.5068	1145.1	820.7	-23.9				
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0786	1021.2	1114.8	-11.4	0.5891	1142.4	818.5	-52.2
0.1045	1026.0	1099.9	-14.9	0.6624	1162.7	779.9	-47.9
0.1775	1041.0	1056.2	-25.8	0.7942	1201.7	712.7	-33.3
0.2634	1060.0	1004.7	-37.0	0.9090	1240.7	654.2	-15.4
0.3864	1089.3	932.1	-48.5	0.9485	1256.2	633.3	-8.8
0.4852	1114.5	875.7	-52.9				
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0415	1024.1	1110.5	-5.8	0.6042	1151.4	802.9	-41.9
0.0903	1033.0	1083.6	-11.7	0.7014	1177.2	755.1	-35.2
0.1919	1053.7	1025.5	-24.8	0.8136	1208.6	701.9	-22.1
0.2910	1074.7	970.7	-33.7	0.9176	1242.5	651.3	-7.9
0.4693	1116.9	873.1	-43.3	0.9550	1257.4	631.4	-3.6
0.5061	1126.0	853.8	-43.6				
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0533	935.3	1382.3	-29.4	0.5822	1106.3	885.4	-138.2
0.0898	945.6	1342.2	-46.6	0.7006	1151.0	797.4	-119.5
0.2057	980.7	1218.7	-94.0	0.8139	1196.0	720.5	-86.0
0.2998	1011.0	1124.6	-122.2	0.8414	1206.5	703.8	-74.6
0.4008	1044.1	1032.5	-139.1	0.9540	1256.0	633.6	-23.9
0.4916	1074.5	956.7	-142.9				

Tabla 13: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahydrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
Tetrahydrofurano(1) + 1-clorobutano (2)							
0.0405	1124.0	898.7	0.1	0.5960	1200.8	786.4	-4.8
0.1083	1131.5	886.6	-0.3	0.7018	1218.8	763.3	-3.9
0.2061	1143.4	868.1	-1.4	0.7991	1236.7	741.4	-2.6
0.2987	1155.8	849.4	-2.8	0.9022	1257.7	716.8	-1.1
0.4018	1170.6	827.9	-4.2	0.9489	1268.0	705.2	-0.4
0.4966	1184.9	807.9	-4.7				
Tetrahydrofurano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0348	1072.5	1001.6	-1.0	0.5819	1173.5	828.4	-18.3
0.0902	1080.7	985.4	-3.3	0.6932	1199.0	792.0	-17.0
0.1820	1095.6	957.2	-7.6	0.7825	1221.0	762.7	-14.3
0.2532	1108.0	934.7	-10.8	0.9161	1256.5	719.0	-7.0
0.3718	1130.1	896.5	-15.3	0.9512	1266.3	707.5	-4.4
0.4603	1147.7	867.8	-17.4				
Tetrahydrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0571	1088.5	968.0	-3.5	0.6022	1186.3	808.9	-18.2
0.1071	1096.3	953.5	-6.3	0.7032	1207.9	779.3	-16.3
0.1884	1109.5	929.9	-10.3	0.8064	1231.4	749.0	-12.5
0.2881	1126.5	900.9	-14.2	0.8983	1253.7	721.9	-7.4
0.4158	1149.6	863.5	-17.5	0.9538	1267.9	705.5	-3.6
0.4933	1164.4	840.8	-18.4				
Tetrahydrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0526	996.7	1199.8	-13.7	0.6033	1146.7	879.4	-70.8
0.1013	1008.3	1169.0	-24.6	0.7087	1179.4	826.8	-61.6
0.1967	1032.1	1109.9	-43.0	0.8132	1213.4	777.1	-45.6
0.3170	1064.2	1036.8	-61.4	0.9031	1244.4	735.6	-26.3
0.4131	1090.9	981.6	-69.9	0.9545	1262.6	712.7	-12.6
0.5061	1117.8	930.2	-73.3				

Tabla 14: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
Tetrahidrofurano(1) + 1-clorobutano (2)							
0.0429	1061.8	1026.5	-1.1	0.5950	1134.1	898.5	-8.3
0.1051	1068.8	1012.9	-2.6	0.7055	1152.1	870.6	-7.8
0.2057	1080.7	990.5	-4.8	0.8024	1169.0	845.5	-6.7
0.3023	1092.7	968.4	-6.4	0.9022	1187.5	819.4	-4.2
0.4021	1105.9	945.2	-7.6	0.9472	1196.1	807.7	-2.4
0.4974	1119.4	922.4	-8.2				
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0524	1014.6	1141.3	-3.6	0.6054	1113.7	937.3	-25.2
0.0985	1021.5	1124.9	-6.8	0.6994	1133.8	902.9	-22.9
0.1977	1037.3	1088.7	-13.2	0.8119	1159.3	862.1	-17.2
0.2931	1053.6	1053.3	-18.6	0.9006	1180.7	830.0	-10.2
0.3996	1073.0	1013.5	-23.1	0.9563	1194.9	809.8	-4.9
0.5015	1092.6	975.7	-25.3				
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0562	1025.2	1113.5	-5.3	0.6661	1127.5	912.1	-16.3
0.1267	1035.8	1089.4	-10.3	0.7494	1144.7	884.0	-13.2
0.2163	1049.6	1059.5	-14.9	0.8325	1163.2	855.4	-9.3
0.3484	1070.6	1016.1	-18.9	0.9104	1181.8	828.0	-4.6
0.4419	1086.2	985.8	-19.6	0.9613	1194.6	809.9	-1.0
0.5439	1104.2	952.6	-19.0				
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0559	933.2	1398.4	-19.0	0.5950	1076.2	1018.8	-89.9
0.1219	949.7	1345.0	-39.7	0.7012	1107.7	956.2	-78.4
0.2311	977.1	1262.1	-65.7	0.8044	1139.9	898.1	-59.1
0.3509	1008.3	1176.8	-84.2	0.9004	1171.5	846.2	-33.8
0.4172	1025.6	1133.2	-88.7	0.9545	1189.0	819.3	-14.8
0.5110	1052.1	1071.1	-92.7				

Tabla 15: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
Tetrahidropirano(1) + 1-clorobutano (2)							
0.0521	1125.9	895.8	0.1	0.5948	1204.4	783.4	-7.2
0.1006	1132.0	886.2	-0.4	0.6610	1214.7	770.3	-6.8
0.1949	1144.8	866.5	-2.3	0.7893	1235.1	745.4	-5.4
0.2549	1153.3	853.8	-3.6	0.9203	1256.4	720.6	-2.6
0.3774	1171.4	827.8	-5.9	0.9666	1263.9	712.3	-1.2
0.5035	1190.4	801.7	-7.1				
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0453	1075.3	996.4	-2.2	0.5971	1184.0	814.8	-22.0
0.1136	1087.5	973.0	-6.6	0.7181	1209.4	779.8	-19.1
0.1929	1102.6	945.2	-11.9	0.7924	1225.1	759.2	-15.7
0.3014	1124.0	908.0	-17.9	0.8967	1247.6	731.4	-9.4
0.3888	1141.6	879.0	-21.1	0.9249	1253.9	723.9	-7.6
0.4968	1163.4	845.1	-22.5				
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0433	1086.2	972.1	-1.3	0.5944	1188.6	807.1	-17.7
0.0756	1091.5	962.2	-2.8	0.6795	1205.1	784.6	-15.9
0.1926	1112.3	925.1	-9.4	0.7751	1223.7	760.6	-12.4
0.2995	1132.5	891.3	-14.7	0.9214	1253.2	724.8	-5.1
0.3864	1149.0	865.2	-17.2	0.9628	1261.7	714.9	-2.5
0.4876	1168.4	836.0	-18.6				
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0324	992.1	1212.2	-7.7	0.6107	1154.3	867.7	-65.2
0.1086	1012.1	1159.5	-25.6	0.6483	1165.2	850.1	-62.2
0.2097	1040.0	1091.3	-46.2	0.8093	1212.0	780.4	-40.6
0.2891	1062.1	1041.6	-57.5	0.8606	1227.5	759.3	-31.6
0.4276	1101.3	961.6	-68.0	0.9540	1254.9	723.8	-10.9
0.4960	1121.0	924.9	-69.2				

Tabla 16: Velocidad del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , y compresibilidad isoentrópica de exceso,  $\kappa_s^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )	$x_1$	$u$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$\kappa_s$ ( $TPa^{-1}$ )	$\kappa_s^E$ ( $TPa^{-1}$ )
Tetrahidropirano(1) + 1-clorobutano (2)							
0.0348	1061.6	1027.1	-1.2	0.4962	1126.1	912.1	-11.8
0.0520	1063.8	1022.7	-1.8	0.6026	1141.5	887.7	-10.9
0.0899	1068.8	1013.0	-3.2	0.7085	1157.3	863.7	-9.2
0.1717	1079.9	992.0	-6.2	0.8006	1171.2	843.3	-6.9
0.2933	1097.0	961.2	-9.6	0.8990	1186.8	821.6	-3.9
0.4130	1114.1	931.8	-11.5				
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0525	1015.9	1138.5	-4.3	0.5947	1119.7	928.0	-27.5
0.1035	1024.7	1117.8	-8.3	0.7116	1142.6	889.6	-22.4
0.1947	1041.7	1079.6	-16.3	0.8090	1162.5	858.3	-16.5
0.3042	1062.8	1035.0	-23.7	0.8917	1179.7	832.7	-9.9
0.4091	1083.4	994.1	-28.0	0.9599	1194.4	811.9	-3.8
0.5025	1101.5	960.2	-28.7				
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0432	1024.1	1116.4	-4.0	0.6079	1127.6	913.3	-24.1
0.0934	1032.7	1096.7	-8.1	0.7238	1149.3	878.1	-19.6
0.1923	1050.2	1058.8	-15.0	0.7895	1161.5	859.2	-15.6
0.3025	1070.3	1017.6	-20.9	0.8874	1179.7	832.2	-7.9
0.4060	1089.4	980.8	-24.0	0.9463	1191.5	815.6	-3.4
0.5018	1107.5	947.9	-25.3				
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0584	935.9	1390.9	-21.1	0.1089	996.3	867.7	-80.7
0.0875	944.0	1365.0	-30.8	0.1117	943.1	850.1	-69.2
0.1943	973.3	1277.0	-57.7	0.1144	894.7	780.4	-52.4
0.3028	1003.6	1194.2	-76.5	0.1175	841.9	759.3	-25.1
0.4249	1037.9	1109.6	-86.3	0.1190	818.6	723.8	-10.1
0.4929	1056.9	1066.0	-86.8				

Tabla 17: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0354	1.399278	-0.000167	0.4901	1.398216	-0.000534
0.0695	1.399125	-0.000268	0.5912	1.398144	-0.000452
0.1124	1.398945	-0.000382	0.6964	1.398071	-0.000364
0.1862	1.398720	-0.000495	0.7790	1.398043	-0.000266
0.3007	1.398459	-0.000581	0.8868	1.397989	-0.000155
0.3879	1.398324	-0.000582	0.9473	1.397975	-0.000076
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0119	1.394103	0.000013	0.5362	1.396694	0.000545
0.1105	1.394572	0.000095	0.6975	1.397310	0.000527
0.2017	1.395050	0.000215	0.7867	1.397568	0.000435
0.2961	1.395550	0.000344	0.9004	1.397832	0.000252
0.3470	1.395810	0.000404	0.9709	1.397936	0.000079
0.4915	1.396501	0.000527			
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0426	1.395335	-0.000063	0.5946	1.397084	0.000202
0.0980	1.395453	-0.000094	0.6936	1.397377	0.000229
0.2028	1.395750	-0.000079	0.7937	1.397613	0.000196
0.2900	1.396043	-0.000020	0.8848	1.397800	0.000138
0.4039	1.396452	0.000083	0.9816	1.397950	0.000029
0.4982	1.396775	0.000152			
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0200	1.382750	0.000194	0.4863	1.392525	0.002634
0.0432	1.383325	0.000404	0.5837	1.393938	0.002516
0.0902	1.384505	0.000844	0.6963	1.395340	0.002146
0.1404	1.385715	0.001264	0.7939	1.396358	0.001629
0.2023	1.387155	0.001732	0.8916	1.397205	0.000938
0.3016	1.389260	0.002274	0.9505	1.397646	0.000454
0.3979	1.391059	0.002558			

Tabla 18: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0277	1.391170	-0.000141	0.6219	1.390410	-0.000453
0.0982	1.390875	-0.000383	0.6813	1.390419	-0.000399
0.1898	1.390614	-0.000575	0.7785	1.390470	-0.000275
0.3058	1.390440	-0.000661	0.8909	1.390528	-0.000132
0.3863	1.390376	-0.000665	0.9745	1.390570	-0.000027
0.4876	1.390375	-0.000589			
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0225	1.385810	-0.000034	0.6007	1.389139	0.000495
0.1151	1.386260	-0.000033	0.6934	1.389577	0.000484
0.2051	1.386807	0.000079	0.8283	1.390130	0.000383
0.3017	1.387413	0.000217	0.9198	1.390410	0.000220
0.3783	1.387875	0.000308	0.9444	1.390454	0.000145
0.5001	1.388610	0.000453			
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0290	1.386905	-0.000059	0.6023	1.389296	0.000198
0.0931	1.387091	-0.000112	0.6936	1.389660	0.000222
0.2035	1.387501	-0.000113	0.7935	1.390027	0.000217
0.2948	1.387912	-0.000041	0.9001	1.390334	0.000128
0.3797	1.388298	0.000029	0.9876	1.390549	0.000017
0.4549	1.388633	0.000084			
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0647	1.374846	0.000597	0.5982	1.386000	0.002436
0.0969	1.375700	0.000888	0.6925	1.387327	0.002117
0.1876	1.378048	0.001652	0.7994	1.388669	0.001593
0.2939	1.380493	0.002243	0.8952	1.389603	0.000855
0.3938	1.382585	0.002589	0.9479	1.390059	0.000390
0.3981	1.384364	0.002595			

Tabla 19: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0343	1.400106	-0.000095	0.5414	1.409937	-0.000633
0.0951	1.401193	-0.000250	0.6967	1.413233	-0.000513
0.2071	1.403285	-0.000449	0.7919	1.415290	-0.000402
0.2919	1.404906	-0.000563	0.8923	1.417518	-0.000227
0.4020	1.407087	-0.000632	0.9841	1.419597	-0.000025
0.5001	1.409081	-0.000644			
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0338	1.394900	-0.000019	0.5946	1.409609	0.000163
0.0870	1.396297	-0.000001	0.6894	1.412081	0.000180
0.2124	1.399600	0.000054	0.7904	1.414661	0.000143
0.3013	1.401934	0.000086	0.8918	1.417249	0.000103
0.4229	1.405125	0.000126	0.9865	1.419624	0.000026
0.5017	1.407206	0.000166			
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0366	1.396155	-0.000031	0.5958	1.409835	-0.000143
0.0987	1.397631	-0.000088	0.6933	1.412305	-0.000079
0.2060	1.400246	-0.000118	0.7981	1.414923	-0.000045
0.2947	1.402430	-0.000122	0.8976	1.417423	0.000001
0.3886	1.404715	-0.000154	0.9405	1.418492	0.000011
0.4911	1.407250	-0.000147			
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0358	1.383925	0.000333	0.6017	1.407090	0.002159
0.1281	1.388140	0.001069	0.6944	1.410325	0.001901
0.2118	1.391823	0.001595	0.8020	1.413900	0.001417
0.3335	1.396890	0.002072	0.9018	1.417033	0.000788
0.4006	1.399565	0.002218	0.9539	1.418608	0.000398
0.4933	1.403125	0.002284			

Tabla 20: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0282	1.391876	-0.000057	0.5965	1.403512	-0.000528
0.0973	1.393210	-0.000195	0.7045	1.405912	-0.000430
0.1936	1.395063	-0.000394	0.7918	1.407860	-0.000341
0.3045	1.397316	-0.000503	0.8966	1.410237	-0.000198
0.3940	1.399168	-0.000557	0.9556	1.411594	-0.000097
0.4986	1.401377	-0.000577			
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0384	1.386745	-0.000023	0.5904	1.401951	0.000334
0.1083	1.388647	-0.000002	0.6868	1.404491	0.000279
0.2009	1.391201	0.000062	0.7859	1.407092	0.000216
0.2932	1.393778	0.000156	0.8925	1.409851	0.000105
0.4029	1.396831	0.000257	0.9413	1.411131	0.000073
0.4992	1.399488	0.000324			
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0384	1.387829	-0.000018	0.5910	1.402112	0.000018
0.1235	1.390011	-0.000030	0.6984	1.404892	0.000031
0.2250	1.392590	-0.000067	0.7999	1.407524	0.000045
0.3195	1.395035	-0.000058	0.8919	1.409873	0.000023
0.4031	1.397210	-0.000038	0.9515	1.411388	0.000002
0.4997	1.399725	-0.000014			
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0378	1.375025	0.000411	0.5402	1.397020	0.002552
0.0711	1.376668	0.000740	0.6454	1.400918	0.002295
0.1779	1.381748	0.001599	0.7711	1.405290	0.001700
0.2330	1.384226	0.001900	0.8690	1.408495	0.001036
0.3362	1.388800	0.002394	0.9502	1.411048	0.000378
0.4381	1.393013	0.002581			

Tabla 21: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0531	1.399795	0.000023	0.6210	1.403010	0.000321
0.0890	1.399999	0.000043	0.7522	1.403622	0.000259
0.2591	1.400998	0.000168	0.8605	1.404085	0.000165
0.3544	1.401561	0.000242	0.9104	1.404283	0.000107
0.4772	1.402264	0.000314	0.1762	1.400504	0.000100
0.5235	1.402520	0.000332			
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0210	1.394340	0.000075	0.5381	1.400625	0.000882
0.0739	1.395070	0.000244	0.5882	1.401124	0.000851
0.1333	1.395870	0.000415	0.7151	1.402320	0.000702
0.2846	1.397790	0.000733	0.8851	1.403759	0.000341
0.3563	1.398642	0.000825	0.9189	1.404022	0.000245
0.4683	1.399899	0.000895			
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0648	1.396082	0.000192	0.5719	1.401310	0.000677
0.1086	1.396602	0.000302	0.6880	1.402300	0.000582
0.1603	1.397202	0.000419	0.7727	1.402974	0.000464
0.2786	1.398489	0.000600	0.8885	1.403851	0.000258
0.3579	1.399300	0.000669	0.9871	1.404549	0.000034
0.4805	1.400484	0.000706			
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0668	1.384330	0.000591	0.4091	1.393612	0.002209
0.0783	1.384680	0.000685	0.5119	1.395910	0.002204
0.1393	1.386514	0.001152	0.6487	1.398650	0.001880
0.2668	1.390068	0.001852	0.7680	1.400840	0.001399
0.3288	1.391670	0.002065	0.9227	1.403440	0.000534

Tabla 22: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0470	1.391619	0.000038	0.5656	1.394565	0.000244
0.0741	1.391782	0.000058	0.6429	1.394949	0.000219
0.1614	1.392315	0.000130	0.7414	1.395423	0.000173
0.3202	1.393246	0.000222	0.9079	1.396196	0.000066
0.4175	1.393787	0.000248	0.9593	1.396433	0.000031
0.4506	1.393965	0.000251			
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0528	1.386430	0.000121	0.5655	1.392690	0.000801
0.1101	1.387223	0.000290	0.6884	1.393890	0.000664
0.1779	1.388140	0.000469	0.7832	1.394760	0.000502
0.2784	1.389444	0.000679	0.8879	1.395675	0.000278
0.3907	1.390800	0.000814	0.9412	1.396130	0.000153
0.4804	1.391800	0.000838			
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0450	1.387431	0.000136	0.6153	1.393510	0.000648
0.0804	1.387875	0.000234	0.6734	1.394011	0.000581
0.1679	1.388934	0.000439	0.7675	1.394795	0.000447
0.2700	1.390110	0.000619	0.8714	1.395632	0.000270
0.3788	1.391272	0.000719	0.9836	1.396490	0.000033
0.5102	1.392562	0.000726			
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0318	1.374206	0.000338	0.5307	1.387960	0.002371
0.0941	1.376253	0.000922	0.6281	1.389987	0.002108
0.1435	1.377792	0.001301	0.7395	1.392163	0.001666
0.2275	1.380276	0.001810	0.8563	1.394243	0.001002
0.3157	1.382785	0.002246	0.9262	1.395313	0.000430
0.4274	1.385637	0.002475			

Tabla 23: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0465	1.400430	0.000036	0.6095	1.411373	0.000144
0.1033	1.401561	0.000074	0.6694	1.412510	0.000130
0.1910	1.403291	0.000116	0.8066	1.415111	0.000089
0.3095	1.405617	0.000161	0.8814	1.416518	0.000058
0.3877	1.407127	0.000168	0.9610	1.418010	0.000018
0.5026	1.409332	0.000162			
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0369	1.395040	0.000086	0.5948	1.409407	0.000673
0.0979	1.396690	0.000230	0.6966	1.411825	0.000577
0.1993	1.399407	0.000441	0.7963	1.414141	0.000430
0.3013	1.402075	0.000590	0.9391	1.417385	0.000145
0.3960	1.404505	0.000681	0.9832	1.418358	0.000031
0.4975	1.407045	0.000713			
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0390	1.396288	0.000090	0.6673	1.411453	0.000514
0.1008	1.397889	0.000239	0.7312	1.412870	0.000433
0.2040	1.400508	0.000439	0.8269	1.414962	0.000280
0.2948	1.402764	0.000563	0.9004	1.416549	0.000143
0.4901	1.407423	0.000641	0.9480	1.417590	0.000067
0.5974	1.409894	0.000595			
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0246	1.383383	0.000242	0.5084	1.403037	0.002238
0.0908	1.386368	0.000813	0.5859	1.405750	0.002121
0.1836	1.390358	0.001415	0.7003	1.409579	0.001774
0.2866	1.394631	0.001928	0.8057	1.412943	0.001291
0.3830	1.398423	0.002200	0.8876	1.415394	0.000753

Tabla 24: Índice de refracción,  $n_D$ , y desviación del índice de refracción,  $\Delta n_D$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$	$\phi_1$	$n_D$	$\Delta n_D$
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0444	1.392260	0.000056	0.5840	1.403000	0.000200
0.1061	1.393535	0.000120	0.6889	1.405040	0.000180
0.2067	1.395590	0.000199	0.7776	1.406749	0.000147
0.2948	1.397335	0.000213	0.8958	1.409025	0.000101
0.3872	1.399164	0.000228	0.9772	1.410543	0.000021
0.4986	1.401334	0.000211			
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0326	1.386658	0.000099	0.5717	1.401000	0.000838
0.0976	1.388498	0.000299	0.7012	1.404117	0.000687
0.2031	1.391440	0.000581	0.8020	1.406459	0.000487
0.3004	1.394066	0.000750	0.8979	1.408680	0.000287
0.4029	1.396765	0.000862	0.9902	1.410755	0.000033
0.4946	1.399085	0.000869			
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0417	1.388031	0.000168	0.5729	1.401429	0.000758
0.0883	1.389316	0.000331	0.6801	1.403892	0.000636
0.1664	1.391374	0.000505	0.7852	1.406248	0.000458
0.2703	1.394056	0.000682	0.8719	1.408166	0.000285
0.3788	1.396771	0.000781	0.9358	1.409562	0.000142
0.4615	1.398792	0.000807			
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0653	1.376146	0.000555	0.5816	1.397524	0.002390
0.0927	1.377580	0.000953	0.6790	1.400921	0.002103
0.1892	1.382049	0.001767	0.7957	1.404738	0.001503
0.2903	1.386344	0.002238	0.8887	1.407604	0.000848
0.4056	1.391010	0.002538	0.9469	1.409536	0.000576
0.4801	1.393890	0.002597			

Tabla 25: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0523	23.53	-0.25	0.6848	27.24	-2.50
0.1009	23.71	-0.53	0.7751	28.23	-2.36
0.2558	24.34	-1.36	0.8411	29.14	-2.07
0.3924	25.06	-1.93	0.9217	30.61	-1.36
0.4876	25.65	-2.23	0.9643	31.63	-0.74
0.5908	26.40	-2.45			
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0180	21.93	-0.10	0.6381	26.05	-2.72
0.1593	22.69	-0.87	0.7786	27.69	-2.61
0.2781	23.39	-1.47	0.8491	28.83	-2.24
0.3908	24.14	-1.94	0.9323	30.61	-1.36
0.4277	24.37	-2.11	0.9807	32.02	-0.48
0.5959	25.66	-2.65			
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0633	22.38	-0.11	0.6902	26.57	-2.76
0.1416	22.91	-0.43	0.7747	27.65	-2.60
0.2787	23.62	-1.22	0.8538	28.92	-2.20
0.3828	24.18	-1.80	0.9211	30.33	-1.52
0.5071	24.95	-2.38	0.9878	32.27	-0.31
0.6012	25.71	-2.65			
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0666	19.32	-0.50	0.6892	24.91	-3.51
0.1356	19.73	-1.04	0.7839	26.50	-3.23
0.2863	20.64	-2.21	0.8590	28.09	-2.67
0.4059	21.59	-2.91	0.9287	29.97	-1.75
0.5111	22.61	-3.35	0.9681	31.38	-0.89
0.5996	23.63	-3.55			

Tabla 26: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0411	21.74	-0.21	0.7122	25.83	-2.22
0.1407	22.13	-0.73	0.7628	26.38	-2.13
0.2605	22.67	-1.28	0.8409	27.39	-1.83
0.3986	23.40	-1.80	0.9247	28.80	-1.18
0.4863	23.96	-2.04	0.9829	30.17	-0.33
0.5887	24.71	-2.22			
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0340	19.56	-0.16	0.6969	24.96	-2.27
0.1659	20.45	-0.76	0.7757	25.95	-2.17
0.2828	21.28	-1.25	0.8806	27.65	-1.66
0.3977	22.16	-1.68	0.9461	29.07	-0.98
0.4819	22.87	-1.92	0.9629	29.52	-0.72
0.6046	23.99	-2.19			
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0434	19.43	-0.25	0.6975	24.90	-2.29
0.1352	20.04	-0.69	0.7752	25.87	-2.21
0.2801	21.10	-1.30	0.8540	27.08	-1.90
0.3889	21.99	-1.65	0.9320	28.69	-1.19
0.4824	22.78	-1.94	0.9918	30.39	-0.18
0.5596	23.52	-2.08			
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0380	17.20	-0.30	0.6025	22.05	-3.17
0.0907	17.40	-0.82	0.7055	23.43	-3.20
0.2316	18.39	-1.76	0.7918	24.86	-2.95
0.3052	18.94	-2.22	0.8990	27.24	-2.04
0.3897	19.76	-2.55	0.9563	28.97	-1.09
0.5028	20.91	-2.95			

Tabla 27: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0418	23.55	-0.14	0.5914	27.18	-1.77
0.1141	23.99	-0.39	0.7380	28.69	-1.64
0.2426	24.71	-0.89	0.8235	29.81	-1.34
0.3358	25.26	-1.23	0.9104	31.16	-0.81
0.4518	26.03	-1.57	0.9870	32.56	-0.15
0.5509	26.81	-1.74			
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0417	22.11	-0.18	0.6462	26.79	-2.15
0.1061	22.53	-0.47	0.7343	27.88	-2.03
0.2514	23.50	-1.10	0.8244	29.25	-1.65
0.3493	24.16	-1.51	0.9112	30.88	-0.97
0.4771	25.15	-1.93	0.9891	32.57	-0.14
0.5563	25.85	-2.10			
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0450	22.23	-0.07	0.6429	26.86	-2.03
0.1196	22.85	-0.27	0.7370	27.97	-1.96
0.2433	23.68	-0.80	0.8305	29.29	-1.67
0.3412	24.31	-1.25	0.9157	30.79	-1.11
0.4407	25.02	-1.64	0.9515	31.56	-0.73
0.5447	25.88	-1.93			
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0458	19.18	-0.36	0.6611	25.35	-2.76
0.1594	20.04	-1.08	0.7458	26.62	-2.66
0.2576	20.91	-1.58	0.8395	28.41	-2.18
0.3925	22.20	-2.17	0.9222	30.44	-1.31
0.4632	23.00	-2.35	0.9639	31.66	-0.67
0.5569	24.05	-2.61			

Tabla 28: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0344	21.73	-0.17	0.6450	25.82	-1.66
0.1170	22.15	-0.50	0.7456	26.87	-1.53
0.2279	22.81	-0.86	0.8238	27.87	-1.25
0.3499	23.57	-1.21	0.9143	29.26	-0.69
0.4442	24.21	-1.43	0.9636	30.10	-0.30
0.5500	25.00	-1.61			
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0475	19.72	-0.15	0.6429	24.95	-1.71
0.1318	20.42	-0.41	0.7326	26.00	-1.68
0.2390	21.33	-0.72	0.8209	27.25	-1.44
0.3414	22.20	-1.02	0.9121	28.86	-0.87
0.4574	23.20	-1.34	0.9525	29.70	-0.49
0.5546	24.07	-1.58			
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0474	19.50	-0.23	0.6426	24.90	-1.70
0.1492	20.29	-0.61	0.7423	26.12	-1.63
0.2654	21.30	-0.95	0.8326	27.43	-1.37
0.3687	22.22	-1.22	0.9112	28.85	-0.85
0.4565	23.04	-1.41	0.9606	29.85	-0.43
0.5541	23.98	-1.60			
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0540	17.36	-0.36	0.6118	22.81	-2.58
0.1156	17.80	-0.77	0.7079	24.17	-2.54
0.2043	18.50	-1.29	0.7860	25.45	-2.34
0.2967	19.40	-1.66	0.8957	27.79	-1.51
0.4027	20.49	-2.03	0.9630	29.56	-0.66
0.5036	21.53	-2.37			

Tabla 29: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0526	23.45	-0.04	0.6678	25.41	-0.39
0.1121	23.62	-0.09	0.7575	25.79	-0.34
0.2436	23.98	-0.22	0.8400	26.16	-0.28
0.3549	24.29	-0.33	0.9224	26.58	-0.17
0.4671	24.65	-0.39	0.9739	26.87	-0.07
0.5624	24.99	-0.41			
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0427	21.96	-0.09	0.6678	24.74	-0.57
0.1259	22.24	-0.25	0.7513	25.22	-0.52
0.2478	22.71	-0.41	0.8400	25.77	-0.43
0.3589	23.19	-0.51	0.9208	26.35	-0.28
0.4628	23.68	-0.57	0.9701	26.76	-0.12
0.5654	24.19	-0.58			
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0652	22.25	0.11	0.6614	24.90	-0.37
0.1201	22.54	0.11	0.7586	25.42	-0.35
0.2392	23.06	0.01	0.8408	25.89	-0.31
0.3613	23.54	-0.16	0.9257	26.45	-0.21
0.4622	23.94	-0.28	0.9662	26.75	-0.11
0.5682	24.43	-0.35			
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0664	19.32	-0.12	0.6804	23.66	-0.78
0.1332	19.74	-0.24	0.7747	24.51	-0.70
0.2532	20.51	-0.45	0.8446	25.20	-0.57
0.3652	21.26	-0.61	0.9372	26.23	-0.30
0.4851	22.11	-0.74	0.9656	26.58	-0.18
0.5768	22.81	-0.79			

Tabla 30: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0654	21.78	-0.03	0.6569	23.56	-0.30
0.1272	21.95	-0.07	0.7489	23.92	-0.26
0.2500	22.28	-0.17	0.8401	24.30	-0.20
0.3654	22.59	-0.26	0.9272	24.69	-0.11
0.4658	22.89	-0.31	0.9663	24.88	-0.05
0.5586	23.20	-0.32			
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0581	19.71	0.05	0.6654	22.99	-0.15
0.1240	20.12	0.08	0.7524	23.45	-0.18
0.2442	20.84	0.11	0.8360	23.94	-0.17
0.3595	21.47	0.08	0.9209	24.49	-0.11
0.4761	22.06	0.01	0.9663	24.81	-0.05
0.5730	22.53	-0.08			
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0619	19.79	0.25	0.6590	22.97	-0.08
0.1268	20.25	0.33	0.7539	23.45	-0.16
0.2531	21.00	0.33	0.8338	23.89	-0.18
0.3590	21.53	0.24	0.9198	24.42	-0.16
0.4722	22.06	0.11	0.9751	24.83	-0.07
0.5669	22.51	0.00			
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0427	16.94	-0.38	0.6055	20.75	-1.12
0.1236	17.22	-0.76	0.6963	21.55	-1.05
0.1853	17.54	-0.94	0.7940	22.48	-0.91
0.2857	18.22	-1.07	0.8900	23.51	-0.65
0.3852	18.94	-1.15	0.9446	24.25	-0.35
0.5033	19.90	-1.14			

Tabla 31: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0421	23.43	-0.03	0.6243	25.63	-0.15
0.1082	23.65	-0.07	0.7209	26.04	-0.13
0.2121	24.02	-0.12	0.8105	26.43	-0.10
0.3174	24.41	-0.15	0.9103	26.88	-0.05
0.4245	24.82	-0.16	0.9655	27.13	-0.02
0.5222	25.21	-0.16			
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0400	22.05	0.00	0.6151	24.99	-0.20
0.1057	22.38	-0.03	0.7111	25.56	-0.16
0.2133	22.88	-0.11	0.8098	26.15	-0.10
0.3195	23.39	-0.19	0.9438	26.95	-0.03
0.4166	23.88	-0.22	0.9845	27.20	-0.01
0.5188	24.44	-0.22			
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0483	22.17	0.11	0.6219	25.12	-0.10
0.1067	22.55	0.16	0.6795	25.42	-0.11
0.2075	23.09	0.15	0.7194	25.65	-0.10
0.3200	23.62	0.07	0.8079	26.14	-0.09
0.3864	23.93	0.01	0.9077	26.73	-0.06
0.4148	24.07	-0.01	0.9602	27.04	-0.03
0.5190	24.58	-0.07			
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0332	19.19	0.01	0.5374	22.97	-0.44
0.0955	19.70	-0.01	0.6269	23.69	-0.47
0.2242	20.68	-0.10	0.7173	24.48	-0.43
0.3219	21.37	-0.23	0.8149	25.41	-0.33
0.4076	21.83	-0.33	0.9089	26.36	-0.17
0.4336	22.17	-0.37	0.9418	26.71	-0.09

Tabla 32: Tensión superficial,  $\sigma$ , y desviación de la tensión superficial,  $\Delta\sigma$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$x_1$	$\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $mN \cdot m^{-1}$ )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
0.0319	21.69	-0.01	0.6199	23.80	-0.14
0.1092	21.95	-0.05	0.7170	24.19	-0.12
0.2080	22.29	-0.08	0.8126	24.59	-0.09
0.3137	22.66	-0.12	0.9067	24.99	-0.04
0.4209	23.04	-0.14	0.9650	25.24	-0.02
0.5149	23.39	-0.15			
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
0.0355	19.56	0.01	0.5931	23.08	0.16
0.1006	20.01	0.07	0.7193	23.76	0.07
0.2177	20.83	0.18	0.8156	24.31	0.04
0.3192	21.50	0.24	0.9057	24.85	0.03
0.4243	22.14	0.24	0.9910	25.34	0.00
0.5166	22.67	0.21			
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0377	19.55	0.14	0.6241	23.27	0.21
0.1032	20.11	0.29	0.7134	23.78	0.17
0.2167	20.92	0.39	0.8148	24.37	0.13
0.3226	21.57	0.39	0.9051	24.89	0.09
0.4213	22.13	0.33	0.9660	25.22	0.04
0.5302	22.74	0.27			
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
0.0734	17.35	-0.25	0.6120	21.24	-0.89
0.1038	17.50	-0.35	0.7058	22.05	-0.87
0.2093	18.14	-0.60	0.8154	23.10	-0.74
0.3169	18.90	-0.74	0.9006	23.98	-0.57
0.4363	19.80	-0.85	0.9529	24.63	-0.36
0.5116	20.41	-0.87			

Tabla 33: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0505	0.4803	0.4258	-0.0039	0.6040	0.5036	0.4878	-0.0343
0.0999	0.4814	0.4295	-0.0084	0.6974	0.5123	0.5055	-0.0321
0.1961	0.4828	0.4366	-0.0173	0.7969	0.5238	0.5279	-0.0263
0.2933	0.4858	0.4458	-0.0244	0.9008	0.5388	0.5563	-0.0153
0.3983	0.4902	0.4576	-0.0302	0.9452	0.5462	0.5702	-0.0088
0.4960	0.4950	0.4700	-0.0341				
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0452	0.4559	0.3981	-0.0045	0.6096	0.4927	0.4753	-0.0369
0.1022	0.4579	0.4033	-0.0104	0.7031	0.5037	0.4959	-0.0346
0.2645	0.4649	0.4203	-0.0248	0.7998	0.5175	0.5210	-0.0283
0.3263	0.4680	0.4277	-0.0295	0.8971	0.5347	0.5512	-0.0169
0.4229	0.4748	0.4415	-0.0345	0.9474	0.5445	0.5686	-0.0094
0.5012	0.4816	0.4546	-0.0366				
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0460	0.4932	0.4324	-0.0043	0.6008	0.5051	0.4871	-0.0377
0.1040	0.4927	0.4356	-0.0104	0.7025	0.5141	0.5066	-0.0344
0.2078	0.4918	0.4418	-0.0207	0.7574	0.5196	0.5184	-0.0313
0.3046	0.4926	0.4495	-0.0283	0.9050	0.5393	0.5573	-0.0158
0.4020	0.4954	0.4598	-0.0334	0.9624	0.5487	0.5752	-0.0070
0.5043	0.4994	0.4725	-0.0370				
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0392	0.5670	0.4780	-0.0016	0.6022	0.5433	0.5167	-0.0264
0.0970	0.5633	0.4803	-0.0058	0.7068	0.5436	0.5309	-0.0242
0.2168	0.5557	0.4851	-0.0145	0.8054	0.5460	0.5472	-0.0189
0.2998	0.5507	0.4891	-0.0199	0.8957	0.5489	0.5639	-0.0125
0.4042	0.5464	0.4962	-0.0246	0.9609	0.5529	0.5787	-0.0051
0.5193	0.5438	0.5070	-0.0268				

Tabla 34: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$\Delta\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$x_1$	$\nu$ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$\Delta\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0505	0.4213	0.3663	-0.0045	0.6040	0.4383	0.4165	-0.0281
0.0999	0.4213	0.3687	-0.0087	0.6974	0.4453	0.4313	-0.0258
0.1961	0.4230	0.3753	-0.0149	0.7969	0.4542	0.4495	-0.0209
0.2933	0.4242	0.3819	-0.0213	0.9008	0.4652	0.4717	-0.0125
0.3983	0.4274	0.3913	-0.0259	0.9452	0.4709	0.4828	-0.0074
0.4960	0.4316	0.4020	-0.0282				
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0452	0.3969	0.3396	-0.0047	0.6096	0.4281	0.4051	-0.0298
0.1022	0.3982	0.3436	-0.0098	0.7031	0.4377	0.4227	-0.0271
0.2645	0.4040	0.3579	-0.0216	0.7998	0.4489	0.4434	-0.0220
0.3263	0.4069	0.3644	-0.0250	0.8971	0.4620	0.4676	-0.0134
0.4229	0.4128	0.3763	-0.0286	0.9474	0.4694	0.4813	-0.0077
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0460	0.4281	0.3678	-0.0046	0.6008	0.4395	0.4157	-0.0294
0.1040	0.4269	0.3699	-0.0101	0.7025	0.4460	0.4311	-0.0273
0.2078	0.4265	0.3755	-0.0181	0.7574	0.4506	0.4410	-0.0246
0.3046	0.4276	0.3826	-0.0237	0.9050	0.4654	0.4721	-0.0129
0.4020	0.4296	0.3910	-0.0280	0.9624	0.4728	0.4868	-0.0058
0.5043	0.4339	0.4025	-0.0300				
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0491	0.4748	0.3922	-0.0038	0.6081	0.4647	0.4337	-0.0220
0.0980	0.4721	0.3936	-0.0076	0.7108	0.4664	0.4469	-0.0197
0.1995	0.4683	0.3985	-0.0135	0.8093	0.4688	0.4613	-0.0158
0.3033	0.4657	0.4050	-0.0181	0.9012	0.4726	0.4773	-0.0096
0.4002	0.4643	0.4125	-0.0210	0.9535	0.4752	0.4873	-0.0052
0.4993	0.4641	0.4218	-0.0222				

Tabla 35: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0456	0.4917	0.4356	-0.0202	0.5958	0.7116	0.6826	-0.1912
0.0825	0.5008	0.4459	-0.0380	0.6994	0.7866	0.7673	-0.1851
0.2057	0.5356	0.4849	-0.0926	0.7921	0.8687	0.8607	-0.1622
0.3040	0.5694	0.5227	-0.1294	0.8901	0.9820	0.9896	-0.1078
0.3916	0.6064	0.5638	-0.1549	0.9425	1.0547	1.0729	-0.0642
0.5043	0.6590	0.6232	-0.1811				
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0529	0.4685	0.4096	-0.0259	0.6022	0.7025	0.6710	-0.1967
0.0972	0.4794	0.4219	-0.0484	0.7036	0.7806	0.7591	-0.1885
0.1972	0.5084	0.4543	-0.0947	0.7955	0.8702	0.8605	-0.1594
0.2926	0.5424	0.4920	-0.1320	0.9002	0.9964	1.0047	-0.0976
0.3962	0.5861	0.5406	-0.1650	0.9466	1.0616	1.0801	-0.0587
0.5062	0.6421	0.6033	-0.1888				
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0379	0.5035	0.4410	-0.0169	0.5928	0.7203	0.6878	-0.1870
0.0882	0.5160	0.4553	-0.0405	0.7385	0.8287	0.8115	-0.1727
0.1534	0.5324	0.4742	-0.0704	0.7971	0.8843	0.8751	-0.1532
0.2690	0.5674	0.5143	-0.1172	0.8655	0.9571	0.9590	-0.1206
0.3852	0.6121	0.5649	-0.1539	0.9213	1.0283	1.0411	-0.0805
0.4929	0.6635	0.6231	-0.1766				
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0573	0.5842	0.4942	-0.0213	0.6122	0.8096	0.7664	-0.1408
0.1083	0.5973	0.5103	-0.0412	0.7098	0.8748	0.8452	-0.1309
0.2097	0.6272	0.5466	-0.0765	0.8082	0.9507	0.9376	-0.1078
0.3127	0.6629	0.5897	-0.1061	0.9015	1.0374	1.0435	-0.0678
0.4056	0.7010	0.6356	-0.1258	0.9544	1.0914	1.1105	-0.0381
0.5113	0.7518	0.6967	-0.1392				

Tabla 36: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$\Delta\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$x_1$	$\nu$ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$\Delta\eta$ ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0456	0.4299	0.3736	-0.0162	0.5958	0.6010	0.5664	-0.1347
0.0825	0.4374	0.3820	-0.0287	0.6994	0.6581	0.6308	-0.1288
0.2057	0.4650	0.4131	-0.0673	0.7921	0.7197	0.7009	-0.1113
0.3040	0.4905	0.4419	-0.0940	0.8901	0.8012	0.7938	-0.0738
0.3916	0.5194	0.4741	-0.1115	0.9425	0.8539	0.8540	-0.0432
0.5043	0.5605	0.5205	-0.1288				
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)							
0.0529	0.4076	0.3493	-0.0192	0.6022	0.5928	0.5563	-0.1377
0.0972	0.4169	0.3597	-0.0350	0.7036	0.6526	0.6236	-0.1305
0.1972	0.4416	0.3870	-0.0670	0.7955	0.7200	0.6997	-0.1089
0.2926	0.4684	0.4169	-0.0936	0.9002	0.8099	0.8028	-0.0678
0.3962	0.5020	0.4546	-0.1173	0.9466	0.8573	0.8575	-0.0406
0.5062	0.5461	0.5039	-0.1332				
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0379	0.4358	0.3741	-0.0137	0.5928	0.6060	0.5682	-0.1322
0.0882	0.4460	0.3856	-0.0305	0.7385	0.6882	0.6620	-0.1204
0.1534	0.4596	0.4013	-0.0515	0.7971	0.7282	0.7080	-0.1074
0.2690	0.4880	0.4337	-0.0841	0.8655	0.7834	0.7714	-0.0826
0.3852	0.5218	0.4725	-0.1109	0.9213	0.8342	0.8303	-0.0551
0.4929	0.5618	0.5178	-0.1263				
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0471	0.4862	0.4016	-0.0145	0.6059	0.6615	0.6136	-0.1038
0.0971	0.4965	0.4143	-0.0288	0.7959	0.7645	0.7388	-0.0810
0.1963	0.5190	0.4420	-0.0546	0.7182	0.7189	0.6831	-0.0948
0.2996	0.5489	0.4775	-0.0748	0.9002	0.8364	0.8271	-0.0489
0.4012	0.5795	0.5149	-0.0922	0.9494	0.8749	0.8745	-0.0280
0.5029	0.6170	0.5600	-0.1019				

Tabla 37: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0524	0.4804	0.4231	-0.0003	0.6074	0.5049	0.4453	-0.0014
0.1080	0.4825	0.4250	-0.0007	0.7001	0.5097	0.4495	-0.0011
0.2063	0.4865	0.4287	-0.0011	0.8054	0.5155	0.4546	-0.0003
0.2991	0.4906	0.4324	-0.0014	0.8910	0.5201	0.4587	0.0001
0.4088	0.4953	0.4367	-0.0017	0.9528	0.5230	0.4613	0.0002
0.5070	0.4999	0.4408	-0.0017				
Tetrahidrofurano(1) + 2-clorobutano (2)							
0.0544	0.4569	0.3967	-0.0009	0.6041	0.4917	0.4313	-0.0044
0.1110	0.4600	0.3999	-0.0016	0.7055	0.4994	0.4387	-0.0040
0.2078	0.4659	0.4057	-0.0025	0.8076	0.5079	0.4469	-0.0029
0.2947	0.4712	0.4110	-0.0032	0.9065	0.5166	0.4551	-0.0015
0.3996	0.4779	0.4176	-0.0039	0.9544	0.5210	0.4592	-0.0008
0.5075	0.4849	0.4246	-0.0044				
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0537	0.4944	0.4311	-0.0002	0.5964	0.5091	0.4472	-0.0024
0.1037	0.4957	0.4325	-0.0005	0.7050	0.5130	0.4512	-0.0020
0.2081	0.4981	0.4353	-0.0012	0.8051	0.5168	0.4550	-0.0015
0.3079	0.5005	0.4379	-0.0019	0.8989	0.5207	0.4589	-0.0009
0.4100	0.5031	0.4409	-0.0024	0.9510	0.5229	0.4610	-0.0005
0.5085	0.5063	0.4442	-0.0024				
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0634	0.5649	0.4743	-0.0001	0.6598	0.5368	0.4656	-0.0016
0.1288	0.5617	0.4733	-0.0002	0.7441	0.5335	0.4647	-0.0015
0.2423	0.5563	0.4718	-0.0004	0.8407	0.5300	0.4639	-0.0011
0.3198	0.5524	0.4705	-0.0008	0.8916	0.5284	0.4636	-0.0008
0.4555	0.5459	0.4684	-0.0012	0.9610	0.5263	0.4633	-0.0003
0.5341	0.5423	0.4673	-0.0015				

Tabla 38: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0524	0.4232	0.3656	-0.0001	0.6074	0.4435	0.3838	-0.0008
0.1080	0.4252	0.3675	-0.0002	0.7001	0.4471	0.3870	-0.0008
0.2063	0.4287	0.3706	-0.0004	0.8054	0.4514	0.3907	-0.0006
0.2991	0.4321	0.3737	-0.0005	0.8910	0.4551	0.3939	-0.0003
0.4088	0.4361	0.3772	-0.0006	0.9528	0.4577	0.3961	-0.0001
0.5070	0.4397	0.3804	-0.0008				
Tetrahidrofurano(1) + 2-clorobutano (2)							
0.0544	0.3994	0.3400	-0.0004	0.6041	0.4322	0.3718	-0.0020
0.1110	0.4025	0.3430	-0.0008	0.7055	0.4388	0.3780	-0.0019
0.2078	0.4082	0.3485	-0.0012	0.8076	0.4457	0.3847	-0.0015
0.2947	0.4132	0.3534	-0.0016	0.9065	0.4528	0.3913	-0.0008
0.3996	0.4195	0.3595	-0.0019	0.9544	0.4564	0.3947	-0.0004
0.5075	0.4261	0.3659	-0.0020				
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0537	0.4307	0.3680	-0.0001	0.5964	0.4454	0.3837	-0.0015
0.1037	0.4320	0.3694	-0.0002	0.7050	0.4487	0.3871	-0.0014
0.2081	0.4346	0.3723	-0.0006	0.8051	0.4520	0.3904	-0.0013
0.3079	0.4372	0.3751	-0.0009	0.8989	0.4554	0.3938	-0.0009
0.4100	0.4400	0.3781	-0.0012	0.9510	0.4575	0.3957	-0.0006
0.5085	0.4428	0.3810	-0.0013				
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0557	0.4766	0.3913	0.0002	0.5951	0.4656	0.3946	-0.0004
0.0959	0.4759	0.3917	0.0003	0.6368	0.4647	0.3947	-0.0006
0.1963	0.4743	0.3928	0.0006	0.8089	0.4610	0.3951	-0.0014
0.2960	0.4724	0.3935	0.0007	0.9009	0.4598	0.3959	-0.0012
0.3892	0.4704	0.3940	0.0005	0.9526	0.4596	0.3968	-0.0007
0.5210	0.4674	0.3945	0.0000				

Tabla 39: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0243	0.4835	0.4258	-0.0046	0.6038	0.6685	0.5883	-0.0614
0.1039	0.5023	0.4424	-0.0182	0.7064	0.7176	0.6313	-0.0573
0.2058	0.5293	0.4661	-0.0330	0.7994	0.7683	0.6756	-0.0481
0.3070	0.5589	0.4922	-0.0452	0.9058	0.8374	0.7362	-0.0279
0.3984	0.5888	0.5184	-0.0536	0.9498	0.8698	0.7646	-0.0161
0.5077	0.6295	0.5541	-0.0592				
Tetrahidropirano(1) + 2-clorobutano (2)							
0.0605	0.4657	0.4043	-0.0140	0.6122	0.6620	0.5796	-0.0627
0.1166	0.4806	0.4176	-0.0235	0.7108	0.7136	0.6256	-0.0567
0.2131	0.5081	0.4423	-0.0380	0.8059	0.7688	0.6748	-0.0462
0.3174	0.5426	0.4731	-0.0495	0.9023	0.8336	0.7323	-0.0277
0.4088	0.5751	0.5022	-0.0575	0.9549	0.8729	0.7671	-0.0143
0.4994	0.6111	0.5343	-0.0622				
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0540	0.5064	0.4416	-0.0079	0.5950	0.6816	0.5978	-0.0519
0.1069	0.5193	0.4533	-0.0158	0.6954	0.7270	0.6381	-0.0489
0.2033	0.5457	0.4768	-0.0279	0.8028	0.7827	0.6873	-0.0394
0.3110	0.5777	0.5054	-0.0392	0.9066	0.8464	0.7436	-0.0215
0.4126	0.6113	0.5353	-0.0469	0.9578	0.8797	0.7730	-0.0111
0.5040	0.6446	0.5649	-0.0511				
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0614	0.5840	0.4903	-0.0047	0.6155	0.7540	0.6524	-0.0225
0.1075	0.5961	0.5019	-0.0081	0.7156	0.7907	0.6871	-0.0203
0.2173	0.6274	0.5317	-0.0139	0.8277	0.8348	0.7288	-0.0149
0.3205	0.6569	0.5600	-0.0191	0.9097	0.8699	0.7619	-0.0085
0.4200	0.6878	0.5895	-0.0219	0.9547	0.8894	0.7804	-0.0046
0.5176	0.7197	0.6198	-0.0233				

Tabla 40: Viscosidad cinemática,  $\nu$ , viscosidad absoluta,  $\eta$ , y desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$x_1$	$\nu$ ( $mm^2 \cdot s^{-1}$ )	$\eta$ ( $mPa \cdot s$ )	$\Delta\eta$ ( $mPa \cdot s$ )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)							
0.0243	0.4276	0.3694	-0.0016	0.6038	0.5717	0.4943	-0.0447
0.1039	0.4418	0.3818	-0.0123	0.7064	0.6101	0.5274	-0.0414
0.2058	0.4629	0.4002	-0.0235	0.7994	0.6489	0.5610	-0.0348
0.3070	0.4855	0.4197	-0.0332	0.9058	0.7010	0.6058	-0.0208
0.3984	0.5090	0.4401	-0.0394	0.9498	0.7250	0.6264	-0.0130
0.5077	0.5404	0.4672	-0.0440				
Tetrahidropirano(1) + 2-clorobutano (2)							
0.0605	0.4093	0.3484	-0.0078	0.6122	0.5656	0.4863	-0.0447
0.1166	0.4220	0.3597	-0.0143	0.7108	0.6059	0.5217	-0.0406
0.2131	0.4454	0.3804	-0.0242	0.8059	0.6485	0.5591	-0.0334
0.3174	0.4721	0.4039	-0.0337	0.9023	0.6975	0.6019	-0.0210
0.4088	0.4971	0.4260	-0.0406	0.9549	0.7280	0.6285	-0.0111
0.4994	0.5254	0.4509	-0.0444				
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0540	0.4399	0.3758	-0.0061	0.5950	0.5796	0.4991	-0.0384
0.1069	0.4510	0.3856	-0.0115	0.6954	0.6156	0.5307	-0.0356
0.2033	0.4718	0.4041	-0.0207	0.8028	0.6605	0.5700	-0.0272
0.3110	0.4968	0.4262	-0.0296	0.9066	0.7068	0.6103	-0.0167
0.4126	0.5231	0.4495	-0.0356	0.9578	0.7332	0.6332	-0.0085
0.5040	0.5503	0.4733	-0.0380				
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)							
0.0451	0.4875	0.3999	-0.0027	0.6359	0.6393	0.541	-0.0171
0.0887	0.4976	0.4091	-0.0049	0.7056	0.6604	0.561	-0.0154
0.1978	0.5225	0.432	-0.0108	0.7960	0.6883	0.5877	-0.0125
0.3053	0.5489	0.4564	-0.0147	0.9063	0.7243	0.6224	-0.0068
0.3972	0.5726	0.4784	-0.0168	0.9526	0.7405	0.6379	-0.0035
0.5024	0.6016	0.5054	-0.0175				

Tabla 41: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)				
323.83	0.0419	0.0582	1.424	1.000
323.32	0.0814	0.1155	1.395	1.002
322.50	0.1584	0.2073	1.340	1.008
321.91	0.2411	0.2945	1.285	1.018
321.21	0.3470	0.3897	1.220	1.041
320.81	0.4573	0.4801	1.159	1.078
320.70	0.5101	0.5221	1.133	1.101
320.62	0.6073	0.5954	1.090	1.157
320.71	0.6672	0.6425	1.067	1.201
320.97	0.7200	0.6845	1.049	1.248
321.35	0.8210	0.7756	1.021	1.364
321.81	0.9002	0.8599	1.007	1.488
322.62	0.9609	0.9405	1.001	1.609
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)				
314.54	0.0583	0.0620	1.463	1.001
314.43	0.1251	0.1315	1.407	1.005
314.38	0.2497	0.2276	1.310	1.022
314.65	0.3420	0.3023	1.246	1.043
315.28	0.4893	0.4075	1.157	1.100
316.07	0.6022	0.4926	1.101	1.168
316.57	0.6578	0.5375	1.077	1.211
317.69	0.7556	0.6262	1.041	1.311
318.44	0.8052	0.6807	1.027	1.376
319.06	0.8409	0.7208	1.019	1.429
320.10	0.8924	0.7960	1.009	1.519
321.41	0.9433	0.8774	1.003	1.626

Tabla 41. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
315.31	0.0196	0.0197	1.505	1.000
315.24	0.0602	0.0707	1.466	1.001
315.23	0.0831	0.0905	1.445	1.002
315.20	0.1339	0.1400	1.400	1.006
315.12	0.1854	0.1922	1.356	1.012
315.12	0.2400	0.2340	1.313	1.021
315.16	0.2711	0.2592	1.289	1.028
315.34	0.2965	0.2795	1.271	1.033
315.51	0.3664	0.3304	1.223	1.053
315.72	0.4348	0.3879	1.180	1.078
316.07	0.5085	0.4329	1.139	1.113
316.38	0.5604	0.4754	1.113	1.142
316.69	0.6035	0.5092	1.094	1.171
317.22	0.6672	0.5595	1.067	1.220
318.25	0.7717	0.6586	1.033	1.325
318.88	0.8061	0.6944	1.024	1.368
320.41	0.8934	0.8031	1.008	1.498
322.48	0.9743	0.9439	1.000	1.656
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
298.45	0.0453	0.0249	1.677	1.001
299.61	0.1414	0.0801	1.534	1.010
300.96	0.2484	0.1331	1.401	1.032
302.94	0.3952	0.2100	1.256	1.086
304.66	0.5062	0.2744	1.171	1.148
306.59	0.6088	0.3565	1.108	1.228
309.53	0.7260	0.4440	1.054	1.353
313.10	0.8351	0.5808	1.020	1.513
316.51	0.9087	0.7058	1.006	1.651
320.88	0.9735	0.8976	1.001	1.797

Tabla 42: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)				
350.67	0.0391	0.0573	1.435	1.000
350.10	0.0821	0.1152	1.399	1.002
349.08	0.1554	0.2046	1.341	1.008
348.07	0.2450	0.3024	1.276	1.021
347.21	0.3464	0.3989	1.210	1.044
346.77	0.4567	0.4886	1.148	1.082
346.50	0.5084	0.5322	1.123	1.105
346.45	0.6066	0.6077	1.081	1.160
346.42	0.6640	0.6546	1.060	1.200
346.58	0.7294	0.7087	1.040	1.254
346.80	0.8258	0.7951	1.017	1.354
347.36	0.8955	0.8666	1.006	1.445
348.06	0.9613	0.9459	1.001	1.549
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)				
340.70	0.0577	0.0634	1.491	1.001
340.58	0.1251	0.1315	1.422	1.006
340.52	0.2406	0.2352	1.318	1.023
340.52	0.3436	0.3203	1.239	1.050
341.01	0.4803	0.4275	1.152	1.105
341.84	0.6073	0.5219	1.089	1.181
342.35	0.6582	0.5687	1.068	1.221
343.35	0.7595	0.6587	1.035	1.317
344.00	0.8030	0.7076	1.024	1.368
344.50	0.8359	0.7457	1.017	1.410
345.61	0.8934	0.8177	1.007	1.495
346.92	0.9435	0.8973	1.002	1.580

Tabla 42. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
341.63	0.0193	0.0211	1.546	1.000
341.49	0.0806	0.0922	1.470	1.003
341.35	0.1304	0.1425	1.414	1.007
341.04	0.1840	0.1842	1.359	1.015
341.15	0.2040	0.2126	1.340	1.018
341.12	0.2369	0.2429	1.310	1.025
341.03	0.2721	0.2417	1.280	1.033
341.13	0.2961	0.2928	1.260	1.040
341.28	0.3700	0.3397	1.205	1.063
341.74	0.5069	0.4586	1.123	1.123
342.03	0.5567	0.4971	1.099	1.150
342.84	0.6588	0.5846	1.058	1.219
343.32	0.7199	0.6330	1.039	1.269
343.87	0.7633	0.6656	1.028	1.308
345.22	0.8493	0.7752	1.011	1.399
345.88	0.8944	0.8287	1.006	1.454
346.99	0.9401	0.8949	1.002	1.515
347.78	0.9679	0.9452	1.001	1.555
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
324.87	0.0897	0.0539	1.469	1.003
325.95	0.1850	0.1100	1.378	1.013
327.50	0.2971	0.1756	1.285	1.035
328.71	0.3794	0.2267	1.225	1.060
331.75	0.5464	0.3331	1.125	1.139
334.26	0.6629	0.4304	1.072	1.224
336.41	0.7453	0.5083	1.042	1.305
338.79	0.8159	0.5924	1.023	1.391
340.56	0.8673	0.6700	1.012	1.467
341.94	0.8923	0.7266	1.008	1.508
344.43	0.9398	0.8193	1.003	1.595
346.30	0.9653	0.8952	1.001	1.647

Tabla 43: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)				
324.94	0.0459	0.0259	1.413	1.001
325.49	0.1087	0.0620	1.360	1.004
326.44	0.1892	0.1078	1.298	1.012
326.73	0.2117	0.1210	1.282	1.015
327.83	0.3047	0.1744	1.220	1.032
329.80	0.4315	0.2539	1.149	1.068
331.24	0.5225	0.3149	1.106	1.105
332.84	0.6099	0.3833	1.072	1.150
334.32	0.6822	0.4456	1.049	1.196
336.55	0.7616	0.5336	1.028	1.257
338.56	0.8129	0.6135	1.017	1.304
341.15	0.9005	0.7393	1.005	1.398
343.19	0.9400	0.8368	1.002	1.447
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)				
315.61	0.0980	0.0537	1.559	1.006
316.96	0.1650	0.0682	1.450	1.017
317.92	0.2703	0.1154	1.316	1.044
320.14	0.3581	0.1504	1.230	1.076
321.89	0.4779	0.2093	1.142	1.133
324.41	0.5845	0.2724	1.085	1.198
326.68	0.6429	0.3210	1.061	1.240
329.39	0.7167	0.3758	1.038	1.298
332.04	0.7792	0.4451	1.022	1.353
334.59	0.8404	0.5413	1.011	1.412
337.31	0.8871	0.6248	1.006	1.461
340.49	0.9360	0.7440	1.002	1.514

Tabla 43. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
316.33	0.0613	0.0246	1.433	1.001
317.50	0.1281	0.0523	1.376	1.005
319.09	0.2289	0.1011	1.299	1.018
320.61	0.3157	0.1361	1.239	1.035
322.93	0.4371	0.1884	1.167	1.073
326.12	0.5748	0.2795	1.099	1.138
326.83	0.6088	0.3019	1.085	1.159
328.99	0.6813	0.3619	1.058	1.211
330.92	0.7357	0.4167	1.041	1.258
333.92	0.8101	0.5038	1.022	1.335
336.17	0.8530	0.5756	1.013	1.388
340.03	0.9226	0.7249	1.004	1.486
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
298.53	0.0402	0.0088	1.704	1.001
300.18	0.1152	0.0257	1.590	1.006
301.98	0.2034	0.0457	1.473	1.021
304.11	0.3029	0.0699	1.360	1.047
307.00	0.4254	0.1019	1.245	1.100
309.40	0.5003	0.1289	1.187	1.144
313.51	0.6261	0.1824	1.107	1.247
321.18	0.7815	0.3012	1.038	1.440
328.32	0.8775	0.4481	1.012	1.608
336.68	0.9511	0.6766	1.002	1.765
343.68	0.9864	0.9014	1.000	1.847

Tabla 44: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)				
352.45	0.0424	0.0264	1.344	1.000
353.34	0.1031	0.0634	1.310	1.002
354.17	0.2075	0.1255	1.254	1.010
355.64	0.2931	0.1814	1.211	1.022
356.98	0.4225	0.2693	1.151	1.051
358.97	0.5256	0.3567	1.109	1.086
360.71	0.6150	0.4180	1.076	1.130
361.97	0.6712	0.4858	1.058	1.164
363.72	0.7441	0.5475	1.037	1.220
364.32	0.7577	0.5590	1.033	1.232
366.68	0.8339	0.6608	1.017	1.310
367.43	0.8558	0.7010	1.013	1.337
368.33	0.8815	0.7335	1.009	1.370
371.01	0.9378	0.8385	1.003	1.455
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)				
342.05	0.0508	0.0247	1.571	1.001
343.80	0.1615	0.0762	1.427	1.012
345.38	0.2636	0.1251	1.319	1.034
347.17	0.3544	0.1778	1.240	1.062
350.10	0.4805	0.2498	1.152	1.118
352.15	0.5745	0.3021	1.101	1.174
353.96	0.6201	0.3425	1.080	1.206
356.78	0.7162	0.4174	1.045	1.287
358.93	0.7741	0.4970	1.028	1.344
361.90	0.8284	0.5634	1.016	1.405
363.74	0.8640	0.6216	1.010	1.449
367.88	0.9218	0.7533	1.003	1.527

Tabla 44. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
342.77	0.0601	0.0293	1.485	1.001
343.83	0.1254	0.0592	1.413	1.007
345.82	0.2256	0.1091	1.316	1.021
347.17	0.3074	0.1491	1.249	1.040
349.81	0.4351	0.2124	1.163	1.084
353.07	0.5578	0.3068	1.099	1.144
354.45	0.6145	0.3453	1.075	1.179
356.55	0.6779	0.4033	1.052	1.224
358.34	0.7300	0.4445	1.037	1.266
361.10	0.8000	0.5392	1.020	1.330
364.16	0.8586	0.6223	1.010	1.392
367.96	0.9188	0.7594	1.003	1.464
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
325.60	0.0753	0.0251	1.556	1.002
328.79	0.2081	0.0590	1.408	1.018
330.36	0.2748	0.0796	1.344	1.033
331.47	0.3146	0.0916	1.308	1.044
334.33	0.4222	0.1277	1.222	1.085
337.55	0.5173	0.1706	1.158	1.135
339.49	0.5741	0.2029	1.125	1.174
341.32	0.6200	0.2290	1.100	1.210
343.99	0.6795	0.2691	1.073	1.266
346.85	0.7345	0.3135	1.051	1.326
351.27	0.8044	0.3971	1.028	1.418
357.85	0.8850	0.5245	1.010	1.548
359.80	0.8976	0.5710	1.008	1.571
365.28	0.9460	0.7083	1.002	1.667

Tabla 45: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidrofurano(1) + 1-clorobutano (2)				
323.41	0.0731	0.0997	0.949	1.000
322.49	0.1460	0.1991	0.960	0.998
321.54	0.2296	0.3106	0.972	0.995
320.74	0.2988	0.3969	0.982	0.991
319.94	0.3680	0.4691	0.990	0.987
318.70	0.4699	0.5790	1.001	0.979
317.90	0.5273	0.6400	1.006	0.974
317.31	0.5752	0.6752	1.009	0.969
316.55	0.6445	0.7474	1.012	0.964
315.66	0.7151	0.8001	1.013	0.962
314.84	0.7882	0.8557	1.012	0.965
314.23	0.8535	0.9082	1.008	0.980
313.33	0.9541	0.9689	1.002	1.052
313.44	0.9639	0.9729	1.001	1.065
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)				
314.28	0.1235	0.1264	0.950	0.999
314.28	0.1665	0.1675	0.955	0.998
314.25	0.2746	0.2799	0.967	0.995
314.15	0.3765	0.3833	0.976	0.990
314.12	0.4343	0.4441	0.980	0.987
314.04	0.4949	0.5080	0.984	0.984
313.94	0.5624	0.5775	0.988	0.979
313.85	0.6208	0.6361	0.991	0.975
313.68	0.6984	0.7269	0.995	0.969
313.65	0.7269	0.7423	0.996	0.966
313.55	0.7841	0.7978	0.997	0.961
313.47	0.8240	0.8367	0.998	0.958
313.21	0.9268	0.9336	1.000	0.948

Tabla 45. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
315.23	0.1334	0.1369	0.950	0.999
315.08	0.2442	0.2528	0.962	0.996
314.88	0.3559	0.3723	0.973	0.991
314.72	0.4321	0.4527	0.979	0.987
314.52	0.5290	0.5531	0.986	0.981
314.22	0.6381	0.6614	0.992	0.972
314.06	0.6902	0.7161	0.994	0.968
313.81	0.7646	0.7875	0.997	0.961
313.46	0.8785	0.8923	0.999	0.950
313.36	0.9014	0.9126	0.999	0.947
313.27	0.9272	0.9363	1.000	0.945
313.19	0.9490	0.9554	1.000	0.942
313.15	0.9700	0.9732	1.000	0.940
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
298.25	0.0316	0.0173	1.011	1.000
299.21	0.1168	0.0683	1.026	0.999
299.73	0.1497	0.0906	1.032	0.998
300.77	0.2226	0.1444	1.043	0.996
302.15	0.3458	0.2292	1.059	0.990
303.31	0.4372	0.3077	1.066	0.986
304.41	0.5163	0.3792	1.070	0.984
306.02	0.6307	0.4890	1.067	0.989
307.06	0.7038	0.5698	1.060	1.003
308.39	0.7935	0.6696	1.045	1.049
310.18	0.9144	0.8340	1.015	1.265
311.85	0.9901	0.9808	1.000	1.762

Tabla 46: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidrofurano(1) + 1-clorobutano (2)				
350.83	0.0705	0.0879	0.922	0.999
350.43	0.1003	0.1265	0.928	0.999
349.77	0.1645	0.2086	0.940	0.997
348.94	0.2309	0.2971	0.950	0.994
348.05	0.3073	0.3971	0.961	0.990
346.08	0.4441	0.5414	0.976	0.980
346.98	0.3766	0.4656	0.969	0.985
345.47	0.4979	0.5954	0.981	0.975
344.89	0.5399	0.6375	0.984	0.972
343.91	0.6197	0.7124	0.990	0.964
342.53	0.7270	0.8059	0.995	0.953
341.08	0.8215	0.8830	0.998	0.943
340.35	0.8763	0.9149	0.999	0.936
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)				
341.17	0.0437	0.0446	0.968	1.000
341.10	0.0937	0.0962	0.971	1.000
340.95	0.2156	0.2187	0.977	0.999
340.82	0.3179	0.3288	0.982	0.997
340.78	0.3373	0.3477	0.983	0.996
340.73	0.3628	0.3756	0.984	0.996
340.66	0.3979	0.4118	0.986	0.995
340.54	0.4568	0.4711	0.988	0.993
340.21	0.6049	0.6210	0.993	0.987
340.10	0.6585	0.6760	0.995	0.984
339.99	0.6934	0.7100	0.996	0.982
339.83	0.7602	0.7737	0.997	0.978
339.68	0.8156	0.8281	0.998	0.975
339.51	0.8704	0.8795	0.999	0.970
339.32	0.9254	0.9314	1.000	0.966

Tabla 46. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
342.04	0.0431	0.0457	0.956	1.000
341.87	0.1291	0.1354	0.962	0.999
341.68	0.2114	0.2221	0.968	0.998
341.37	0.3443	0.3626	0.976	0.995
341.07	0.4900	0.5138	0.985	0.989
340.76	0.5874	0.6102	0.990	0.983
340.33	0.6888	0.7108	0.994	0.976
340.11	0.7648	0.7856	0.996	0.969
339.79	0.8500	0.8620	0.998	0.960
339.43	0.9181	0.9217	1.000	0.952
339.26	0.9644	0.9699	1.000	0.946
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
324.52	0.0495	0.0282	0.963	1.000
325.49	0.1177	0.0725	0.968	0.999
326.51	0.1945	0.1275	0.974	0.998
327.64	0.2737	0.1867	0.979	0.997
328.10	0.3049	0.2110	0.981	0.996
328.62	0.3392	0.2452	0.983	0.995
329.70	0.4086	0.2983	0.987	0.993
330.47	0.4604	0.3409	0.989	0.991
331.67	0.5361	0.4165	0.993	0.988
333.08	0.6309	0.5169	0.996	0.983
334.34	0.7089	0.6091	0.998	0.980
335.51	0.7793	0.6951	0.999	0.976
336.86	0.8671	0.8095	1.000	0.973
338.10	0.9357	0.9060	1.000	0.971

Tabla 47: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 40.0 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidropirano(1) + 1-clorobutano (2)				
324.95	0.0636	0.0434	0.924	1.000
325.53	0.1289	0.0890	0.935	0.998
326.15	0.1877	0.1398	0.944	0.997
327.05	0.2843	0.2161	0.957	0.992
328.25	0.4068	0.3294	0.971	0.985
329.05	0.4946	0.4117	0.979	0.978
330.05	0.5967	0.5317	0.987	0.969
330.92	0.6916	0.6308	0.993	0.960
331.71	0.7811	0.7296	0.996	0.950
332.25	0.8548	0.8207	0.998	0.941
332.81	0.9141	0.8959	0.999	0.933
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)				
315.21	0.0615	0.0272	0.935	1.000
316.25	0.1288	0.0638	0.946	0.998
317.65	0.2116	0.1134	0.958	0.996
319.61	0.3167	0.1871	0.970	0.992
321.12	0.4098	0.2481	0.979	0.987
323.14	0.5143	0.3521	0.987	0.981
325.98	0.6547	0.4885	0.994	0.972
327.17	0.7100	0.5588	0.996	0.969
328.12	0.7662	0.6266	0.997	0.965
328.98	0.8088	0.6871	0.998	0.962
331.15	0.8963	0.8138	1.000	0.956

Tabla 47. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
316.27	0.0670	0.0402	0.960	1.000
317.76	0.1696	0.0839	0.970	0.998
318.45	0.2024	0.1067	0.972	0.998
319.71	0.2920	0.1703	0.979	0.996
322.26	0.4317	0.2747	0.988	0.991
325.43	0.6145	0.4591	0.995	0.984
324.40	0.5604	0.3967	0.993	0.986
326.87	0.6878	0.5391	0.997	0.981
328.68	0.7789	0.6513	0.998	0.977
330.34	0.8616	0.7724	0.999	0.973
331.90	0.9313	0.8816	1.000	0.969
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
299.65	0.0519	0.0136	1.026	1.000
302.19	0.1781	0.0497	1.019	1.001
304.69	0.2892	0.0917	1.013	1.003
307.63	0.4004	0.1454	1.009	1.005
309.74	0.4877	0.1981	1.007	1.007
313.90	0.6037	0.2909	1.004	1.010
317.05	0.6825	0.3673	1.002	1.013
319.70	0.7495	0.4508	1.001	1.015
321.83	0.7961	0.5266	1.001	1.017
324.75	0.8537	0.6252	1.000	1.019
328.09	0.9039	0.7539	1.000	1.021
329.58	0.9355	0.8174	1.000	1.022

Tabla 48: Temperatura,  $T$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , y coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 101.3 kPa.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidropirano(1) + 1-clorobutano (2)				
352.21	0.0627	0.0443	0.949	1.000
352.49	0.1032	0.0748	0.953	0.999
352.96	0.1477	0.1062	0.957	0.999
353.75	0.2321	0.1749	0.964	0.997
354.80	0.3121	0.2494	0.970	0.995
355.49	0.3758	0.3090	0.975	0.992
356.35	0.4550	0.3834	0.981	0.988
357.02	0.5432	0.4749	0.986	0.983
358.58	0.6866	0.6311	0.993	0.972
359.61	0.8006	0.7564	0.997	0.961
360.40	0.8960	0.8712	0.999	0.950
360.79	0.9447	0.9321	1.000	0.943
361.18	0.9780	0.9736	1.000	0.939
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)				
342.51	0.0713	0.0312	0.916	0.999
343.88	0.1496	0.0864	0.930	0.998
345.85	0.2503	0.1503	0.947	0.993
348.25	0.3766	0.2486	0.964	0.985
350.53	0.4868	0.3437	0.976	0.976
352.53	0.5818	0.4377	0.984	0.967
355.24	0.7082	0.5816	0.993	0.953
357.35	0.8147	0.7185	0.997	0.940
358.77	0.8755	0.8029	0.999	0.932
359.80	0.9271	0.8855	1.000	0.925
360.57	0.9635	0.9381	1.000	0.920

Tabla 48. Continuación.

$T$ (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)				
343.14	0.0690	0.0361	0.982	1.000
345.00	0.1808	0.1039	0.987	0.999
346.49	0.2694	0.1666	0.990	0.998
348.92	0.4095	0.2764	0.994	0.997
350.30	0.4705	0.3305	0.995	0.996
354.32	0.6876	0.5647	0.998	0.992
354.32	0.6876	0.5647	0.998	0.992
355.15	0.7244	0.6010	0.999	0.991
357.61	0.8408	0.7540	1.000	0.988
359.04	0.9030	0.8481	1.000	0.987
360.49	0.9622	0.9308	1.000	0.986
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)				
325.70	0.0766	0.0200	0.913	0.999
327.21	0.1427	0.0426	0.926	0.998
328.87	0.1949	0.0661	0.935	0.996
332.69	0.3188	0.1138	0.955	0.989
335.34	0.4038	0.1657	0.966	0.983
337.15	0.4554	0.2051	0.972	0.979
340.85	0.5560	0.2826	0.982	0.969
342.61	0.6007	0.3214	0.985	0.965
347.84	0.7247	0.4709	0.993	0.951
350.30	0.7790	0.5490	0.996	0.944
354.86	0.8743	0.7244	0.999	0.932
357.35	0.9235	0.8208	0.999	0.925

Tabla 49: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
14.140	0.0718	0.1039	1.566	1.002	84
14.285	0.1002	0.1397	1.534	1.004	115
14.630	0.1527	0.2050	1.479	1.009	167
14.805	0.1948	0.2515	1.437	1.015	206
15.135	0.2709	0.3204	1.366	1.031	265
15.275	0.3138	0.3596	1.328	1.043	293
15.600	0.4206	0.4411	1.243	1.084	343
15.680	0.5426	0.5378	1.160	1.157	364
15.640	0.6416	0.6090	1.103	1.244	350
15.400	0.7520	0.7015	1.053	1.385	297
14.925	0.8444	0.7845	1.022	1.558	217
14.775	0.8706	0.8123	1.016	1.620	189
13.955	0.9663	0.9402	1.001	1.913	57
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
20.975	0.0504	0.0540	1.639	1.001	64
21.040	0.0936	0.0954	1.579	1.004	115
21.036	0.1818	0.1742	1.469	1.016	205
20.930	0.2422	0.2212	1.401	1.029	256
20.620	0.3311	0.2872	1.313	1.056	314
20.070	0.4576	0.3800	1.208	1.115	361
19.700	0.5343	0.4307	1.155	1.165	368
19.375	0.5844	0.4656	1.125	1.205	363
18.645	0.6711	0.5316	1.080	1.291	336
18.105	0.7345	0.5849	1.053	1.370	302
17.210	0.8105	0.6606	1.028	1.488	242
16.340	0.8709	0.7361	1.013	1.605	180
15.525	0.9106	0.8023	1.007	1.696	132
14.850	0.9441	0.8644	1.003	1.783	86

Tabla 49. Continuación.

$P$ ( $kPa$ )	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
20.420	0.0863	0.0898	1.516	1.003	95
20.460	0.1539	0.1514	1.449	1.009	160
20.460	0.1769	0.1743	1.428	1.012	180
20.240	0.2641	0.2418	1.350	1.028	247
19.960	0.3378	0.2965	1.290	1.048	291
19.435	0.4838	0.4024	1.186	1.112	341
18.840	0.5810	0.4717	1.129	1.177	344
18.400	0.6537	0.5173	1.091	1.243	328
17.755	0.7351	0.5842	1.056	1.339	291
17.015	0.8051	0.6539	1.032	1.448	242
15.680	0.8963	0.7775	1.010	1.640	149
14.750	0.9514	0.8732	1.002	1.796	76
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
38.445	0.0956	0.0545	1.565	1.005	117
36.400	0.2101	0.1097	1.416	1.023	226
35.755	0.2430	0.1266	1.379	1.031	251
34.545	0.3162	0.1628	1.304	1.054	297
33.835	0.3491	0.1770	1.274	1.066	312
32.920	0.3913	0.2002	1.238	1.084	329
31.330	0.4815	0.2516	1.171	1.132	347
28.035	0.6213	0.3303	1.091	1.235	332
27.110	0.6560	0.3532	1.075	1.267	320
26.005	0.6930	0.3919	1.060	1.305	302
24.070	0.7543	0.4433	1.039	1.376	265
22.015	0.8166	0.5087	1.022	1.461	216
18.210	0.9100	0.6899	1.005	1.619	119
15.830	0.9600	0.8298	1.001	1.721	56

Tabla 50: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,3-dioxolano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,3-Dioxolano (1) + 1-clorobutano (2)					
127.020	0.0707	0.1012	1.476	1.002	75
27.460	0.1013	0.1415	1.450	1.003	105
27.875	0.1391	0.1886	1.419	1.006	140
28.445	0.1968	0.2511	1.373	1.013	189
29.000	0.2646	0.3210	1.322	1.024	239
29.370	0.3142	0.3645	1.287	1.036	269
29.930	0.4172	0.4483	1.218	1.069	316
30.190	0.5421	0.5457	1.145	1.132	339
30.190	0.6279	0.6057	1.101	1.196	332
29.900	0.7299	0.6902	1.058	1.304	293
29.185	0.8425	0.7926	1.022	1.483	209
28.750	0.8791	0.8252	1.013	1.561	170
27.585	0.9661	0.9439	1.001	1.807	55
1,3-Dioxolano (1) + 2-clorobutano (2)					
38.850	0.0507	0.0549	1.606	1.001	65
39.055	0.0945	0.0983	1.547	1.004	117
39.130	0.1856	0.1788	1.438	1.016	209
39.040	0.2081	0.2010	1.413	1.020	229
38.900	0.2428	0.2293	1.377	1.028	257
38.570	0.3353	0.3012	1.290	1.056	316
38.200	0.4152	0.3593	1.225	1.089	349
37.025	0.5445	0.4513	1.138	1.166	365
36.625	0.5883	0.4840	1.114	1.200	360
35.505	0.6696	0.5485	1.074	1.275	334
34.375	0.7466	0.6051	1.045	1.365	290
33.055	0.8098	0.6702	1.026	1.455	239
31.555	0.8647	0.7440	1.013	1.550	184
30.085	0.9136	0.8187	1.006	1.648	126

Tabla 50. Continuación.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
28.925	0.9459	0.8793	1.002	1.722	82
1,3-Dioxolano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
38.010	0.0851	0.0921	1.476	1.003	92
37.990	0.1530	0.1554	1.412	1.009	156
38.000	0.1791	0.1801	1.389	1.012	179
37.816	0.2674	0.2525	1.315	1.028	243
37.490	0.3359	0.3051	1.263	1.046	282
36.550	0.4981	0.4276	1.158	1.114	331
35.800	0.5748	0.4765	1.116	1.162	331
35.070	0.6425	0.5280	1.085	1.215	317
33.820	0.7288	0.5997	1.051	1.302	281
32.480	0.8094	0.6805	1.026	1.409	225
30.580	0.8898	0.7875	1.009	1.550	147
28.770	0.9455	0.8828	1.002	1.674	79
1,3-Dioxolano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
68.040	0.0953	0.0565	1.511	1.004	111
64.760	0.2091	0.1198	1.388	1.019	218
63.760	0.2413	0.1377	1.357	1.026	242
61.420	0.3218	0.1798	1.286	1.048	293
60.740	0.3435	0.1921	1.268	1.055	304
58.245	0.4186	0.2314	1.212	1.085	333
55.950	0.4844	0.2755	1.168	1.119	346
52.880	0.5639	0.3238	1.122	1.169	346
48.720	0.6681	0.3964	1.072	1.257	319
46.805	0.7111	0.4335	1.055	1.302	299
43.855	0.7664	0.4881	1.037	1.369	264
40.440	0.8291	0.5637	1.020	1.460	212
34.835	0.9090	0.7116	1.006	1.604	126
30.570	0.9603	0.8424	1.001	1.718	59

Tabla 51: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
12.775	0.1404	0.0746	1.445	1.010	149
12.147	0.2688	0.1290	1.305	1.037	243
11.490	0.3589	0.1749	1.227	1.066	284
10.910	0.4289	0.2299	1.177	1.096	303
10.465	0.4821	0.2615	1.143	1.123	308
10.135	0.5374	0.2906	1.113	1.154	307
9.490	0.6029	0.3484	1.082	1.198	296
9.065	0.6670	0.3847	1.057	1.247	275
8.120	0.7540	0.4757	1.031	1.327	230
7.645	0.8152	0.5492	1.018	1.393	187
6.850	0.8767	0.6449	1.008	1.468	134
5.845	0.9456	0.7975	1.002	1.565	64
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
19.700	0.0950	0.0405	1.573	1.004	116
18.970	0.1631	0.0670	1.485	1.013	187
17.689	0.2599	0.0980	1.375	1.034	267
16.480	0.3552	0.1353	1.283	1.067	322
15.250	0.4721	0.1821	1.190	1.125	357
14.275	0.5392	0.2160	1.145	1.169	360
12.810	0.6418	0.2707	1.089	1.258	339
11.935	0.7083	0.3101	1.060	1.331	309
10.565	0.7789	0.3789	1.035	1.426	261
9.495	0.8280	0.4329	1.022	1.504	218
7.260	0.9203	0.6250	1.005	1.689	114
6.100	0.9653	0.7915	1.001	1.800	53
5.375	0.9845	0.9001	1.000	1.853	24

Tabla 51. Continuación.

$P$ ( $kPa$ )	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
19.025	0.0968	0.0347	1.435	1.002	92
17.660	0.2064	0.0789	1.366	1.011	182
16.140	0.3339	0.1302	1.288	1.034	264
14.665	0.4457	0.1808	1.222	1.069	314
13.475	0.5513	0.2355	1.163	1.124	336
12.250	0.6378	0.2965	1.117	1.192	333
10.800	0.7424	0.3608	1.068	1.318	298
10.220	0.7840	0.4061	1.051	1.389	273
8.535	0.8680	0.5331	1.022	1.590	198
7.765	0.9091	0.5895	1.011	1.730	149
6.875	0.9401	0.6750	1.005	1.862	104
5.605	0.9806	0.8617	1.001	2.082	37
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
37.475	0.0880	0.0170	1.679	1.002	118
34.170	0.1957	0.0404	1.580	1.012	247
31.095	0.3086	0.0673	1.478	1.036	359
26.515	0.4728	0.1040	1.335	1.107	471
22.405	0.6277	0.1714	1.208	1.254	503
19.950	0.7166	0.2202	1.141	1.412	476
16.125	0.8488	0.2964	1.054	1.895	350
14.450	0.8800	0.3050	1.037	2.100	300
10.300	0.9510	0.4580	1.008	2.883	147
7.400	0.9820	0.6600	1.001	3.491	59

Tabla 52: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por 1,4-dioxano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,4-Dioxano (1) + 1-clorobutano (2)					
24.650	0.1350	0.0785	1.405	1.006	134
23.540	0.2411	0.1372	1.319	1.021	215
22.330	0.3521	0.1928	1.239	1.048	277
21.155	0.4340	0.2479	1.188	1.078	305
20.350	0.4946	0.2857	1.153	1.106	316
19.905	0.5270	0.3074	1.135	1.124	318
18.950	0.5888	0.3528	1.105	1.163	315
18.090	0.6526	0.3999	1.077	1.213	301
16.435	0.7540	0.4957	1.041	1.316	254
15.270	0.8106	0.5652	1.025	1.390	215
13.635	0.8869	0.6740	1.009	1.516	144
12.135	0.9429	0.7975	1.002	1.633	79
1,4-Dioxano (1) + 2-clorobutano (2)					
36.400	0.0951	0.0410	1.505	1.004	110
35.065	0.1629	0.0681	1.430	1.012	177
32.995	0.2529	0.1055	1.341	1.029	248
30.625	0.3613	0.1508	1.249	1.062	309
28.315	0.4713	0.1999	1.172	1.111	340
26.695	0.5375	0.2339	1.133	1.150	343
24.310	0.6304	0.2938	1.086	1.220	327
21.960	0.7173	0.3510	1.052	1.305	290
19.840	0.7846	0.4206	1.031	1.387	245
16.700	0.8673	0.5402	1.012	1.513	170
14.315	0.9175	0.6607	1.005	1.606	113
12.185	0.9628	0.7981	1.001	1.703	54
11.125	0.9831	0.8990	1.000	1.751	25

Tabla 52. Continuación.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,4-Dioxano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
35.565	0.0913	0.0388	1.433	1.002	91
33.245	0.1972	0.0864	1.360	1.011	181
30.265	0.3408	0.1455	1.267	1.038	274
28.165	0.4331	0.1914	1.212	1.068	314
25.455	0.5569	0.2465	1.143	1.131	336
22.985	0.6535	0.3199	1.096	1.207	326
20.705	0.7400	0.3946	1.059	1.306	292
19.140	0.7947	0.4562	1.039	1.391	256
17.260	0.8512	0.5204	1.022	1.503	206
14.780	0.9150	0.6488	1.008	1.672	132
13.370	0.9447	0.7242	1.003	1.772	91
11.580	0.9771	0.8592	1.001	1.902	40
1,4-Dioxano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
66.030	0.0889	0.0237	1.599	1.004	118
60.855	0.1934	0.0495	1.462	1.019	230
55.140	0.3175	0.0786	1.327	1.053	326
48.945	0.4508	0.1134	1.212	1.115	381
39.565	0.6350	0.1870	1.096	1.257	369
34.675	0.7171	0.2256	1.059	1.352	328
30.005	0.7870	0.2830	1.034	1.452	275
25.595	0.8475	0.3516	1.018	1.558	215
23.010	0.8790	0.4015	1.011	1.622	178
15.875	0.9519	0.6230	1.002	1.798	78
12.220	0.9834	0.8235	1.000	1.888	28

Tabla 53: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
13.915	0.065	0.091	0.894	0.999	-19
14.450	0.165	0.230	0.916	0.996	-43
15.215	0.263	0.345	0.935	0.991	-61
15.570	0.320	0.427	0.945	0.987	-68
16.400	0.418	0.526	0.960	0.978	-75
16.960	0.500	0.601	0.970	0.969	-77
18.245	0.631	0.733	0.984	0.951	-71
18.760	0.705	0.802	0.990	0.940	-63
19.715	0.796	0.878	0.995	0.925	-49
20.440	0.886	0.929	0.999	0.908	-30
21.240	0.970	0.976	1.000	0.892	-9
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
20.825	0.104	0.104	0.934	0.999	-20
20.695	0.220	0.219	0.950	0.996	-36
20.745	0.275	0.277	0.956	0.993	-42
20.755	0.408	0.410	0.971	0.986	-51
20.850	0.493	0.502	0.979	0.979	-53
20.875	0.554	0.568	0.983	0.974	-52
20.955	0.638	0.651	0.989	0.966	-48
21.020	0.712	0.726	0.993	0.958	-43
21.165	0.784	0.798	0.996	0.949	-35
21.265	0.850	0.860	0.998	0.941	-27
21.440	0.942	0.947	1.000	0.928	-11

Tabla 53. Continuación.

$P$ ( $kPa$ )	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
20.090	0.065	0.057	0.859	0.999	-27
19.995	0.165	0.159	0.895	0.994	-59
20.005	0.229	0.228	0.914	0.989	-73
20.035	0.288	0.290	0.929	0.983	-83
20.080	0.374	0.382	0.948	0.973	-92
20.210	0.461	0.474	0.964	0.962	-94
20.330	0.548	0.566	0.976	0.950	-91
20.475	0.620	0.646	0.984	0.939	-84
20.645	0.709	0.731	0.991	0.926	-72
20.895	0.792	0.813	0.996	0.913	-56
21.075	0.860	0.876	0.998	0.902	-40
21.440	0.963	0.964	1.000	0.886	-12
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
38.880	0.072	0.043	0.972	1.000	-6
36.575	0.182	0.105	0.980	0.999	-12
34.620	0.293	0.183	0.987	0.996	-16
33.235	0.365	0.232	0.991	0.994	-17
31.685	0.441	0.303	0.995	0.992	-17
30.110	0.527	0.382	0.998	0.989	-15
28.665	0.603	0.457	1.000	0.987	-13
26.795	0.714	0.568	1.001	0.984	-9
25.225	0.798	0.690	1.001	0.984	-5
23.375	0.906	0.847	1.001	0.989	-1
22.085	0.974	0.954	1.000	0.997	0

Tabla 54: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidrofurano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidrofurano (1) + 1-clorobutano (2)					
26.720	0.064	0.095	0.898	1.000	-19
27.855	0.170	0.229	0.913	0.997	-46
28.950	0.266	0.346	0.928	0.993	-65
29.785	0.327	0.419	0.936	0.989	-75
31.090	0.418	0.519	0.949	0.981	-86
32.270	0.506	0.614	0.961	0.971	-91
34.285	0.632	0.741	0.976	0.951	-88
35.450	0.714	0.800	0.984	0.934	-80
37.120	0.812	0.878	0.993	0.909	-62
38.510	0.888	0.931	0.997	0.886	-42
39.950	0.971	0.976	1.000	0.856	-12
Tetrahidrofurano (1) + 2-clorobutano (2)					
38.365	0.105	0.105	0.933	0.999	-21
38.370	0.219	0.221	0.949	0.996	-38
38.395	0.276	0.280	0.956	0.993	-45
38.590	0.404	0.413	0.970	0.986	-54
38.810	0.497	0.509	0.979	0.979	-56
38.940	0.555	0.568	0.984	0.974	-55
39.130	0.640	0.653	0.989	0.965	-51
39.350	0.713	0.728	0.993	0.957	-45
39.585	0.787	0.801	0.996	0.949	-37
39.785	0.850	0.858	0.998	0.941	-28
40.280	0.946	0.950	1.000	0.927	-11

Tabla 54. Continuación.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidrofurano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
37.475	0.064	0.061	0.884	0.999	-23
37.350	0.163	0.167	0.912	0.995	-50
37.405	0.232	0.233	0.928	0.991	-63
37.490	0.299	0.295	0.941	0.986	-72
37.630	0.375	0.384	0.956	0.978	-79
37.910	0.464	0.477	0.969	0.969	-82
38.140	0.549	0.568	0.979	0.959	-80
38.480	0.628	0.649	0.986	0.949	-73
38.775	0.708	0.732	0.992	0.938	-63
39.330	0.796	0.816	0.996	0.926	-48
39.600	0.860	0.876	0.998	0.917	-35
40.415	0.965	0.969	1.000	0.902	-10
Tetrahidrofurano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
68.660	0.070	0.042	0.977	1.000	-4
65.050	0.178	0.108	0.982	0.999	-10
61.800	0.290	0.190	0.987	0.998	-14
59.605	0.360	0.246	0.989	0.997	-16
56.440	0.4589	0.334	0.992	0.994	-17
54.340	0.534	0.399	0.994	0.992	-17
52.230	0.599	0.465	0.996	0.990	-17
49.245	0.701	0.570	0.998	0.987	-14
45.555	0.828	0.739	0.999	0.982	-10
43.415	0.904	0.847	1.000	0.979	-6
41.405	0.973	0.957	1.000	0.976	-2

Tabla 55: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 298.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
13.050	0.098	0.058	0.904	0.999	-27
12.775	0.157	0.104	0.912	0.998	-40
12.560	0.213	0.146	0.921	0.996	-52
12.080	0.290	0.213	0.932	0.992	-65
11.660	0.386	0.300	0.945	0.984	-78
11.325	0.471	0.381	0.957	0.976	-84
10.955	0.552	0.461	0.967	0.965	-86
10.860	0.580	0.486	0.970	0.960	-85
10.480	0.659	0.581	0.979	0.946	-81
10.255	0.732	0.671	0.986	0.931	-73
9.945	0.820	0.770	0.993	0.908	-57
9.700	0.906	0.879	0.998	0.881	-34
9.590	0.985	0.981	1.000	0.852	-6
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
19.428	0.116	0.051	0.933	0.999	-22
18.613	0.183	0.090	0.940	0.998	-33
17.727	0.265	0.141	0.949	0.995	-43
16.880	0.336	0.190	0.957	0.992	-51
15.900	0.413	0.247	0.965	0.987	-56
15.170	0.480	0.302	0.971	0.981	-59
13.950	0.581	0.393	0.980	0.971	-59
13.290	0.647	0.466	0.985	0.963	-57
12.470	0.707	0.529	0.989	0.955	-53
11.760	0.782	0.633	0.994	0.942	-44
10.762	0.867	0.761	0.998	0.926	-31
9.595	0.974	0.950	1.000	0.900	-7

Tabla 55. Continuación.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
19.180	0.090	0.034	0.896	0.999	-26
18.365	0.156	0.076	0.906	0.998	-43
17.460	0.244	0.134	0.920	0.994	-62
16.655	0.306	0.168	0.929	0.990	-73
15.340	0.422	0.256	0.947	0.980	-87
14.590	0.494	0.316	0.957	0.971	-91
13.805	0.564	0.391	0.966	0.960	-92
12.280	0.699	0.537	0.982	0.934	-83
11.620	0.760	0.620	0.988	0.918	-74
11.310	0.800	0.674	0.991	0.907	-66
9.960	0.934	0.884	0.999	0.862	-27
9.700	0.973	0.946	1.000	0.846	-11
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
38.210	0.066	0.012	1.045	1.002	11
34.675	0.189	0.054	1.001	1.007	15
31.275	0.296	0.094	0.989	1.011	11
28.470	0.392	0.137	0.987	1.012	5
25.890	0.469	0.180	0.988	1.011	1
24.895	0.500	0.191	0.989	1.010	-1
22.650	0.576	0.248	0.991	1.008	-5
20.600	0.642	0.305	0.993	1.004	-7
18.770	0.700	0.363	0.995	1.000	-8
15.620	0.796	0.490	0.998	0.993	-8
14.670	0.833	0.547	0.998	0.990	-7
12.215	0.908	0.704	1.000	0.983	-5
10.800	0.960	0.859	1.000	0.977	-3

Tabla 56: Presión,  $P$ , composición de las fases líquida y vapor del componente (1),  $x_1$  y  $y_1$ , coeficientes de actividad,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , y función de Gibbs de exceso,  $G^E$ , de mezclas formadas por tetrahidropirano (1) + isómeros del clorobutano (2) a 313.15 K.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidropirano (1) + 1-clorobutano (2)					
25.200	0.098	0.069	0.908	0.999	-26
24.615	0.155	0.103	0.916	0.998	-40
24.140	0.212	0.149	0.924	0.996	-52
23.395	0.285	0.213	0.934	0.992	-65
22.615	0.380	0.298	0.947	0.986	-77
21.990	0.467	0.381	0.959	0.977	-84
21.345	0.546	0.461	0.968	0.967	-86
21.100	0.577	0.492	0.972	0.963	-85
20.485	0.655	0.579	0.980	0.950	-81
20.050	0.730	0.657	0.987	0.934	-73
19.485	0.817	0.772	0.994	0.913	-57
18.995	0.904	0.873	0.998	0.888	-34
18.770	0.985	0.970	1.000	0.859	-6
Tetrahidropirano (1) + 2-clorobutano (2)					
36.000	0.116	0.055	0.944	0.999	-19
34.620	0.181	0.097	0.950	0.998	-28
33.050	0.261	0.143	0.957	0.996	-38
31.430	0.337	0.200	0.964	0.993	-44
30.020	0.404	0.250	0.970	0.989	-49
28.550	0.479	0.310	0.976	0.984	-51
26.450	0.577	0.407	0.983	0.976	-52
25.200	0.648	0.472	0.988	0.969	-49
24.115	0.700	0.532	0.991	0.963	-46
22.530	0.780	0.643	0.995	0.952	-38
21.050	0.859	0.760	0.998	0.940	-28
19.070	0.966	0.946	1.000	0.919	-8

Tabla 56. Continuación.

$P$ (kPa)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
Tetrahidropirano (1) + 1-cloro-2-metilpropano (2)					
35.790	0.087	0.036	0.911	0.999	-23
34.320	0.156	0.075	0.920	0.998	-38
32.580	0.249	0.134	0.933	0.995	-56
31.335	0.302	0.174	0.940	0.992	-64
28.920	0.419	0.261	0.955	0.983	-77
27.400	0.501	0.325	0.965	0.974	-81
26.020	0.571	0.402	0.972	0.965	-81
23.590	0.699	0.537	0.985	0.944	-73
22.565	0.755	0.624	0.990	0.932	-65
21.925	0.787	0.675	0.992	0.925	-60
19.580	0.932	0.882	0.999	0.884	-24
18.990	0.9690	0.953	1.000	0.872	-12
Tetrahidropirano (1) + 2-cloro-2-metilpropano (2)					
67.415	0.064	0.0250	1.025	1.000	4
61.018	0.191	0.060	1.016	1.001	11
54.765	0.310	0.110	1.011	1.003	14
50.475	0.392	0.151	1.008	1.005	15
47.120	0.458	0.191	1.006	1.006	16
43.810	0.524	0.221	1.004	1.008	15
40.190	0.593	0.277	1.003	1.009	15
36.840	0.655	0.342	1.002	1.011	13
34.040	0.710	0.397	1.001	1.012	12
29.300	0.800	0.520	1.001	1.015	9
27.230	0.838	0.581	1.000	1.016	7
23.820	0.904	0.719	1.000	1.018	5
20.680	0.963	0.875	1.000	1.019	2

