



Formación Universitaria

E-ISSN: 0718-5006

citrevistas@gmail.com

Centro de Información Tecnológica  
Chile

Fierro, Elías N.; Faúndez, Claudio A.; Valderrama, José O.  
Método de Contribución de Grupos: una Herramienta Fundamental en cursos Avanzados  
de Termodinámica y Física de Fluidos para la Estimación de Propiedades de Sustancias  
Formación Universitaria, vol. 9, núm. 3, 2016, pp. 99-108  
Centro de Información Tecnológica  
La Serena, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=373546080011>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

# Método de Contribución de Grupos: una Herramienta Fundamental en cursos Avanzados de Termodinámica y Física de Fluidos para la Estimación de Propiedades de Sustancias

Elías N. Fierro<sup>(1)</sup>, Claudio A. Faúndez<sup>(1)</sup> y José O. Valderrama<sup>(2,3)</sup>

(1) Departamento de Física, Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas, Universidad de Concepción, Barrio Universitario s/n, casilla 160-C, Concepción, Chile (e-mail: elfierro@udec.cl, claudiofaundez@udec.cl)

(2) Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena, Chile (e-mail: jvalderr@userena.cl)

(3) Centro de Información Tecnológica (CIT), Monseñor Subercaseaux 667, La Serena, Chile

Recibido Ago. 21, 2015; Aceptado Oct. 30, 2015; Versión final Ene. 11, 2016, Publicado Jun. 2016

## Resumen

Se presenta un Método de Contribución de Grupos (MCG) para la estimación de propiedades de sustancias y se plantea como un método básico que podría ser incluido en cursos avanzados de termodinámica, fisicoquímica y física de fluidos. La idea es mostrar a los alumnos que las propiedades físicas y fisicoquímicas de las sustancias están relacionadas con su estructura química y características físicas y químicas de los átomos y grupos químicos que forman una molécula. Por lo tanto el método considera que una molécula está formada por grupos definidos a los que se les asigna un determinado valor como contribución al valor de una propiedad. Luego se supone que dicha contribución es la misma en todo compuesto donde dicho grupo esté presente. Este trabajo presenta algunos ejemplos que pueden ser mostrados en un curso formal y propone temas de tareas cortas y semestrales. Las tareas involucran conceptos generales asociados a la termodinámica, conocimiento sobre planillas de cálculo y manejo de bases de datos. Se discute sobre la utilidad del MCG como una herramienta en la metodología de aprendizaje basado en problemas. Se concluye que este tipo de conceptos y métodos se ajustan bien a cursos avanzados de pregrado o en tópicos y cursos de postgrado, en disciplinas como física, química, ingeniería química y otras afines.

*Palabras clave:* contribución de grupos; método Joback-Reid; termodinámica; temperatura de fusión; aprendizaje basado en problemas

## Group Contribution Method: A Fundamental Tool in Advanced Courses of Thermodynamics and Physics of Fluids for Estimating Properties of Substances

## Abstract

The so-called Group Contribution Method for estimating properties of substances is presented and discussion about its use as a basic method that could be included in advanced courses of thermodynamics, physical-chemistry and physics of fluids is done. The idea is to show students that physical and physical-chemical properties of substances are related to their chemical structure and to the physical and chemical nature of the atoms and groups that form a molecule. Therefore, the method considers that a molecule is formed by defined groups to which a contribution to a given property is assigned. After that, it is assumed that such a contribution is the same in any compound in which that group appears. This work presents some examples that can be shown in a formal course and proposes short and long term assignments. The assignments involve general concepts of thermodynamics, knowledge of spreadsheets calculations, and management of data bases. The usefulness of the Group Contribution Method as a tool in learning methodology based on problems is also discussed. It is concluded that these types of methods are appropriate for advanced undergraduate and graduate courses of physics, chemistry, chemical engineering and related areas.

*Keywords:* group contribution; Joback-Reid method; thermodynamics; melting temperature; problem-based learning

## INTRODUCCIÓN

El conocimiento de algunas propiedades de fluidos es de especial importancia en diversas situaciones que van desde el laboratorio hasta cálculo y diseño de equipos y la simulación de procesos físicos y químicos (Ávila-Díaz et al. 2005, Toselli et al. 2009). En muchos casos estas propiedades son determinadas en forma experimental pero no siempre están disponibles en las condiciones que son requeridas. Por ejemplo se puede necesitar de un valor de densidad o viscosidad de una sustancia, valor que no siempre está disponible en la literatura a la temperatura y presión deseadas. Por lo tanto, hay situaciones en las que se requiere del uso de métodos de estimación de propiedades de sustancias.

Dentro de la formación universitaria en las carreras de ciencias físicas e ingeniería, podrían existir asignaturas asociadas a la termodinámica, donde los estudiantes obtengan competencias en el uso de métodos de cálculo de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas. Existen varios métodos para estimar las propiedades de sustancias entre los que se destaca el método de contribución de grupos (MCG) y que consideramos de especial importancia para ser presentado y discutido en cursos especializados de termodinámica. Esto porque el método relaciona las propiedades con características estructurales y porque para moléculas simples ha dado resultados aceptables. Al mismo tiempo permite generar otros métodos más sofisticados usados hoy en día en química computacional (Valles et al. 2014). Estos métodos han sido utilizados en cálculos de propiedades de equilibrio líquido-líquido-vapor (Barragán-Aroche y Bazúa-Rueda, 2004), temperaturas de ebullición, calores específicos y calores latentes de vaporización (Ávila-Díaz et al. 2005).

En los MCG se considera que cada compuesto está formado por un grupo básico que se modifica por la sustitución de otros grupos que corresponden a los átomos que lo forman. Por ejemplo, todos los hidrocarburos parafínicos pueden considerarse como derivados del metano, mediante sustituciones sucesivas de grupos  $\text{CH}_3$  por átomos de hidrógeno. En el MCG se considera que una molécula está formada por grupos definidos (compuestos o iones), grupos a los que se les asigna un determinado valor como contribución al valor de una propiedad. Luego se supone que dicha contribución es la misma en todo compuesto donde dicho grupo esté presente.

Hay numerosas publicaciones en la literatura sobre MCG para la estimación de diversas propiedades de fluidos y también de sólidos. Se han desarrollado métodos para la predicción de la capacidad calorífica y la entalpía de hidrocarburos en fase gas basados en la estructura molecular (Souders et al. 1949). Hougen et al. (1960) presentan un método aplicable al cálculo de la presión crítica, la temperatura crítica y el volumen crítico de fluidos y fue desarrollado sólo para sustancias orgánicas de baja masa molecular. Lydersen (1955), Ambrose (1978) y Klincewicz y Reid (1984) presentan métodos similares. Constantinou y Gani (1994), presentan un nuevo método para la estimación de propiedades críticas de compuestos orgánicos puros, que por su sofisticación prometía dar mejores resultados. Joback (2003) muestra que las desviaciones del método de Constantinou y Gani son un poco mayores al método de Joback y Reid (1987). También se encuentra en Internet un método basado en redes neuronales que no requiere de ningún dato, aparte de la estructura molecular, pero no se dan detalles de dicho método (Internet, 2003).

De todos estos métodos, el propuesto por Joback y Reid (1987), para la estimación de las propiedades críticas, la temperatura de fusión y la temperatura de ebullición normal, es uno de los más comúnmente usados en aplicaciones simples. El método ha sido extendido a la estimación de propiedades de sustancias más complejas como biomoléculas y líquidos iónicos. Este método ha sido utilizado por estudiantes universitarios de física de la Universidad de Concepción, en la asignatura Tópicos en Física, incluida en su malla curricular. En el trabajo realizado por los estudiantes se usa como ejemplo el MCG para el cálculo de la temperatura de fusión de los líquidos iónicos. Tanto la propiedad, como los fluidos que se usan para su aplicación, son de especial interés actual. La temperatura de fusión ( $T_f$ ) de sustancias orgánicas e inorgánicas es una propiedad física fundamental y ha encontrado un amplio uso en la identificación de productos químicos, purificación, y el cálculo de otras propiedades fisicoquímicas. Los líquidos iónicos, o sales fundidas, son definidos como fluidos formados solamente por iones con temperaturas de fusión inferiores a 100°C. Así la temperatura de fusión de los líquidos iónicos es la propiedad básica que los define. Hace unos pocos años (Valderrama y Robles, 2007) se ha propuesto un MCG para estimar las propiedades críticas de líquidos iónicos, constituyéndose en el método de referencia usado actualmente en aplicaciones donde estas propiedades son requeridas.

### **Método Joback-Reid para $T_f$**

Joback y Reid (1987) proponen 38 grupos estructurales para moléculas orgánicas, como se muestra en la Tabla 1. La ecuación que define el método de Joback-Reid para la temperatura de fusión es:

$$T_f = 122 + \sum n_i \Delta T_{fi} \quad (1)$$

En esta ecuación,  $T_f$  es la temperatura de fusión,  $\Delta T_{fi}$  es la contribución de cada grupo y  $n_i$  es la cantidad de veces que el grupo “ $i$ ” aparece en la molécula. Las contribuciones son mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1: Contribución de grupos para la temperatura de fusión en el método de Joback-Reid (Poling et al. 2001).

<b>Sin anillo</b>	$\Delta T_f$	<b>Halógenos</b>	$\Delta T_f$
-CH <sub>3</sub>	-5.10	-F	-15.78
>CH <sub>2</sub>	11.27	-Cl	13.55
>CH-	12.64	-Br	43.43
>C<	46.43	-I	41.69
=CH <sub>2</sub>	-4.32	<b>Incremento Oxígeno</b>	
=CH-	8.73	-OH(alcohol)	41.69
=C<	11.14	-OH(phenol)	82.83
=C=	17.78	-O-(sin anillo)	22.23
≡C-	64.32	-O-(con anillo)	23.05
<b>Con anillos</b>		>C=(sin anillo)	61.20
-CH <sub>2</sub> -	7.75	>C=(con anillo)	78.97
>CH-	19.88	O=CH-(aldehído)	36.90
>C<	60.15	-COOH(Acido)	155.50
=CH-	8.13	-COO- (éster)	53.60
=C<	37.02	=O(otros)	2.08
<b>Incremento Nitrógeno</b>		<b>Incremento Azufre</b>	
-NH <sub>2</sub>	66.89	-SH	20.09
>NH(sin anillo)	52.66	-S-(sin anillo)	34.40
>NH(con anillo)	101.51	-S-(con anillo)	79.93
>N-(sin anillo)	48.84		
>N=(con anillo)	68.40		
-CN	59.89		
-NO <sub>2</sub>	127.24		

## INTRODUCCIÓN DEL CONCEPTO EN LA ENSEÑANZA

Los MCG representan una buena herramienta termodinámica para introducir conceptos relacionados con la estimación de propiedades de fluidos y la relación de estas propiedades con la estructura química de las sustancias. Y aunque constituye un método aproximado, ha dado origen a otras aplicaciones modernas que hacen uso de este concepto, como son los modelos de la química computacional. El MCG es una herramienta que involucra conceptos asociados a la termodinámica, manejo de bases de datos y planillas de cálculo, y es además una herramienta ideal para propiciar el trabajo colaborativo de los estudiantes. Estas características hacen del MCG, un complemento perfecto para utilizarlo en metodologías de aprendizaje como el Aprendizaje Basado en Problemas (ABP). El ABP es un método de enseñanza que, en los últimos años, ha sido utilizado con éxito en universidades en carreras como medicina, psicología e ingeniería, entre otras (Vega et al. 2014) fomentando el trabajo colaborativo y el auto aprendizaje. En el ABP se presenta el problema, los estudiantes identifican sus necesidades, buscan la información necesaria y finalmente resuelven el problema (Moust et al. 2007).

La aplicación de MCG por parte de los estudiantes sustenta los principios del modelo didáctico basado en el ABP planteado por Ramis y Sánchez (2010) los cuales son: mayor implicación y autonomía del estudiante; utilización de metodologías más activas que lleven a trabajar en equipo y que el docente genere entornos de aprendizaje. En la Tabla 2 se muestra el programa de actividades para la elaboración de un MCG utilizando la propuesta Ramis y Sánchez (2010). El MCG se convierte así en una herramienta útil para poner en práctica la metodología de ABP.

Tabla 2. Programa de actividades para MCG basado en la propuesta de Ramis y Sánchez (2010).

Programa de actividades propuesto por Ramis y Sánchez (2010)	Actividades desarrolladas en la construcción del MCG
Presentación del problema	Construir un MCG para estimar el punto de fusión de compuestos orgánicos.
Identificación de conocimientos previos	¿Qué es el punto de fusión? ¿Cómo se construye una planilla de cálculo? ¿Cómo optimizar los datos?
Puesta en común conocimientos previos	Construcción del MCG para estimar el punto de fusión.
Trabajo colaborativo	a) Los estudiantes intercambian conocimiento referente a la construcción de planillas de cálculo y optimización de datos. b) Los estudiantes comparan los datos encontrados en la literatura sobre punto de fusión de compuestos orgánicos. c) Los estudiantes comparan las bases de datos entre sus pares para mejorarlas.
Resolver actividades de aprendizaje	a) Búsqueda bibliográfica. b) Construcción de bases de datos. c) Exposición de resultados preliminares. d) Elaboración de informes.

En esta línea de enseñanza-aprendizaje, hay varios tipos de ejercicios y tareas que pueden ser discutidas con los alumnos y que ellos pueden realizar como trabajos cortos o incluso trabajos semestrales de mayor envergadura. Los que siguen, son algunos ejemplos.

- Aplicación del MCG de Joback-Reid a una serie de sustancias orgánicas para entender y discutir cómo influyen los diversos grupos y analizar cuales grupos tienen mayor influencia;
- Aplicación del MCG a fluidos modernos como son los líquidos iónicos para que los estudiantes analicen la capacidad de generalización de estos métodos y como pueden ser mejorados;
- Formulación de un MCG para otras propiedades de interés en aplicaciones de la termodinámica y la ingeniería.

Los trabajos a asignar se diseñan para pequeños grupos donde los estudiantes interactúan activamente durante el desarrollo de la actividad. El docente se convierte en un facilitador del aprendizaje, cuyas intervenciones estarán determinadas por las necesidades de los estudiantes (Moust et al. 2007). Las secciones que siguen explican cada uno de estos ejercicios para facilitar su implementación por parte de colegas docentes de otras universidades.

### i) Aplicación del MCG de Joback-Reid

Una sustancia ampliamente utilizada en el área farmacéutica es el *glicerol*, de fórmula C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> y cuya estructura química se muestra en la Figura 1.

Estructura	Grupos	n	ΔT <sub>f</sub>
	-OH	3	41.69
	CH <sub>2</sub>	2	7,75
	>CH-	1	12.64

Fig. 1. Estructura y grupos de Joback-Reid para el Glicerol

Si descomponemos el *glicerol* en sus respectivos grupos (mostrados en la Tabla 1), se observa que está formado por: dos grupos -CH<sub>2</sub>-, tres grupos -OH y un grupo -CH-. Dado que estos grupos están presentes en la Tabla 1 es posible calcular la T<sub>f</sub> utilizando el MCG de Joback-Reid. En la Figura 1 se muestran las contribuciones y el número de veces que cada grupo está presente.

Introduciendo el número de grupos y los valores de las contribuciones como lo describe la ecn. (1), se obtiene lo siguiente:

$$\sum_i n_i \Delta T_{fi} = 3 * (41.69) + 2 * (7.75) + 1 * (12.64) = 153.2 \quad (2)$$

Luego aplicando el modelo de Joback-Reid dado por la ecn. (1), resulta:  $T_f = 122 + 153.2 = 275.2$  K. Un valor de la literatura es 291 K (Pagliaro y Rossi 2008), siendo entonces el error absoluto de la estimación por medio del método Joback-Reid de 5.5%.

#### Tarea a asignar a los estudiantes

Determinar la temperatura de fusión de la familia de los n-alcanoles, desde alcoholes de baja masa molecular (metanol) hasta alcoholes de alta masa molecular (C>20). Use el MCG de Joback-Reid y busque datos en la literatura para comparar y discutir los valores predichos por el método.

#### ii) Extensión al cálculo de $T_f$ de líquidos iónicos

Como una aplicación adicional se puede aplicar el MCG de Joback-Reid a sustancias distintas que los compuestos orgánicos que aparecen en textos de termodinámica y fisicoquímica. Por ejemplo su aplicación a fluidos modernos y actuales como son los líquidos iónicos. Ya hay intentos en la literatura (Huo et al. 2009; Gharagheizi et al. 2012; Aguirre et al. 2012; Valderrama et al. 2013), por lo que parece pertinente como aplicación actualizada de los MCG. En años recientes los líquidos iónicos han generado una especial atención por sus potenciales usos como solventes verdes y posibles reemplazantes de los tradicionales solventes orgánicos volátiles. Los líquidos iónicos, o sales fundidas, son definidos como fluidos formados solamente por iones con temperaturas de fusión inferiores a 100°C. Se les denomina también líquidos iónicos a temperatura ambiente y permanecen líquidos en un amplio intervalo de temperaturas. Ningún solvente molecular, excepto algunos polímeros, pueden igualar el intervalo líquido de estos compuestos, que es del orden de 300°C.

Un líquido iónico simple es el cloruro de 1-etilimidazolio (1-ethylimidazolium chloride,  $C_5H_9N_2Cl$ ), conocido también como [eim][Cl]. Su estructura química se muestra en la Figura 2. Descomponiendo el cloruro de 1-etilimidazolio en grupos como los mostrados en la Tabla 1 se encuentra que [eim][Cl] está formado por: un grupo  $-CH_3$ , un grupo  $-CH_2-$ , un grupo  $Cl^-$ , tres grupos  $=CH-$ , un grupo  $-NH-$  y un grupo  $=N-$ . La Figura 2 muestra los grupos, la cantidad de ellos en la molécula de [eim][Cl] y los valores de las contribuciones, tomados de la Tabla 1.

Estructura	Grupos	n	$\Delta T_f$
	$-CH_3$	1	-5.1
	$-CH_2-$	1	11.27
	$Cl^-$	1	13.55
	$=CH-$	3	8.13
	$-NH-$	1	101.51
	$=N-$	1	68.4

Fig. 2. Estructura y grupos de Joback-Reid para el [eim][Cl]

Introduciendo el número de grupos y los valores de las contribuciones como lo describe la ecn. (1), se obtiene lo siguiente:

$$\sum_i n_i \Delta T_{fi} = 1 * (-5.1) + 1 * (11.27) + 1 * (13.55) + 3 * (8.13) + 1 * (101.51) + 1 * (68.4) = 214.0 \quad (3)$$

Luego aplicando el modelo de Joback-Reid dado por la ecn. (1), resulta:  $T_f = 122 + 214 = 336$  K. Un valor de la literatura (Zhang et al. 2009) es 331 K, siendo entonces el error absoluto de la estimación por medio del método Joback-Reid de 1.6%.

En este ejemplo y en el del glicerol los valores calculados tienen desviaciones bajas con respecto a valores conocidos. Esto no es siempre así y los MCG deben ser aplicados considerando sus limitaciones. Existen métodos más complejos, en los cuales se incorporan a la correlación el efecto de la interacción entre grupos y el uso de modelos no-lineales para describir la propiedad. Sin embargo, los resultados son similares a los obtenidos con el MCG de Joback-Reid. Esto porque si bien la estructura tiene relevancia en el valor de una determinada propiedad, esta no es la única característica que determina el valor por ejemplo de la temperatura de fusión; y menos en los casos de líquidos iónicos (Coutinho et al., 2012).

En nuestros estudios y trabajos con alumnos hemos confeccionado la más completa base de datos de temperatura de fusión de líquidos iónicos (aproximadamente 1300). Para analizar la aplicabilidad del método de Joback-Reid se seleccionó aquellos líquidos iónicos que incluyeran solamente grupos definidos por el método de Joback-Reid (mostrados en la Tabla 1). Se contó así con una base de datos de 111 líquidos iónicos. El cálculo mostrado para el  $[eim][Cl]$  fue aplicado a los 111 líquidos iónicos seleccionados. Los resultados no son buenos, pero tampoco son peores que otros presentados en la literatura, como se muestra en la Tabla 3. Valderrama (2014) hace una comparación más completa incluyendo estimación de la temperatura de fusión de líquidos iónicos usando otros métodos como redes neuronales, QSPR, COSMO y homología química.

Tabla 3. Desviaciones obtenidas por Joback-Reid y otros métodos para distintos líquidos iónicos

Método	Sustancia	$ \Delta Desv\% $
QSPR (Eike et al. 2003)	Docosyl-dimethyl-octadecyl-ammonium bromide	27.8
	Triethyl-(2-ethylbutyl).ammoniumbromide	71.8
	Tetradecyl-tripentyl-ammoniumbromide	9.0
Redes Neuronales (Bini et al. 2007)	$[Am(6)222][N(CN)_2]$	31.3
	$[C_6mim][CF_3SO_3]$	19.3
	$[C4mim][BF_4]$	27.8
Joback-Reid (este trabajo)	1-methylimidazolium- Acetate	40.0
	1-butylypyridinium-bromide	19.7
	N-butyronitrilepyridinium- Chloride	9.4

En el estudio desarrollado por los estudiantes con los 111 líquidos iónicos, aproximadamente el 82% de los valores obtenidos (91 líquidos iónicos) muestran errores, en el cálculo de la temperatura de fusión, por sobre el 10%. Hay algunos casos puntuales donde  $|\Delta Desv\%|$  es baja como para  $[eim][Cl]$  o  $[P11][dca]$  con desviaciones de 3% o menores (los dos primeros datos presentes en la Tabla 4).

Además de estos resultados, se muestra y discute con los alumnos otros antecedentes presentados en la literatura como el artículo de Coutinho y colaboradores (2012) que comenta sobre la exactitud de los métodos actuales para predecir propiedades de líquidos iónicos como la temperatura de fusión: “*mucho de esto puede ser atribuido a la calidad de los datos disponibles, pero información importante relacionada con la naturaleza de la fase sólida no es considerada en estos modelos*”. O el comentario de uno de los autores (Valderrama, 2014) quien sostiene que una combinación de los métodos disponibles hoy en día parece ser la alternativa más viable para hacer avances en estos métodos de correlación y predicción. El autor sostiene que probablemente la clave esté en la química computacional, eligiendo los descriptores adecuados y formulando modelos no-lineales más acordes con la naturaleza de la propiedad a estudiar (Valderrama, 2014).

#### Tarea a asignar a los estudiantes

Determinar la temperatura de fusión de la familia de líquidos iónicos alkyl-3-methyl imidazolium-hexafluorofosphate  $[Cnmim][PF_6]$ , desde  $[C1mim]$  hasta  $[C20mim]$ . Use el método de Joback-Reid y busque datos en la literatura para comparar y discutir los valores predichos por el método.

Tabla 4: Resultados selectos para la temperatura de fusión de líquidos iónicos usando el método de Joback-Reid.

Catión	Anión	$T_f$ exp	$T_f$ cal	$ \%Desv $	Catión	Anión	$T_f$ exp	$T_f$ cal	$ \%Desv $	Catión	Anión	$T_f$ exp	$T_f$ cal	$ \%Desv $
$[eim]$	$[Cl]$	331	337	2	$[mim]$	$[NO_3]$	343	461	34	$[Dmim]$	$[Br]$	449	379	16
$[P11]$	$[dca]$	388	375	3	$[Dmim]$	$[NO_3]$	357	485	36	$[BMP]$	$[I]$	384	316	18
$[mim]$	$[Cl]$	345	325	6	$[bpy]$	$[ba]$	284	392	38	$[P14]$	$[Ac]$	354	289	19
$[e'mim]$	$[Br]$	417	390	6	$[NHC]$	$[NO_3]$	318	456	43	$[bpy]$	$[Br]$	378	304	20
$[eim]$	$[Br]$	333	366	10	$[mim]$	$[Ac]$	250	360	44	$[e'mim]$	$[Cl]$	451	360	20
$[mim]$	$[TA]$	324	364	12	$[NHC]$	$[ba]$	304	438	44	$[PY]$	$[NO_3]$	281	434	54
$[mim]$	$[Br]$	314	355	13	$[P11]$	$[P]$	361	522	45	$[eim]$	$[NO_3]$	304	472	55
$[S111]$	$[dca]$	272	310	14	$[P12]$	$[dca]$	263	386	47	$[P13]$	$[dca]$	238	397	67

### iii) Formulación de un MCG

En la enseñanza de este método es conveniente también explicar a los alumnos cómo construir un MCG para cualquier otra propiedad. Para construir un MCG se necesita un modelo para la propiedad, como la ecn. (1) usada para la temperatura de fusión, o se puede proponer cualquier otro modelo lineal o no lineal. Luego se requiere de una cantidad mínima de datos de la propiedad para la que deseamos implementar un MCG. Este mínimo razonable es igual a la cantidad de grupos a calcular, aunque es siempre deseable tener más datos, para que los valores de los grupos tengan algún sentido estadístico. Las sustancias involucradas deben ser descompuestas en sus grupos, asunto que está más o menos resuelto en la literatura, habiendo distintas formas de separar una molécula en grupos químicos definidos, aunque arbitrarios. La Tabla 5 da un simple ejemplo que se usa para explicar el método a los estudiantes.

Tabla 5. Base de datos de sustancias y contribución de grupos

Sustancia	Propiedad	-CH3 (x1)	-CH2- (x2)	-OH (x3)	-COOH (x4)
Etanol	74.5	1	1	1	0
Ácido acético	94.5	1	0	0	1
1-Propanol	88.2	1	2	1	0
Ácido propionico	109.3	1	1	0	1
1-Hexanol	349.9	1	5	1	0
1-Heptanol	340.1	1	6	1	0
Ácido octanoico	526.8	1	6	0	1

Con esa información se construye un sistema de siete ecuaciones con 4 incógnitas, problema que puede ser resuelto con cualquier software de optimización, o algún lenguaje matemático como los implementados en Matlab, Maple o MathCad.

$$x_1 + x_2 + x_3 + 0 = 75.5$$

$$x_1 + 0 + 0 + 1 = 94.5$$

$$x_1 + 2 \cdot x_2 + x_3 + 0 = 88.2$$

$$x_1 + x_2 + 0 + x_4 = 109.3$$

$$x_1 + 5 \cdot x_2 + x_3 + 0 = 349.9$$

$$x_1 + 6 \cdot x_2 + x_3 + 0 = 340.1$$

$$x_1 + 6 \cdot x_2 + 0 + x_4 = 526.8$$

La solución de estas ecuaciones para los grupos (los de la Tabla 5), son las siguientes contribuciones a la propiedad estudiada: [-CH3]= 23.18; [-CH2-]= 20.8; [-OH]= 27.0; [-COOH]= 66.8

Otro aspecto de discusión y aprendizaje que se presenta en clases es la estructura de la planilla para la determinación de la temperatura de fusión o de cualquier otra propiedad. La planilla de cálculo en los MCG es relativamente simple, en particular para la temperatura de fusión en la que el modelo de cálculo es una expresión lineal (ecn. 1). La Tabla 6 describe dicha planilla. En una primera fila se ubican los valores de cada uno de los grupos descritos en la Tabla 1. Las filas hacia abajo son una para cada líquido iónico.

En las columnas G hasta la AR se indica la cantidad de grupos de cada tipo (ver Tabla 6) presente en ese líquido iónico (identificado en esa fila). El cálculo de la temperatura de fusión dado por la ecn. (1) se transforma en el lenguaje de Excel escribiendo: =122+SUMAPRODUCTO(G\$2:AR\$2,G5:AR5) en la columna AS. Luego en la columna AT se escribe el valor experimental, y la desviación porcentual es entregada en la columna AU.

#### Tarea a asignar a los estudiantes

Determinar las contribuciones de grupos para la propiedad capacidad calorífica Cp de sustancias orgánicas líquidas a una temperatura de referencia de 25°C (incluya alkanos, alcoholes, ácidos, esteres y aldehídos) para los cuales existen datos en la literatura. Considere los datos entregados por el profesor. Use los mismos grupos que el método de Joback-Reid y suponga un modelo lineal para Cp, similar a la ecn. (1).

Tabla 6: Planilla de cálculo de a temperatura de fusión usando el método de Joback-Reid para líquidos iónicos.

1	2	3	4	Cation	Anión	fórmula	Catión	Anión	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U		
									$\Delta Tf \rightarrow$	-5.10	11.27	12.64	46.43	-4.32	8.73	11.14	17.78	-11.18	64.32	44.45	22.2300	61.20	36.90	155.50		
									-CH3	-CH2-	>CH-	>C<	=CH2	=CH-	=CH-	=C<	=C=	=(-)CH	=(-)C-	-OH	-O-	>C=O	-CHO	-COOH		
5	N-butyronitrilepyridinium	chloride	C9H11N2Cl	[C3CNpy]	[Cl]	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6	diethylidiphenylammonium	bromide	C14H32NBr	[N2225]	[Br]	4	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	2,4,5-trimethylimidazolium	chloride	C6H11N2Cl	[M2.4.5im]	[Cl]	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	1-ethyl-2-methylimidazolium	bromide	C6H11N2Br	[Erimim]	[Br]	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	1-methylimidazolium	chloride	C4H7N2Cl	[Imim]	[Cl]	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	diethylidihexylammonium	bromide	C16H36NBr	[N2266]	[Br]	4	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	1-buty-3,5-dimethylpyridinium	bromide	C11H18NBr	[Bmmpy]	[Br]	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	1-methylimidazolium	perchlorate	C4H7N2ClO4	[Imim]	[ClO4]	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	1,1-dimethylpyridinium	dicyanamide	C8H14N4	[P11]	[tdca]	2	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13	N-propyl-N-methylmorpholinium	perchlorate	C8H18NO5Cl	[MO1.3]	[ClO4]	2	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	1-ethylimidazolium	chloride	C5H9N2Cl	[Eim]	[Cl]	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	1-ethylimidazolium	bromide	C5H9N2Br	[Eim]	[Br]	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	AT	AU		
53.60	2.08	66.89	52.66	48.84	0.00	59.89	127.24	-15.78	13.55	43.43	41.69	34.40	7.75	19.88	8.13	60.15	37.02	23.05	82.83	75.97	101.51	68.40				
-COO-	=O(aq)	-NH2	-NH-	>N-	-CN	-NO2	-F	-Cl	-Br	-I	-S-	-Cl	-Br	-I	-S-	-CH2-	>CH-	=CH-	>C<	=C<	=C=	>C=O	-OH	-NH-	=N-	
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	Tfcal (K)	Tfexp (K)	%Desv	
0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	338.8	374.2	-9.45	
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	307.1	330.7	-7.13	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	434.8	467.2	-6.92	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	390.2	417.2	-6.46	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	325.3	345.2	-5.77	
0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	329.6	347.8	-5.22	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	374.8	368.2	-3.43	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	393.5	364.2	-2.94	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	336.5	331.2	1.62	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	366.4	333.2	9.98	

## DISCUSIÓN FINAL

Durante las actividades solicitadas, los alumnos organizaron y realizaron una búsqueda de datos en la literatura científica. Formularon y aplicaron el MCG a los datos recolectados implementándolo en planillas de cálculo. En el comienzo esta herramienta era poco conocida por los estudiantes, sin embargo con el desarrollo de las actividades obtuvieron la experticia necesaria. Por medio de presentaciones mostraron resultados preliminares comparando los valores predichos por el método con los de la literatura. Fue en este contexto donde se generaron espacios de discusión, donde los estudiantes plantearon ideas y mecanismos que podrían mejorar los resultados. Además surgieron preguntas referidas a los conceptos involucrados al problema, como por ejemplo: ¿Cuál es la definición de punto de fusión?, ¿Qué es un líquido iónico?, ¿Qué otras formas existen para dividir una molécula? entre otras, donde el docente jugó un rol fundamental, orientando a los estudiantes, aclarando conceptos y acotando las actividades a la resolución del problema planteado. Se observó una participación activa por parte de los alumnos en todas las actividades del trabajo guiado, cuyo resultado fue la adquisición de competencias sobre: construcción de bases de datos, utilización de planillas de cálculo, construcción y aplicación del MCG, redacción y presentación de informes, y comprensión de conceptos generales asociados a la termodinámica

Un aspecto de análisis son las dificultades al momento de planificar una actividad basada en el ABP como la que se discute en este trabajo (Ramis y Sánchez, 2010). Dado que el trabajo se realiza en gran parte fuera del aula, se deben proponer metas a corto plazo, supervisando los avances en función de los resultados. Es importante considerar dentro de la planificación, el tiempo de duración de cada actividad para conseguir los objetivos propuestos. Como el proceso de aprendizaje requiere la adquisición de competencias de nivel superior es necesario considerar un periodo de trabajo extenso que para esta asignatura corresponde a un semestre. Dado que los estudiantes, en general, no están habituados a esta metodología, es importante definir roles, por ejemplo la organización del trabajo en equipo, y los conocimientos mínimos que estos deben poseer, en este caso algunos conceptos básicos de termodinámica y física de fluidos. En la metodología tradicional, el seguimiento del progreso de los alumnos está generalmente basado en evaluaciones parciales y finales, que miden si el estudiante ha logrado los conocimientos mínimos para aprobar la asignatura. Sin embargo, en una metodología activa de enseñanza-aprendizaje como el ABP, no existe una manera de verificar si el estudiante logró todos los objetivos (Dochy et al. 2002). En este sentido, el docente a cargo de la asignatura debe generar los espacios de evaluaciones formativas periódicas, para verificar la obtención de los aprendizajes esperados y de este modo sacar el máximo beneficio que brinda la metodología ABP.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se describe una propuesta didáctica que utiliza el método de contribución de grupo (MCG) realizada durante un semestre en la asignatura de tópicos en física, de la malla curricular de la carrera de ciencias físicas de la Universidad de Concepción, donde se propone a los alumnos estudiar, analizar y estimar propiedades de fluidos. Las características del MCG lo transforman en una herramienta útil en métodos de enseñanza como el Aprendizaje basado en problemas (ABP). Las tareas asignadas no se limitan a repeticiones de lo desarrollado en clases, sino que estimulan al estudiante a la búsqueda de información. El curso no sólo se enfoca a la adquisición de teoría sino que también a la solución de un problema específico. Esta estrategia convierte al docente en un guía, vinculándolo con el proceso de aprendizaje. La utilización de métodos de estimación de propiedades como el descrito en este trabajo, contribuye en la motivación e interés del estudiante por la asignatura y el trabajo colaborativo, así como también en aumentar la adquisición de conocimientos sobre planillas de cálculo, manejo de bases de datos, y conceptos de termodinámica, fisicoquímica y física de fluidos. Por todas estas razones se propone la utilización del MCG como una herramienta fundamental para el desarrollo de tópicos afines con termodinámica y físico-química en pregrado y postgrado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte computacional del Centro de Investigación Tecnológica de la Serena (Chile). JOV agradece el permanente apoyo de la Dirección de Investigación de la Universidad de la Serena (Chile) y ENF y CAF agradecen al Departamento de Física de La Facultad de Ciencias Físicas y Matemática de la Universidad de Concepción (Chile) por su apoyo durante la elaboración de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Ambrose, D., *Correlation and Estimation of Vapor-Liquid Critical Properties: I. Critical Temperatures of Organic Compounds*, Nat. Physical Lab., 92 NPL Rep. Chem,1-32, Teddington, UK (1978)
- Aguirre, C.L., Cisternas, L.A. y Valderrama, J.O., *Melting-Point Estimation of Ionic Liquids by a Group Contribution Method*, Int. J Thermophys., 33(1), 34-46, (2012)

- Ávila-Díaz, S., Solís-Fuentes, J.A. y García Reyes, F., *Programa de cómputo para el cálculo de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas en ingeniería química*, Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 20(1), 11-17 (2005)
- Barragán-Aroche, J.F. y Bazúa-Rueda, E., *Herramientas para la enseñanza de la termodinámica en ingeniería química*, Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 19(2), 83-91, (2004)
- Bini, R., Chiappe, C., Duce, C., Micheli, A., Solaro, R., Starita, A. y Tiné, M.R., *Ionic liquids: prediction of their melting temperatures by a recursive neural network model*, Green Chem., 10(3), 306-309, (2008)
- Constantinou, L. y Gani, R., *New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds*, AIChE J., 40(10), 1697-1710, (1994)
- Coutinho, A. P; Carvalho, P J. y Oliveira, M. C., *Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic Liquids*, RSC Advances, 2, 7322-7346, (2012)
- Dochy, F.; Segers, M. y Dierick, S., *Nuevas vías de aprendizaje y enseñanza y sus consecuencias: Una nueva era de la evaluación*, Revista de Docencia Universitaria, 2(2), 1-25, (2002)
- Eike, D. M.; Brennecke, J.F. y Maginn, E.J., *Predicting melting temperatures of quaternary ammonium ionic liquids*, Green Chem., 5(3), 323-328, (2003)
- Gharagheizi, F.; Ilani-Kashkouli, P. y Mohammadi, A. H., *Computation of normal melting temperature of ionic liquids using a group contribution method*, Fluid Phase Equil., 329, 1-7, (2012)
- Huo, Y.; Xia, S., Zhang, y Ma, P., *Group Contribution Method for Predicting Melting temperatures of Imidazolium and Benzimidazolium Ionic Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (4), 2212-2217, (2009)
- Hougen, O.A., Watson, K.M. y Ragatz, R.A., *Principio de los Procesos Químicos*, Termodinámica Tomo 2, Editorial Reverté S.A., Barcelona, España (1960)
- Internet 2003, <http://www.pirika.com/chem/Experiment/EXP.htm> (2003)
- Joback, K.G. y Reid, R.C., *Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions*, Chem. Eng. Commun., 57, 233-243, (1987)
- Joback, K. K., *Integrated Software Tools for Designing Better Chemical Products*, [www.molknow.com](http://www.molknow.com) (2003)
- Klincewicz, K.M. y Reid, R. C., *Estimation of Critical Properties with Group-Contribution Methods*, AIChE J., 30(1), 137-142 (1984)
- Lydersen, A.L., *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds*, Eng. Exp. Stn, University of Wisconsin College Engineering, Madison-Wisconsin, USA(1955)
- Moust, J, Bouhuys, P. y Schmidt, H., *El aprendizaje basado en problemas: guía del estudiante*, 1º edición, 112p, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, España, (2007)
- Pagliaro, M. y Rossi, M., *The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material*, 2º edición, 166p, RSC Green Chemistry Book Series, Italia, (2010)
- Poling, B., Prausnitz, J.M. y O'Connell, J.P., *The properties of Gases and Liquids*, Fifth edition, 37-49, The McGraw-Hill Companies, Inc., USA (2001)
- Ramis, F. y Sánchez, I., *Desarrollo de un Modelo Didáctico de Planificación y Organización de una Asignatura bajo ABP*, PBL 2010 Congresso Internacional, 2-8, São Paulo, Brasil, 8-12 de febrero (2010)
- Souders, M Jr., Matthews,C.S. y Hurd, C.O., *Relationship of Thermodynamic Properties toMolecular Structure. Heat Capacities and Heat Contents of Hydrocarbon Vapors*, I&ECR, 41(5), 1037-1048, (1949)
- Toselli, L.A., Guerrero, M.P., Monesterolo, V.M. y Beltrán, R.A., *Aplicación del simulador ChemCAD™ en la enseñanza en carreras de Ingeniería*, Formación Universitaria, 2(3), 19-24, (2009)
- Valderrama, J.O., *Myths and Realities about Existing Methods for Calculating the melting Temperature of Ionic Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res, 53, 1004-1014, (2014)
- Valderrama, J.O., Robles, P.A., *Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids*, Ind. Eng. Chem. Res, 46, 1338-1344, (2007)
- Valderrama, J.O., Arce, P.F. y Rojas, R.E., *Group Contribution Method for Estimating the Melting Temperature. Application to ionic Liquids*, 11<sup>th</sup> Interamerican Congress CAIP'2013, Lima, Perú, Octubre (2013)
- Valles, A., Rosales, L., Serrato, L.E.; y Fariás, L., *Métodos y Usos de la Química Computacional*, Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, 6(11),16-21, (2014)
- Vega, F., Portillo, E., Cano, M. y Navarrete, B., *Experiencias de aprendizaje en ingeniería química: diseño, montaje y puesta en marcha de una unidad de destilación a escala de laboratorio mediante el aprendizaje basado en problemas*, Formación Universitaria, 7(1), 13-22, (2014)
- Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Li, X. y Zhang, Lu., *Ionic Liquids. Liquids Physicochemical Properties*, First edition, Ed. Elsevier, Oxford, UK, (2009)