



PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE EXCESO EN  
DISOLUCIONES DE ACIDO OLEICO CON HEXANO,  
CICLOHEXANO, BENCENO, TRICLOROETILENO Y  
PERCLOROETILENO

R. 4269

348

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE QUIMICA



PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE EXCESO EN  
DISOLUCIONES DE ACIDO OLEICO CON HEXANO,  
CICLOHEXANO, BENCENO, TRICLOROETILENO Y  
PERCLOROETILENO

CAYETANO YANES DURAN

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral  
al folio 2 número 246 del libro  
correspondiente.

Sevilla, 14 ABR. 1988

El Jefe del Negociado de Tesis,

*F. de J. J. J.*

SEVILLA, ABRIL 1988

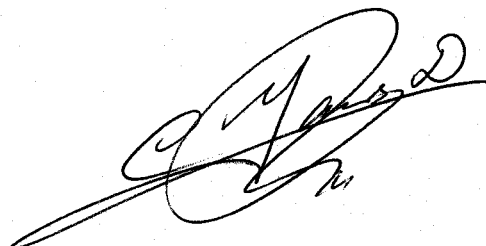
## ERRATAS

- Pág. 21 dice M, debe decir  $\Delta M$  (último párrafo)
- Pág. 36 dice temperasturas, debe decir temperaturas
- Pág. 36 dice: la mezcla hasta, debe decir: la mezcla por efecto Joule hasta..
- Pág. 39 dice: RE, debe decir RI
- Pág. 39 dice: RI, debe decir: RE
- Pág. 46 dice: nylon (A), debe: decir acero inoxidable (A)
- Pág 62 dice: IMPRESORA, debe decir: IMPRESORA GRAFICA
- Pág 76 dice: En el caso a), debe decir: En el caso b) (penúltimo párrafo)
- Pág 87 dice: donadores-pi, debe decir: donadores- $\pi$
- Pág 132 dice: significativa, debe decir: significativas (último renglón)
- Pág 161 dice: la nube  $\sigma$  del BZ, debe decir: la nube  $\pi$  del BZ (penúltimo párrafo)
- Pág. 159 dice: 0,0133; -0,0907, debe decir: 0,1393; -0,0795
- Pág. 118 ordenadas, dice: -0,1 y -0,2; debe decir: -0,3 y -0,6

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE EXCESO EN  
DISOLUCIONES DE ACIDO OLEICO CON HEXANO,  
CICLOHEXANO, BENCENO, TRICLOROETILENO Y  
PERCLOROETILENO

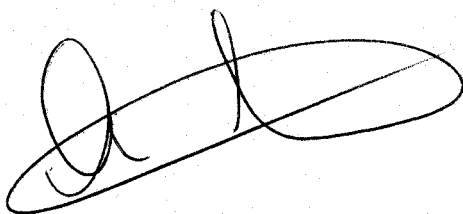
MEMORIA presentada por Cayetano  
Yanes Durán, para aspirar al grado  
de Doctor en Químicas.

Sevilla, Abril de 1988



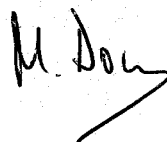
Director:

Dr. D. Antonio Córdoba Zurita  
Catedrático de Termología de  
la Universidad de Sevilla.



Tutor:

Dr. D. Manuel María Domínguez Pérez  
Catedrático de Química-Física de  
la Universidad de Sevilla.



Dedicatoria:

A mis padres, mi mujer y mis hijos.

Agradecimiento:

A los Profesores Drs. D. Vicente Flores Luque (Catedrático de Físico-Química de los Procesos Industriales de la Universidad de Sevilla) por la sugerencia del tema; D. Manuel Zamora Carranza (Catedrático de Termología de la Universidad de Sevilla) por sus orientaciones sobre el mismo; D. Julio Pellicer García (Catedrático de Termología de la Universidad de Valencia) por su apoyo y estímulo durante el tiempo que trabajé bajo su dirección; D. Antonio Córdoba Zurita (Catedrático de Termología de la Universidad de Sevilla) por la dirección del mismo y el haber hecho posible su finalización.

A todos los miembros del Departamento de Termología de la Facultad de Física que durante el tiempo de su realización coincidimos en él. Especialmente a los Drs. D. Jesús Moreno Sánchez, D. José Juan Luque Palomo y D. Emilio Rojas Blasi, a D. José Enrique Isidoro Salgado, por la participación y colaboración en el trabajo de todos ellos.

Y a otros compañeros como D. José María Sánchez-Laulhe Ollero, D. Santiago Ortiz Trixac y D. Jose Algaba Roldán.

A Da. M. Carmen Lemos Fernández, D. Jaime del Cerro Gonzalez, D. Saturio Ramos Vicente, D. Alfredo Rey de Luna, D. Justo Jiménez Fernández, D. Francisco Jiménez Morales y D. Francisco Mateos.

A los Oficiales de Laboratorio D. Isidro Camacho Vidal y D. Manuel Báez Sánchez, y a D. Pablo Fernández Martín.

A D. Pablo Cano Durán, Maestro de Taller de la Facultad de Física, por su eficaz colaboración en la realización del sistema experimental.

A los miembros del Departamento de Química-Física, tanto en la Facultad de Química como de Farmacia, por la puesta a disposición de aparatos, el apoyo y colaboración en la presentación de ésta Tesis, especialmente al Profesor Dr. D. Manuel M<sup>a</sup>. Domínguez Pérez por su tutoría.

A todos mi muy sincero agradecimiento.

## INDICE

CAPITULO 1. MEZCLAS LIQUIDAS.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Generalidades sobre la necesidad de la determinación de las propiedades termodinámicas de las mezclas.....	3
1.3. Introducción para nuestro trabajo. Justificación del mismo.....	4
CAPITULO 2. TRATAMIENTOS TERMODINAMICOS.....	17
2.1. Funciones de exceso.....	17
2.2. Ecuaciones de ajuste.....	23
2.3. Generalidades sobre las magnitudes estudiadas y sus relaciones con predicciones teóricas ...	24
CAPITULO 3. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	30
3.1. Determinación calorimétrica de la entalpía de exceso.....	30
A. Métodos calorimétricos:	
1. Adiabático.....	32
2. Isotérmico.....	33
3. De conducción de calor.....	35
3.1.1. Calorímetro.....	39
(A) Recinto interno.....	40
(B) Recinto externo.....	40
(C) Termopila.....	42
(D) Recinto calorimétrico. Temperatura de trabajo.....	45
(E) Célula de mezcla.....	46
3.1.2. Sistema de medida.....	48
(A) Fundamento del método calorimétrico....	49
(B) Función de transferencia.....	54
(C) Calibrado.....	55
3.1.3. Comprobación del calibrado. Análisis del calorímetro.....	59
3.1.4. Sistema de adquisición y tratamiento de datos.	61
3.2. Volumen de exceso. Generalidades sobre su determinación.....	67
3.2.1. Determinación experimental de densidades, volúmenes molares y volúmenes de exceso .....	70
3.3. Determinación experimental de los índices de refracción e índices de refracción de exceso..	72
3.4. Determinación de la refractividad molar y refractividad de exceso.....	73
3.5. Estimación de errores experimentales.....	75
3.5.1. Errores en la composición.....	76
3.5.2. Otros posibles errores experimentales.....	79
3.5.3. Influencia de la posible presencia de espacio vapor en la célula.....	79

CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	84
4.1. Características y propiedades de los compues- tos utilizados.....	85
4.2. Resultados experimentales y ecuaciones de ajuste de las entalpías de exceso.....	89
4.3. Resultados experimentales de los índices de refracción, índices de refracción de exceso y las curvas ajustadas.....	105
4.4. Resultados experimentales de las densidades, volúmenes molares y volúmenes de exceso.....	112
4.5. Resultados experimentales de la refractividad molar y refractividad de exceso.....	119
 CAPITULO 5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	 126
5.1. Estudio interpretativo.....	129
5.2. Comentarios sobre las contribuciones a las entalpías de exceso.....	132
5.3. Entalpías de exceso. Análisis de los valores experimentales.....	133
5.4. Mezclas de oleico con disolventes no clorados, n-hexano, ciclohexano y benceno.....	140
5.5. Mezclas de oleico con disolventes clorados, tricloroetileno y percloroetileno.....	149
5.6. Estudio comparativo de las funciones exceso, HE y VE.....	159
5.7. Comentarios sobre los índices de refracción de exceso y refractividad de exceso.....	165
 CONCLUSIONES.....	 166
 APENDICE. Diagrama de flujo del sistema de adquisición y tratamiento de datos.....	 171
 BIBLIOGRAFIA.....	 176

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

#### 1.1. Introducción.

Una solución o disolución es cualquier fase que contenga más de un componente. Puede ser de un gas, líquido o un sólido. En general, todo tipo de disoluciones ha tenido gran importancia, desde las gaseosas, hasta las sólidas; estas últimas se caracterizan por intervalos de concentración muy estrechos, aunque se conocen muchos pares de sólidos (p. ej., cobre y níquel) que son mutuamente solubles en todas proporciones.

Las disoluciones tienen para el hombre vital importancia. Las acuosas, más familiares y conocidas, son particularmente importantes para el hombre y para la naturaleza; es el agua el disolvente más extendido y válido debido a sus propiedades únicas.



El vigoroso desarrollo de la industria ha traído como consecuencia la necesidad de limitar el uso del agua como disolvente, utilizada para la dilución de vertidos contaminantes.

Del uso extendido ha surgido la necesidad de obtener agua desalinizada, purificar el agua contaminada y reconvertir los vertidos industriales. Algunos países tienen en ello unos grandes problemas.

Ultimamente y de hecho cada día más, se utilizan también como medio en algunos procesos, mezclas de disolventes no acuosos que gozan de propiedades específicas. Se usan disolventes no acuosos en la manufactura y análisis de nuevas sustancias, para acelerar o retardar procesos químicos o para producir efectos deseados en el curso de algunas reacciones.

El desarrollo de principios científicos para la selección de disolventes es muy importante para la óptima organización de algunos procesos y para la creación de otros nuevos, así como para la manufactura de nuevas sustancias y materiales.

En los últimos tiempos, algunas teorías han sido sugeridas para explicar las propiedades de las disoluciones no acuosas. Sin embargo, no hay una teoría general de disoluciones que explique los fenómenos observados o prediga nuevos fenómenos con un punto de vista unificado. Todo esto se pondrá de manifiesto a lo largo de la memoria, que tratará sobre el estudio de algunas disoluciones concretas, aportando datos para la clarificación futura de los procesos de mezclas, tanto en su formación como en su separación.

## 1.2. Generalidades sobre la necesidad de la determinación de las propiedades termodinámicas de las mezclas.

En las mezclas de productos orgánicos de no electrolitos se ponen en juego energías que hasta hace muy poco no eran evaluables; en estos casos la frontera del concepto de reacción aparece dudoso. En ciertas mezclas se forman uniones o asociaciones relacionadas con el tipo de estructura de los compuestos a mezclar; por estudios espectroscópicos se puede conocer su nueva configuración una vez realizada la mezcla.

En la mayor parte de los casos, dichos estudios muestran que los parámetros estructurales varían en función de los protagonistas o de sus concentraciones. Sin embargo, dichos métodos no pueden establecer, de manera precisa, la naturaleza de las interacciones entre los constituyentes de los complejos que se forman en las mezclas y, desde luego, nada o muy poco dicen sobre las energías puestas en juego en el proceso.

Esta problemática se pone de manifiesto en la bibliografía (1), donde en estudios de mezclas concretas no se puede dilucidar la naturaleza de las interacciones por datos exclusivamente termodinámicos; sin embargo, éstos son necesarios, lo que hace imprescindible introducir las propiedades termodinámicas en los estudios de las interacciones débiles.

El conocimiento de las propiedades de las mezclas juega un papel importante en el proceso inverso, de separación de los componentes de las mismas, de forma que para establecerlos se ha de comenzar conociendo las propiedades de los compuestos que las constituyen y los tipos de asociaciones, si ello es posible, formados en ellas. Así, a grosso modo, si nos referimos a compuestos de alto peso molecular, su separación implica procesos de alta energía, tales como cristalización fraccionada u otros métodos alternativos de separación, como extracción líquido-líquido, que, en definitiva, son procesos inversos a los de mezcla y, por tanto, están influenciados por el tipo de interacción existente entre los componentes que la forman.

### 1.3. Introducción para nuestro trabajo. Justificación del mismo.

En éste apartado de la memoria, trataremos algunas propiedades generales de los lípidos, que servirán de orientación sobre el tema central. Las propiedades físicas de los lípidos son de gran importancia por un número variado de razones. Algunas aplicaciones técnicas de los mismos dependen de las propiedades físicas, que influyen también en la manufactura de sus productos comerciales, su preparación hasta llegar al mercado como productos alimentarios, o como materias primas de otras industrias, de forma que muchos tratamientos son procesos físicos que tienen que ver con la estructura de estos productos.

Recientemente, cada vez más, los métodos físicos de análisis van sustituyendo a los químicos, para chequeo y estudio de la naturaleza y estructura de las sustancias grasas. Los mismos términos, muy usuales, de grasas y aceites, derivan del estado físico de las mismas; así, si su estado es líquido, se les denomina ordinariamente aceites y si es sólido, grasas.

En la actualidad, en la mayor parte de los casos, se tiende a manipularlos en estado sólido, como el caso de mantequillas, margarinas, "shortenings", que no son sino mezclas estabilizadas de dos fases, una líquida (normalmente agua) y otra fase sólida, consistentes en cristales microscópicos de triglicéridos, o lípidos propiamente dichos. Estas mezclas tienen unas características de plasticidad que las distinguen de las grasas sólidas y, evidentemente, de las líquidas. Derivan de la proporción de componentes de las dos fases y deben presentar estabilidad frente a los cambios de temperatura, lo que significa esencialmente que no ocurran separaciones de fases al producirse un cambio en la temperatura.

En dichas mezclas y, en general, en las grasas sólidas, algunas propiedades, como la densidad, varían en función de la "historia", existiendo una relación entre densidad-composición de triglicéridos, que depende de la forma cómo se haya efectuado la cristalización, ya que la estructura cristalina depende de la historia térmica, originándose diversas formas polimorfas, que dan lugar a

valores diferentes de la densidad. Lutton (2) ha revisado los estados cristalinos de los lípidos, encontrando, por ejemplo, en el caso de la triestearina tres formas sólidas polimórficas: la forma " $\alpha$ ", de menor densidad y punto de fusión; la forma " $\beta'$ ", de densidad y punto de fusión intermedios y la forma " $\beta$ ", de punto de fusión y densidad más alto, dependiendo de la transición del estado líquido al sólido.

Por otro lado, otras propiedades físicas, como el punto de fusión, dependen estrechamente de la estructura de la molécula; dándose el caso en los ácidos grasos saturados que el punto de fusión aumenta con la longitud de la cadena, por un lado los de número par de átomos de carbono y por otro los de número impar, siendo el punto de fusión del impar, inferior a su inmediato anterior de número par.

Otras propiedades, como el calor de combustión de los ácidos grasos saturados, aumentan con la longitud de la cadena. Se presenta, para los de igual número de átomos de carbono, una disminución del calor de combustión según aumente su insaturación, lo que es lógico al perderse dos átomos de hidrógeno por cada enlace doble formado; así lo podemos ver en los valores siguientes:

Estearico (octadecanoico)	9600 cal g-1
Oleico (9-octadecenoico)	9450 cal g-1
Linoleico (9-12-octadecadienoico)	9350 cal g-1

Respecto al calor específico, se puede decir que para los ácidos grasos o sus triglicéridos (lípidos), aumenta su valor al hacerlo la longitud de la cadena, pero decrece cuando aumenta la insaturación; en ambos estados líquido y sólido, existe un progresivo incremento del calor específico cuando aumenta la temperatura. Las formas polimórficas más inestables de los glicéridos tienen más alto el calor específico que la forma más estable.

Al estudiar la presión de vapor, nos encontramos que los ácidos grasos y sus glicéridos tienen muy baja presión de vapor. Los ácidos grasos son más volátiles que sus correspondientes mono y triglicéridos. En sus disoluciones, los ácidos grasos no se comportan como mezclas ideales, mostrando desviaciones respecto a la ley de Raoult (3-4).

Estudiando las mezclas de los aceites con disolventes orgánicos, y en concreto los calores de mezcla, podemos decir que son generalmente endotérmicos; aunque ciertos disolventes, particularmente los clorados, disminuyen éste efecto endotérmico, resultando con ellos un calor exotérmico. Como ejemplo, indicaremos los cambios de temperatura que ocurren al mezclar igual volumen de aceite de soja (de composición: palmitico 8% ; oleico 28% ; linoleico 54% ; linolénico 5% ), a 25°C, (5) con:

Disolvente	incremento de temperatura/ °C
n-hexano, $n-C_6H_{14}$	-0,86
dicloroetano, $C_2H_4Cl_2$	-1,44
tricloroetileno, $ClCH=CCl_2$	+1,72
alcohol etílico, $C_2H_5OH$	-1,28
cloroformo, $CH_3Cl$	+3,61
tetracloruro de carbono, $CCl_4$	+0,44
acetona, $(CH_3)_2CO$	-3,00
benceno, $C_6H_6$	-0,67
tetracloroetileno, $Cl_2C=CCl_2$	+0,22

Otra propiedad cuyo estudio es interesante es el índice de refracción, que se puede determinar con precisión, requiriéndose poca muestra y poca manipulación. Los resultados presentan gran repetitividad y guardan una buena relación con la estructura de los lípidos o de los ácidos grasos. Han sido ampliamente utilizados, tanto en los compuestos puros como en sus mezclas.

Existe una relación entre el índice de refracción y la estructura y composición de los ácidos grasos y glicéridos, que se puede generalizar como sigue:

1. Los índices de refracción de los lípidos y los ácidos grasos incrementan al hacerlo la longitud de la cadena hidrocarbonada, siendo la diferencia entre miembros adyacentes menor cuanto mayor es la longitud de la cadena.

2. Los índices de refracción de los compuestos estudiados aumentan con el número de dobles enlaces, siendo mayor el incremento si están en conjugación.

3. Los índices de refracción de las mezclas de triglicéridos se relacionan con las correspondientes mezclas de los glicéridos simples.

4. Los índices de refracción de los glicéridos simples son considerablemente más altos que los correspondientes a los ácidos grasos que los constituyen.

5. Los índices de refracción de los monoglicéridos son considerablemente más altos que los correspondientes a los triglicéridos, referidos a los mismos ácidos grasos.

Nosotros, en el presente trabajo, trataremos de estudiar una serie de propiedades, termodinámicas y ópticas, con intención de aportar datos para clarificar el comportamiento de mezclas de un ácido graso, oleico, con algunos de los disolventes más usuales en los procesos de extracción o separación de los aceites vegetales. Se eligió este ácido por ser un compuesto generalizado de los aceites vegetales, sobre todo del aceite de oliva, de ahí su nombre.

Nuestro objetivo es el de estudio de las interacciones entre los disolventes y el líquido extractado, propiedades que estudiaremos desde el punto de vista macroscópico a partir del análisis de los valores de algunas funciones termodinámicas de exceso, como entalpía de exceso, HE, volumen de exceso, VE, y refractividad de exceso, RmE, de los sistemas binarios formados por combinación del ácido oleico con: n-hexano, ciclohexano, benceno, tricloroetileno y percloroetileno, que son disolventes usuales en los procesos de extracción de las grasas (o separación por disolventes).

Para cada sistema binario, se determinaron:

- La entalpía de exceso, calorimetricamente.
- El volumen de exceso, a partir de las medidas de densidad.
- Por medidas del índice de refracción, el índice de refracción de exceso, y por su relación con las medidas de densidad, la refractividad de exceso.

Las diversas técnicas experimentales serán objeto de un análisis exhaustivo más adelante.

De mayor relevancia son las medidas calorimétricas, para las que se utiliza un calorímetro tipo "Calvet", de una sola termopila estandar que ha sufrido modificaciones para adecuarla al tipo de trabajo a realizar. Se utilizó una célula de mezcla que fué especialmente diseñada al respecto, para trabajar con éstos tipos de líquidos, que presentan problemas de interfases, así como diferencias considerables en las densidades y viscosidades, lo que hizo necesario introducir un sistema de agitación que facilitase el proceso de mezcla y que, a su vez, fuese posible evaluar por separado la "perturbación" que suponía tal agitación.

Las determinaciones microcalorimétricas revisten hoy una especial importancia, como lo indica la proliferación de las mismas, constituyendo una gran aportación a la "investigación básica", y además contribuyen al avance constante de nuevas técnicas y, en general, son importantes por el aporte de conocimientos sobre nuevos materiales. Por otra parte, la presencia de cada vez más sofisticados sistemas electrónicos permite automatizar la adquisición y tratamiento de los resultados experimentales.

En el compuesto estudiado por nosotros, ácido oleico, sus moléculas se encuentran autoasociadas, con puentes de hidrógeno, por el grupo carboxílico. Ello hace que sea de gran interés el análisis de la HE en sus distintas mezclas, ya que en un principio partimos de dos hechos básicos respecto a la distribución de energía: la ruptura de puentes de hidrógeno es un proceso endotérmico y la formación de los mismos, por tanto, exotérmico, resultando para nuestras mezclas un balance entre ambos procesos. Las energías evaluadas son consecuencia de efectos como los citados y otros de los que hablaremos y que en definitiva son función de las propiedades de los compuestos puestos en juego y, desde luego, de sus concentraciones.

Cuanto de ello hablamos, lo comprenderemos al indicar que el ácido oleico se encuentra en equilibrio entre sus formas libres y autoasociadas (dímero y trímero). En estado puro, existen unas condiciones de equilibrio que dependen principalmente de la temperatura; con la adición de un segundo compuesto se produce una perturbación del equilibrio existente, entre las formas de autoasociación, a esa temperatura, dependiendo de la concentración y la naturaleza de los compuestos añadidos, presentandose nuevas

formas asociadas entre los dos componentes y desapareciendo parte de las existentes. Los resultados experimentales de las funciones determinadas, como es evidente, son consecuencia macroscópica del conjunto de fenómenos microscópicos ocurridos en el proceso de mezcla.

En el presente trabajo, se determinaron los calores puestos en juego cuando se efectúan las mezclas, para la gama de concentraciones desde uno al otro componente. La elección de la función a determinar no ha sido arbitraria, sino que se basó en la experiencia en microcalorimetría existente en el laboratorio, siendo además una función que con asiduidad se utiliza para estudiar concordancias con las predicciones teóricas y sobre todo por la información que sobre el carácter de la asociación puede aportar.

En general, se puede establecer una clasificación primaria entre las fuerzas intermoleculares puestas en juego en el fenómeno de mezcla, diferenciándolas en:

- a) fuerzas específicas, saturables, o químicas.
- b) fuerzas no específicas, no saturables, o físicas.

Un criterio fundamental para distinguir las fuerzas de tipo a) y b), es precisamente la saturación, que se puede ilustrar con el siguiente ejemplo. Una molécula de HCl y una de H<sub>3</sub>N se atraen formando una de NH<sub>4</sub>Cl y el conjunto ya no posee más capacidad de atracción para otra molécula de HCl o de H<sub>3</sub>N; en cambio un átomo de argón atrae y es atraído, por las fuerzas de dispersión, a cuantos átomos de argón lo rodean.

Las fuerzas químicas deben su carácter a la direccionalidad del enlace covalente (del que participan en mayor o menor grado), lo que explica que sean fuerzas específicas y saturables, así como de un corto enlace, en contraposición con las electrostáticas, como el enlace puramente iónico, que debido a la omnidireccionalidad de la acción electrostática, no es saturable, por lo que se podría considerar de tipo físico. Es cierto que no existe un enlace puramente iónico o covalente, sino que realmente, participan de los dos caracteres.

En los procesos de mezclas se producen fenómenos que tradicionalmente no se han considerado cambios químicos (reacciones) porque solo afectan a las propiedades de las sustancias al cambiar de fase o, como hemos dicho, al



disolverse en otras. Para evaluar la capacidad de formar un tipo de solvatación, podemos encontrar referencias adecuadas para determinar polaridades, enlaces de hidrógeno, acidez-basicidad de Lewis y la formación de complejos, en los trabajos de Cotton y Wilkison (6) y Robert y Caserio, (7); para la determinación de formas y polaridad de las moléculas, así como la posibilidad de aparición de atracciones específicas, es muy recomendable el análisis sistemático de Metz (8).

Analizando los tipos de interacciones de los que hemos hablado, tenemos:

a) Las fuerzas de este tipo están estrechamente relacionadas con las propiedades químicas, como el carácter ácido-base de los compuestos, de acuerdo con las posibilidades de formación de complejos, o la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno. En nuestro caso, este tipo de fuerzas tienen importancia relevante, ya que el ácido oleico está asociado por puentes de hidrógeno y, por otro lado, los disolventes como tricloroetileno y percloroetileno tienen átomos de cloro que pueden dar lugar a interacciones relacionadas con transferencias de protones en un enlace de puente de hidrógeno, o del tipo aceptor-donador.

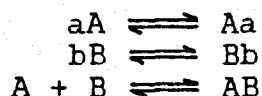
En resumen, los efectos de las fuerzas "químicas" se manifiestan de dos modos:

1.- Asociación (unión de moléculas homogéneas) o formación de polímeros, o el efecto contrario de ruptura de tales estructuras asociadas. Pueden aparecer en nuestro caso con más o menos intensidad por la presencia de este fenómeno en el ácido oleico.

2.- Solvatación (unión de moléculas heterogéneas) o formación de complejos entre moléculas distintas en la mezcla. Puede ocurrir, sobre todo, por la interacción del ácido oleico y los disolventes tricloroeteno y percloroeteno, aunque los analizaremos más adelante a la vista de los resultados.

En el caso de las fuerzas químicas, son más difíciles de analizar debido a que están sujetas a un equilibrio, función de la concentración, tanto en la asociación como en la solvatación. Para ello, consideremos la mezcla de las sustancias A y B; podemos encontrar en la solución formas asociadas para cada una de las especies, por separado, y

formas solvatadas entre ambas. Estarán sujetas a las leyes del equilibrio, a la temperatura de la mezcla.



El equilibrio, pues, dependerá de la concentración. Si es baja, tienden a disociarse, como en el caso de la unión AB. Esta disociación tiene más repercusión en las variaciones de volumen respecto a la concentración, produciéndose en el equilibrio global una modificación del número de moléculas respecto al inicial, lo que enmascara la composición real del sistema. Esto puede determinarse considerando el equilibrio químico. A nivel microscópico, su estudio es abordable desde el punto de vista teórico por los métodos de la mecánica estadística, aunque no lo es todavía de forma operativa. De ahí la importancia de disponer de información experimental sobre lo relacionado con el proceso de mezcla.

Para ratificar la importancia de la información sobre lo citado, podemos decir que la presión de vapor, la temperatura de ebullición y las entalpías de vaporización se ven influenciadas por los referidos fenómenos de interacción, de ahí la importancia de disponer de estos datos y poder analizar problemas, como los de separaciones industriales en los que los líquidos estudiados sean los protagonistas.

b) De tipo físico, no específicas. Como todas las fuerzas entre átomos y moléculas son de origen electrostático. Están basadas en la ley de Coulomb de la atracción entre cargas opuestas y repulsión entre cargas iguales. Cuando dos moléculas se ponen en presencia una de otra, su comportamiento está influido por fuerzas de atracción y repulsión que aparecen entre ambas (figura 1.1). Si no existieran fuerzas de atracción, ni los gases condensarían para formar líquidos, ni los líquidos cristalizarían en sólidos; por otro lado, si no las hubiera de repulsión, la materia no ofrecería resistencia a la

compresión. Las propiedades configuracionales de la materia son pues el resultado de un compromiso entre las dos fuerzas (figura 1.2.a). En el caso de fuerzas con simetría radial, estas serán del tipo,  $\vec{F}_{1,2} = -dU_{1,2}(r)/dr$ ; es conveniente describir las energías potenciales en vez de las fuerzas. La distancia de equilibrio se alcanza cuando  $\Sigma \vec{F} = 0$ , o lo que es lo mismo, el mínimo potencial (pozo de potencial),  $-dU(r)/dr = 0$ , representado por el valor  $U_0$  en la figura 1.2.b y  $r_0$  para el radio.

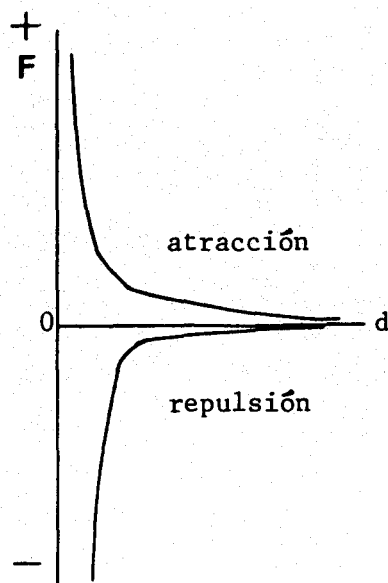


Figura 1.1.- Fuerzas de atracción y repulsión en función de la distancia.  $\vec{F}_{1,2} = cte \frac{q_1 q_2}{r^2}$ .

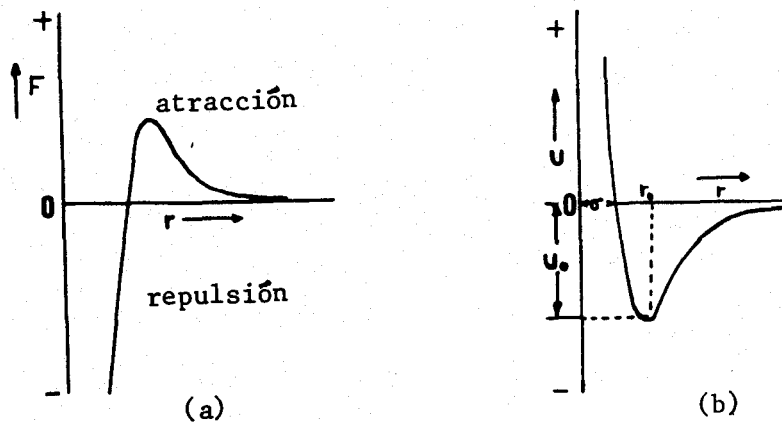


Figura 1.2 (a) y (b).- Fuerzas intermoleculares: (a) Fuerza  $F$  entre las moléculas en función de  $r$  entre los centros moleculares. (b) Energía potencial intermolecular,  $U$ , en función de  $r$ .  $U_{12}(r) = -cte \frac{q_1 q_2}{r}$ .

Con frecuencia, en estos casos, se habla de fuerzas de largo alcance y fuerzas de corto alcance. Así, existen fuerzas que dependen de potencias de  $r$ , por lo tanto, su efectividad será distinta según la distancia. Todas estas fuerzas pueden presentarse como gradientes de energías potenciales,  $F = -\text{grad } U$ . Haciendo una descripción de las energías potenciales en vez de las propias fuerzas, podemos distinguir las siguientes variedades de energías potenciales intermoleculares e interiónicas:

1. Energía coulombiana de interacción entre iones con cargas netas, que conduce a una atracción de largo alcance, con  $U \propto r^{-1}$ .

2. La energía de interacción entre dipolos permanentes, con  $U \propto r^{-6}$ .

3. La energía de interacción entre un ion y un dipolo inducido por él en otra molécula, con  $U \propto r^{-4}$ .

4. La energía de interacción entre un dipolo permanente y un dipolo inducido por él en otra molécula, con  $U \propto r^{-6}$ .

5. Las fuerzas entre átomos o moléculas neutros, tales como los gases nobles, con  $U \propto r^{-6}$ .

6. La energía de solapamiento, que surge de interacción entre los núcleos positivos y las nubes electrónicas de una molécula con las de otra. El solapamiento produce repulsión en separaciones intermoleculares muy cortas, con  $U \propto r^{-9}$  hasta  $r^{-12}$ .

Las fuerzas de van der Waals entre moléculas han de surgir de interacciones de las clases 2, 4 y 5.

El primer intento de explicarlas teóricamente fue hecho por W. H. Keeson (1912), sobre la base de la interacción de dipolos permanentes. Dos dipolos en rápido movimiento térmico pueden orientarse a veces de forma que se atraigan mutuamente y otras veces de tal manera que se repelan el uno al otro.

En 1920, Debye (9) amplió la teoría dipolar para incluir el "efecto inductivo".

Un dipolo permanente induce un dipolo inducido en otra molécula y de ello resulta atracción mutua. Esta interacción depende de la polarizabilidad  $\propto$  de las moléculas. Este efecto es muy pequeño y no da explicación al caso de los gases nobles, sin ningún vestigio de momento dipolar permanente.

Para explicar el caso de moléculas neutras, se puede dar la interpretación siguiente. En una molécula neutra, como argón, el núcleo positivo está rodeado de una "nube" de carga negativa. Aunque el promedio en el tiempo de esta distribución de carga es simétrico esféricamente, en todo momento estará algo distorsionado. A este efecto se le denomina "interacción de dispersión", su estudio mecánico-cuántico fué efectuado por F. London (10) y como consecuencia de ello se las denomina también "fuerzas de

London", mientras se conserva el término de "fuerzas de van der Waals" para la suma de todas las interacciones entre moléculas sin carga.

Lo anterior lo podemos resumir, distinguiendo entre las fuerzas no específicas, dos principales, resumen de lo anteriormente dicho, aunque no únicas:

1) una fuerza de repulsión, debida principalmente a la repulsión electrostática entre nubes electrónicas externas de la estructura molecular.

2) una fuerza de atracción, debida a correlaciones entre las posiciones de electrones en una molécula y las de los de otra, las cuales se presentan de tal manera que se produce una atracción eléctrica neta.

Las fuerzas a las que hemos aludido se refieren en general a un líquido puro, pero del mismo modo se pueden extender a las mezclas, con la salvedad que representa la presencia de dos compuestos distintos, y por tanto, se complican los fenómenos interactivos.

Respecto a las propiedades microscópicas que estamos tratando, en general, no se puede obtener información cuantitativa de las fuerzas intermoleculares a partir de ninguna de la serie de propiedades termodinámicas. El camino inverso, de obtener datos de propiedades macroscópicas, a partir del análisis de la información sobre las posibles fuerzas microscópicas, no está tampoco bien definido.

Hablamos del caso de la predicción entre fuerzas intermoleculares de mezcla de dos componentes A y B, con fuerzas de interacción que establecemos (A-B), y su posibilidad de predecirlas a través del conocimiento de las fuerzas (A-A) y (B-B); si ello fuera posible, se podrían conocer las propiedades de las mezclas desde el conocimiento de las correspondientes a cada componente por separado, lo que daría lugar al nacimiento de una teoría de mezclas. Sin embargo, tal aseveración no resulta universalmente válida, siendo insatisfactoria para la mayor parte de las mezclas. De ahí, la necesidad de obtener datos experimentales, que permitan estudiar los posibles casos concretos de interacción, a la vista de los resultados.

Citaremos un tipo concreto de interacción existente en las mezclas líquidas, que relacionaremos con los calores de mezcla, para ilustrar la relación entre las fuerzas intermoleculares y los resultados experimentales; nos referiremos al "efecto de proximidad", que en nuestro caso se puede encontrar en el caso Cl-Cl, presentes en las moléculas de percloroetileno y tricloroetileno (11). El "efecto de proximidad" tiene un efecto entálpico negativo, es decir, la entalpía de intercambio en la mezcla, entre un Cl/cadena hidrocarbonada del oleico, puede interpretarse como un debilitamiento relativo de las interacciones Cl-Cl intermoleculares en el percloroetileno, o tricloroetileno, dando lugar a una disminución en el efecto endotérmico de la mezcla (como ocurre en la realidad a la vista de los valores experimentales de HE en la mezcla oleico+percloroetileno, que analizaremos en su debido momento).

Algunas de las interacciones débiles que entran en juego normalmente en las mezclas suelen ser del tipo: dipolo-dipolo; dipolo-dipoloinducido; de nubes electrónicas del tipo  $\sigma-\pi$  , o  $\pi-\pi$  , que podrían dar lugar a transferencias parciales de electrones intermoleculares, y a su vez, entre moléculas del mismo tipo o distintas. También pueden ser de tipo intramolecular, potenciadas por la presencia del otro líquido en las mezclas.

Los efectos térmicos que acompañan a la transferencia parcial de electrones o la interacción de nubes no son despreciables. De hecho, las medidas calorimétricas permiten evaluar las entalpías de mezcla, HE, siendo éstas consecuencias (macróscopicas) del conjunto de las interacciones concurrentes (microscópicas) en el fenómeno de mezcla. Estos efectos térmicos son influenciados en definitiva por los factores estructurales de las moléculas (estéricos, electrónicos, etc.), que están en general ligados a una familia de protagonistas y tienen mucho que ver con el grupo funcional que llevan las moléculas de los líquidos a mezclar, sin olvidar el resto de la molécula.

## CAPITULO 2

### TRATAMIENTOS TERMODINAMICOS

#### 2.1. Funciones de exceso.

En el estudio de mezclas es de gran utilidad el conocimiento de las funciones exceso, tal como sugiere el método propuesto por Scatchard (12), para evaluar las diferencias entre el comportamiento ideal de una disolución y el comportamiento real, a la misma concentración y temperatura. Las funciones básicas propuestas por él, al efecto, son las usualmente utilizadas en la termodinámica de las disoluciones ideales.

En general, podemos decir que el grado de desviación de la idealidad de un sistema, en nuestro caso una mezcla líquida binaria, se puede expresar por medio de ciertas funciones denominadas de exceso, así llamadas porque indican la diferencia entre el valor que esa función toma en el comportamiento real y la que tomaría si el comportamiento fuera ideal.



Una expresión general para cualquier función termodinámica molar,  $M$ , que indique las diferencias de cualquiera de las funciones utilizadas para los líquidos, en el estado bajo discusión (caso real) y el estado estandar (caso ideal), sería del tipo (referido al componente puro  $i$  y a la misma temperatura, presión y composición)

$$M_i^E = M_i - M_i^{id} \quad /2.1/$$

El superíndice  $E$  indica la referencia a función de exceso molar,  $M$ , a su valor real e "id" al comportamiento como ideal. Pueden tomar valores positivos y negativos o mixtos (forma sigmoidea, s-shapes), diciéndose entonces que excede positiva o negativamente a su valor real. Las principales funciones a las que se refiere la expresión /2.1/ son: función de Gibbs de exceso,  $G^E$ ; entalpía de exceso,  $H^E$ ; entropía de exceso,  $S^E$ . Se relacionan entre sí por la ecuación

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E \quad /2.2/$$

Partiendo de la definición de la función de mezcla en el caso de las disoluciones ideales y aplicado al caso de las disoluciones reales, para la función molar de Gibbs de mezcla, fruto de mezclar  $1-x$  moles de la sustancia 1 con  $x$  moles de la sustancia 2 para formar un mol de mezcla, a temperatura y presión constante, tendríamos

$$g^E = R T \sum x_i \ln \gamma_i \quad /2.3/$$

donde  $\gamma_i$ ,  $R$  y  $T$  son los coeficientes de actividad, constante de los gases y temperatura absoluta, respectivamente. La expresión indica el valor de la energía libre para un mol de mezcla real. Como ya habíamos indicado, las funciones exceso las definíamos en /2.1/ para una función cualquiera; en el caso de las funciones de entropía, volumen y entalpía de exceso sus expresiones

serian:

$$s^E = -\frac{\partial g^E}{\partial T} = -R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad /2.4/$$

$$v^E = \frac{\partial g^E}{\partial p} = RT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \quad /2.5/$$

$$h^E = -T^2 \frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} - RT^2 \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad /2.6/$$

Evidentemente las funciones exceso estan relacionadas entre sí, del mismo modo que lo están las funciones de las cuales se obtienen, como hemos indicado, y de este modo tendremos

$$h^E = g^E - T \frac{\partial g^E}{\partial T} \quad /2.7/$$

$$u^E = g^E - T \frac{\partial g^E}{\partial T} - p \frac{\partial g^E}{\partial p} \quad /2.8/$$

para los potenciales químicos de exceso

$$\mu^E = g^E - x_i \frac{\partial g^E}{\partial x} \quad /2.9/$$

para la capacidad calorífica de exceso

$$c_p^E = \left( \frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_p \quad /2.10/$$

Indicaremos a continuación las magnitudes que se pueden determinar experimentalmente

- $g^E$  = Se obtiene por medidas de presiones de vapor.  
 $h^E$  = Es el calor de mezcla y se determina directamente por método microcalorimétrico.  
 $v^E$  = Es el volumen de mezcla (nótese que  $h^E$  y  $v^E$  para mezclas ideales son cero). Se determina experimentalmente por medida directa, o indirectamente por medidas de densidad.  
 $cp^E$  = Se determina experimentalmente por microcalorimetría.

La entropía de exceso, potenciales químicos de exceso y coeficientes de actividad, energía interna de exceso, se determinan indirectamente, según puede observarse de las expresiones correspondientes, esencialmente a partir de los valores de la entalpía libre o función de Gibbs.

Hemos visto, pues, que por definición las funciones exceso están relacionadas con el comportamiento ideal de una disolución. Formalmente se relacionan las propiedades de las disoluciones reales con las ideales mediante dos métodos: por las funciones exceso,  $M^E$ , y mediante los coeficientes de actividad,  $\gamma_i$ . Se indican en las expresiones /2.3/ y /2.6/ como se relacionan ambas, siendo las más usadas las funciones exceso para tabular los datos experimentales y para su comparación con la aplicación de las teorías de mezclas de no electrolitos, tendentes a predecir el comportamiento real de las mismas.

Quando nos referimos al calor transferido por un sistema, éste puede ser medido; cuando el proceso se realiza a temperatura y presión constantes, esa cantidad es igual al cambio de entalpía de la mezcla de composición  $x$ . Se puede identificar la transferencia total de calor con el cambio total de entalpía  $\Delta H_t$ , o  $\Delta H$ , resultante para la mezcla. Expresado para un mol, resultaría

$$\begin{aligned} \Delta_m H(T,P,x) &= H(T,P,x) - xH(T,P,1) - (1-x)H(T,P,0) = \\ &= \Delta H = H - x_1H_1 - x_2H_2 = H^E \end{aligned} \quad /2.11/$$

donde  $\Delta H$  es el calor de mezcla o cambio de entalpía de la mezcla. La expresión /2.11/, se puede generalizar a un número  $i$  de especies, para una función cualquiera,  $\Delta M$  o  $M^E$

$$\Delta M \equiv M - \sum x_i M_i$$

/2.12/

Esta expresión puede ampliarse a otras propiedades intensivas y  $M$  puede representar por ejemplo a  $V$ ,  $U$ ,  $C_p$ ,  $S$ ,  $G$ ,  $\mu$ ,  $d$ ,  $\ln f$ . Se define esta expresión para todas estas funciones termodinámicas, conociéndose como cambios de propiedades en las mezclas. Su representación gráfica sería del tipo de la figura 2.1

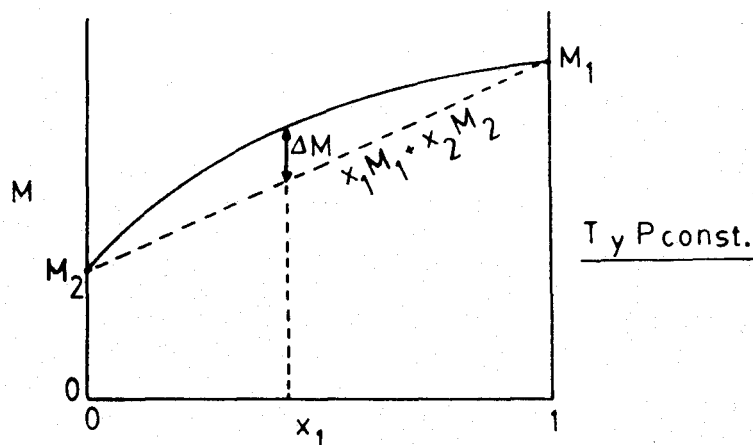


Figura 2.1 .- Representación típica de  $M$  frente a la fracción molar de un componente, para una disolución binaria, mostrando la relación de  $\Delta M$  con  $M$ .

Otra forma de expresar las funciones exceso es representar  $M$  frente a  $x_1$ , en cuyo caso toma valor cero para los casos extremos (componentes puros) (figura 2.2). Esta es la forma más usual de presentarlas, ya que la desviación,  $\Delta M$ , es resaltada frente a la composición de la mezcla.

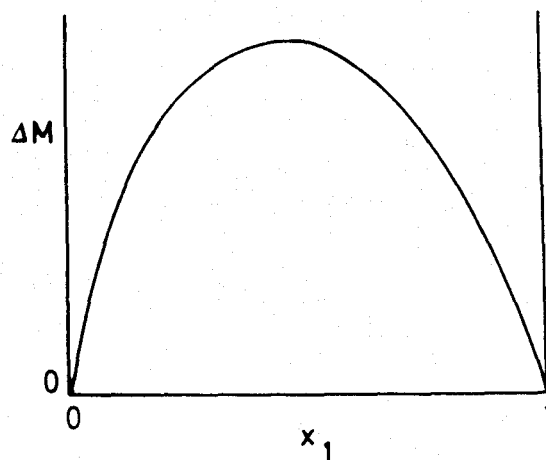


Figura 2.2 .- Representación de  $\Delta M$  en función de la fracción molar de un componente.

Para el caso de la entalpía molar de mezcla, si  $\Delta H$  es positivo, la mezcla es endotérmica, con calor absorbido durante la mezcla isotérmica; si es negativo, el proceso de mezcla es exotérmico.

## 2.2. Ecuaciones de ajuste.

Las ecuaciones que representan el ajuste entre los datos experimentales y las funciones exceso se expresan como un polinomio de  $x$ . Se podrían escribir como una serie de potencias enteras de  $x$ ; sin embargo, no aparecería claramente una simetría al expresarla como función de las dos sustancias componentes, ya que las funciones exceso deben anularse para valores de  $x$  iguales a 1 y a 0, por eso puede observarse que la forma más conveniente de expresión es la conocida usualmente por ecuación de Guggenheim (13), Scatchard (14) o Redlich-Kister (15),

$$\begin{aligned} M^E &= RT x_1 x_2 \{A_0 + A_1(x_1-x_2) + A_2(x_1-x_2)^2 + A_3(x_1-x_2)^3 + \dots\} = \\ &= RT x_1(1-x_1) \{A_0 + A_1(1-2x_1) + A_2(1-2x_1)^2 + \dots\} \quad /2.13/ \end{aligned}$$

o de forma más general

$$M^E = x(1-x) \sum_{j=0}^{n-1} a_j (1-2x)^j \quad /2.14/$$

que supone la expresión más extendida entre las que representan el ajuste de los puntos experimentales, siendo costumbre representar a  $x$  como la fracción molar del primer componente citado de la mezcla, criterio que seguiremos aquí.

Los valores de los coeficientes,  $a_j$ , se determinan por el método de los mínimos cuadrados y el número de ellos,  $n$ , ligado al número de puntos experimentales,  $m$ , viene dado por el valor obtenido para la desviación estandar  $\sigma$  definida como

$$\sigma = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m [M_i^E (\text{obs}) - M_i^E (\text{ajust})]^2}{m - n} \right\}^{1/2} \quad /2.15/$$

utilizada como criterio para la búsqueda del número de los coeficientes óptimos necesarios para adecuar la representación a los resultados y para el análisis de estos.

En algunos casos, podría considerarse en la práctica distinto peso estadístico a los valores experimentales, pero solo se justificaría en algunos casos experimentales, que habría de argumentarse específicamente.

### 2.3. Generalidades sobre las magnitudes estudiadas y sus relaciones con predicciones teóricas

La estructura y propiedades de las mezclas dependen de los efectos mutuos que los componentes producen entre sí. Esta influencia se confirma por la divergencia entre las propiedades de la solución y las estimadas según las propiedades de los respectivos componentes o, dicho de otro modo, por la magnitud y forma de las funciones exceso. La forma de las mismas es un factor de importancia en su estudio y refleja su evolución con la composición. En el caso de las mezclas de alcohol etílico + agua, se puede encontrar buen ejemplo de la influencia de la composición en la estructura. Es bien sabido que en las mezclas alcohol-agua ésta es retenida en la estructura del alcohol en una proporción de 0,2 a 0,3 partes por mol, con una

estructura estabilizada y difícil de separar.

Al mezclarse los líquidos se produce una alteración de la estructura de dos tipos principalmente: intersticial e intersticial-sustitución. Se pueden producir destrucción de la estructura o estabilización de la misma. Entendiendo la estabilización de la estructura de un disolvente como el debilitamiento de la movilidad, al aparecer efectos de asociación de sus partículas con el incremento de la concentración del otro componente. Y viceversa, se puede producir un colapso en la estructura al añadirse el segundo componente, por rompimiento de formas asociadas o de formas solvatadas, como en el caso citado entre las moléculas de alcohol y agua a una determinada concentración, lo que hace que aparezcan dichas formas ( $0,8\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} - 0,2\text{H}_2\text{O}$ ), tanto en el líquido como en el vapor.

Los efectos citados se relacionan con las propiedades termodinámicas, siendo el tema central del apartado que comentamos.

Refiriéndonos a las propiedades termodinámicas de las mezclas líquidas, en general es corriente expresarlas en relación con las propiedades de las especies químicas que constituyen los componentes puros. Estas relaciones requieren la definición de un nuevo tipo de funciones termodinámicas, que indiquen el cambio de propiedades de las mezclas; las definiciones de los cambios a partir de las propiedades molares parciales naturalmente orientan, aunque provienen del concepto de disoluciones ideales, en los que los cambios de las propiedades en las mezclas vienen dadas por expresiones particularmente simples, y en ellas se relacionan las propiedades de las mezclas con las de las disoluciones ideales. Dichas "nuevas funciones", de las que ya hemos hablado ampliamente, son las funciones termodinámicas de exceso, en cuya forma, cada día más, los experimentalistas expresan los resultados de sus medidas sobre las propiedades termodinámicas de las mezclas no ideales estudiadas.

Otro interés de las funciones exceso radica en el hecho de que las teorías de la Mecánica Estadística, aplicadas a las mezclas líquidas, utilizan valores experimentales de las referidas funciones para comprobar la concordancia con los valores predichos por dichas teorías. Por tanto, datos experimentales precisos sobre mezclas reales son requeridos como material para test y utilizados para enjuiciar las teorías, según se alcance mayor o menor concordancia con los datos experimentales.



Al hablar de las predicciones teóricas y sus relaciones con datos experimentales sobre mezclas haremos una breve relación de las teorías empleadas para ello.

Se puede hablar del comienzo de las teorías aplicadas a los fluidos alrededor de primeros de siglo, cuando van Laar (16), basándose en los trabajos de van der Waals de 1890 (17), trató sobre los cambios de entropía y entalpía cuando dos líquidos se mezclaban, comenzando a hablar de los potenciales termodinámicos de mezcla. Estos primeros autores no desarrollaron demasiado su aportación teórica hasta la aparición de la termodinámica estadística y la teoría de las fuerzas intermoleculares.

Así, con posterioridad fueron apareciendo teorías para mezclas de fluidos. Pronto apareció la teoría de Scatchard-Hildebrand (18-19), que es esencialmente un desarrollo del tratamiento de van Laar y establece una distribución para las moléculas, tanto en situación como en orientación, independientemente de la temperatura. Ello, que supone una aproximación, se puede aplicar a sistema que no sean polares, conociéndose también como "teoría de las disoluciones regulares" ( $\Delta S=0$ ,  $\Delta H \neq 0$ ).

Posteriormente Guggenheim (20) y Rushbrooke (21) desarrollaron una teoría estadística, la "teoría reticular", aplicada posteriormente por Guggenheim (22) al caso concreto de las mezclas. Para su aplicación a sustancias polares Barker (23) y Tompa (24) la extendieron al introducir la influencia de la orientación molecular, de gran importancia en sustancias polares.

Otras aproximaciones aparecieron posteriormente, como la del "modelo del potencial medio de los estados correspondientes", desarrollada por Prigogine y Mathot (25), y la de Kirkwood y colaboradores (26). Ambas se basan principalmente en un modelo estadístico, el "modelo de celda del estado líquido".

Al mismo tiempo Eyring et al. (27) desarrollaron una teoría basada en un concepto abstracto de equilibrio entre el estado sólido y el gaseoso, aplicándolo al líquido; ésta teoría puede llegar a predecir los comportamientos teóricos. Aplicada a mezclas tuvo también algunos éxitos.

Otros autores, como Longuett-Higgins (28), ampliaron el tratamiento de Pitzer (29) de los estados correspondientes para los líquidos perfectos, planteando la "teoría de soluciones conformacionales".

A partir de los avances de la teoría estadística de fluidos puros, tratados como un conjunto de esferas rígidas la teoría general de mezclas se amplió por los trabajos de Leland, Rowlinson y colaboradores (30-31), naciendo la "aproximación de van der Waals", y en ellos se tratan los fluidos como conjuntos de esferas rígidas (moléculas esféricas). Extendidos a mezclas, suponen una ecuación de estado basada en la de Longuett-Higgins. La aplicabilidad de diferentes ecuaciones de estado y las posibilidades de introducirlas en los estudios de mezclas fué comprobada por McGlashan y col. (32).

Barker y Henderson (33), introducen una modificación en la ecuación de estado aplicada a un fluido de "esferas rígidas", consiste en definir un potencial intermolecular de atracción que supone una "perturbación" al potencial de esferas rígidas. La comprobación por sus autores (34) de esta teoría en mezclas produjo resultados satisfactorios, al compararse los valores calculados de las funciones exceso con los experimentales.

En general, las teorías citadas hasta ahora se aplican a moléculas carentes de momento dipolar; para las mezclas en las que intervienen moléculas polares, la posibilidad es utilizar teorías basadas en "interacciones de grupos", que se fundamentan en el hecho de afirmar que grupos específicos de una molécula interaccionan con grupos de otras moléculas siempre de la misma forma, independientemente del tipo de moléculas que las posea.

Barker desarrolló un método sobre las "interacciones de grupos" que está relacionado además con la Termodinámica Estadística, y es la "teoría de red de Barker" (35), que se basa en un modelo cuasi cristalino del estado líquido. Esta teoría nació en un principio para estudiar o justificar interacciones moleculares fuertes y dirigidas, como el caso del puente de hidrógeno, o los efectos originados por fuertes diferencias de tamaño entre las moléculas que constituyen la mezcla.

Este último modelo ha sido el más utilizado generalmente en cuanto a la comprobación de concordancia entre las predicciones teóricas y los resultados

experimentales por numerosos autores, entre los que se puede citar a Goates y col. (36), que trabajaron con las medidas de entalpías de exceso en sistemas como etanol y metanol mezclados con benceno y ciclohexano.

Otros autores, como Mclure y colaboradores (37), estudiaron entalpías y volúmenes de exceso en sistemas binarios de benceno y tolueno con ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano.

Dacre y Benson (38) estudiaron la entalpía de exceso en mezclas de tetracloruro de carbono con n-alcoholes.

Mcglashan y colaboradores (39) estudiaron las mezclas de n-hexano + n-hexadecano y su comportamiento.

En resumen, en los últimos años, el tratamiento de las propiedades de exceso de sistemas líquidos se ha basado, en gran parte, en los denominados "métodos de contribución de grupos". La hipótesis común es asemejar una solución líquida a un conjunto de "grupos" consistentes en uno o varios átomos situados en un entorno molecular dado, lo que permite representar a un gran número de compuestos por un número relativamente pequeño de "grupos". Las interacciones entre estos "grupos" se caracterizan por un número variable de parámetros, pudiéndose expresar las propiedades de mezclas binarias o multicomponentes en función de dichos parámetros. Estos métodos de estudio abarcan desde la teoría reticular de Guggenheim hasta los recientes métodos empíricos UNIFAC (Universal Quasi-chemical Functional Group Activity Coefficients) debidos a Prausnitz (40), y ASOG (Analytical Solution of Groups), introducida por Wilson y col. (41), pasando por la teoría cuasi-cristalina de Barker, y la teoría cuasi-química generalizada de Kehiaian y col. (42) en términos de interacción entre superficies, etc. Como orientación podemos decir que cada molécula se divide en "grupos funcionales", del tipo:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , etc. y que a cada par de grupos se asigna un parámetro de interacción de grupo.

En general, estas teorías se aplican al caso de las mezclas en las que los componentes son moléculas de tipo sencillo, en la que se trata de estudiar un efecto concreto entre ellas, y así podríamos citar mezclas entre moléculas "sencillas" (n-hexano + ciclohexano), "polares" (n-hexano + etanol), "con haluros" (ej. n-hexano + cloroformo), etc.

En nuestro caso, con mezclas en las que se encuentran moléculas asociadas de oleico, de 18 átomos de carbono cada una, y en el que coinciden los "grupos"  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{COOH}$ , es difícil la formulación de un modelo y la introducción de alguna de las teorías citadas, por la complejidad del problema. Existen además diversos aspectos que lo dificultan respecto a la interpretación de los resultados, como las diferencias entre moléculas, en tamaño, en polaridad, en viscosidad, etc. En resumen, el aumento del número de parámetros a introducir en un estudio teórico, harían del modelo un sistema muy complejo.

Por tal motivo, trataremos de buscar explicaciones de tipo fenomenológico que justifiquen nuestros resultados experimentales, intentando, naturalmente, hacer un análisis no excesivamente especulativo y estará orientado a indicar qué efectos entre componentes producen los resultados obtenidos, y a justificar a qué se deben las magnitudes de los mismos. Lo haremos basándonos en estudios bibliográficos de mezclas que presenten alguna semejanza entre posibles interacciones de grupos activos del mismo tipo que los presentados en nuestras mezclas.

## CAPITULO 3

### TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1. Determinación calorimétrica de la entalpía de exceso.

La calorimetría ha jugado un importante papel en la obtención de importantes propiedades termofísicas de los fluidos, utilizadas en el diseño de procesos químicos. No tocaremos su aplicación a sólidos y sistemas reactivos. Por otro lado suministra importantes datos para el estudio de los comportamientos moleculares.

En los últimos años, el número de calorimetristas y de aplicaciones de la calorimetría se ha expandido fuertemente, pasando tal vez a ocupar el primer puesto en importancia la determinación de calores de mezcla, frente a la calorimetría de combustión aplicada a la obtención de las propiedades químicas de los compuestos puros.

Justo considerando los calores de mezcla, el número de publicaciones en este campo se ha triplicado en los últimos 30 años (43). Ello se debe al desarrollo que han tenido los calorímetros, sobre todo por la aplicación de materiales no atacables por los líquidos orgánicos (no electrolitos), teflón por ejemplo, y otros auxilios como la electrónica aplicada en técnicas de termostatación y la informática, utilizada en la toma y tratamiento de datos experimentales, además de su utilización en el cálculo de ecuaciones de cierta complejidad.

Los calores de mezcla se obtienen experimentalmente por dos métodos:

- 1) a partir de la variación con la temperatura de la energía libre de Gibbs, obtenida de las medidas de las presiones de vapor a diferentes temperaturas,
- 2) a partir de medidas calorimétricas directas en el proceso de mezcla.

El segundo método es el más preciso y empleado.

El pionero de los trabajos para determinar directamente el calor de mezcla fué el japonés Hirobe (44), teniendo una razonable validez sus resultados experimentales, aunque es evidente que dichos valores tienen hoy un valor histórico, sobre todo por lo que respecta a los métodos empleados.

#### A) METODOS CALORIMETRICOS

Con relación al estudio de los métodos calorimétricos existen gran número de trabajos que hablan de ellos (45-46-47).

En las determinaciones de HE se utilizan diferentes tipos de calorímetros; en una clasificación práctica de los mismos se pueden diferenciar, en cuanto al método de operación en:

- 1.- Adiabáticos.
- 2.- Isotérmicos.
- 3.- De conducción de calor (tipo TIAN-CALVET).

Atendiendo a la técnicas de trabajo, según la forma de efectuar las experiencias, se pueden clasificar en:

- 1.- Continuos (los de flujo de líquidos).
- 2.- Discontinuos (todos los demás).

En los continuos se suaviza en gran manera la manipulación y permiten, por tanto, una mayor purificación de los productos, teniendo la ventaja adicional de la rapidez. Los discontinuos, en los que la experiencia se hace punto a punto, requieren más manipulación con los productos y con el calorímetro, aunque, en general, tienen mayor precisión.

#### 1.- Adiabáticos.

En este tipo, la temperatura de la cámara de mezcla y la del recinto externo son iguales entre sí a lo largo de la experiencia. Los efectos caloríficos se cuantifican por medidas del aumento de temperatura. Las ventajas del método consisten en la alta precisión y sensibilidad. La mayor desventaja son las dificultades de obtener un sistema completamente adiabático y el análisis de los datos, sobre todo por lo que respecta a la medida del incremento de temperatura.

Antes de 1969, los calorímetros más usados generalmente eran los de baño adiabático, basados en los diseños de Larkin y MacGlashan de 1961 (48), siendo uno de los más utilizados y en mayor margen de temperaturas. Dicho calorímetro se basaba en un sistema de trabajo consistente en introducir los dos componentes dentro de la cámara

adiabática y separados por un tabique y mercurio, en una operación de carga única; para efectuar la mezcla se eliminaba el efecto del tabique por inversión del calorímetro (figura 3.1). Las masas de líquidos y mercurio se determinaban por pesada. Si la mezcla absorbía calor, era compensado por calentamiento eléctrico; se evitaba el espacio vapor y existía un capilar en la zona del mercurio para contrarrestar las variaciones de volumen.

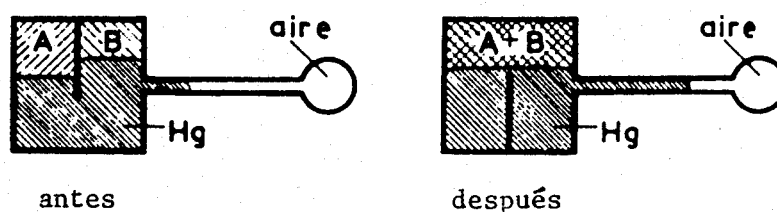


Figura 3.1.- Diagrama esquemático de la cámara de mezcla, antes y después de la mezcla

Otro tipo de calorímetros son los isoperibólicos, no citados en la clasificación y que participan de los métodos isotérmicos y adiabáticos; se pueden casi identificar con los adiabáticos, diferenciándose en que el medio externo se mantiene a temperatura constante, evitándose la fuga de calor por la utilización de pantallas adiabáticas y evitándose la transmisión de calor en la medida de lo posible por vacío u otros medios. Este tipo no es de importancia en el caso de determinaciones de calores de mezcla, por ello no los consideraremos.

## 2.- Isotérmicos.



En éste modo de operación, el recinto interno (cámara de mezcla) se coloca en íntimo contacto con el recinto externo que permanece a temperatura constante (termostatado). El efecto térmico se cuantifica por la medida del calor que debe adicionarse o eliminarse para mantener constante la temperatura del recinto externo. Su mayor problema radica en el largo período de tiempo requerido para la equilibración cuando ocurre el cambio de temperatura. Su principal ventaja es su utilización para medidas que deben efectuarse a la misma temperatura, como es el caso de los calores de mezcla.

En los últimos quince años, los tipos más usados son los calorímetros de dilución isotérmica en sus dos versiones: por pasos ("estáticos") y de flujo continuo o flujo propiamente dicho.

La mayor parte de los calorímetros de dilución isotérmica, con adición por partes o por pasos (de carga única), como los de Marsh y Stokes (49), Murakami y Benson (50), y Ramalho y Ruel (51), se basaron en el proyectado por Mrazek y Van Ness (52) y fueron posteriormente desarrollados por los autores citados que le proporcionaron más capacidad de trabajo, precisión y exactitud.

Son de mayor rapidez que los del método del baño adiabático, al no existir variación de la temperatura, y una medida de HE en todo el rango de composición, a una determinada temperatura, se pueden efectuar en un día.

En ellos se necesitan dos comienzos y desarrollos para cubrir todo el rango de composiciones, desde cada uno de los componentes puros; cada desarrollo cubre aproximadamente la mitad del rango de la fracción en volumen. Si la mezcla es endotérmica, se suministra simultáneamente una potencia eléctrica, destinada a que no varíe la temperatura de la mezcla. La adición puede ser discontinua para cada composición buscada, con la disipación requerida de potencia eléctrica para mantener la misma temperatura, de donde se deduce el valor de la entalpía de exceso. Si es exotérmica, se enfría por efecto Peltier, también cuantificable.

La diferencia entre el calorímetro desarrollado por Van Ness y colaboradores y el de Marsh y su equipo radica en la cámara de mezcla. En el primero era de volumen variable, 20 a 70 cm<sup>3</sup>, con un pistón móvil que desplazaba al mercurio, y por su pesada se determinaba el volumen añadido y

consecuentemente la masa añadida; la cámara del segundo modelo de calorímetro era fija, de un volumen aproximado de 38 cm<sup>3</sup>, estando en un principio llena de un componente y mercurio y agregándole el otro con ayuda de una precisa bureta de pistón, que inyectaba 0,3 cm<sup>3</sup> cada vez (con resolución de 0,001 cm<sup>3</sup>); el mercurio desplazado era situado en una bureta auxiliar que se desplazaba en vertical para mantener la misma altura de mercurio, evitando una sobrepresión y por tanto una compresión del líquido mezclado. Los métodos de enfriamiento o calentamiento eran semejantes, con ligeras variantes que no es necesario explicar minuciosamente.

Una polémica que surgió del uso de los calorímetros de dilución isotérmica, fué la de la evaluación de pérdidas de calor, que constituyó tema de discrepancias en su día; ello motivó que en 1969 McGlashan y colaboradores (53), en base a las discusiones originadas por las citadas pérdidas, comenzaran a hablar de la necesidad de trabajar con un calorímetro de flujo (por variación de la relación de flujos) de líquidos, para eliminar en lo posible las pérdidas de calor, considerando el nuevo método de trabajo superior en precisión al de dilución. Otros autores, por esa misma época o poco antes, como Sturtevant y Lyons (54) y Rose y Storvieck (55), describieron este tipo de calorímetros y su superioridad sobre los de dilución.

Un tipo de calorímetro de flujo fué el empleado por Sturtevant y colab., que trabajaron con una modificación del calorímetro comercial Beckman modelo 190, siendo de este último tipo gran parte de los calorímetros comerciales existentes en la actualidad.

Hemos insistido más en los de dilución, ya que el origen de la determinación generalizada de calores de mezcla nació al amparo de éste método.

### 3.- De conducción de calor o Tian-Calvet.

En este tipo de calorímetro, el recinto interno se conecta a un gran bloque metálico, o recinto externo, cuya temperatura permanece prácticamente constante. La conexión entre ambos recintos se efectúa por una termopila extremadamente sensible, cuya señal es proporcional al

efecto térmico producido. Su diseño tiene la ventaja de hacerlo extremadamente sensible respecto al calor producido (se pueden detectar potencias menores de 0,2 microwatios) y operable en un margen amplio de temperaturas y de sensibilidades. Tiene la desventaja del amplio tiempo de estabilidad, lo que lo hace ideal para estudios de procesos muy lentos, por ello el calorímetro tipo Tian-Calvet compartió su uso en este tipo de determinaciones con su aplicación en estudios de cinética y termogénesis, así como en determinaciones de tipo biológico, con procesos lentos. Su mayor desventaja es la lenta respuesta, motivada por el paso del calor a través de los termopares, donde entra en juego la sección de los mismos, su longitud y el número de ellos. Son más precisos que otros tipos para detectar flujos de calor.

Respecto a la sensibilidad de todos ellos, se puede decir que generalmente un calorímetro de dilución puede detectar variaciones de aproximadamente 0,2 J mol<sup>-1</sup> o 0,1-0,2 % del valor máximo de HE, en experiencias de calibrado con n-hexano + ciclohexano, donde el máximo ronda los 220 J mol<sup>-1</sup>. Si se consigue mayor precisión en los de flujo que en los de carga única es debido no sólo a la naturaleza isotérmica del proceso, sino a que se utiliza mayor cantidad de líquido, unos 50 cm<sup>3</sup> en los de flujo, frente a 1-5 cm<sup>3</sup> en los de carga única, tanto los de baño adiabático como los del tipo Calvet; sin embargo, el volumen de líquido requerido para obtener la curva total de HE es aproximadamente el mismo para todos los métodos.

Los calorímetros más recientes han sido los de flujo continuo. En ellos los dos líquidos son inyectados en una relación y velocidad conocida y uniforme. Para determinar la cantidad de energía que representa el proceso, se utilizan diversas técnicas. Un método para mezclas endotérmicas es el de calentar la mezcla hasta que su temperatura sea la misma que la de los líquidos a mezclar; en caso de mezcla exotérmica, la mezcla se lleva de nuevo a la temperatura inicial del calorímetro (termostataado), pasando por otro "calorímetro semejante", donde se lleva la mezcla a la temperatura del "calorímetro inicial", mediante la disipación de una potencia eléctrica conocida. De este tipo son los calorímetros comerciales de flujo LKB, basados en el diseño propuesto por Monk y Wadsö en 1968 (56); otros, como el SODEV Y SETARAN, están basados en el propuesto por Picker en 1974 (57).

La ventaja del calorímetro Picker consiste en la rapidez para determinar la curva completa de HE, que requiere un tiempo inferior a una hora; la mezcla se

consigue alterando la relación de flujos de componentes. Estos modernos calorímetros tienen un error del orden del 1%, excepto cuando trabajan variando continuamente la relación de flujos de cada componente y, por tanto, la fracción molar, lo que implica rapidez en la consecución de la curva total de HE pero a costa de perder precisión, siendo en este caso del orden del 2%. Una variante del calorímetro Picker determina capacidades caloríficas de los componentes puros y de las mezclas, por lo que puede determinar CpE. Aunque de otra forma puede obtenerse con otros calorímetros a partir de medidas de HE a diferentes temperaturas,  $CpE = (dHE/dT)_p$ .

En nuestro caso, hemos utilizado un calorímetro discontinuo de los llamados punto a punto, del tipo TIAN-CALVET, con una sola termopila. En cuanto a la técnica calorimétrica es del tipo de conducción por medida de flujo de calor.

La calorimetría de conducción de calor, permite evaluar con una precisión satisfactoria (aproximadamente 1%) la energía puesta en juego en un proceso dado. El sistema detector de estos aparatos es intrínsecamente sensible a la cinética del fenómeno en estudio para un proceso "suficientemente lento" (vease Calvet y Prat (58), Calvet (59), Garrigues y col. (60)).

Por ello, este tipo de calorímetro es manifiestamente superior para determinar termogénesis y, de ella, evaluar la cinética de la experiencia desarrollada, cuya evolución se pone de manifiesto en el termograma (61).

En otro tipo de calorímetro, la "historia" de la termogénesis es prácticamente imposible de analizar

Estos tipos de calorímetros, se han utilizado en diversas aplicaciones de la termogénesis en tres dominios principales: equilibrios en disolución (62), catálisis heterogénea (63) y disoluciones (64).

En otros dominios, por ejemplo en el biofísico, es decir en los balances de sistemas vivos, encuentra este tipo de calorímetro una clara superioridad, aunque pueden existir procesos relativamente rápidos junto con otros más lentos, encontrándose superpuestos a la disipación global; las termogénesis se pueden interpretar como comportamientos energéticos asimilables a los del tipo disolución (choques

térmicos) (65), aunque constituyen un tema de trabajo relativamente reciente y a la vez, interesante.

Para el estudio de disoluciones, y ante el problema que se plantea referente a la calibración adecuada, al considerar la distribución de temperatura y la producción de calor, es evidente la necesidad de calibrar con la misma célula de trabajo, o célula laboratorio. En éste dominio, el tipo de calorimetría que estamos estudiando, y en concreto el calorímetro que nosotros usamos, como ya veremos, tiene una buena aceptación para el tipo de nuestras experiencias. Ello se demostrará, por el análisis que haremos de nuestros resultados y por los estudios bibliográficos, que indican para esta técnica una precisión general en torno al 1% (66), aplicada a este tipo de trabajo.

Sobre el tipo de calorímetro de conducción se puede decir que debido a la construcción sistemática de la termopila se ha convertido en el tipo de microcalorímetro más ampliamente usado y de una aplicación más general, tanto para sistemas reactivos, como no reactivos (67).

Otra aplicación reconocida, de estos calorímetros es la determinación de la capacidad calorífica, y por tanto la capacidad calorífica de exceso,  $CpE$ , obtenida mediante la expresión

$$CpE = Cp_m - x_1Cp_1 - x_2Cp_2 \quad /3.1/$$

donde, respectivamente,  $m$ , 1, y 2, representan a la mezcla, al componente 1 y al componente 2. Para ello trabajan en régimen estacionario, siendo el área del termograma, en la bajada (rayado en la figura 3.5.b), proporcional a la capacidad calorífica de la célula de reacción y su contenido.

La discusión sobre un estudio comparativo de los métodos calorimétricos es evitada, por no ser el tema fundamental del trabajo.

### 3.1.1. Calorímetro utilizado.

En el desarrollo de este apartado, vamos a subdividirlo, para su mejor entendimiento, en los siguientes puntos:

- A).- Recinto interno (RI).
- B).- Recinto externo (RI).
- C).- Termopila.
- D).- Recinto calorimétrico (RC).
- E).- Célula de mezcla.

El calorímetro utilizado ha sido de los denominados, por su procedimiento de trabajo, discontinuo y experiencias punto a punto. Atendiendo al método calorimétrico en sí, se denomina de flujo de calor o conducción de calor. La utilización del término isoterma no sería de estricto cumplimiento ya que aunque la temperatura del RE permanece practicamente constante, la de la célula sufre una variación y esa diferencia de temperatura es la causa del flujo de calor a través de los termopares que constituyen la termopila.

El calorímetro lleva en su interior una sola termopila del tipo TIAN-CALVET, fabricada y comercializada por la casa SETARAN (Lyon, Francia), la cual fué desmontada para ejecutar en ella unas modificaciones adecuadas a nuestras necesidades de trabajo. Su alojamiento se efectuó en un bloque de aluminio, de gran capacidad térmica, mantenido a temperatura constante mediante termostatación, diseñado y mecanizado al efecto por nosotros.

La célula utilizada para la mezcla fué también diseñada y fabricada por nosotros, de acuerdo con las características de las sustancias a mezclar, tales como sus densidades, viscosidades y, en general, sus propiedades físicas.

En esencia el calorímetro, o conjunto calorimétrico, consta de las siguientes partes:

A) Recinto interno .-

Esta parte del calorímetro es de forma cilíndrica, de 17 mm de diámetro y 81 mm de altura, y está construido en plata para que su conductividad térmica sea alta. En su interior se alojará la célula de mezcla o célula laboratorio (fig. 3.2)

B) Recinto externo .-

Consta de un bloque de aluminio a temperatura constante (vease termostatación o regulación de temperatura) (fig. 3.2). En su interior va alojada la termopila, mediante un dispositivo de ajuste cónico que permita un buen contacto térmico.

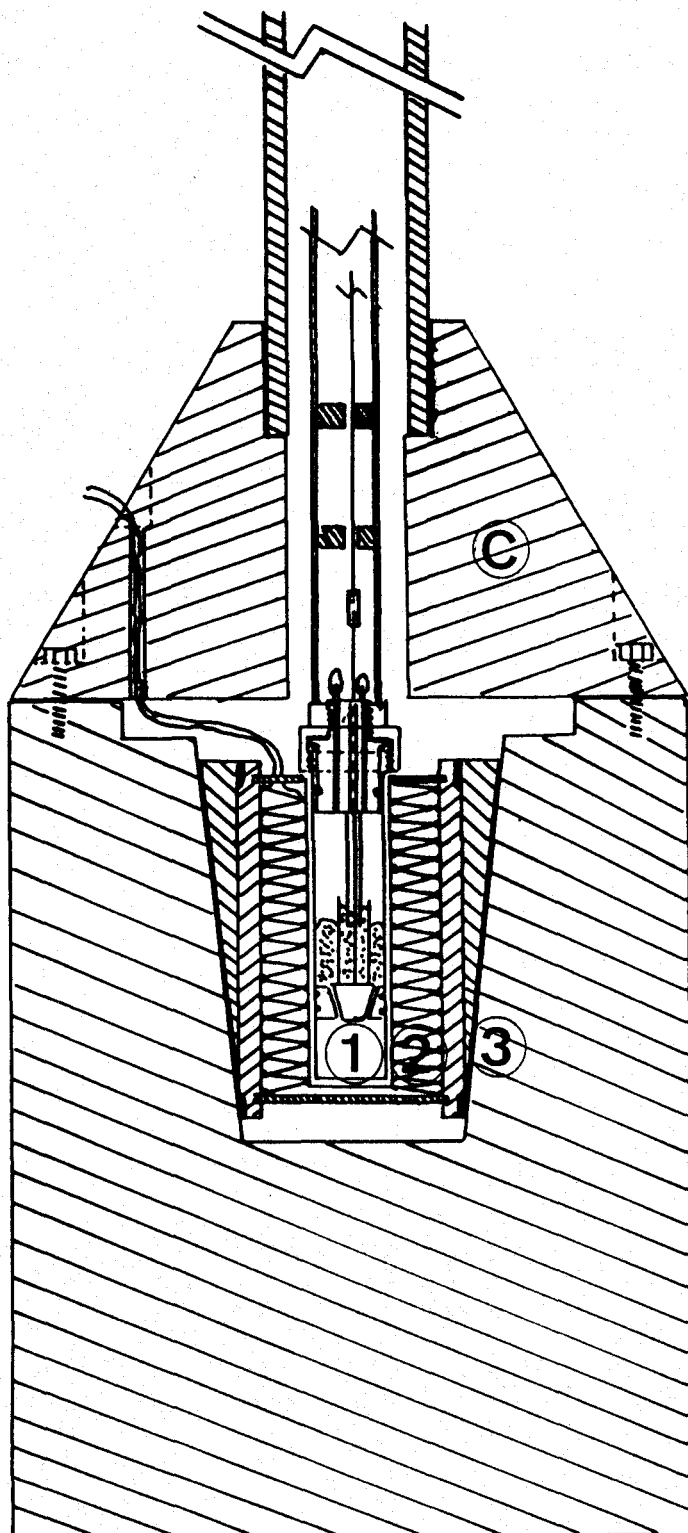


Figura 3.2.- Conjunto calorimétrico: 1, RI; 2, termopila; 3, RE.

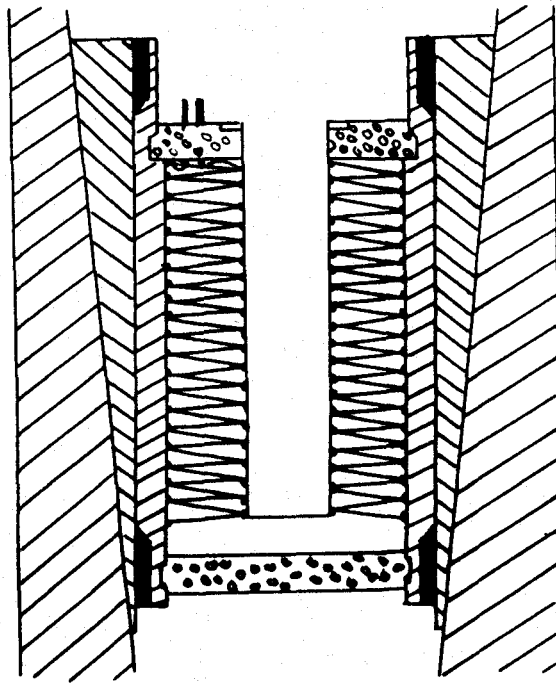


También se denomina bloque calorimétrico al conjunto formado por la termopila y el RE. Una terminación en forma de cono posibilita la simetría de las fluctuaciones térmicas externas (c en la figura 3.2). En su parte superior central tiene un orificio conectado con el exterior con un tubo-guía por donde penetra la célula laboratorio con la ayuda de una caña roscada para la entrada y salida; en su interior va alojado el eje para la agitación, que actúa al realizar la experiencia de mezcla.

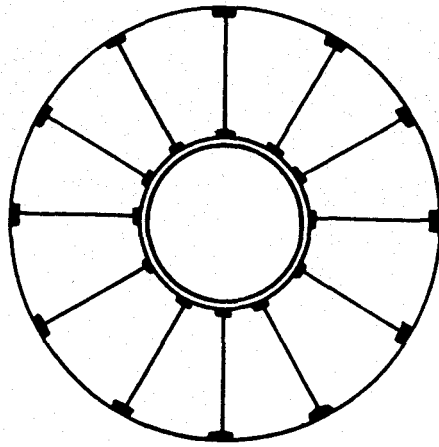
Los cables de salida de la señal eléctrica, apantallados, que conectan el corazón del elemento microcalorimétrico (termopila) con el exterior, van enrollados (en forma antiinductiva) sobre el bloque de aluminio para evitar posibles flujos de calor a través de ellos, desde el exterior a la termopila y viceversa. El bloque lleva una conexión a tierra enrollada de forma semejante a como hemos referido (antiinductiva, para evitar perturbaciones eléctricas).

#### C) Termopila o pila termoeléctrica.-

Es el elemento que une al RI con el RE. Consta de 496 termopares conectados todos en serie y dispuestos en tiras transversales colocadas de forma radial conectando térmicamente el recinto interno con el externo, pero aislados eléctricamente de ellos (fig. 3.3.a y fig. 3.3.b).



(b)



(a)

Figura 3.3.- (a) Corte transversal de la termopila.  
(b) Corte radial.

Los termopares estaban, en un principio, conectados por separado, formando bloques independientes, de forma que una parte de ellos constituía los termopares de medida, otra parte se podría utilizar para producir un efecto Peltier y otra para desarrollar un efecto Joule. Estos efectos complementarios se utilizan para elevar o disminuir la temperatura de forma que se anulen los efectos térmicos ocurridos en la célula laboratorio; de esta forma, al ser estos fenómenos cuantificables, se podría hacer una evaluación del efecto térmico contrarrestado.

En nuestro caso se anularon las posibilidades anteriores, conectándose en serie todos los termopares, ganando así sensibilidad respecto a la respuesta termoeléctrica, al estimarse que la mejor forma de evaluar el calor transmitido desde la célula laboratorio es mediante la realización de experiencias de calibrado con una mezcla patrón, de calor de mezcla conocido, como ya explicaremos.

Los contactos de las soldaduras de los termopares (realizadas con plata) con los RE y RI fueron modificados del siguiente modo: se eliminó la fina lámina de mica original que recubría al RI evitando así el contacto eléctrico, sustituyéndola por barniz aislante, polimerizado a temperatura media (120 °C) y largo tiempo, siendo a la vez fijadas al RI con cemento a base de resina sintética, aislante eléctrico y conductor del calor; su finalidad es garantizar la reproducibilidad calorimétrica. Las paredes externas de los termopares fueron también barnizadas en sus soldaduras, utilizándose pasta térmica a base de silicona de alto poder dieléctrico y alta conductividad térmica, para asegurar el contacto térmico. El conjunto fue presionado por la cubierta de cierre, también con barniz polimerizado en su parte interna. Las soldaduras de unión entre tira y tira fueron también modificadas y como se ha mencionado, se soldaron de nuevo todos los elementos termoeléctricos en serie.

D) Recinto calorimétrico. Temperatura de trabajo.-

El calorímetro, para mayor aislamiento, se introdujo en un habitáculo rectangular de 50 cm de lado, recubierto con paredes de poliestireno expandido (porexpan) de 6 cm de espesor, que actúa como aislante térmico, y con un orificio en la parte superior conectado mediante un tubo-guía al RI, para acceder a su interior y colocar en su lugar la célula laboratorio. Este conjunto va colocado en el interior de una habitación termostataada al que llamaremos recinto calorimétrico (RC). Su temperatura de termostatación fué de  $25 \pm 0,5$  °C. Sus medidas son de 330x180x200 cm, y estaba situada en los sótanos de la que fué Facultad de Ciencias, con gruesas paredes aisladas térmicamente, con planchas de porexpan, así como suelo y techo, siendo la puerta del tipo que usan las cámaras frigoríficas.

La temperatura del RC se reguló con ayuda de dos termómetros de contacto, uno para disparar el relé del grupo refrigerante, mientras que el otro corta al referido relé cuando se produce una diferencia de 0,5 °C .

El grupo refrigerante está dividido en dos partes, por un lado, el foco caliente junto al compresor fuera del RC, y por otro, el foco frío o expansor dentro del RC, cuyo efecto es ayudado por un ventilador.

Se controla la humedad del RC con un deshumidificador Westinghouse, por debajo del 50 % de humedad relativa y actuando dicho aparato como foco caliente en el interior del recinto.

El conjunto produce ondas térmicas de periodo no superior a 10 minutos, que son integradas, por un lado, por el aislante del habitáculo rectangular ya citado (con tres capas aislantes, dos de porexpan y otra externa de madera con 2 cm de espesor y cubierta con 3 capas de papel pegado, para evitar rendijas y cubierto todo por otra de plástico adhesivo) y por otro lado, por la gran masa de aluminio del RE.

Para la comprobación de la variación de la temperatura dentro del RI, se introdujo la sonda de un termómetro de cuarzo, con una resolución de  $10^{-4}$  °C, durante

50 horas, con lectura cada 15 minutos e imprimiéndose el valor medio de cada cuatro lecturas, resultando un valor medio de 25,026 °C. En un tiempo igual al de la experiencia, 30 minutos, sólo se producen oscilaciones de 0,003 °C; la variación a lo largo del día corresponde a la centésima de grado, permaneciendo inalterable la décima. Las experiencias de mezcla se realizan, pues, a  $25,03 \pm 0,05$  °C. Los resultados de las experiencias citadas (en °C) son los siguientes:

25,0174	25,0297	25,0298	25,0281	25,0277
25,0220	25,0297	25,0299	25,0292	25,0258
25,0195	25,0300	25,0299	25,0287	25,0254
25,0212	25,0299	25,0294	25,0288	25,0263
25,0234	25,0302	25,0297	25,0283	25,0268
25,0266	25,0295	25,0294	25,0278	25,0265
25,0272	25,0295	25,0297	25,0277	25,0250
25,0293	25,0293	25,0292	25,0276	25,0249
25,0299	25,0295	25,0282	25,0284	25,0249
25,0309	25,0295	25,0289	25,0282	25,0244

#### E) Célula de mezcla.-

También llamada célula laboratorio, se aloja en el interior del recinto interno, donde queda ajustada en el interior del cilindro de plata. Está constituida por un tubo cilíndrico de acero inoxidable (Fig. 3.4) que lleva en su interior una pieza desplazable de nylon (A) ajustable a las paredes. En A se aloja un tapón (B), del mismo material que lleva incrustados dos tubos concéntricos de acero inoxidable de pequeño diámetro. El tubo D facilita la elevación del tapón desde el exterior del calorímetro. El tubo C (de pequeña longitud) tiene por misión, cuando esta lleno de mercurio, cerrar una conexión con el exterior que sirve como cámara de expansión. La célula se cierra con un tapón de nylon (E) atravesado por tres tubos de acero inoxidable de pequeño diámetro que se utilizan del siguiente modo: dos de ellos (F y G) para el llenado de la célula y el tercero (H) para dar salida al tubo D. Los tubos F y G se cierran con tapones de teflón (I) una vez preparada la experiencia.

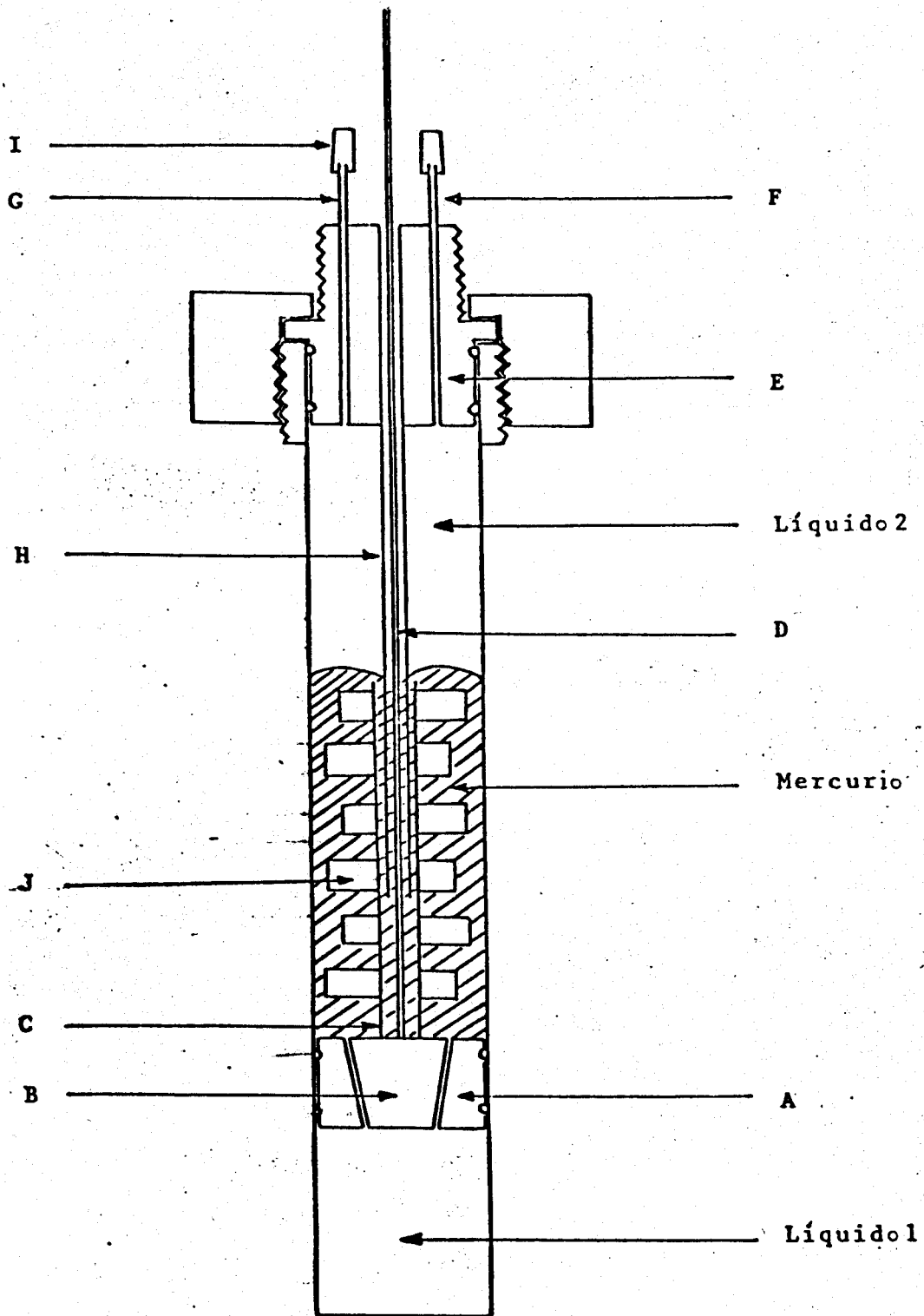


Figura 3.4.- Célula de mezcla

La mezcla se facilita mediante agitación, siendo el tapón B y una paletas (J), que lleva adosadas, los que la provocan. El giro del tapón se transmite desde el exterior a través de una varilla conectada a un motor de pequeña velocidad.

Las cantidades de mercurio y líquidos utilizados se determinan por pesadas sucesivas. Las masas determinadas permiten calcular la fracción molar de la muestra preparada. Con posterioridad a la mezcla, una medida del índice de refracción de la misma permite corregir pequeñas variaciones de la fracción molar, si las hubiera, pero sobre todo, es índice de la buena realización de la mezcla y la validez de la experiencia.

### 3.1.2. Sistema de medida.

En éste apartado se tratarán diversos aspectos, todos ellos relacionados con la forma de operar para obtener los resultados de los calores de mezcla.

Comenzaremos por una introducción sobre el fundamento de trabajo del calorímetro utilizado, hasta llegar al conocimiento de la relación entre el calor generado en el RI y su conversión en un valor de utilidad.

Los puntos en que se va a dividir el apartado son los siguientes:

- A) Fundamento del método calorimétrico.
- B) Función de transferencia.
- C) Calibrado.

A) Fundamento del método calorimétrico.

Para explicarlo, hemos de comenzar por analizar el funcionamiento del elemento termoeléctrico o pila termoeléctrica, la cual actúa esencialmente detectando diferencias de temperaturas,  $\Delta T$ , entre el recinto interno y el externo, entre los que actúa de "puente"; se genera una f.e.m. (E), proporcional al citado incremento de temperatura (efecto Seebeck  $E \propto \Delta T$ ).

Cuando en la célula de mezcla o laboratorio se produce un fenómeno como el citado (mezcla), de cambio químico o físico, o mixto, se origina como consecuencia una variación de la entalpía,  $\Delta H$ , que trae como consecuencia una absorción o desprendimiento de calor y por tanto, un aumento o descenso de temperatura en el RI. Como consecuencia, se produce un flujo de calor,  $\dot{q}$ , que se transmite a través del soporte material que son los hilos de los termopares y que es proporcional al  $\Delta T$  (ley de Fourier  $\dot{q} \propto \Delta T$ ).

La diferencia de temperaturas citada se produce respecto a la temperatura del bloque,  $T_0$ , que se considera constante a lo largo de la experiencia, teniendo en cuenta que es criterio para comenzar las experiencias el que exista un régimen estacionario ( $\dot{q} = 0$  a través de los termopares) o, dicho de otro modo, que la temperatura  $T_0$  no varíe, siendo iguales las del RI y el RE; dicho criterio es utilizado, igualmente, para finalizar la experiencia como veremos más adelante.

Supongamos una experiencia en la que se disipe una potencia  $W$ , dentro del recinto interno, controlable al tratarse de un efecto Joule. Como es obvio, toda la potencia calorífica,  $W$ , no se transmite a través de los termopares, ya que una parte  $W_1$  se perderá por las conexiones de la célula, y sobre todo, por la parte alta,



por el conocido "efecto chimenea". Por esto último se calibra el calorímetro con una mezcla considerada de calor estandar o patrón y recomendada ampliamente en la bibliografía. Otra parte, la mayor cantidad de la potencia calorífica,  $W_2$ , se transmitirá a través de los termopares.

Comparando las expresiones del efecto Seebeck y la ley de Fourier, podemos deducir que

$$\dot{q} = k E \quad /3.2/$$

la constante  $k$  depende de la sensibilidad del calorímetro y resulta ser logicamente

$$k = \dot{q} / E \quad /3.3/$$

Analicemos el caso en el que efectuemos una experiencia,  $M$ , mediante la cual se alcance un régimen estacionario (fig. 3.5.b), generándose una fuerza electromotriz,  $EM$ , constante, resultado de la diferencia de temperaturas  $T$  del RI (suponiendo que todo el recinto interno está a la misma temperatura) y  $T_0$  del RE (soldaduras de referencias o frías). Con motivo de la diferencia de temperaturas,  $\Delta TM = (T - T_0)$ , la respuesta de la termopila será

$$EM = n e (T - T_0) = n e \Delta TM \quad /3.4/$$

donde  $EM$  representa la respuesta en el proceso de la termogénesis (régimen estacionario),  $\Delta TM$  la diferencia de temperaturas,  $n$  el número de termopares y "e" el poder termoeléctrico de los mismos.

Como antes afirmamos, en la situación estacionaria la mayor parte del calor, excepto las pérdidas, es transmitido por conducción a través de los termopares, según la ley de Fourier

$$\dot{q}M = \Delta TM / R$$

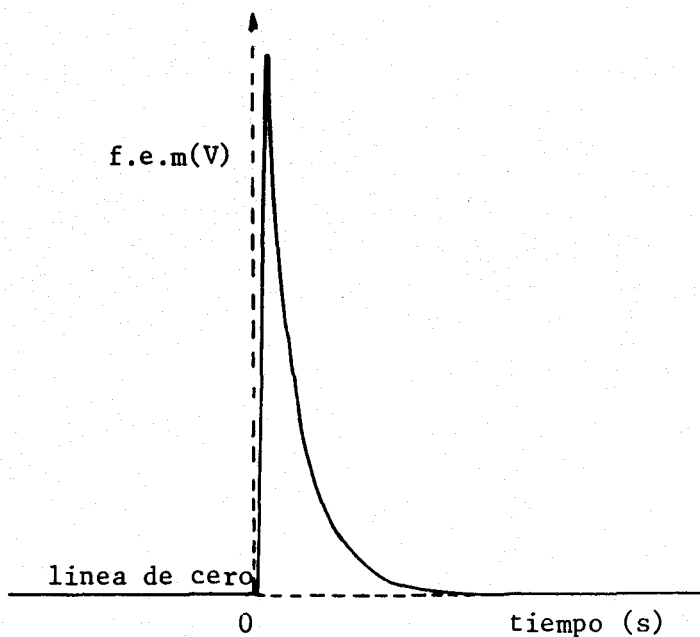
/3.5/

siendo  $\dot{q}M$  el flujo de calor, correspondiente a una potencia  $W$  determinada, producido al alcanzarse un régimen estacionario en la termogénesis,  $\Delta TM$  el incremento de temperatura correspondiente y  $R$  la resistencia térmica de los hilos.

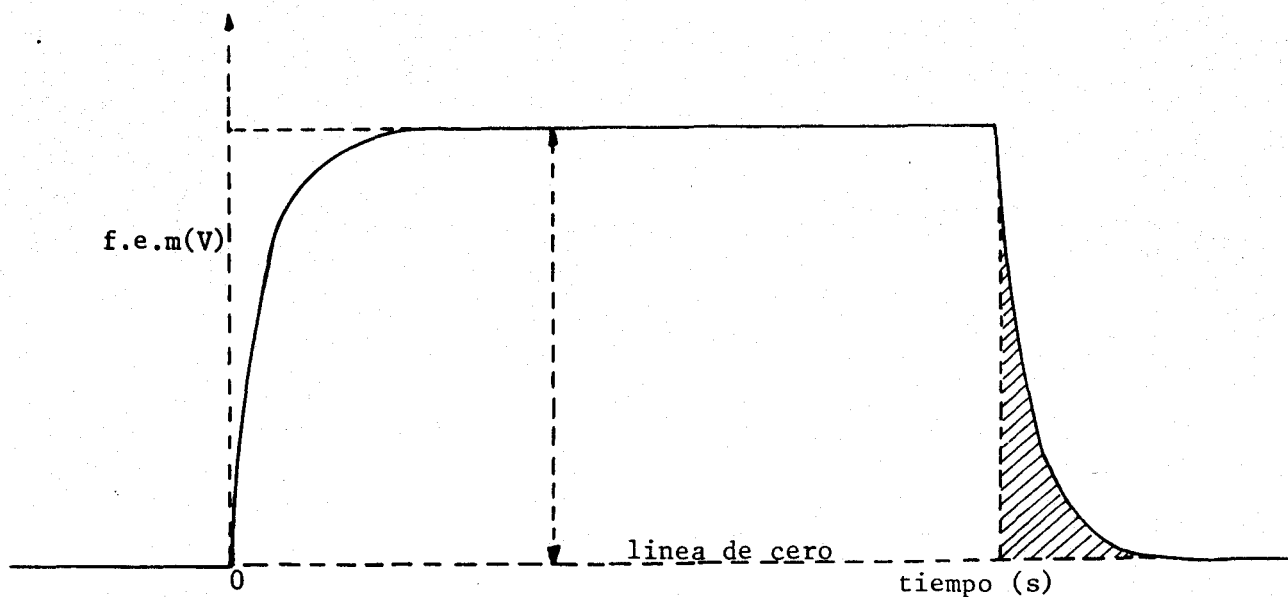
En nuestro caso no trabajamos en régimen estacionario, ya que las experiencias de mezcla son de corta duración, tipo "choque térmico" o impulsos cortos de tipo balístico (fig. 3.5.a), en los que generalmente el calor se genera en poco tiempo, siendo la fase lenta la que corresponde al alcance del nuevo estacionario. En este caso el calor total,  $Q$ , que atraviesa los hilos en el tiempo que transcurre entre dos instantes  $t_1$  y  $t_2$  será

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{q} dt = \int_{t_1}^{t_2} k E dt = k A \quad /3.6/$$

donde  $A$  es el área del termograma (registro gráfico de la fem frente al tiempo) que se obtiene para cada experiencia de mezcla a lo largo del tiempo (fig. 3.5).



(a)



(b)

Figura 3.5.- Termogramas y líneas de "cero", representadas en el plotter por indicación del programa. (a) Termograma de una experiencia en régimen balístico o choque térmico. (b) Termograma de una experiencia en régimen estacionario.

La línea de base para la integración es llamada "línea de cero experimental" o "cero". Es el primer problema que el operador de un microcalorímetro tipo "Calvet" se encuentra al realizar sus mediciones, el de conseguir un buen cero experimental. Este problema se agudiza en las experiencias largas, y cuando se utiliza un microcalorímetro de una sola termopila, de ahí la necesidad de obtener un buen proceso de termostatación, ya que las oscilaciones de la temperatura en el RE repercutirían en la del RI.

En la consecución del cero influyen no solo las oscilaciones de temperaturas derivadas de la termostatación (con el circuito de medida cerrado), sino que también lo hace el cero denominado absoluto, para no confundirlo; éste último es fruto del ruido de fondo del nanovoltímetro cuando se mantiene abierto el circuito de medida. Como veremos más adelante, hemos de tener en cuenta lo comentado para obtener un criterio de análisis del cero, que habremos de introducir en el programa del ordenador.

La línea base, por tanto, es de enorme importancia en el desarrollo de las experiencias en microcalorímetros de una sola termopila, a diferencia con los que tienen dos termopilas en oposición. En éstos una de ellas actúa como testigo y la otra como célula laboratorio, anulándose en gran medida las perturbaciones que puedan existir derivadas de la termostatación y del ruido de fondo de los aparatos de medida.

Las últimas alteraciones son las más problemáticas, ya que después de producirse el choque térmico correspondiente a una experiencia, puede no volverse al mismo cero, sobre todo por alteraciones de las fem parásitas, ya que el ruido de fondo suele actuar de forma semejante durante el corto espacio de tiempo en el que se desarrolla una experiencia, pero se puede alterar durante la medida.

## B) Función de transferencia.

Hasta aquí hemos referido la forma cómo la experiencia de mezcla, que tiene lugar dentro de la célula laboratorio, dió lugar a una señal eléctrica (fem) que por mediación del sistema de adquisición y tratamiento de datos (SAYTD) se transforma en un valor numérico representativo de un área integrada (termograma), que guarda relación con el calor generado.

La entrada a la termopila, o al calorímetro propiamente dicho, es el calor generado en la célula laboratorio (experiencia), de uno u otro signo, en función del tiempo; se denomina  $E(t)$ . Ello da lugar a la salida de una "señal" del calorímetro (fem), captada y procesada por el SAYTD, a la que denominaremos  $S(t)$ , también función del tiempo.

Respecto a la termogénesis que tiene lugar en el tipo de calorímetro utilizado (TIAN-CALVET STANDARD) se ha demostrado que se comporta, dentro de unos márgenes determinados, como un sistema lineal (68). La linealidad se cumple para cualquier configuración, aunque los parámetros que determinan la respuesta varían con la geometría y con la características térmicas del sistema.

Establecida la linealidad, es posible aplicar los métodos de los sistemas lineales y en particular emplear el análisis armónico mediante la transformación integral de Fourier. Podemos definir una función característica del sistema y de la configuración de la célula laboratorio, que llamaremos función de transferencia y que designaremos por FT (69).

Por tanto, es posible para nuestro sistema considerado lineal, determinar una función de transferencia, FT, que relacione la entrada con la salida, dicha función se define para cada calorímetro como el cociente entre las transformadas integrales de Fourier de la salida  $S(t)$  y la entrada  $E(t)$  respectivamente.

$$FT = TS/TE$$

/3.7/

Ello hace posible encontrar la relación entre el termograma generado, resultado de la experiencia, y el calor desarrollado en ella.

Conocer la función de transferencia para una calorímetro dado, con una configuración dada, en la que se incluye el tipo de célula laboratorio, se puede efectuar de modo teórico y ello en sí ha dado lugar a numerosos trabajos (70).

Así, conocida ésta, FT, y la señal de salida se puede efectuar una evaluación del calor generado o señal de entrada  $E(t)$ .

Un método simplificado en calorimetría experimental, aunque no se pueda hablar exactamente de conocer la FT, sino de algo cuyo significado real está estrechamente relacionado con ella, consiste en determinar la relación entre la salida  $S(t)$  y la entrada  $E(t)$ , puestas de manifiesto la salida en forma de termograma y la entrada como calor generado en la experiencia.

Para conocer este hecho fundamental en el proceso de termogénesis, cabe la opción de trabajar con la misma configuración y con mezclas de calor conocido. Esto último, no es más que la realización del calibrado del calorímetro, que en nuestro caso se realizó con las mismas células. Para las sustancias problemas se utilizó el mismo método de trabajo que con las sustancias patrón.

### C) Calibrado.

En ésta fase del trabajo, la mezcla utilizada, fué la de n-hexano + ciclohexano a 298,15 K, considerada como "patrón", o mezcla idónea para el calibrado.

Se ha comentado la importancia que tiene conocer la relación entre el área del termograma o integración de la curva correspondiente a la señal de salida y la señal de entrada al calorímetro consecuencia de una experiencia de

mezcla (en nuestro caso).

Esta relación se obtiene a partir del proceso de calibrado, mediante el cual conocemos la correlación entre las entalpías de exceso (calores de mezcla) y las correspondientes áreas, para las diferentes fracciones molares. Esta correlación se materializa en una constante de calibrado, de la forma:

$$\begin{aligned} HE(J \text{ mol}^{-1}) / A(V \text{ s mol}^{-1}) &= \\ &= k (J V^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad /3.8/ \end{aligned}$$

También se puede designar esta constante,  $k$ , como "sensibilidad del calorímetro" al existir la posibilidad, para una misma termogénesis, de producirse diversos termogramas dependiendo del calorímetro. Así, para una misma termogénesis y termogramas de distintas áreas, sería mayor la sensibilidad del que proporcionase mayor área.

Las experiencias de calibrado deben desarrollarse en las mismas condiciones (células, etc.) que para las mezclas problemas. En nuestro caso hemos utilizado el sistema n-hexano + ciclohexano a 298,15 K recomendado por la Comisión de Termodinámica y Termoquímica de la IUPAC (71). Los resultados para este sistema fueron obtenidos en cinco laboratorios diferentes, con calorímetros punto a punto, dilución y flujo, no mostrándose discrepancias sistemáticas.

Todos los resultados experimentales de HE, incluidos los del calibrado y su comprobación, aparecen en el Capítulo 4, epígrafe 4.2 (página 89). En la columna 1 de la Tabla 1 (pag. 90) se muestran los resultados experimentales obtenidos en las medidas de las áreas de los termogramas, para cada valor de la fracción molar del n-hexano,  $x$ ; algunos resultados preliminares acerca del calibrado del calorímetro fueron publicados previamente (72). Estos valores han sido ajustados a una curva (pag. 90), como vimos en el epígrafe 2.2 sobre ecuaciones de ajuste, del tipo

$$A = x(1-x) \sum_{r=1}^n a_r (1-2x)^{r-1} \quad /3.9/$$

número de términos en la ecuación /3.9/ se basó en un estudio de la variación con  $n$  del parámetro usual  $\sigma$  o desviación estandar (vease apartado relativo a ecuaciones de ajuste).

$$\sigma_n = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [A_i(\text{obs}) - A_i(\text{ajust})]^2}{|m(\text{exp}) - n|} \right\}^{1/2} \quad /3.10/$$

Las áreas fueron medidas con un error estimado del 0,25%. La duración media estimada, para esta fase de los experimentos, fué de 62 minutos.

Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla 1. De la observación de esta última se deduce que el mejor ajuste es el que viene dado por el polinomio

$$A \text{ (V s mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(52,42 + 14,76(1-2x) + 6,27(1-2x)^2 + 2,56(1-2x)^3)$$

/3.11/

En la Figura 4.2 se ha representado la ecuación /3.9/ junto con los puntos correspondientes a los valores experimentales de las áreas. Las diferencias entre las áreas facilitadas por el polinomio /3.11/ y los valores experimentales se hallan en la tercera columna de la Tabla 1.

De todas las series de medidas realizadas con el sistema patrón, nosotros pensamos, de acuerdo con Joly y Perachon (73), que los resultados de Marsh y Stokes (74) constituyen una buena representación, en todo el dominio de la fracción molar, para la entalpía de exceso del sistema n-hexano + ciclohexano a 25 °C.



Estos resultados se condensan en la ecuación

$$HE \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(864,67 + 249,51(1-2x) + \\ + 99,06(1-2x)^2 + 33,22(1-2x)^3)$$

/3.12/

La constante de calibración se obtiene ajustando linealmente los valores de A obtenidos de nuestra ecuación y los de HE obtenidos de la ecuación de Marsh y Stokes; elegimos los valores de x que se han obtenido experimentalmente. La estimación del error de la constante de calibrado se basa en el estudio de las desviaciones estandars de ambas ecuaciones, resultando:

$$HE(\text{J mol}^{-1}) / A(\text{V s mol}^{-1}) = \\ = 16,49 \pm 0,08 \text{ J V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad /3.13/$$

En la Tabla 1 se muestran los valores de las entalpías de exceso de nuestras experiencias con el sistema patrón, resultado de aplicar la constante de calibrado a los valores de las áreas de los termogramas. La ecuación correspondiente resulta ser (pag. 90)

$$\begin{aligned} \text{HE/J mol-1} = & x(1-x)(864,37 - 243,39(1-2x) + \\ & + 103,34(1-2x)^2 - 42,17(1-2x)^3) \end{aligned}$$

/3.14/

La desviación estandar correspondiente es 1,06 J mol<sup>-1</sup> y la desviación media 0,75, siendo menor que 0,42 y 0,34 % respectivamente para los valores máximos de la entalpía de exceso.

Del análisis de los resultados experimentales y su tratamiento estadístico se deduce la bondad del método para la medida de entalpías de exceso de líquidos volátiles, de acuerdo con los valores obtenidos para la constante de calibrado y su error.

### 3.1.3. Comprobación del calibrado. Análisis del calorímetro.

No obstante, y para confirmar esta aseveración, hemos procedido a la realización de algunas medidas de la entalpía de exceso del sistema ciclohexano + benceno a 298,15 K y a su comparación con los valores existentes en la bibliografía. Con ello se intenta hacer un test al calorímetro, para de esta forma tener un criterio objetivo para valorar tanto el método de trabajo como el aparato utilizado. A la vista de los resultados, se podrán hacer comparaciones con otro tipo de calorímetros, basándonos en los resultados concretos, al margen de valoraciones globales sobre la forma de trabajo de un tipo u otro. Por tanto, en este apartado encontraremos respuesta a las interrogantes expuestas anteriormente, donde hablamos de los distintos métodos calorimétricos, usuales en este tipo de determinaciones sobre calores de mezcla.

La Tabla 2 (pag. 93) contiene los resultados obtenidos, así como las diferencias entre los valores facilitados por la curva de mejor ajuste y los valores experimentales. En la Tabla 3 (pag. 95) se comparan estos resultados con los de la bibliografía, para la mezcla ciclohexano + benceno, a 298,15 K. La representación gráfica de los datos experimentales y la ecuación ajustada puede verse en la figura 4.2 (pag. 94).

A la vista de lo indicado, nuestros valores son ligeramente superiores en un rango de fracción molar de ciclohexano comprendido entre 0,20 y 0,50. Para el resto de fracciones molares, nuestros resultados coinciden prácticamente con los de otros laboratorios. En cualquier caso, las discrepancias están siempre comprendidas entre 0,25 y 0,75 %.

Estos resultados se representan gráficamente en las figuras 4.3 y 4.4 (pag. 96), donde las diferencias entre las ecuaciones indicadas en la bibliografía y la ecuación /3.15/ referente a nuestros valores se indican como una función de  $x$  (el número indica la correspondiente referencia, siendo la 0 la de nuestro trabajo).

$$\begin{aligned} \text{HE/J mol}^{-1} = & x(1-x)(3206,30 + 207,66(1-2x) + \\ & + 93,06(1-2x)^2 - 66,04(1-2x)^3) \end{aligned}$$

/3.15/

En dichas figuras se comparan datos de diferentes autores y los nuestros, de forma que en la figura 4.3 se comparan respecto a nuestra curva, que sirve de base como línea de cero; representando las curvas, indicadas con un número correspondiente al autor referenciado, las diferencias respecto a la línea de cero, que representa nuestra curva. En la figura 4.4 sirve de base, o referencia, la curva de Stokes, citada ampliamente en la bibliografía y considerada como altamente fiable, representando las curvas diferencias con las de los autores citados, según la referencia indicada en ellas. En ambas figuras, que hemos comentado, se encuentran elementos de juicio para clarificar la bondad del calorímetro, así como del método de trabajo.

Una vez efectuado el calibrado y comprobada la bondad del método y la fiabilidad, tanto del calorímetro como de la célula utilizada, se puede considerar el método apto para estudiar las mezclas objeto del trabajo.

#### 3.1.4. Sistema de adquisición y tratamiento de datos (SAYTD).

Ya hemos indicado el tipo de señal generada como salida del calorímetro, la cual puede ser fruto de termogénesis distintas: procesos de mezcla propiamente dichos, en sus dos posibilidades endotérmica o exotérmica, y la derivada del proceso de agitación, exotérmica, realizado al menos dos veces por cada experiencia, una solapada y ayudando a la mezcla y otra para evaluarla por repetición, una vez finalizada la experiencia de mezcla y realizada en las mismas condiciones.

La señal de salida (fem) es captada directamente, sin amplificación previa, por un sistema de adquisición y tratamiento de datos que está constituido de los siguientes elementos: un ordenador HP 9825A, con 18 Kbytes de memoria, con pantalla e impresora térmica incluidas; está conectado mediante el sistema de norma IEEE 488 "standard bus" a un multivoltímetro digital, utilizado como voltímetro, mod. HP 3455A, con posibilidad de hasta 25 lecturas por segundo, con una resolución de  $10^{-6}$  V y cuyas lecturas son dirigidas por un scanning multicanal, HP 59308A; por último, un registro gráfico HP 9862A de dos ejes, que permite representar los datos procesados por el sistema de adquisición y tratamiento, de forma directa a tiempo real, lo que permite observar los pormenores de la experiencia tal como transcurre, o con posterioridad a partir de los datos almacenados en la memoria del ordenador.

Una representación global del sistema citado se puede observar en el diagrama de bloques correspondiente (fig.3.6).

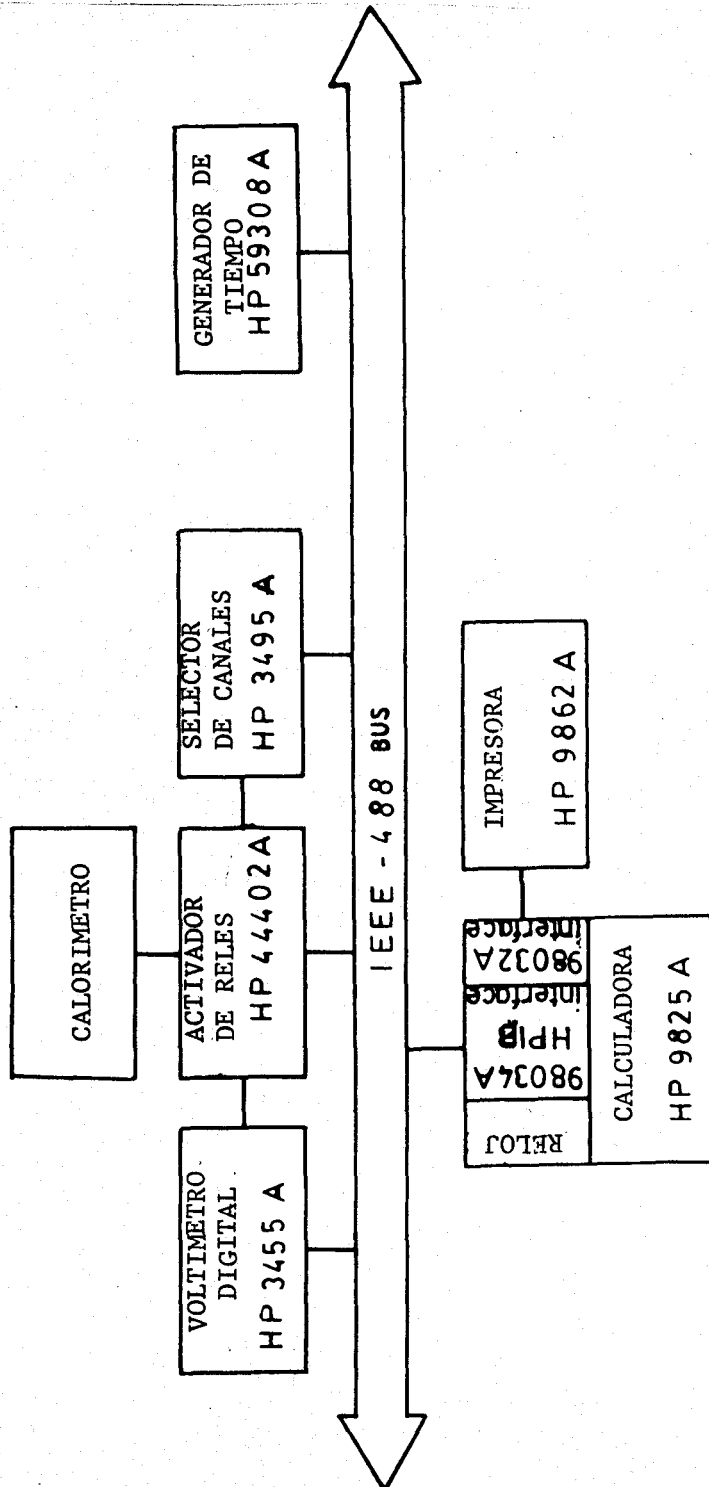


Figura 3.6.- Diagrama de bloques del SAYTD

### Secuencia de operaciones.-

La secuencia de operaciones a desarrollar, cuando se realiza una experiencia de mezcla, es la siguiente:

- 1) conexión del programa
- 2) toma de cero y procesado durante diez minutos; si es adecuado, da paso al comienzo de la experiencia; si no, comienza de nuevo la operación
- 3) aviso acústico de que el cero es adecuado (por análisis de su pendiente). Se levanta el tapón manualmente y se conecta la agitación durante dos minutos (cronómetro)
- 4) se registra el valor del cero inicial y las áreas acumuladas cada cinco minutos, hasta que finaliza mediante un criterio programado previamente (area integrada del orden de la acumulada por el cero)
- 5) segunda toma de cero y, si es adecuado, nuevo aviso de inicio de experiencia y repetición de la agitación, con nueva acumulación de áreas cada cinco minutos
- 6) finalización automática de la suma de áreas al alcanzarse el criterio programado
- 7) se repite la agitación para comprobar la repetitividad del calor generado
- 8) fin de la experiencia y salida por impresora de: cero inicial y final, máximo de la experiencia (ordenada o fem), áreas acumuladas de cinco en cinco minutos en las fases de mezclado y de agitación.

La secuencia de operaciones se representa en el diagrama de flujos correspondiente al programa (apendice)

El error relativo máximo que puede derivar de la obtención del área es del 0,25 %, que fué establecido en el programa, ya que los criterios impuestos para que se "corte"

el proceso de integración del área correspondiente a la experiencia son dos:

- 1) que el cociente entre el área en los últimos cinco minutos y el área total, sea menor que 0,0025
- 2) que el área acumulada sea menor que 0,001.

Para la agitación se impone un sólo criterio y es que el área en cinco minutos sea menor a 0,001.

El criterio por el que las órdenes del programa son cuantificadas se toma del análisis de una serie de experiencias que fueron elegidas del conjunto de tres mezclas diferentes; los datos resultantes son:

Tomando un muestreo de 8 experiencias de cada una de las mezclas: n-hexano+ciclohexano; ciclohexano+benceno; oleico+ciclohexano. Resulta un volumen medio de 5,0 cm<sup>3</sup> para los líquidos y 3,7 cm<sup>3</sup> para el mercurio.

Teniendo en cuenta un valor medio para las densidades de los líquidos referidos, resulta una masa media estimada de 5 g y una media de moles de 0,05, excepto para el oleico, que por tener más alto el peso molecular, resulta un número de moles medio de 0,02 (veasé apartado 3.5.1)

Trabajando sobre el mismo muestreo anterior de las 24 experiencias, sale una duración media para las experiencias de mezcla de 62 minutos y para las de agitación de 20 minutos. La magnitud del valor medio de las áreas del muestreo resultó:

n-hexano + ciclohexano.- área media de las experiencias 0,450 (V s); área media de la agitación 0,004 (V s)

ciclohexano + benceno .- área media de las experiencias 2,623 (V s); área media de la agitación 0,006 (V s)

oleico + ciclohexano .- área media de las experiencias 0,546 (V s); área media de las experiencias 0,026 (V s)

Área media de todas las experiencias del muestreo= 1,206 (V s)

Area media de todas las agitaciones del muestreo= 0,011  
(V s)

De acuerdo con la constante de calibrado (vimos con anterioridad en 3.1.2(C) que vale 16,49 J V-1 s-1), resulta una determinación media estimada del calor generado en el calorímetro, correspondiente al área media estimada para las experiencias, de 19,9 J, que deberá ser considerado por mol de mezcla, al tener en cuenta el número real de moles de cada mezcla.

El valor del área de la agitación es del orden del 0,91 % del de las experiencias. El error relativo en la medida del área de la experiencia media es menor del 0,25 %, siendo mayor el error relativo en las agitaciones, algo menor del 10 % (0,001/0,011), debido a lo pequeño de los valores de las áreas acumuladas.

El error relativo en el área total suma de las dos será.

$$A(\text{total}) = A_{\text{exp}} + A_{\text{agit}} = 1,217 \text{ (V s)}$$

$$\text{Error} = 0,002/1,217 = 0,0016 ; 0,16\%$$

Para la determinación del criterio de análisis de las áreas de los termogramas se desarrolló una serie de experiencias con la célula cargada de líquidos, pero sin efectuar la mezcla (n-hexano+ciclohexano). Se repitió la experiencia 24 veces, programadas de forma que tomaba el "cero" durante 15 minutos, más el área acumulada en 40 minutos, imprimiéndose los datos, junto con la hora de la experiencia. La doble finalidad era, por un lado, ver las fluctuaciones del cero y por otra la magnitud del área acumulada por tal motivo en un tiempo parecido al de las experiencias.



Los datos son:

Exper.	Hora	"Cero" (V) (en 15 minutos)	Area (V s) (en 40 minutos)
1	22h40m	0,0000080	-0,0007307
2	23h35m	0,0000077	+0,0001340
3	0h30m	0,0000077	-0,0002293
4	1h25m	0,0000077	-0,0007483
5	2h20m	0,0000073	+0,0002143
6	3h15m	0,0000076	+0,0002310
7	4h10m	0,0000077	-0,0000587
8	5h05m	0,0000078	+0,0000733
9	6h00m	0,0000078	-0,0001327
10	6h55m	0,0000076	+0,0001440
11	7h50m	0,0000076	-0,0002957
12	8h45m	0,0000079	+0,0013880
13	11h30m	0,0000067	-0,0013290
14	12h25m	0,0000058	-0,0016027
15	13h30m	0,0000000	+0,0016287
16	14h25m	0,0000015	+0,0018560
17	15h20m	0,0000031	+0,0012037
18	16h15m	0,0000041	+0,0009127
19	17h10m	0,0000047	+0,0006290
20	18h05m	0,0000066	+0,0021023
21	19h00m	0,0000077	+0,0007243
22	19h55m	0,0000084	+0,0011577
23	20h50m	0,0000087	+0,0008067
24	21h45m	0,0000086	-0,0006173

Area media (en 40 min) =  $0,00079 \pm 0,00013$  V s

Se consideró el caso más desfavorable, sumándole al valor medio el error y resultando: área media + error ( $0,00079 + 0,00013$ ) =  $0,0009$  V s. Se redondeó hasta  $0,001$  V s, tomándose como criterio en el programa.

El valor del cero es consecuencia del ruido de fondo del multivoltmetro, utilizado en medida directa, sin amplificador, siendo su resolución de  $10^{-6}$  V, la séptima y última cifra de la tercera columna corresponde al redondeo del valor medio en los 15 minutos.

### 3.2. Volumen de exceso. Generalidades sobre su determinación.

Los cambios de volumen o volumen de exceso de una mezcla binaria pueden derivar de los siguientes factores:

- 1) diferencia de tamaño de las moléculas de los componentes;
- 2) diferencia en la forma de las moléculas;
- 3) cambios estructurales, por ejemplo, derivados de una nueva orientación de las moléculas;
- 4) aparición de nuevas interacciones intermoleculares entre moléculas desiguales en su tamaño o forma y
- 5) formación de nuevas especies químicas.

Sin embargo, los cambios de volumen son producto de la combinación de algunos de los factores citados. Consecuentemente, la complejidad asociada a un cambio de volumen, y su interpretación, son evidentes.

Por otro lado, los cambios de volumen son determinados experimentalmente y los datos son utilizados para su relación con otras funciones de exceso, determinadas a presión constante, para efectuar, si es necesario, las correcciones al considerar el proceso a volumen constante. Si al mezclar hay un cambio de volumen, éste sería, a su vez, causa de algún cambio en la entropía.

Por consiguiente, el  $\Delta S_{pE}$  usual, medido a  $P = \text{cte.}$ , habrá de corregirse y convertirse a  $\Delta S_{vE}$ , medido a  $V = \text{cte.}$  antes de hacer comparaciones con modelos teóricos para el  $\Delta S$  (por ejemplo, cálculos utilizando la Mecánica Estadística). La corrección, debida a Scatchard (a partir de una de las relaciones de Maxwell,  $(\partial S/\partial V)_P = (\partial P/\partial T)_V = \alpha/\beta$ ; si admitimos que  $\alpha/\beta$  es constante, la integral es  $\alpha/\beta \Delta V$ ), resulta del tipo

$$\Delta S_{pE} - \Delta S_{vE} = \alpha/\beta \Delta V$$

/3.16/

donde  $\alpha$  es la expansividad térmica y  $\beta$  la compresibilidad.

Del activo interés de estas determinaciones, son pruebas el gran número de ellas que aparecen en la bibliografía.

Los cambios de volumen pueden ser determinados de dos maneras.

- 1) indirectamente por medida de las densidades de los líquidos puros y sus mezclas de composición conocida,
- 2) por observación directa de los cambios de volumen al mezclar los dos líquidos, de masas conocidas.

Los métodos indirectos son: picnómetros; densímetros derivados de osciladores mecánicos; densímetros derivados de flotadores magnéticos; otros métodos, como balanzas hidrostáticas, etc.

Los métodos directos son: dilatómetros de dos cámaras, o de baños, en los que los líquidos están separados por un tabique cuyo efecto se anula al efectuar la mezcla; dilatómetros de dilución, en los que se puede efectuar la mezcla de forma continua en un amplio margen de fracción molar, al añadir un componente sobre la mezcla formada.

Una revisión de la técnica y los problemas colaterales puede encontrarse en el amplio estudio de Handa y Benson (75).

La mayor parte de los volúmenes de exceso se han calculado a partir de medidas de densidad de mezclas con composición conocida, generalmente usando un picnómetro. Los problemas de posibles errores encontrados cuando se utilizan estos métodos, particularmente cuando los líquidos son volátiles, han sido bien documentados (76)

Un método también muy utilizados son los "dilatómetros de baño", de los cuales existe amplia documentación; en ellos, los dos líquidos separados

generalmente por mercurio, son mezclados y el cambio de volumen es observado en un capilar, siendo conocidas inicialmente las masas de los componentes (77). Stookey ha estudiado las correcciones y errores asociados con esta técnica.

Recientemente, algunos "dilatómetros de dilución", técnica de la que hemos hablado, están basados en parte en el diseñado por Desmyter y van der Waals en 1958 (78). Como ejemplos, podemos citar los de Stokes y colaboradores (79); Chareyron (80); Pflug (81); Bottomley (82) y Kumaran (83).

Esencialmente, consisten en apreciar el cambio de volumen directamente en un tubo capilar graduado y calibrado, a la vez que la disolución varía su composición al añadir el segundo componente. Modernamente, se han eliminado fuentes de error que suponían los cierres con grasas de silicona, al introducir elementos como teflón en cierres y llaves.

En la actualidad, están muy generalizados los densitómetros digitales, basados en osciladores mecánicos de alta precisión, que determinan directamente la densidad, de forma generalmente digital, como consecuencia del tratamiento de una señal consistente en el período de oscilación de una pequeña célula en forma de diapason; del valor de la densidad es fácil deducir la variación de volumen. Están basados en los diseños propuestos por Kratky y colaboradores (84) y Picker y col. (85).

La principal fuente de error es la variación de la composición relativa, debido a las pequeñas cantidades de muestra requeridas para el tubo vibrador; ello ha sido estudiado por Goates y col. (86)(87). Con calibración propia, este método puede apreciar densidades con una resolución de  $10^{-6}$ , lo que se refleja en una precisión del volumen de exceso de  $0,001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

La mezcla benceno + ciclohexano a  $298,15 \text{ K}$  se sugiere como deseable para el chequeo de estos métodos.

Un análisis crítico de estos métodos ha sido realizado por Handa y Benson en el trabajo ya citado, sobre los resultados obtenidos en las técnicas citadas: de carga simple (picnómetros); dilatómetros de baño; dilatómetros de dilución (capilar); densitómetros de boya magnética y densitómetros de osciladores mecánicos.

En nuestro caso hemos utilizado un densitómetro de oscilador mecánico, por ser una técnica de aceptable precisión y de la que hablaremos más adelante.

3.2.1. Determinación experimental de densidades, volúmenes molares y volúmenes de exceso de los sistemas estudiados, a 298,15 K.

Las densidades fueron determinadas con un densitómetro de vibración DMA, con digitalización de periodos, fabricado por ANTON PAAR K.G. GRAZ, Austria y constituido por un termostato TECNE CIRCULATOR C-400, con un intercambiador de calor TECAM 1000; un termómetro digital PAAR, DT-100-20; un medidor de periodos DMA-60 y una célula de medida DMA-602.

Su funcionamiento se basa en la medida del periodo de oscilación T de una célula en forma de diapason, que contiene la muestra, cuya densidad D se quiere medir. Fue puesto a nuestra disposición por el Dr. Alfredo Mestre del Departamento de Química-Física, de la Facultad de Química de ésta Universidad.

La temperatura fué determinada con una precisión de 0,01 K, pero con las condiciones de trabajo se puede considerar en 0,05 K, al ser de este orden las oscilaciones de la temperatura en el transcurso de las experiencias.

La expresión utilizada para el cálculo de la densidad a partir del periodo fué

$$D = D_1 + (D_2 - D_1)(T^2 - T_1^2) / (T_2^2 - T_1^2)$$

siendo D1 y D2 las densidades de referencia y T1 y T2 los correspondientes periodos.

Se utilizaron para las referencias aire y agua bidestilada de densidades a 25°C 0,001113 y 0,997047 g cm<sup>-3</sup> (88), obteniéndose a partir de las mismas las densidades de los compuestos puros. Estas mismas densidades se determinaron con picnómetros a la misma temperatura, siendo estas últimas las referencias utilizadas en la determinación de las densidades de las mezclas.

Los resultados de las densidades (en g cm<sup>-3</sup>) para los compuestos puros, fueron:

Benceno	: 0,8737 (pic.) y 0,8733 (densit.)
Ciclohexano	: 0,7738 (pic.) y 0,7736 (densit.)
n-Hexano	: 0,6550 (pic.) y 0,6549 (densit.)
Percloroetileno	: 1,6158 (pic.) y 1,6141 (densit.)
Tricloroetileno	: 1,4552 (pic.) y 1,4549 (densit.)
Oleico	: 0,8869 (pic.) y 0,8881 (densit.)

Como puede observarse, existen diferencias apreciables en los casos de oleico y percloroetileno; en los demás casos no existe una diferencia apreciable.

La expresión utilizada en el cálculo del volumen molar de exceso fué

$$VE = V_m - (x \cdot V_1 + (1-x) \cdot V_2) =$$

$$= x \cdot M_1 (d_m^{-1} - d_1^{-1}) + (1-x) \cdot M_2 (d_m^{-1} - d_2^{-1})$$

/3.18/

donde  $V_i$ ,  $M_i$  y  $d_i$  representan, respectivamente, el volumen molar, la masa molar y la densidad del componente correspondiente, siendo  $i \equiv 1$  para el componente nombrado en primer lugar como es habitual, así como  $x$  su fracción molar, e  $i \equiv m$ , cuando nos referimos a la mezcla. Las fracciones

molares fueron determinadas por pesada.

Los resultados de VE ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) para las mezclas estudiadas, se ajustaron como es habitual a la ecuación de Redlich-Kister, estando de acuerdo el número de parámetros de la misma, con el valor mínimo de su desviación estandar. Los valores experimentales se exponen en las tablas 14 a 18 (pags. 112 a 117), con las respectivas ecuaciones de mejor ajuste y la desviación estandar de los ajuste. La representación de los puntos experimentales, junto con las curvas ajustadas, aparecen en las figuras 4.10 (pag. 115) y 4.11 (pag. 118), en función de la fracción molar.

### 3.3. Determinación experimental de los índices de refracción e índices de refracción de exceso para los sistemas estudiados a 298,15 K.

Los índices de refracción ( $n_D$ ) se determinaron experimentalmente sobre mezclas preparadas previamente, así como los de los componentes puros. Los valores obtenidos fueron utilizados para la determinación del índice de refracción de exceso ( $n_{DE}$ ), con la aplicación de la ecuación

$$n_{DE} = n_D - (x n_{D1} + (1-x)n_{D2}) \quad /3.19/$$

Donde la ausencia de número indica los valores de las mezclas y los números 1 y 2 los correspondientes a los compuestos, identificándose el 1 como el primer componente nombrado y x su fracción molar.

Los valores se ajustaron a la ecuación de Redlich-Kister, con el número de parámetros de acuerdo con el valor mínimo de la desviación estandar. Los valores experimentales, así como las ecuaciones y desviaciones, se encuentran en las tablas 9 a la 13 (pags. 105 a 110), ambas incluidas. La representación de los valores experimentales,

junto con las curvas ajustadas en función de la fracción molar, aparecen en las figuras 4.8 (pag. 108) y 4.9 (pag. 111).

En la determinación experimental se utilizó un refractómetro tipo ABBE, marca ATAGO modelo 308, con una escala entre 1,3000 y 1,5700 y una resolución de 0,0001. No obstante, la medida del índice de refracción puede efectuarse con técnicas más precisas que este tipo de refractómetros, como el refractómetro de inmersión o diferencial.

El refractómetro de ABBE tiene normalmente una resolución de  $\pm 0,0001$  unidades y no requiere una regulación de temperatura tan exacta (sólo  $\pm 0,2$  °C). Por ser una técnica muy utilizada y un tanto conocida no la trataremos con más extensión. Sus ventajas, no obstante, respecto a la refractometría diferencial consisten en la necesidad de utilizar menos cantidad de líquido y requerir menor precisión en la termostatación.

El refractómetro diferencial dispone de una lámpara de mercurio con filtro usualmente de 546 y 436 nm, aunque en general va de acuerdo con los intervalos de los índices de refracción. Lleva una célula cerrada de teflón, para evitar evaporación y contaminación del contenido de sus dos cámaras. La termostatación requerida es de  $\pm 0,05$  °C y se efectúa por recirculación de agua en una camisa que la rodea mediante un termocirculador. Los índices de refracción relativos son comparados generalmente respecto a una disolución acuosa de KCl, cuyos valores se toman de referencias bibliográficas. Estos aparatos tienen una resolución que va desde  $\pm 0,00003$  hasta  $\pm 0,000003$ .

#### 3.4. Determinación de la refractividad molar y refractividad de exceso.

Generalizando, podemos decir que el índice de refracción de un compuesto es una propiedad que tiene relación con la constitución molecular. Puesto que la velocidad de la luz en la materia depende de la densidad



electrónica y la polarizabilidad de los electrones, el cambio del índice de refracción para una determinada sustancia, a una temperatura y presión dada, está estrechamente relacionada con el cambio de densidad y en el caso de los sistemas binarios (mezclas) con la composición.

La refractividad específica,  $r$ , definida por la ecuación de Lorentz-Lorentz, es una propiedad constitutiva y aditiva, función del índice de refracción y de la densidad (a T y P constantes), según la ecuación

$$r = ((nD^2 - 1)/(nD^2 + 2))(1/d) \quad /3.20/$$

La observación de que la refractividad específica variaba regularmente para compuestos homólogos, condujo al concepto de refractividad molar,  $R_m$ , que es la refractividad específica multiplicada por el peso molecular,  $P_m$ .

$$R_m = ((nD^2 - 1)/(nD^2 + 2))(P_m/d) \quad /3.21/$$

Siendo  $P_m/d$  el volumen molar de la mezcla,  $V_m$ .

Para un determinado compuesto, equivale aproximadamente a la suma de las contribuciones de los átomos, enlaces dobles, anillos aromáticos y otros rasgos estructurales (89).

Para el cálculo de la refractividad molar no se utilizaron técnicas especiales, ya que es una medida indirecta a partir de los datos de la densidad y del índice de refracción, de los que ya hemos hablado.

Para el cálculo de la refractividad molar de exceso,  $R_{mE}$ , se utilizó la expresión

$$R_{mE} = R_m - x_1R_{m1} - x_2R_{m2} \quad /3.22/$$

donde el significado de cada término queda explicado y los números 1 y 2 se refieren a cada componente y x a la composición. Los resultados se ajustaron a la expresión general utilizada para las funciones exceso. Aparecen en las tablas 19 a 23 (pags. 119 a 124); su representación en las figuras 4.12 (pag. 122) y 4.13 (pag. 125).

### 3.5. Estimación de errores experimentales.

En la presente memoria se ha utilizado la ecuación de ajuste siguiente

$$M^E = x(1-x) \sum_{j=0}^{n-1} a_j (1-2x)^j \quad /3.23/$$

donde se considera x la fracción molar del primer componente citado. Su ajuste se efectúa por mínimos cuadrados y para ello se asume que la fracción molar esta libre de error y que los valores experimentales utilizados para el ajuste de ME, tienen el mismo peso estadístico. Puede ocurrir, en algunos casos, que se considere con distinto peso estadístico a cada punto, pero ello ocurre en algunos casos no corrientes; en nuestro caso trabajamos considerándolos con el mismo peso estadístico.

Se utiliza el método general de relacionar el número de coeficientes n, de la ecuación /3.23/ con el análisis de la desviación estandar  $\sigma$  para truncar el número de ellos.

En éste apartado haremos, no obstante, una evaluación de determinaciones experimentales y sus errores por separado, para así disponer de un criterio para las consideraciones sobre la precisión de las medidas y del método de trabajo. No obstante, parece más correcto comenzar aplicando éste análisis al caso de la composición, ya que resulta un factor común a cada una de las demás determinaciones efectuadas, dejando para más tarde, dentro

del apartado de cada magnitud por separado, el ver los errores cometidos desde la óptica previa del conocimiento de la técnica empleada para cada determinación; en el caso de la composición no es necesario comenzar por señalar su significado, por conocido.

### 3.5.1. Errores en la composición.

El cálculo de la composición viene afectado por dos tipos de errores:

- a) En las mezclas efectuadas previamente a la determinación, la composición viene afectada tan sólo por error de la pesada.
- b) En el caso de las experiencias calorimétricas, donde la mezcla se efectúa dentro del calorímetro en base a cantidades previamente programadas y pesadas, es necesario realizar, posteriormente a la experiencia, una comprobación mediante determinación del índice de refracción,  $n_D$ , de la mezcla formada, lo que sirve para confirmar si la mezcla fué total o no.

En el caso a) pesamos las cantidades de los líquidos 1 y 2 para determinar la fracción molar de la mezcla. Teniendo en cuenta que la precisión de la balanza utilizada es de  $10^{-4}$  g y determinándose las masa por diferencias entre pesadas el error es de  $2 \times 10^{-4}$  g.

La mínima cantidad de los compuestos 1 ó 2 es de 0,5 g por lo que el error relativo máximo en la pesada es de  $4 \times 10^{-4}$ .

La expresión de la fracción molar es de

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{m_1/P_{m1}}{(m_1/P_{m1}) + (m_2/P_{m2})} \quad /3.24/$$

donde  $P_{m1}$  y  $P_{m2}$  son los pesos moleculares de los compuestos correspondientes, considerados como constantes. Analizando los casos más desfavorables, nos referiremos al caso de fracciones molares extremas, donde existen mayor diferencias entre las masas de los compuestos, aunque la masa total pueda ser una media estimada de 5 g. A su vez el número de moles de cada experiencia puede estimarse en 0,05 en el caso del calibrado, y de 0,02 en el caso de las experiencias con oleico, de más alto peso molecular.

Nos referimos a las experiencias calorimétricas, ya que cuando trabajamos con mezclas previamente preparadas, en las que determinamos índices de refracción y densidades, se emplean en su preparación, lógicamente, masas mucho mayores, en los que los errores son menores que los aquí evaluados para las experiencias calorimétricas.

Por tanto el error en la fracción molar será:

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta n_1}{n_1} + \frac{\Delta(n_1 + n_2)}{n_1 + n_2} = \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta(m_1 + m_2)}{m_1 + m_2} \approx 5 \times 10^{-4} \quad /3.25/$$

con lo cual el error que se comete en la determinación de la fracción molar en el caso más desfavorable es del orden de  $5 \times 10^{-4}$  ó  $10^{-3}$  en el caso de fracciones molares pequeñas.

En el caso b), para confirmar que la experiencia se ha desarrollado con normalidad, se determina el índice de refracción en diferentes niveles de la célula de mezcla. Para confirmar que ha sido completa, no deben variar los

índices en los diversos replicados. Con el valor del índice podremos determinar el valor de  $x$  que le corresponde con ayuda de una tabla de simple entrada  $n_D = f(x)$ . Para ello buscamos dos valores tabulados de fracción molar-índice de refracción, entre los que se encuentra el valor problema  $(x, n_D)$ . Sean

$$\begin{array}{c|c} x^j & n_D^j \\ \hline x^{j+1} & n_D^{j+1} \end{array}$$

/3.26/

la relación que liga  $x$  y  $n_D$  expresada de forma lineal; puede escribirse, pues, aproximadamente

$$n_D - n_D^j = \frac{n_D^{j+1} - n_D^j}{x^{j+1} - x^j} (x - x^j) ; \quad x = x^j + \frac{x^{j+1} - x^j}{n_D^{j+1} - n_D^j} (n_D - n_D^j) \quad /3.27/$$

lo que permite determinar  $x$  en función de  $n_D$  o viceversa. El error de  $x$  será

$$\Delta x = \left| \frac{x^{j+1} - x^j}{n_D^{j+1} - n_D^j} \right| \Delta n_D \quad /3.28/$$

siendo  $\Delta n_D = 10^{-4}$ , y considerando las máximas desviaciones en los índices de refracción y las fracciones molares para cada mezcla, el error en las determinaciones de  $x$  irían desde 0,001 hasta 0,006. De ésta forma podemos confirmar, con un criterio coherente, que la mezcla se ha desarrollado totalmente.

### 3.5.2. Otros posibles errores experimentales.

En los siguientes apartados analizaremos los errores correspondientes a la determinación de densidades, volúmenes molares, volúmenes de exceso, índices de refracción de exceso, refractividades de exceso y entalpías de exceso. Para ello, en un apartado anterior hemos analizado un factor común a todas ellas, la de la composición. Los errores específicos de las diferentes funciones exceso citadas se analizan a partir de los valores de la desviación estandar, al determinarse a partir de los ajustes de series de puntos experimentales. Conocidos los citados errores, se establece el número de cifras significativas de los valores puntuales, como se indica en las tablas correspondientes.

### 3.5.3. Efecto de los posibles espacios de vapor en la célula.

Un problema que analizaremos a continuación y estrechamente relacionado con el proceso de mezcla debido a que se ponen en juego calores de cambio de estado que es necesario evaluar, por considerarse una interferencia en la medida, es el de posible evaporación debido a pequeños espacios de aire en la célula y que consideraremos como espacios de vapor o "burbujas" de pequeño volumen que pueden actuar como zonas de expansión para posibles dilataciones. Las evaporaciones pueden ser causadas por cambios de temperaturas, originados en las experiencias de mezclas; si hay un enfriamiento puede haber procesos de condensación y viceversa.

Nosotros, de acuerdo con el estudio bibliográfico (73) y por propia experiencia, decidimos que el sistema debía ser cerrado, sin espacio vapor apreciable y con una conexión al exterior cerrada con mercurio y que sirve de cierre al eje del agitador y cámara de expansión. Sin embargo, hacemos una evaluación de la influencia de una posible burbuja en el caso del calibrado con el sistema

n-hexano+ciclohexano, con presiones de vapor mayores que en las mezclas que contienen oleico, que presentaría menores problemas. Para ello analizaremos una experiencia cualquiera de las efectuadas.

Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\log p = -(H_v/2,303 R T) + C \quad /3.29/$$

Para la presión de vapor del hexano (A):

$$\log p_{0A} = -0,05223a/T + b \quad /3.30/$$

$$a = 31679 \text{ J mol}^{-1} ; b = 7,724 ; T = 298,1 \text{ K}$$

$$p_{0A} = 149,12 \text{ mmHg}$$

Volumen de la burbuja de n-hexano  
(antes de efectuar la mezcla):

$$V_{0A} = 0,5 \text{ cm}^3$$

Masa correspondiente de hexano:

$$p_{0A} V_{0A} = n_{0A} R T \quad /3.31/$$

$$n_{0A} = 0,000004 \text{ moles hexano}$$

$$m_{0A} = 0,00034 \text{ g de hexano}$$

Presión de vapor del ciclohexano (B):

$$\log p_{0B} = -0,05223a/T + b \quad /3.32/$$

$$a = 37394 \text{ J mol}^{-1} ; b = 8,594 ; T = 298,1 \text{ K}$$

$$p_{0B} = 110,21 \text{ mmHg}$$

Volumen de la burbuja de ciclohexano  
(antes de la mezcla):

$$V_{OB} = 0,20 \text{ cm}^3$$

Masa de ciclohexano, del mismo modo que para el hexano:

$$p_{OB} V_{OB} = n_{OB} R T \quad /3.33/$$

$$\text{y resulta, } m_{OB} = 0,000093 \text{ g}$$

Una vez efectuada la mezcla, las condiciones son:  
La fracción molar de la mezcla en la experiencia elegida,  
referida al hexano y al ciclohexano, es:

$$x_{1A} = 0,816 \quad ; \quad x_{1B} = 0,184$$

Presión total en la burbuja suma de las dos (una vez  
efectuado la mezcla), P:

$$P = p_{OB} + (p_{OA} - p_{OB}) x_{1A} \quad /3.34/$$

$x_{1A}$  es la fracción molar de hexano en el líquido

$$P = 110,21 + (149,12 - 110,21)0,816 = 141,96 \text{ mmHg}$$

Fracciones molares del hexano y ciclohexano en la  
burbuja suma,  $x_{vA}$  y  $x_{vB}$  respectivamente:

$$x_{vA} = x_{1A} p_{OA} / P \quad /3.35/$$

$$x_{vB} = x_{1B} p_{OB} / P \quad /3.36/$$

$$x_{vB} = 0,184(110,21/141,96) = 0,143$$

$$x_{vA} = 0,816(149,12/141,96) = 0,857$$

Presiones parciales del hexano y ciclohexano en la  
burbuja suma,  $p_A$  y  $p_B$  respectivamente:

$$p_A = P x_{vA} = 141,96(0,857) = 121,66 \text{ mmHg} \quad /3.37/$$

$$p_B = P x_{vB} = 141,96(0,143) = 20,33 \text{ mmHg} \quad /3.38/$$

Masa del hexano en la burbuja suma, de volumen V,  $m_{vA}$ :

$$p_A V = n_{vA} R T \quad " \quad V = 0,5 + 0,2 = 0,7 \text{ cm}^3$$



$$n_{vA} = p_A V / R T = 0,0000046 \text{ moles}$$

$$m_{vA} = 0,00040 \text{ g de hexano}$$

Masa de ciclohexano en la burbuja suma:

$$p_B V = n_{vB} R T \quad " \quad V = 0,7 \text{ cm}^3$$

$$n_{vB} = 0,00000076 \text{ moles ciclohexano}$$

$$m_{vB} = 0,000064 \text{ g ciclohexano}$$

Variación del número de moles de n-hexano en la mezcla líquida:

$$n_A = 0,000004 - 0,0000046 = -0,0000006 \text{ moles}$$

Variación del número de moles de ciclohexano en la mezcla líquida:

$$n_B = 0,0000011 - 0,00000076 = 0,00000034 \text{ moles}$$

Entalpía de vaporización del hexano y ciclohexano:

$$H_A = 6,896 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$H_B = 7,190 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Energía puesta en juego en el proceso de vaporización de ambos compuestos:

$$\begin{aligned} H_A &= 6,896(-0,0000006) = -0,0000041 \text{ kcal} = \\ &= -0,0041 \text{ cal} = -0,017 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_B &= 7,190(0,00000034) = 0,0000024 \text{ kcal} = \\ &= 0,0024 \text{ cal} = 0,01 \text{ J} \end{aligned}$$

$$H(\text{total}) = -0,017 + 0,01 = -0,007 \text{ J}$$

Entalpía experimental de la mezcla considerada:

$$HE = 110,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ (experimental)}$$

$$\text{moles de mezcla} = 0,0597 \text{ (experimental)}$$

$$HE \text{ (total)} = 110,83(0,0597) = 6,617 \text{ J}$$

Error cometido:

$$E = H(\text{total})/HE(\text{total}) \quad /3.39/$$

$$E = (0,007/6,617)100 = 0,106 \%$$

Como puede observarse, la posible influencia de una pequeña burbuja de vapor sobre cada líquido al preparar la mezcla, no tiene, en el caso más desfavorable, una gran significación sobre el valor global de la entalpía de mezcla. Teniendo en cuenta que el sistema está cerrado al exterior.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se indican los resultados experimentales de los sistemas estudiados, a la temperatura de 298,15 K, junto con los coeficientes correspondientes a los ajustes de los puntos experimentales a las funciones termodinámicas, acompañados de las desviaciones de los mismos, y de las desviaciones estandar correspondientes a los ajustes. También se incluyen las representaciones gráficas de los puntos experimentales y las curvas correspondientes a las ecuaciones de mejor ajuste.

Se comienza por una introducción sobre los productos utilizados en las determinaciones y algunas de sus propiedades, así como unos comentarios a dichas propiedades, que servirán de base para posteriormente analizar y discutir los resultados, en el capítulo siguiente, de cada sistema por separado y comparativamente con los otros sistemas.

Se utilizarán unas abreviaturas para los compuestos estudiados, destinadas a simplificar su escritura, por repetitiva, las cuales serán:

n-hexano : n-HX  
 ciclohexano : c-HX  
 benceno : BZ  
 tricloroetileno: TRI  
 percloroetileno: PER  
 acido oleico : OL

#### 4.1. Características y propiedades de los productos utilizados.

Se indicarán, de cada uno por separado, las propiedades consideradas de más utilidad; algunas determinadas por nosotros y otras recogidas de la bibliografía.

##### 1) n-Hexano.

Se utilizó un hexano para espectroscopia, Uvasol, de Merck, con pureza del 99,0 %, peso molecular y densidad según fabricante, 86,18 g y 0,66 g cm<sup>-3</sup>; índice de refracción y densidad a 25 °C, determinados por nosotros, 1,3725 y 0,6550 g cm<sup>-3</sup>, respectivamente. cp a 298,15 K 34,20 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; s0 a 298,15 K, 92,63 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (90).

Su estructura es de forma cilíndrica lineal, con una anchura de 0,089 nm y longitud 0,630 nm (91); constante dieléctrica a 25 °C, 1,89 (115).

##### 2) Ciclohexano.

Se utilizó un producto para espectroscopia Uvasol de Merck, de pureza 99,7 %, peso molecular y densidad según fabricante, 84,16 g y 0,78 g cm<sup>-3</sup> respectivamente; índice de refracción, determinado a 25 °C, 1,4235; densidad determinada por picnómetro, a 25 °C, 0,7738 g cm<sup>-3</sup>. cp y s0 a 298,15 K, 25,40 y 71,28 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, respectivamente. Constante

dieléctrica a 25 °C, 2,023 (115). Densidad según otros autores 25 °C: 0,77375 g cm<sup>-3</sup> (92), 0,77389 g cm<sup>-3</sup> (93). Su estructura, o forma de la molécula, se puede considerar de forma globular (92).

### 3) Benceno.

Se utilizó benceno para espectroscopía, tipo Uvasol, de Merck y con pureza del 99,7 %; peso molecular y densidad según fabricante, 78,11 g y 0,88 g cm<sup>-3</sup> respectivamente; índice de refracción y densidad, determinados a 25 °C, 1,4892 y 0,8737 g cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Densidad otros autores a 25 °C, 0,87367 g cm<sup>-3</sup> (92), 0,87370 g cm<sup>-3</sup> (93). Su estructura, como la del c-HX, se puede considerar globular (94). Otros autores consideran la molécula de c-HX globular, pero la de BZ la consideran tendiendo a plana (92).

En mezclas con interacciones específicas débiles, puede actuar como donador de electrones, con mayor poder que el c-HX, como indican los potenciales de ionización de ambos a 298,15 K: c-HX, 853 y BZ, 892 kJ mol<sup>-1</sup> (92).

Las moléculas de benceno se encuentran asociadas y dicho efecto en la HE de sus mezclas puede ser atestiguado al comparar las entalpías de exceso (a x=0,5 y 298 K) en las siguientes mezclas (95): n-HX, + c-HX (220 J mol<sup>-1</sup>), + ciclohexeno (245 J mol<sup>-1</sup>) y + BZ (911 J mol<sup>-1</sup>).

### 4) Tricloroetileno.

De la casa Merck, grado de pureza del 99,5 %, para espectroscopía Uvasol. Densidad y peso molecular según fabricante 1,46 g cm<sup>-3</sup> y 131,39 g mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Densidad, éste trabajo (picnómetro) a 25 °C, 1,4552 g cm<sup>-3</sup>. Índice de refracción, medido a 25 °C, 1,4743. Punto de fusión -73 °C, punto de ebullición a 760 torr 87 °C (88). Constante dieléctrica a 16 °C, 3,40 (115).

Se encuentra autoasociado por puentes de hidrógeno débiles, C-Cl...H-C; también puede actuar en procesos de interacciones del tipo donador-aceptor, entre sus cloros y el oxígeno del carbonilo (C=O) del OL. Su hidrógeno puede formar "seudo-puentes de hidrógeno" con los dobles enlaces

como el citado.

#### 5) Percloroetileno.

De Merck, grado de pureza del 99,7 %, para espectroscopía Uvasol. Densidad y peso molecular según fabricante 1,62 g cm<sup>-3</sup> y 165,83 g mol<sup>-1</sup>. Índice de refracción, éste trabajo, a 25 °C, 1,5028; densidad, éste trabajo, a 25 °C (picnómetro), 1,6158 g cm<sup>-3</sup>; punto de fusión -19 °C; punto de ebullición a 760 torr, 121 °C. (88). Constante dieléctrica a 25 °C, 2,30 (115).

Respecto a interacciones específicas débiles, en lo relativo a transferencias de cargas, puede actuar en procesos donador-aceptor de electrones con donadores- $\pi$ , como el doble enlace del oleico, y probablemente entre sus cloros y los oxígenos del carbonilo (C=O). Su doble enlace se puede considerar parcialmente protegido por los átomos de cloro, que prácticamente lo envolverían, lo que hace difícil la autointeracción entre el doble enlace de una molécula y un átomo de cloro de la vecina; sin embargo tal protección debe dejar juego para autoasociaciones, lo que no está en discordancia con las altas desviaciones de la idealidad en mezclas con donadores de electrones, como los hidrocarburos aromáticos.

#### 6) Acido oleico (cis-9-octadecenoico).

De la casa BDH, de su análisis por CGL resultó una composición porcentual del 91,96 de oleico; 4,46 de linoleico; 2,14 de esteárico; 1,44 de palmítico. Su peso molecular medio, calculado según composición, es de 281,4 g mol<sup>-1</sup>. Densidad, este trabajo, a 25 °C (picnómetro): 0,8869 g cm<sup>-3</sup>. Índice de refracción, observado, a 25 °C: 1,4590. Constante dieléctrica a 20 °C: 2,46 (115). Punto de fusión 16,3 °C; punto de ebullición a 760 torr 286 °C (88).

El ácido oleico tiene una estructura lineal, cilíndrica, con un ángulo en la parte del doble enlace. El doble enlace le confiere características propias, que entre otras causas, es motivo de la existencia de dos isómeros, cis y trans. En nuestro caso trabajamos con el isómero cis.

Pueden presentar sus moléculas dos posibles tipos de interacciones: del tipo enlace de hidrógeno por el grupo carboxílico, que motiva su polimerización, y del tipo electrostático por los dobles enlaces centrales, que con cargas iguales, tienden a separar las moléculas. El primer efecto es importante, como queda reflejada al indicar que el otro ácido graso de 18 átomos de carbono, esteárico, saturado, se presenta en estado sólido a temperatura ambiente, formando dímeros cíclicos con enlaces de hidrógeno más fuertes (96). Ello indica que la presencia del doble enlace disminuye el efecto del puente de hidrógeno, haciendo más débiles las autoasociaciones y que se encuentre en estado líquido a temperatura normal.

En sus mezclas, podrán encontrarse interacciones específicas con los disolventes, por los puntos "activos" que presentan su molécula: el doble enlace y el grupo carboxílico, dos grupos funcionales distintos y bien característicos.

#### 4.2. Resultados experimentales de las entalpías de exceso de los sistemas estudiados, a 298,15 K.

Los valores experimentales, las ecuaciones de ajuste y las desviaciones(d)entre los valores experimentales y ajustados se encuentran en las tablas 1,2,4,5,6,7,8 para los sistemas: n-HX + c-HX (mezcla patrón); c-HX + BZ (mezcla de comprobación); oleico + n-HX, + c-HX, + BZ, + TRI, + PER.

Se representan por separado los puntos experimentales y las curvas ajustadas en función de la fracción molar, para los casos: n-HX + c-HX en la figura 4.1; c-HX + BZ en la figura 4.2; oleico + n-HX, + c-HX, + BZ (disolventes no clorados) en la figura 4.5; oleico + TRI, + PER (disolventes clorados) en la figura 4.6.

En las figuras 4.3 y 4.4 se comparan nuestros valores con los de otros autores para el sistema usado de comprobación del calibrado (c-HX + BZ).

En la figura 4.7 se indica una nueva forma de expresar la bondad de los puntos, representando en función de la fracción molar las desviaciones de los puntos experimentales en tantos por ciento, indicando por una línea continua la desviación que corresponde al 1 % ; de esta forma se puede observar graficamente y más rápidamente, los porcentajes de error que les corresponde a los puntos. Se aplicó al sistema oleico + c-HX, al azar, no porque correspondiese a un mejor ajuste, para comprobar los ajustes en uno de nuestros sistemas "problema".



TABLA 1. Areas de los termogramas y entalpias de exceso del sistema n-hexano + ciclohexano a 298,15 K.

x	A (V s mol <sup>-1</sup> )	d (V s mol <sup>-1</sup> )	HE (J mol <sup>-1</sup> )	d (J mol <sup>-1</sup> )
0,034	2,42	0,00	39,84	-0,07
0,057	3,88	0,00	63,96	-0,02
0,071	4,70	-0,01	77,47	-0,09
0,097	6,09	-0,01	100,47	-0,23
0,105	6,54	0,03	107,76	0,45
0,137	8,01	0,04	132,04	0,60
0,147	8,35	-0,04	137,66	-0,59
0,178	9,49	-0,06	156,42	-0,90
0,191	10,04	0,07	165,56	1,12
0,208	10,45	-0,04	172,32	-0,68
0,230	11,03	-0,06	181,88	-0,98
0,317	12,72	-0,01	209,75	-0,12
0,328	12,99	0,13	214,21	2,16
0,341	13,09	0,10	215,85	1,57
0,357	13,12	-0,01	216,35	-0,21
0,390	13,22	-0,10	218,00	-1,67
0,414	13,47	0,09	222,12	1,47
0,429	13,44	0,05	221,63	0,88
0,458	13,31	-0,02	219,48	-0,35
0,469	13,16	-0,13	217,01	-2,11
0,483	13,07	-0,15	215,52	-2,42
0,532	12,82	0,03	211,90	0,46
0,542	12,75	0,04	210,25	0,58
0,650	11,08	0,05	182,71	0,82
0,669	10,70	0,06	176,44	1,00
0,785	7,67	-0,02	126,45	-0,37
0,816	6,75	-0,01	111,11	-0,17
0,832	6,22	-0,02	102,50	-0,37
0,856	5,42	-0,02	89,43	-0,34
0,884	4,49	0,01	73,97	0,21
0,932	2,72	0,02	44,90	0,28

Curva de mejor ajuste:

$$A \text{ (V s mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(52,42 + 14,76(1-2x) + \\ + 6,27 (1-2x)^2 + 2,56(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de A: 0,06 V s mol<sup>-1</sup>

Los valores de HE corresponden a la aplicación de la constante de calibrado a los valores experimentales de las áreas. Su ecuación de ajuste es:

$$HE \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(864,37 - 243,39(1-2x) + \\ + 103,34(1-2x)^2 - 42,17(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de HE: 1,06 J mol<sup>-1</sup>

La representación gráfica de los valores de HE de la tabla 1 y la curva correspondiente se pueden ver en la figura 4.1.

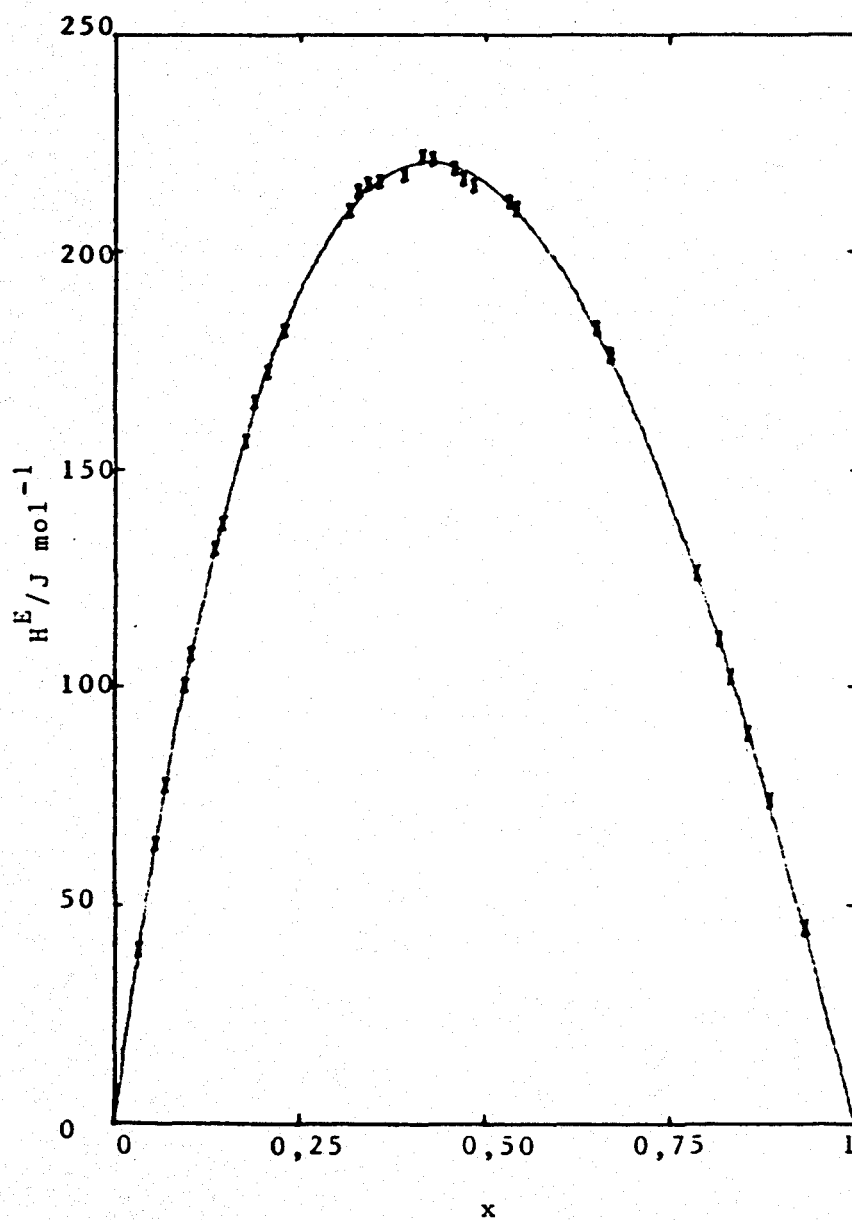


Figura 4.1.- Dependencia con la composición de  $H^E$  para el sistema  $n\text{-HX} + c\text{-HX}$  a  $298,15 \text{ K}$ .  $H^E$ : x, para resultados experimentales; —, curva ajustada.

TABLA 2. Entalpías de exceso del sistema ciclohexano + benceno a 298,15 K.

x	HE/J mol <sup>-1</sup>	d/J mol <sup>-1</sup>
0,207	549,93	-0,58
0,329	724,42	0,90
0,347	742,18	0,28
0,574	780,52	-3,47
0,634	732,99	-0,06
0,650	715,50	2,07
0,668	695,83	2,66
0,745	597,48	-1,97
0,866	363,16	0,06

Curva de mejor ajuste:

$$\text{HE (J mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(3206,30 + 207,66(1-2x) + 93,02(1-2x)^2 - 66,04(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de HE: 2,02 J mol<sup>-1</sup>

La representación gráfica, tanto de los valores experimentales como de la ecuación ajustada, puede verse en la figura 4.2. La comparación de nuestros valores y los de otros autores puede verse gráficamente en las figuras 4.3 y 4.4.

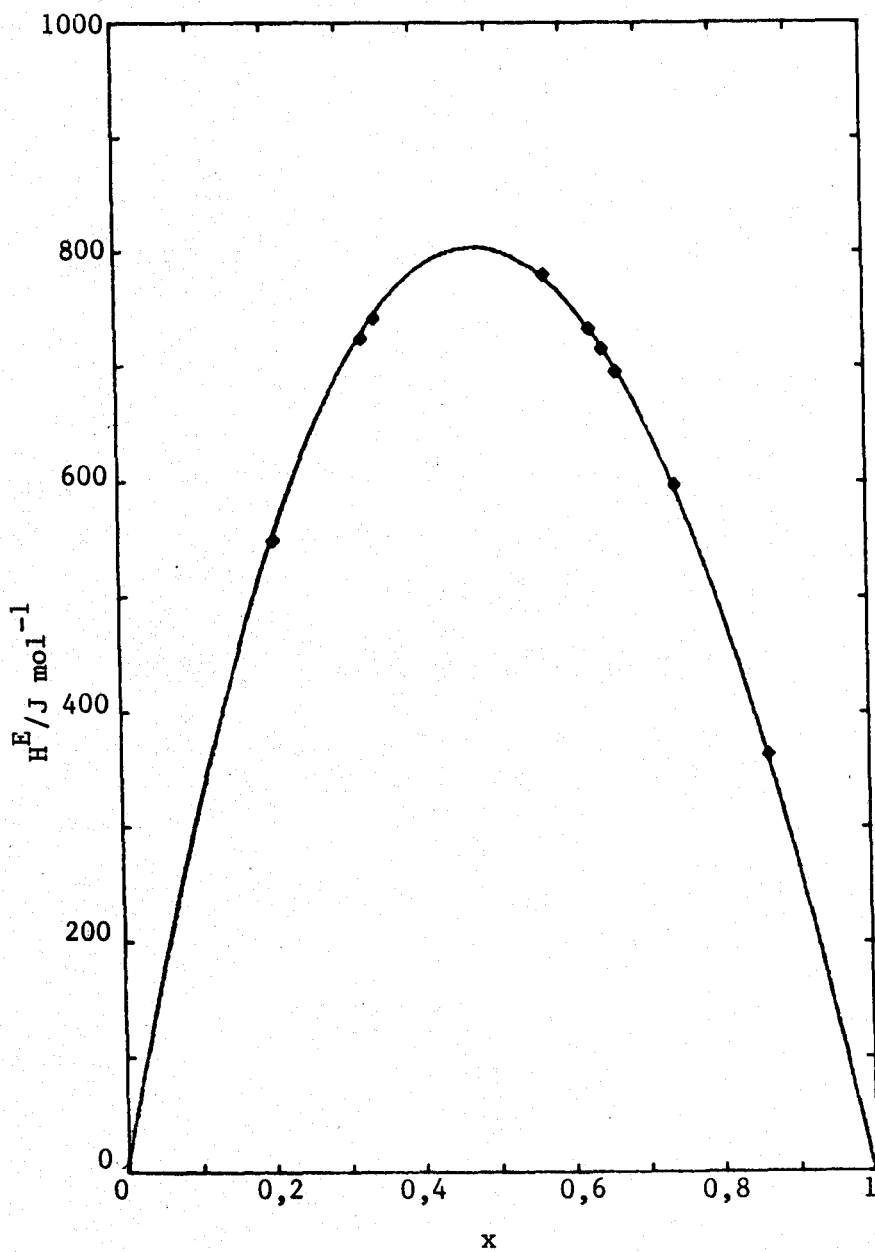


Figura 4.2.- Entalpia molar de exceso de ciclohexano + benceno a 298,15 K. Resultados experimentales:  $\diamond$ . La curva indica la de mejor ajuste.

TABLA 3. Entalpías de exceso del sistema ciclohexano + benceno a 298,15 K, de este trabajo (97) y de seis autores más. Comparación de los valores obtenidos de las respectivas ecuaciones para un mismo valor de la fracción molar. Las referencias están indicadas junto al autor.

x	HE/J mol <sup>-1</sup>						
	0 Este trabajo	4 Savini (98)	5 Pope (99)	6 Lundberg (100)	7 Stokes (101)	8 Touhara (102)	9 Gracia (103)
0,10	305,83	307,28	307,65	308,45	308,09	309,27	304,92
0,20	536,02	534,19	534,77	536,41	535,30	534,74	531,90
0,30	693,00	688,16	688,93	690,73	689,50	686,96	686,35
0,40	780,25	774,62	775,59	776,88	776,29	772,83	772,78
0,50	801,58	797,30	798,44	799,00	799,33	796,30	794,80
0,60	760,56	758,51	759,70	759,88	760,75	759,07	755,07
0,70	659,89	659,39	660,46	660,99	661,52	661,37	655,35
0,80	500,71	500,21	500,98	502,43	501,82	502,61	496,47
0,90	282,02	280,64	280,98	282,96	281,40	282,15	278,36

Curvas de mejor ajuste utilizadas para HE/ J mol<sup>-1</sup>

$$\text{Este trabajo: HE} = x(1-x)(3206,30 + 207,66(1-2x) + 93,02(1-2x)^2 - 66,04(1-2x)^3)$$

$$\text{Savini: HE} = x(1-x)(3504,9 - 987x + 826,3x^2 - 230,0 x^3)$$

$$\text{Pope: HE} = x(1-x)(3509,96 - 1001x + 868,23x^2 - 260,54x^3)$$

$$\text{Lundberg: HE} = x(1-x)(3513,0 - 914,0x + 560x^2)$$

$$\text{Stokes: HE} = x(1-x)(3518,1 - 1041,1x + 955,6x^2 - 313,4x^3)$$

$$\text{Touhara: HE} = x(1-x)(3185,19 - 140,38(2x-1) + 157,0(2x-1)^2 - 74,88(2x-1)^3)$$

$$\text{Gracia: HE} = x(1-x)(3179,2 - 184,5(2x-1) + 95,7(2x-1)^2)$$

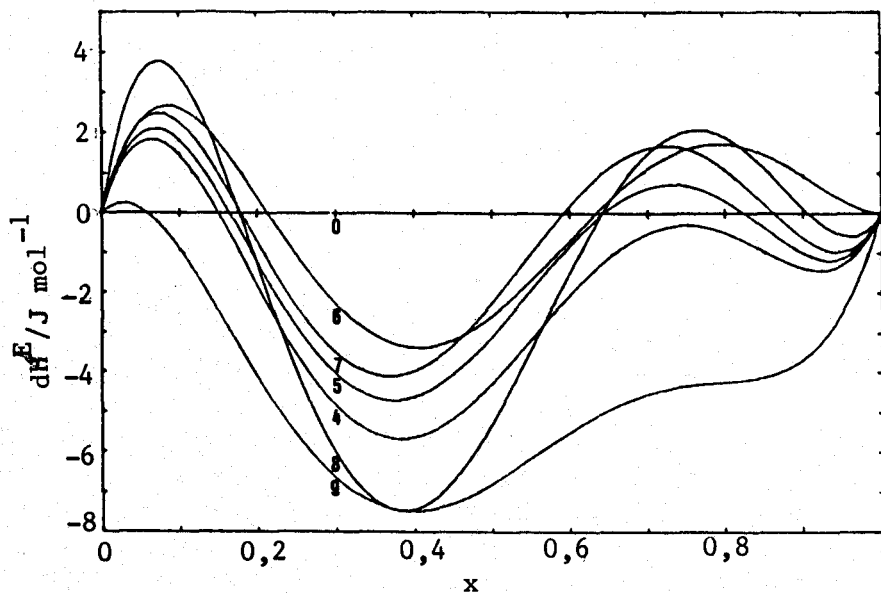


Figura 4.3.- Desviaciones  $dH^E$  entre nuestra ecuación y la de otros autores, para la mezcla ciclohexano + benceno, en función de la fracción molar.

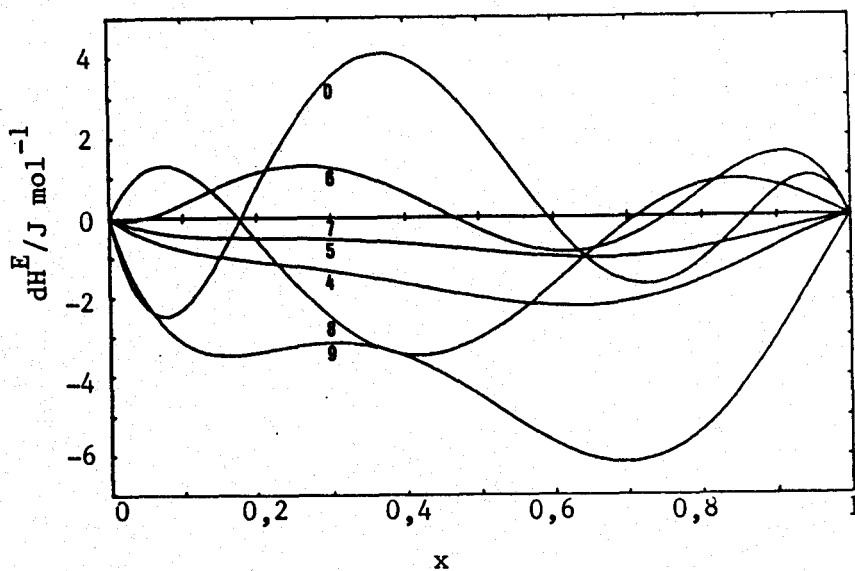


Figura 4.4.- Desviaciones  $dH^E$  entre la ecuación de Stokes y las restantes ecuaciones, incluida la nuestra, de la tabla 3, para la mezcla ciclohexano + benceno en función de  $x$ . los números indican la referencia correspondiente.

TABLA 4. Entalpías de exceso del sistema oleico + n-hexano a 298,15 K.

x	HE/J mol <sup>-1</sup>	d/J mol <sup>-1</sup>
0,140	150,86	0,02
0,211	182,80	2,68
0,264	205,75	-3,23
0,273	204,77	0,08
0,279	209,49	-3,17
0,290	209,79	-0,95
0,306	208,77	3,36
0,328	216,97	-1,03
0,347	217,34	1,24
0,392	219,99	2,41
0,409	222,49	0,46
0,437	224,76	-2,00
0,465	218,12	3,07
0,473	221,34	-0,85
0,530	215,04	-2,79
0,623	187,10	0,36
0,774	125,72	0,97
0,865	84,59	-0,66

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned}
 \text{HE (J mol}^{-1}\text{)} = & x(1-x)(869,16 + 284,4(1-2x) - \\
 & - 2,38(1-2x)^2 + 168,74(1-2x)^3 + \\
 & + 437,06(1-2x)^4)
 \end{aligned}$$

Desviación estandar de HE = 2,19 J mol<sup>-1</sup>



TABLA 5. Entalpias de exceso del sistema oleico + ciclohexano a 298'15 K.

x	HE/J mol <sup>-1</sup>	d/J mol <sup>-1</sup>
0,134	361,13	-2,03
0,141	377,62	2,17
0,149	387,52	-1,29
0,179	432,04	-0,81
0,222	483,16	2,32
0,233	491,40	0,86
0,350	537,57	-3,80
0,365	544,17	2,39
0,402	542,52	2,96
0,419	532,63	-3,80
0,444	529,33	-0,47
0,532	491,40	1,42
0,590	451,83	-0,18
0,630	422,14	0,87
0,742	316,61	-1,27
0,844	204,58	0,51

Curva de mejor ajuste:

$$\text{HE (J mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(2028,66 + 983,34(1-2x) + 559,99(1-2x)^2 + 206,50(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de HE: 2,16 J mol<sup>-1</sup>

En la figura 4.7 se representa la variación de las diferencias (d) entre los valores de las entalpias proporcionadas por el polinomio de mejor ajuste y los obtenidos experimentalmente (tercera columna de la tabla 5). Las curvas continuas representan una desviación de  $\pm 1\%$ .

TABLA 6.- Entalpias de exceso del sistema oleico + benceno a 298,15 K.

x	HE/J mol-1	d/J mol-1
0,103	177,4	0,4
0,137	239,4	-1,5
0,180	296,7	4,4
0,229	351,8	1,4
0,253	380,7	-9,8
0,290	392,8	-3,7
0,327	392,0	5,9
0,336	394,5	4,4
0,362	396,2	3,1
0,373	396,9	1,7
0,413	394,5	-2,1
0,462	382,3	-3,6
0,490	372,6	-4,0
0,594	317,9	2,2
0,657	277,1	5,2
0,744	225,3	-5,8
0,822	153,6	2,1

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned}
 \text{HE (J mol}^{-1}\text{)} = & x(1-x)(1458,6 + 802,17(1-2x) + \\
 & + 643,64(1-2x)^2 + 364,22(1-2x)^3 - \\
 & - 1008,58(1-2x)^4 - 1134,16(1-2x)^5)
 \end{aligned}$$

Desviacion estandar de HE : 4,8 J mol-1

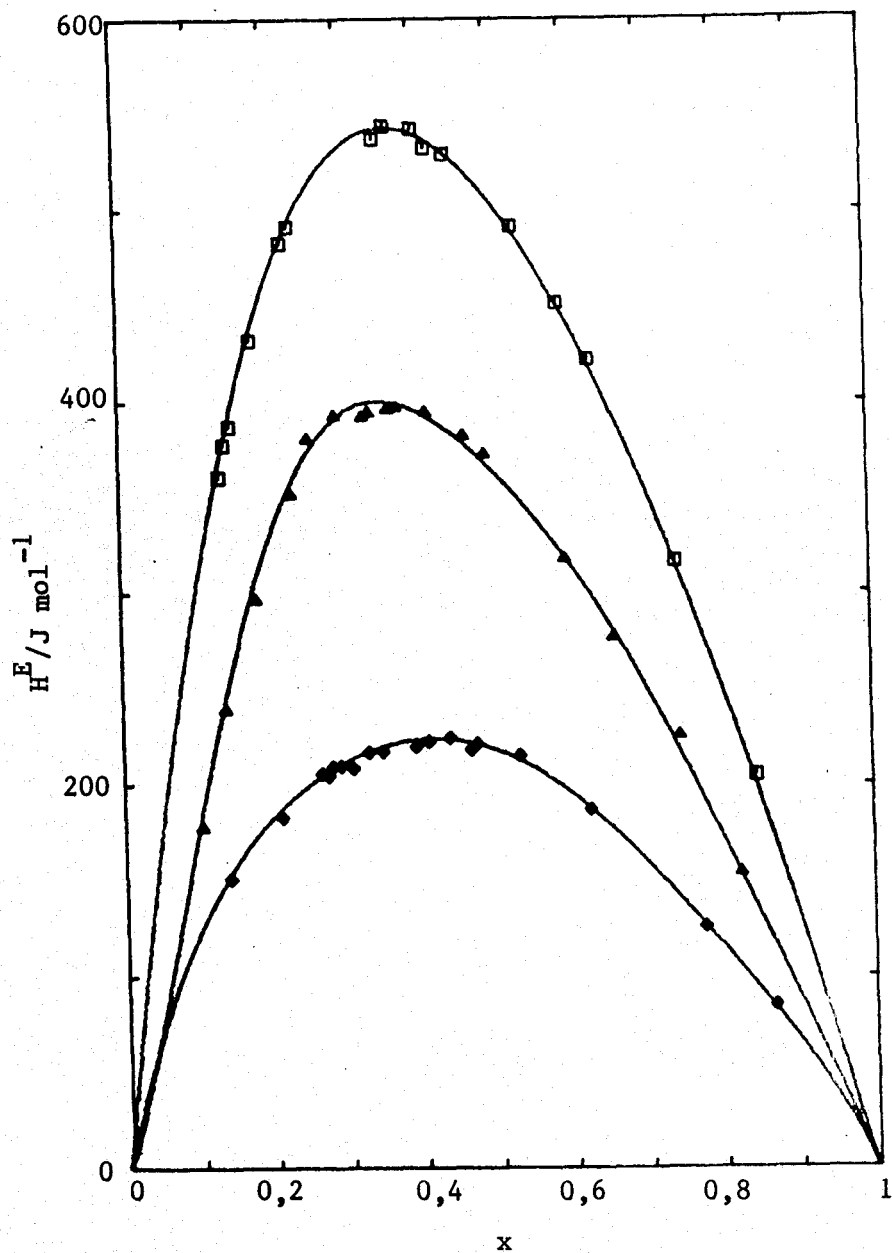


Figura 4.5.- Entalpia molar de exceso de oleico + disolventes no clorados a 298,15 K. Resultados experimentales:  $\diamond$ , n-HX;  $\square$ , c-HX;  $\triangle$ , BZ. Las curvas corresponden a las de mejor ajuste, indicadas bajo las tablas correspondientes a cada mezcla.

TABLA 7.- Entalpias de exceso del sistema oleico + tricloroetileno a 298,15 K.

x	HE/J mol-1	d/J mol-1
0,080	-76,4	-7,3
0,110	-116,1	9,6
0,133	-123,4	2,6
0,153	-126,6	-4,5
0,204	-148,1	-1,3
0,269	-157,7	-1,3
0,299	-160,0	0,5
0,363	-157,3	2,5
0,439	-140,7	-2,1
0,511	-129,2	1,3
0,557	-115,3	-2,1
0,572	-116,7	2,9
0,605	-103,9	-1,7
0,723	-73,8	0,0
0,765	-62,4	0,6
0,846	-38,3	-0,3

Curva de mejor ajuste:

$$HE \text{ (J mol-1)} = x(1-x)(-524,46 - 458,82(1-2x) - 271,56(1-2x)^2 - 100,19(1-2x)^3)$$

Desviacion estandar de HE: 3,9 J mol-1

TABLA 8.- Entalpias de exceso del sistema oleico + percloroetileno a 298,15 K.

x	HE/J mol-1	d/J mol-1
0,078	21,9	0,4
0,098	29,3	-2,8
0,126	29,7	2,4
0,134	33,3	0,3
0,173	40,6	-0,1
0,202	44,3	1,0
0,245	53,1	-1,4
0,321	62,6	-2,8
0,342	59,9	1,3
0,377	60,4	2,3
0,457	62,5	0,1
0,513	61,3	-1,1
0,546	58,8	-0,6
0,600	53,3	1,2
0,633	51,6	0,3
0,687	48,1	-0,8
0,793	34,6	0,4
0,856	24,3	-0,2

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned}
 \text{HE (J mol-1)} = & x(1-x)(243,38 + 100,10(1-2x) + \\
 & + 43,98(1-2x)^2 - 239,55(1-2x)^3 - \\
 & - 95,29(1-2x)^4 + 334,73(1-2x)^5)
 \end{aligned}$$

Desviacion estandar de HE: 1,6 J mol-1

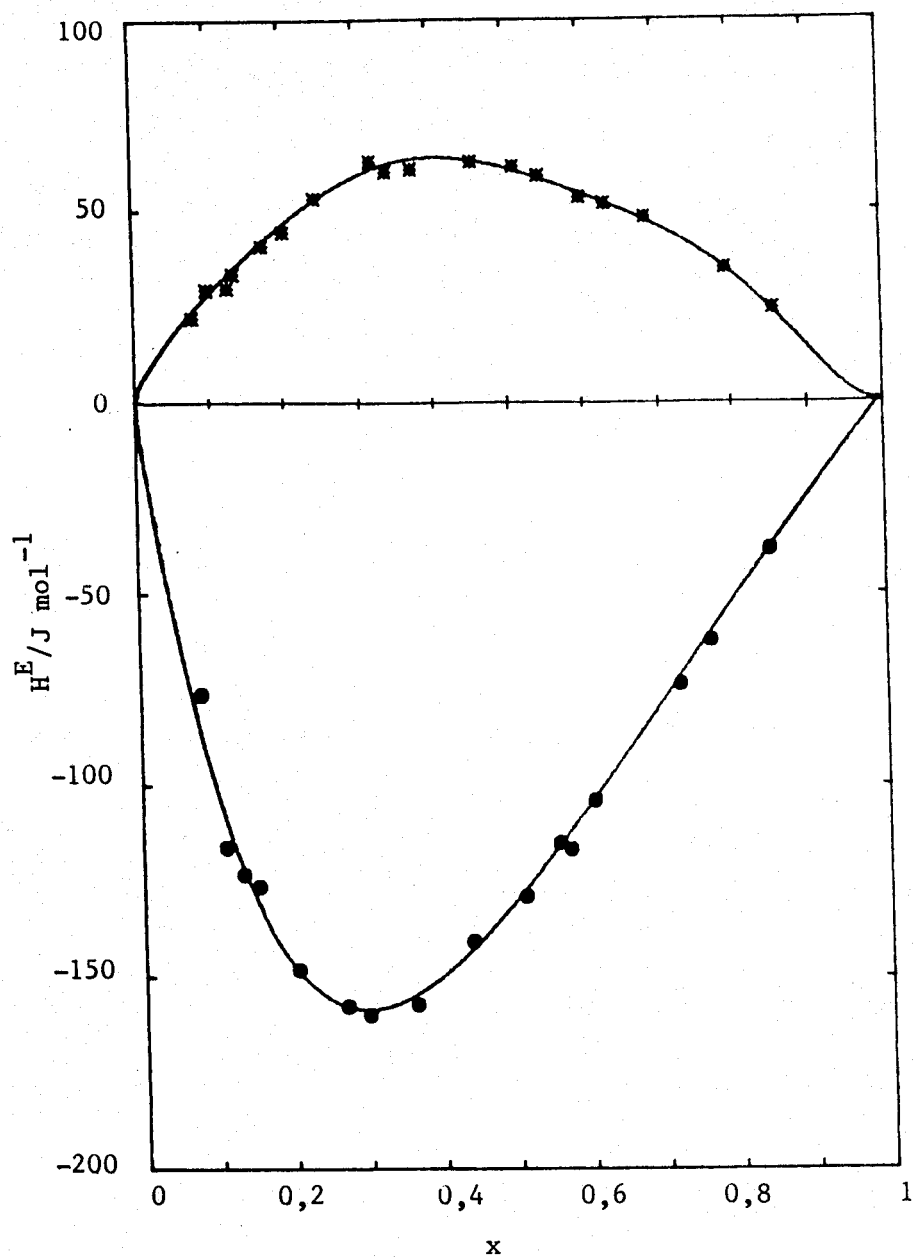
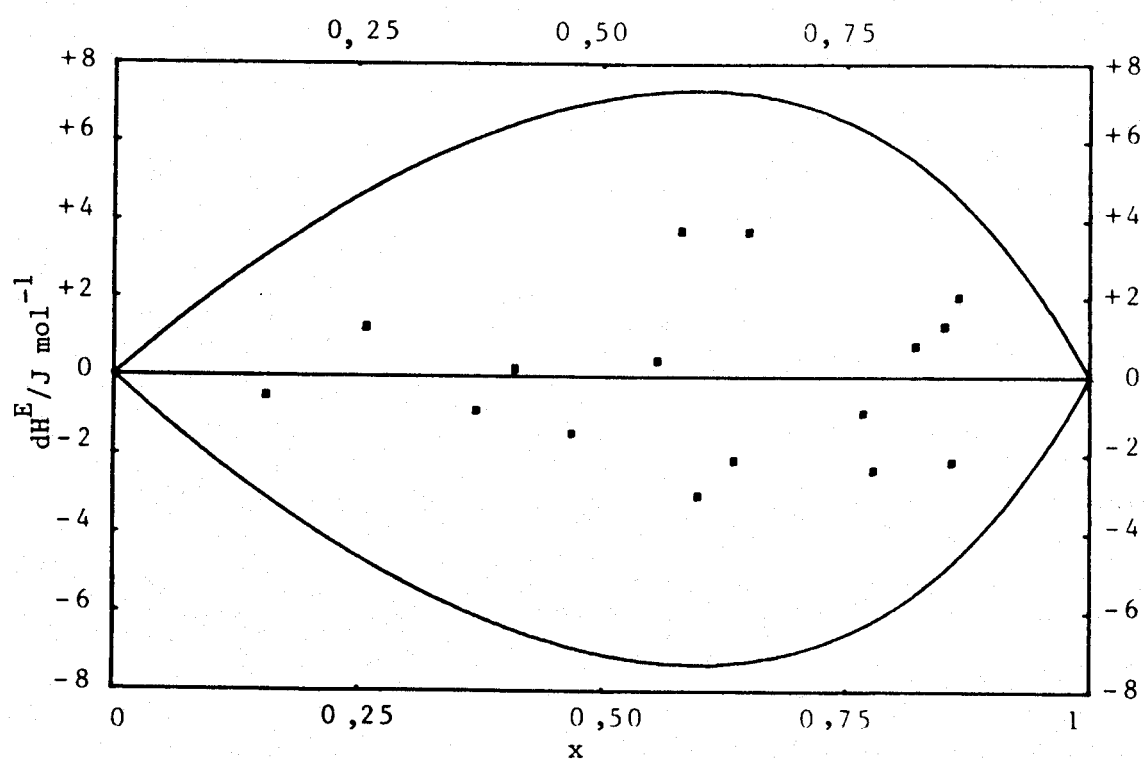


Figura 4.6.- Entalpía molar de exceso de oleico + disolventes clorados a 298,15 K. Resultados experimentales: ●, TRI; \*, PER. Las curvas corresponden a las de mejor ajuste indicadas después de cada tabla.



Mezcla (x)ciclohexano + (1-x)benceno.

Figura 4.7.- Representación en función de la fracción molar de las diferencias, en tantos por cientos, entre los valores experimentales y los proporcionados por la curva ajustada (que corresponden a los valores  $Y = 0$ ). Las curvas continuas indican una desviación de  $\pm 1\%$ .

4.3. Resultados experimentales de los índices de refracción (nD), índices de refracción de exceso (nDE) y desviaciones d(nDE) entre los puntos experimentales y la curva de nDE ajustada, para los sistemas estudiados a 298,15 K.

La representación gráfica de los índices de refracción de exceso, nDE, aparece para los sistemas oleico + disolventes no clorados en la figura 4.8 y para oleico + disolventes clorados en la figura 4.9.

TABLA 9. Sistema oleico + n-hexano.

x	nD	nDE	d(nDE)
0,000	1,3723	-----	-----
0,036	1,3816	0,00616	0,00023
0,094	1,3929	0,01248	-0,00019
0,162	1,4041	0,01778	0,00019
0,195	1,4082	0,01903	-0,00017
0,260	1,4162	0,02136	0,00000
0,334	1,4239	0,02265	0,00006
0,420	1,4315	0,02277	0,00008
0,537	1,4395	0,02060	-0,00016
0,675	1,4470	0,01616	0,00011
0,812	1,4528	0,01011	-0,00003
1,000	1,4590	---	-----

Curva de mejor ajuste:

$$nDE = x(1-x)(0,08645 + 0,04017(1-2x) + 0,00668(1-2x)^2 + 0,01482(1-2x)^3 + 0,03997(1-2x)^4)$$

Desviación estandar de nDE: 0,00017



TABLA 10. Sistema oleico + ciclohexano.

x	nD	nDE	d(nDE)
0,000	1,4235	-----	-----
0,038	1,4269	0,00205	-0,00008
0,081	1,4305	0,00415	0,00011
0,129	1,4336	0,00555	-0,00009
0,189	1,4372	0,00704	0,00003
0,258	1,4405	0,00794	0,00002
0,346	1,4441	0,00832	-0,00004
0,444	1,4475	0,00824	0,00002
0,590	1,4515	0,00725	0,00000
0,757	1,4554	0,00525	0,00000
1,000	1,4590	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$nDE = x(1-x)(0,03175 + 0,01216(1-2x) + \\ + 0,01378(1-2x)^2 + 0,00443(1-2x)^3)$$

Desviacion estandar de nDE: 0,00008

TABLA 11. Sistema oleico + benceno.

x	nD	nDE	d(nDE)
0,000	1,4982	-----	-----
0,026	1,4929	-0,00427	-0,00067
0,064	1,4879	-0,00780	-0,00004
0,107	1,4830	-0,01101	0,00015
0,176	1,4770	-0,01429	0,00018
0,226	1,4739	-0,01544	0,00016
0,304	1,4700	-0,01629	-0,00016
0,387	1,4675	-0,01551	-0,00002
0,507	1,4646	-0,01372	0,00004
0,662	1,4616	-0,01067	-0,00003
0,774	1,4602	-0,00764	0,00012
0,890	1,4594	-0,00401	-0,00011
1,000	1,4590	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$nDE = x(1-x)(-0,0555 - 0,0336(1-2x) - 0,0371(1-2x)^2 - 0,0249(1-2x)^3)$$

Desviacion estandar de nDE: 0,00026

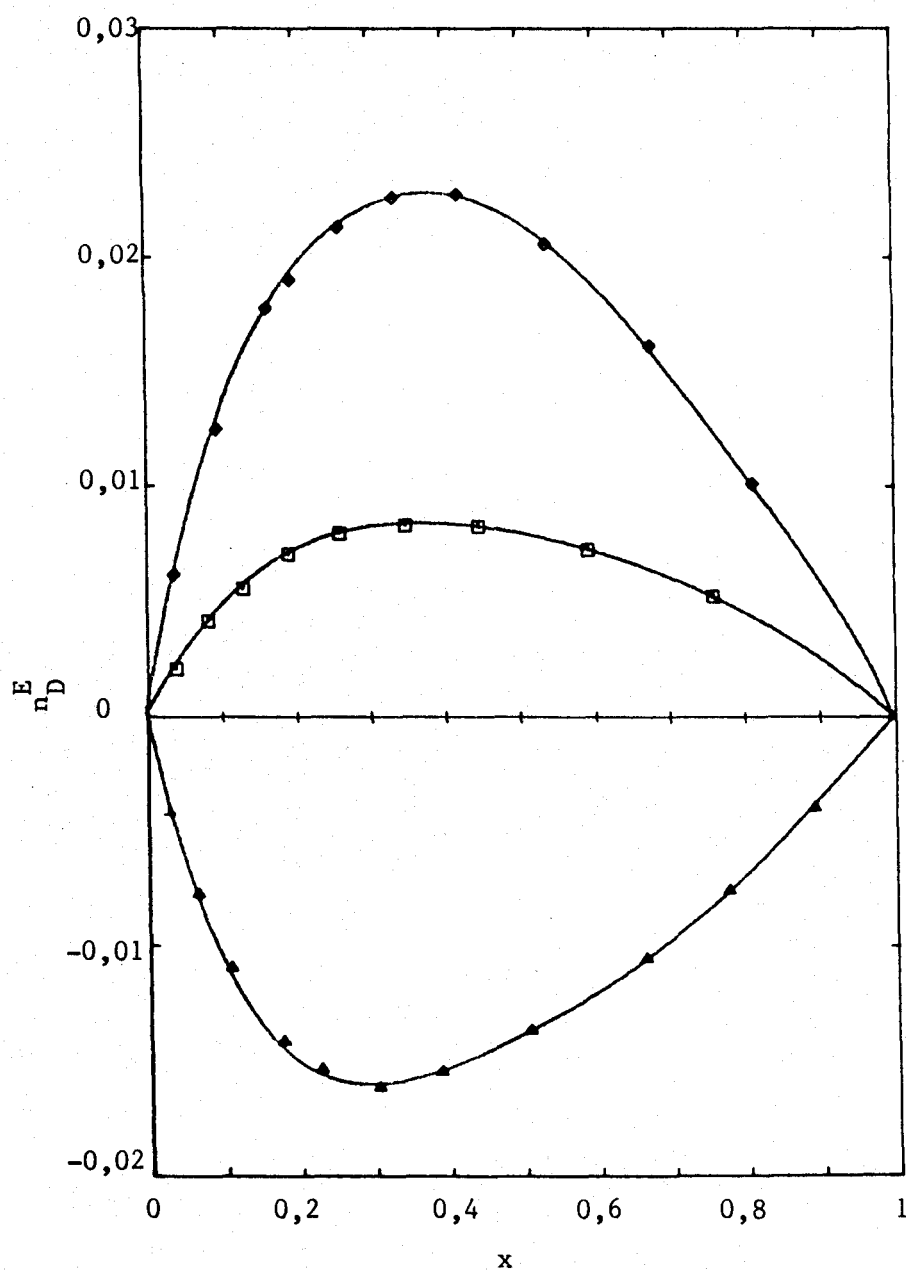


Figura 4.8.- Índices de refracción de exceso de oleico + disolventes no clorados a 298,15 K. Resultados experimentales:  $\diamond$ , n-HX;  $\square$ , c-HX;  $\triangle$ , BZ. Las curvas corresponden a las de mejor ajuste.

TABLA 12. Sistema oleico + tricloroetileno.

x	nD	nDE	d(nDE)
0,000	1,4743	-	-
0,067	1,4713	-0,00195	-0,00020
0,117	1,4691	-0,00338	0,00020
0,173	1,4676	-0,00400	0,00005
0,267	1,4656	-0,00454	-0,00013
0,439	1,4626	-0,00485	0,00002
0,525	1,4616	-0,00451	0,00018
0,617	1,4610	-0,00368	-0,00003
0,708	1,4605	-0,00276	-0,00007
0,819	1,4597	-0,00183	0,00008
0,924	1,4591	-0,00079	-0,00004
1,000	1,4587	-	-

Curva de mejor ajuste:

$$nDE = x(1-x)(-0,0180 - 0,01077(1-2x) - 0,00457(1-2x)^2 - 0,00340(1-2x)^3)$$

Desviacion estandar de nDE: 0,00015

TABLA 13. Sistema oleico + percloroetileno.

x	nD	nDE	d(nDE)
0,000	1,5028	-----	-----
0,080	1,4932	-0,00609	-0,00004
0,211	1,4826	-0,01089	0,00004
0,290	1,4780	-0,01201	0,00003
0,408	1,4725	-0,01232	-0,00013
0,519	1,4688	-0,01112	0,00009
0,622	1,4658	-0,00956	0,00001
0,694	1,4641	-0,00809	-0,00001
0,826	1,4615	-0,00487	-0,00005
0,908	1,4602	-0,00254	0,00005
1,000	1,4587	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$nDE = x(1-x)(-0,0458 - 0,0231(1-2x) - 0,0117(1-2x)^2 - 0,0109(1-2x)^3 - 0,00476(1-2x)^4)$$

Desviacion estandar de nDE: 0,00007

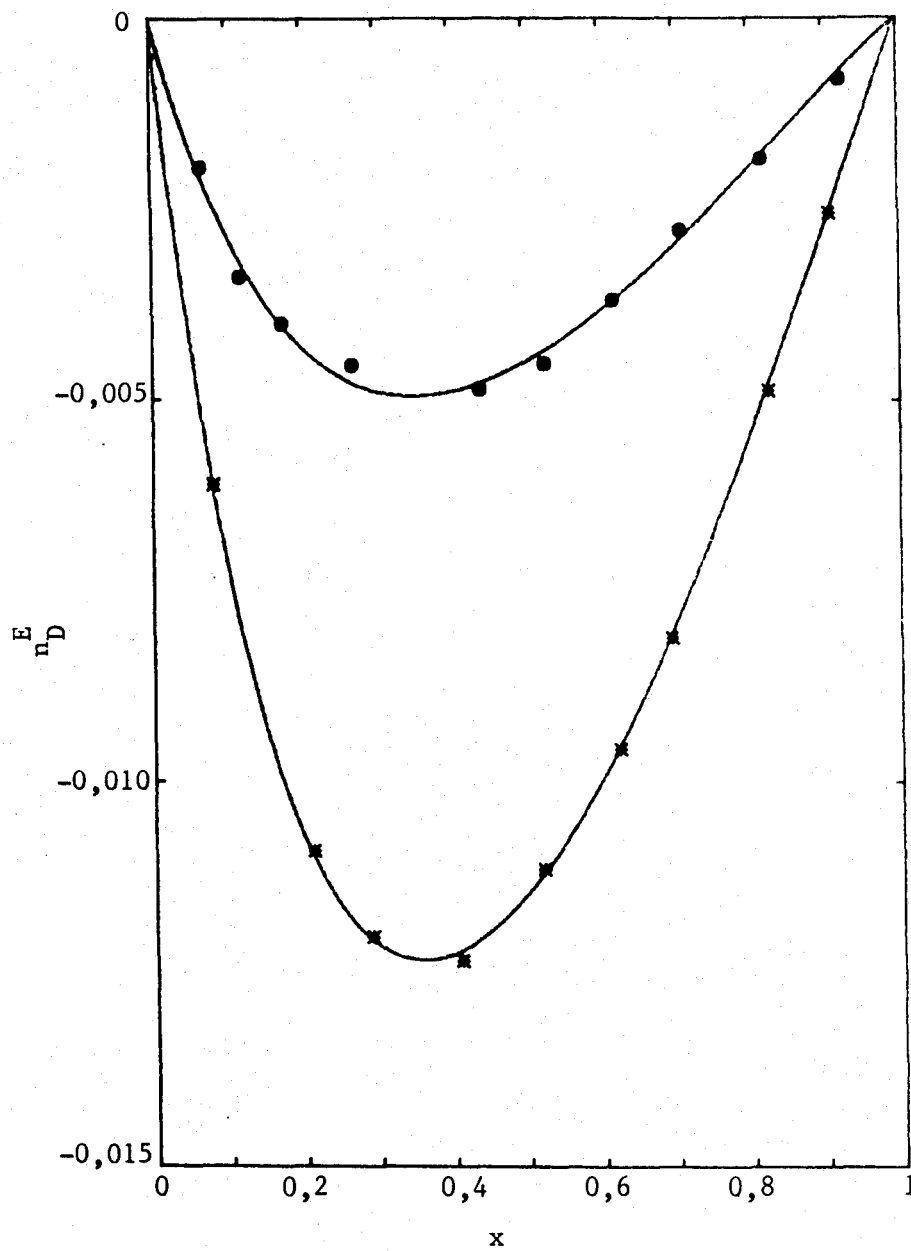


Figura 4.9.- Índice de refracción de exceso de oleico + disolventes clorados a 298,15 K. Resultados experimentales: ●, TRI; \*, PER. Las curvas son las de mejor ajuste.

4.4. Resultados experimentales de las densidades, volúmenes molares ( $V_m$ ), volúmenes de exceso (VE) y desviaciones de los volúmenes de exceso  $d(VE)$  entre los puntos experimentales y la curva de mejor ajuste de los sistemas estudiados a 298,15 K.

La representación gráfica de VE, para oleico + disolventes no clorados puede verse en la figura 4.10 y para oleico + disolventes clorados en la figura 4.11.

TABLA 14. Sistema oleico + n-hexano.

x	densidad (g cm <sup>3</sup> )	$V_m$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$d(VE)$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	0,6550	131,57	-----	-----
0,036	0,6759	137,91	-0,313	-0,046
0,094	0,7044	148,28	-0,653	0,016
0,162	0,7336	160,51	-1,073	0,017
0,195	0,7460	166,44	-1,253	0,010
0,260	0,7681	178,28	-1,560	-0,012
0,334	0,7893	191,78	-1,785	-0,018
0,420	0,8099	207,69	-1,904	-0,010
0,537	0,8326	229,53	-1,831	0,041
0,675	0,8536	255,39	-1,658	-0,032
0,812	0,8702	281,18	-1,164	0,011
1,000	0,8869	317,28	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$VE \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(-7,602 - 1,011(1-2x) - 0,706(1-2x)^2 + 1,85(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de VE: 0,028 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

TABLA 15. Sistema oleico + ciclohexano.

x	densidad (g cm <sup>3</sup> )	Vm (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d(VE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	0,7738	108,76	-----	-----
0,038	0,7849	116,84	0,094	-0,003
0,081	0,7960	125,82	0,149	-0,002
0,129	0,8070	135,87	0,169	0,004
0,189	0,8188	148,38	0,147	0,007
0,258	0,8303	162,53	0,076	-0,013
0,346	0,8423	181,00	0,030	0,008
0,444	0,8530	201,25	-0,030	-0,002
0,590	0,8654	231,63	-0,073	-0,000
0,757	0,8762	266,43	-0,138	0,000
1,000	0,8869	317,28	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$VE \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(-0,1918 + 0,5971(1-2x) + \\ + 0,3419(1-2x)^2 + 2,5202(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de VE: 0,007 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>



TABLA 16. Sistema oleico + benceno.

x	densidad (g cm <sup>3</sup> )	Vm (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d(VE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	0,8737	89,40	-----	-----
0,026	0,8740	95,42	0,091	0,000
0,064	0,8749	104,15	0,163	-0,008
0,107	0,8759	114,01	0,227	0,006
0,176	0,8776	129,51	0,264	0,002
0,226	0,8787	141,18	0,276	0,003
0,304	0,8803	158,94	0,260	-0,002
0,387	0,8819	177,78	0,184	-0,012
0,507	0,8839	204,99	0,049	0,021
0,662	0,8858	240,11	-0,149	-0,021
0,774	0,8862	265,70	-0,086	0,015
0,890	0,8866	292,18	-0,033	-0,005
1,000	0,8869	317,28	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned}
 VE \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)} = & x(1-x)(0,1569 + 2,992(1-2x) + \\
 & + 0,8494(1-2x)^2 - 4,642(1-2x)^3 + \\
 & + 0,8798(1-2x)^4 + 3,995(1-2x)^5)
 \end{aligned}$$

Desviación estandar de VE: 0,014 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

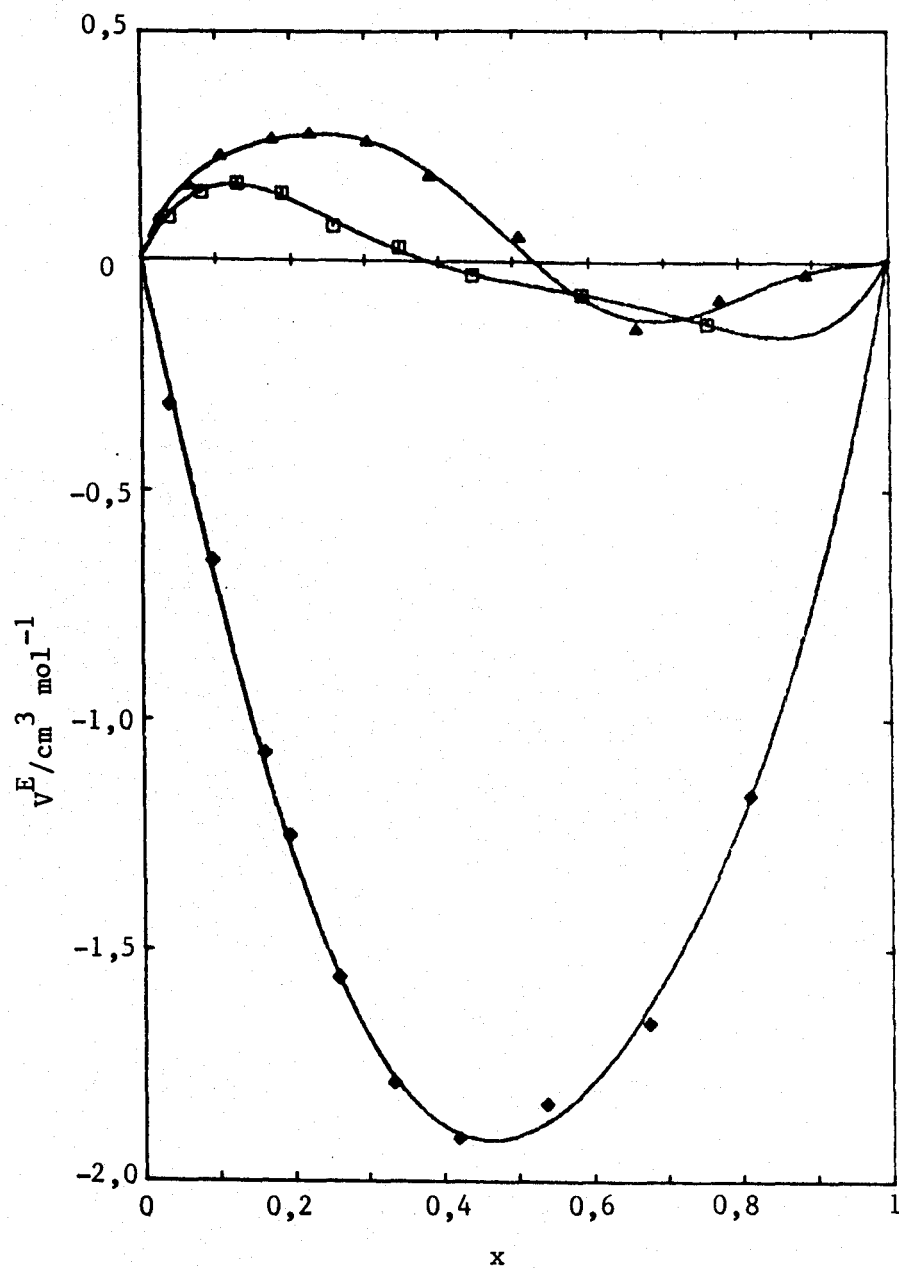


Figura 4.10.- Volumen de exceso molar de oleico + disolventes no clorados a 298,15 K. Resultados experimentales:  $\diamond$ , n-HX;  $\square$ , c-HX;  $\triangle$ , BZ. Las curvas corresponden a las de mejor ajuste.

TABLA 17. Sistema oleico + tricloroetileno

x	densidad (g cm <sup>3</sup> )	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d(VE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	1,4552	90,29	----	-----
0,067	1,3396	105,57	0,067	-0,005
0,117	1,2734	116,96	0,114	0,006
0,173	1,2132	129,70	0,135	-0,001
0,267	1,1350	151,05	0,153	-0,002
0,439	1,0377	198,08	0,142	-0,000
0,525	1,0026	209,59	0,130	0,006
0,617	0,9718	230,44	0,094	-0,008
0,708	0,9463	251,08	0,081	0,004
0,819	0,9204	276,24	0,045	0,000
0,924	0,8999	300,05	0,014	0,001
1,000	0,8869	317,28	----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$VE \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)(0,523 + 0,445(1-2x) + \\ + 0,223(1-2x)^2 + 0,126(1-2x)^3)$$

Desviación estandar de VE: 0,005 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

TABLA 18. Sistema oleico + percloroetileno.

x	densidad (g cm <sup>3</sup> )	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d(VE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	1,6158	102,63	----	----
0,080	1,4650	119,50	-0,300	-0,004
0,211	1,2898	147,48	-0,447	0,012
0,290	1,2129	164,36	-0,520	-0,011
0,408	1,1229	189,67	-0,536	-0,006
0,519	1,0573	213,57	-0,466	0,024
0,622	1,0086	235,69	-0,454	-0,030
0,694	0,9793	251,25	-0,352	0,015
0,826	0,9341	279,72	-0,211	0,001
0,908	0,9103	296,46	-0,076	-0,002
1,000	0,8869	317,28	----	----

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned}
 \text{VE (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)} = & x(1-x)(-2,001 - 0,9997(1-2x) - \\
 & - 0,4967(1-2x)^2 + 1,180(1-2x)^3 - \\
 & - 0,0597(1-2x)^4 - 3,591(1-2x)^5)
 \end{aligned}$$

Desviación estandar de VE: 0,020 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

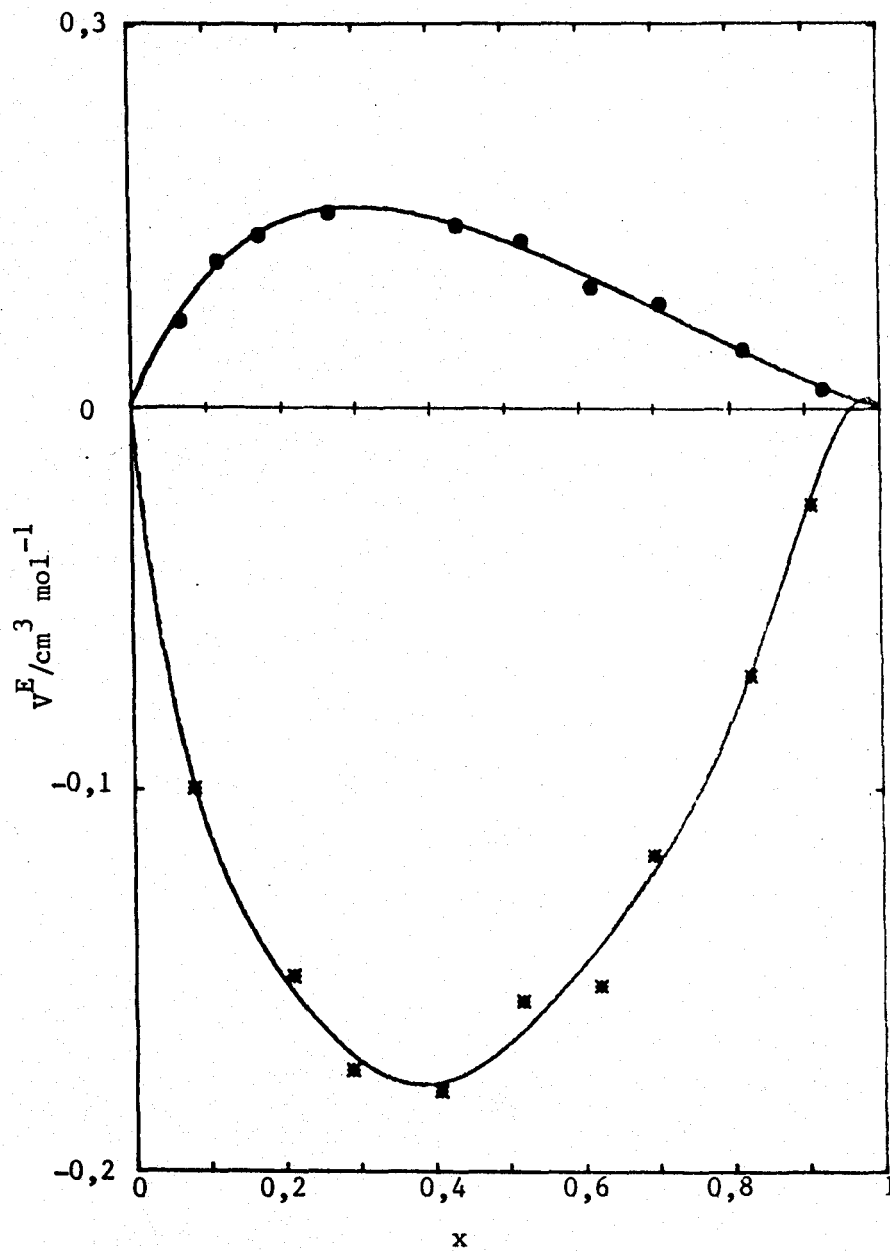


Figura 4.11.- Volumen de exceso molar de oleico + disolventes clorados a 298,15 K. Resultados experimentales: ●, TRI;\*, PER. Las curvas corresponden a las citadas de mejor ajuste.

4.5. Resultados experimentales de la refractividad molar (Rm), refractividad de exceso (RmE) y desviaciones d(RmE) entre puntos experimentales y curvas de mejor ajuste, para los sistemas estudiados a 298,15 K.

La representación gráfica de los puntos experimentales y las curvas ajustadas de RmE pueden verse para los sistemas: oleico + disolventes no clorados en la figura 4.12 y para oleico + disolventes clorados en la figura 4.13.

TABLA 19. Sistema oleico + n-hexano.

x	Rm (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	RmE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d(RmE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	29,925	-----	-----
0,036	32,068	0,0874	0,0003
0,094	35,381	0,1393	-0,0037
0,162	39,246	0,1187	-0,0015
0,195	41,078	0,0982	-0,0033
0,260	44,758	0,0626	-0,0011
0,334	48,927	0,0331	0,0014
0,420	53,815	0,0182	0,0076
0,537	60,433	-0,0223	-0,0104
0,675	68,237	-0,0471	0,0061
0,812	75,971	-0,0795	-0,0018
1,000	86,737	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned} \text{RmE (mol}^{-1}\text{)} = & x(1-x)(-0,0156 + 0,3949(1-2x) - \\ & - 0,4396(1-2x)^2 + 1,4569(1-2x)^3 + \\ & + 1,8366(1-2x)^4) \end{aligned}$$

Desviación estándar de RmE: 0,0058 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

TABLA 20. Sistema oleico + ciclohexano.

x	$R_m$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$R_{mE}$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$d(R_{mE})$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
0,000	27,724	-----	-----
0,038	29,993	0,0098	-0,0024
0,081	32,536	0,0133	-0,0012
0,129	35,355	0,0074	0,0005
0,189	38,889	-0,0054	0,0061
0,258	42,877	-0,0421	-0,0047
0,346	48,060	-0,0711	-0,0031
0,444	53,771	-0,0842	0,0048
0,590	62,427	-0,0907	-0,0019
0,757	72,340	-0,0543	0,0004
1,000	86,737	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$R_{mE} (\text{mol}^{-1}) = x(1-x)(-0,3729 - 0,0509(1-2x) + \\ + 0,5219(1-2x)^2 + 0,2677(1-2x)^3)$$

Desviacion estandar de  $R_{mE}$ :  $0,0038 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

TABLA 21. Sistema oleico + benceno.

x	Rm (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	RmE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d(RmE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	26,214	-----	-----
0,026	27,891	-0,0604	-0,0178
0,064	30,404	-0,0871	0,0056
0,107	33,236	-0,1285	0,0086
0,176	37,780	-0,1949	-0,0036
0,226	41,094	-0,2212	0,0007
0,304	46,528	-0,2694	-0,0122
0,387	51,813	-0,2609	0,0156
0,507	59,821	-0,2710	-0,0064
0,662	70,259	-0,1902	-0,0003
0,774	77,811	-0,1218	0,0021
0,890	85,615	-0,0688	-0,0012
1,000	93,214	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned} \text{RmE (mol-l)} = & x(1-x)(-1,066 - 0,5487(1-2x) + \\ & + 0,5021(1-2x)^2 + 0,124(1-2x)^3 - \\ & - 0,8081(1-2x)^4) \end{aligned}$$

Desviacion estandar de RmE: 0,0103 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>



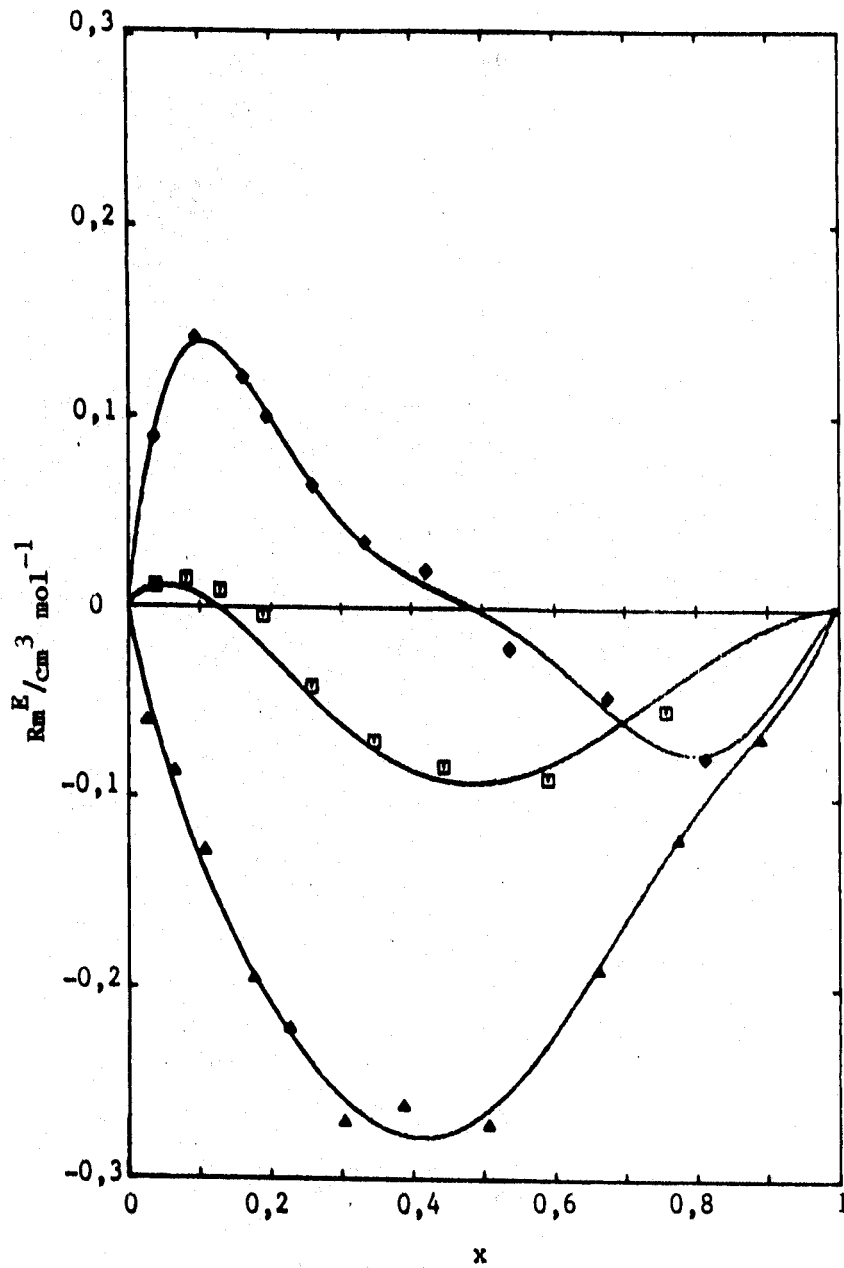


Figura 4.12.- Refractividad de exceso molar de oleico + disolventes no clorados a 298,15 K. Resultados experimentales:  $\diamond$ , n-HX;  $\square$ , c-HX;  $\triangle$ , BZ. Las curvas corresponden a las de mejor ajuste.

TABLA 22. Sistema oleico + tricloroetileno.

x	Rm (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	RmE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	d <sub>3</sub> (RmE) (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
0,000	25,389	-----	-----
0,067	29,950	0,0173	0,0004
0,117	33,350	0,0257	-0,0007
0,173	37,157	0,0342	0,0004
0,267	43,538	0,0395	0,0001
0,439	55,199	0,0352	-0,0004
0,525	61,029	0,0316	0,0004
0,617	67,263	0,0262	-0,0002
0,708	73,431	0,0214	0,0000
0,819	80,952	0,0139	-0,0000
0,924	88,065	0,0053	0,0000
1,000	93,214	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$\begin{aligned} \text{RmE (mol-1)} = & x(1-x)(0,1301 + 0,1039(1-2x) + \\ & + 0,1160(1-2x)^2 + 0,0133(1-2x)^3 - \\ & - 0,0819(1-2x)^4) \end{aligned}$$

Desviación estandar de RmE: 0,0004 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>

TABLA 23. Sistema oleico + percloroetileno.

x	$R_m$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$R_{mE}$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$d(R_{mE})$ ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
0,000	30,328	-----	-----
0,080	35,297	-0,0626	-0,0002
0,211	43,488	-0,1094	0,0001
0,290	48,442	-0,1229	0,0011
0,408	55,489	-0,1370	-0,0039
0,519	62,846	-0,1199	0,0064
0,622	69,332	-0,1113	-0,0056
0,694	73,888	-0,0836	0,0017
0,826	82,229	-0,0435	0,0012
0,908	87,405	-0,0237	-0,0009
1,000	93,214	-----	-----

Curva de mejor ajuste:

$$R_{mE} (\text{mol}^{-1}) = x(1-x)(-0,5144 - 0,2216(1-2x) + \\ + 0,1589(1-2x)^2 - 0,1736(1-2x)^3 - \\ - 0,3135(1-2x)^4)$$

Desviación estandar de  $R_{mE}$ :  $0,0040 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

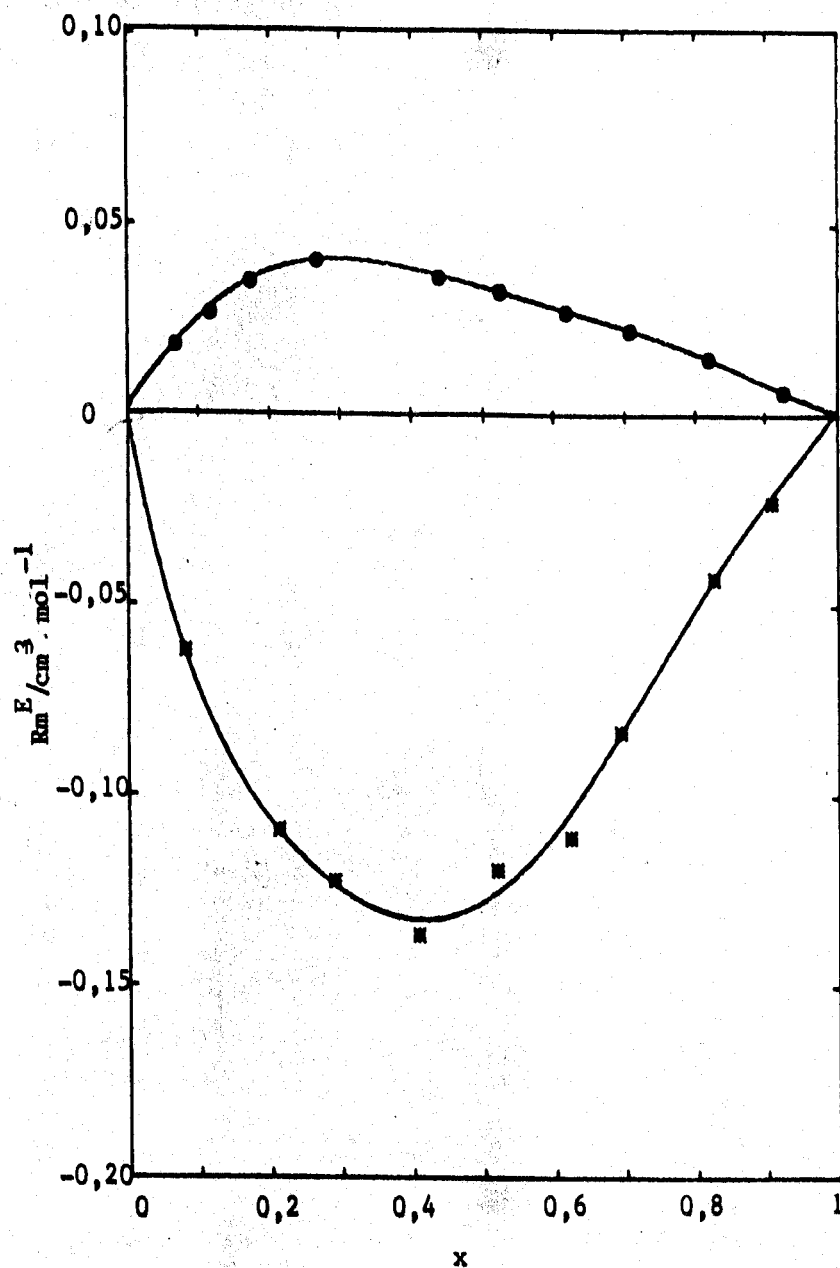


Figura 4.13.- Refractividad de exceso molar de oleico + disolventes clorados a 298,15 K. Resultados experimentales: ● TRI; \*, PER. Las curvas corresponden a las de mejor ajuste.

## CAPITULO 5.

### DISCUSION RESULTADOS

En este capítulo, se intentan explicar los resultados experimentales, de acuerdo con un análisis de los mismos basado en los resultados de otras mezclas que guarden una relación con las nuestras, por el tipo de compuestos utilizados en ellas.

Los resultados experimentales dependen de los efectos mutuos que los componentes producen uno en otro. Esta influencia se confirma por la divergencia entre las propiedades de la solución y la de los respectivos componentes, y se concreta en las conocidas funciones exceso.

En nuestro caso, hemos determinado macroscópicamente efectos que son fruto de interacciones entre componentes de un sistema binario.

Para ello hemos trabajado con compuestos que se aplican como disolventes en la técnica de extracción de grasas, para ver la implicación que pueden tener tales

interacciones en la formación de una asociación permanente entre ambos, y por tanto, que dificulte la separación una vez efectuada la extracción. Es la esencia de este trabajo, ya que los disolventes estudiados son los tradicionalmente utilizados en los procesos ingenieriles de extracción por disolventes de las grasas vegetales. Por otro lado, la elección del oleico se efectuó por ser el ácido graso insaturado más extendido en este tipo de grasas.

Nuestra intención es, pues, obtener información de las propiedades macroscópicas estudiadas, no con intención de cuantificar cada una de las propiedades microscópicas, sino de buscar una información útil, de tipo cualitativo, sobre las interacciones posibles, intentando estimarlas en un sentido comparativo para el conjunto de los disolventes empleados.

Para comenzar el análisis, nos basaremos en una comparación de resultados de mezclas diferentes pero con cierta analogía; nos referimos a la presencia común de "puntos activos" o puntos de interacción preferente, relacionados con los "grupos" utilizados en la aplicación de las teorías de mezclas. Se analizará cómo influye la presencia de los puntos activos, sus posibles interacciones y la repercusión de las mismas en la magnitud de los valores de las funciones exceso. Un "grupo" lo definimos como un átomo o grupo de átomos situados en un entorno molecular dado. En un desarrollo teórico, utilizando por ejemplo el modelo cuasi-cristalino de Barker (35), generalizado para cualquier tipo de moléculas, se tienen en cuenta distintos tipos de contacto en cada molécula y además se supone que cada una ocupa un determinado número de sitios en una red definida. Cada sitio se identifica con un átomo o grupo de átomos de la molécula, asignándole un cierto número de coordinación que se refiere al número de posibles direcciones o superficies de contacto entre un grupo de una molécula y los posibles grupos de las demás moléculas.

En las moléculas de nuestros compuestos, podemos distinguir para sus posibles interacciones, "grupos" diferenciados, de los que hemos hablado y que van a tener un significado importante para el estudio interpretativo que llevamos a cabo.

Las interacciones de estos "grupos" se caracterizan por un número variable de parámetros, como indicábamos en un párrafo anterior y en el apartado 2.3 del capítulo 2, pudiéndose determinar por procedimientos teóricos las propiedades de las mezclas binarias en función de dichos



La dimerización representa un equilibrio y como tal, estará sujeto a las leyes del mismo, con una constante característica,  $K_e$ , que dependerá del medio. Su desplazamiento por influencia de los disolventes no es posible analizarlo cuantitativamente por los datos puramente termodinámicos de que disponemos. De forma cualitativa podemos argumentar que aquellos disolventes que provoquen una mayor interacción OL-DISOL, tendrán más facilidad para desplazar el equilibrio hacia la forma monómera, rompiendo puentes de hidrógeno con efecto entálpico positivo.

Se debe considerar el doble puente de hidrógeno entre grupos carboxílicos de una gran estabilidad; en presencia de los disolventes clorados, al ser mayor la electronegatividad del oxígeno (3,5 escala Pauling), que la del cloro (3 misma escala), no permite la competencia entre ambos para éste tipo de interacciones; pero sí alterar el equilibrio entre las formas asociadas (OL-OL y DISOL-DISOL) al aparecer otras nuevas.

En este contexto, no aplicamos alguna de las teorías existentes al respecto, cuyo significado sería el de estudiar la concordancia entre los datos experimentales y los proporcionados por la teoría aplicada. Para ello, sería más orientativo trabajar sobre mezclas en las que, a priori, se quiera cuantificar un efecto determinado.

### 5.1. Estudio interpretativo.

En general, en el estudio de disoluciones no ideales, la no idealidad surge a partir de la existencia de complejos en la solución, presentes en mayor o menor intensidad. Nos referimos a la existencia de interacciones específicas, de ahí que las desviaciones negativas de la ley de Raoult (calores exotérmicos de mezcla) se atribuyan a la formación de una nueva "especie química" o la formación de un nuevo tipo asociado en la mezcla. La desviación positiva de la ley de Raoult (calores endotérmicos en la mezcla) se atribuye al reforzamiento de las autoasociaciones de algunos de los componentes (104).



En general, de hecho, las mezclas binarias son de un comportamiento desconocido a priori, particularmente en mezclas complejas, de componentes polares con considerable diferencia en su volumen molar, y con varios puntos activos en el mismo compuesto, como es el caso de las estudiadas por nosotros en esta memoria.

Hepler y Fenby (105) en un primer artículo consideraron la posibilidad de establecer las diferencias de la idealidad en términos de diferenciar la "contribución física" ( $\Delta H_f$ ) en la entalpía de exceso HE y de la "contribución química" ( $\Delta H_q$ ), como indica la expresión /5.1/,

$$HE = \Delta H_f + \Delta H_q \quad /5.1/$$

pero fué tarea difícil razonar que la entalpía de exceso era, para el caso de las mezclas estudiadas, dependiente en mayor grado de uno de los dos sumandos de la expresión, puesto que no se tienen datos objetivos que separen la contribución de uno u otro al valor final. Es bastante difícil aclarar si la "contribución química" es despreciable frente aquella o aquella frente a ésta.

Se podría considerar que se está hablando de "valores razonables" en ambos casos, de forma que podemos decir en el caso del oleico, con certeza, que los puentes de hidrógeno juegan un papel importante, y que entre un cloro (de los disolventes clorados) y el -OH (del OL), puede aparecer una interacción con algún carácter de puente de hidrógeno y por tanto de interacción específica. O que es posible que entre el cloro (deficiente de cargas, y con posibilidad de actuar como aceptor) y el oxígeno del grupo carbonilo del oleico, C=O, aparezca una interacción del tipo aceptor-donador. Aunque estas últimas posibilidades, a priori, no se pueden descartar las analizaremos con más detalle a lo largo de este capítulo.

En general, podemos establecer previamente, partiendo del conocimiento de las moléculas que constituyen la mezcla, unos puntos donde la interacción sea posible. Serán los considerados puntos activos o grupos activos. Si se conoce el comportamiento de cada uno de ellos y sus repercusiones respecto a cada una de las funciones exceso, podremos proporcionar una explicación a los resultados experimentales, de acuerdo con los conocimientos que tenemos

sobre tal o cual grupo funcional.

A este respecto, no existe un comportamiento lineal, de forma que entran en juego más factores, ya que de ser así, con el conocimiento previo de las moléculas podríamos establecer el resultado, creando un modelo y aplicando alguna de las teorías existentes.

Una cosa es cierta y es que por este método no podremos distinguir la magnitud de cada una de los posibles factores que intervienen en el resultado macroscópico de la función determinada; tan solo, justificar la magnitud de los valores encontrados, o sea, efectuar lo que llamaríamos una "valoración cualitativa del problema". Este mismo argumento se puede extender a cualquiera de las funciones exceso estudiadas.

Sobre los cambios de volumen, volumen de exceso, en mezclas de dos líquidos (binarias), influyen efectos semejantes que para otras funciones exceso, aunque pueden variar las formas concretas de cómo influyen en el cambio de volumen.

Podemos indicar algunos de los diversos factores conocidos por sus repercusiones en la magnitud de la citada función, como indicábamos en un capítulo anterior.

- Diferencia en tamaño de las moléculas de los componentes.
- Diferente forma de las moléculas (lineal, ramificada, etc.).
- Cambios estructurales, tales como cambios en la correlación de las orientaciones moleculares.
- Variación (reforzamiento, debilitamiento) en las interacciones moleculares y energías de interacción entre moléculas iguales y desiguales.
- Formación de nuevas especies químicas.

Normalmente, los cambios de volumen ocurren por combinación de los factores citados. Consecuentemente, la complejidad asociada con la búsqueda de la causa de los

cambios del VE presenta cierta dificultad. Sin embargo, como anteriormente hemos citado, dichos resultados tienen aplicación para la conversión de funciones termodinámicas de exceso determinadas a presión constante, a la condición de volumen constante.

## 5.2. Comentarios sobre las contribuciones a las entalpías de exceso.

Para todos los sistemas estudiados, OL+DISOL, excepto para la mezcla OL+TRI, la entalpía de exceso HE es positiva; de ello se traduce que la suma de las contribuciones endotérmicas de rotura de las ligaduras OL-OL y DISOL-DISOL es superior a la contribución exotérmica que resulta de la formación de ligaduras OL+DISOL, con la excepción citada OL+TRI.

En primera aproximación se puede escribir:

$$HE(\max) = H(OL-OL) + H(DISOL-DISOL) - H_{int}(OL-DISOL)$$

siendo,

$H(OL-OL)$ : contribución entálpica de rotura de las ligaduras OL-OL

$H(DISOL-DISOL)$ : contribución entálpica de rotura de las ligaduras DISOL-DISOL

$H_{int}(OL-DISOL)$ : contribución entálpica de formación de ligaduras intermoleculares (int) OL-DISOL.

La asimetría de las curvas  $HE = f(x)$ , muestra que el OL está fuertemente asociado. El desplazamiento del máximo hacia zonas de baja concentración, refleja las diferencias en los volúmenes molares.

En general, la magnitud de HE es pequeña, como consecuencia del hecho de que la contribución de las interacciones intermoleculares es tanto más significativa

(refiriéndonos a un mismo tipo de interacción), cuanto más pequeñas son las moléculas (106).

En nuestro caso, el OL tiene una molécula de gran tamaño (además dimerizada); de ello resulta que la posibilidad de aproximación, y por tanto, la posibilidad de contacto OL-DISOL por sus partes activas, disminuye. Cuando la cadena alifática es larga (caso del OL), existe un "efecto de dilución" (42)(107)(108) de los puntos activos (grupos carboxílicos y etilénicos), con una disminución paralela de la posibilidad de contacto entre los grupos activos de las moléculas desiguales (OL-DISOL) en la mezcla. Ello implica la disminución, relativamente fuerte, de la influencia de  $H(\text{OL-DISOL})$ ; pero a su vez provoca una disminución, menos fuerte, de la influencia de  $H(\text{OL-OL})$ , como consecuencia de más necesidad de DISOL para separarlas.

Como contrapartida, se produce una contribución fuerte de  $H(\text{DISOL-DISOL})$ , ya que las moléculas de disolvente pueden separarse con mayor facilidad en presencia de las grandes moléculas de OL.

### 5.3. Entalpías de exceso. Análisis de los valores experimentales.

Sistema OL + n-HX.

La curva de entalpia de exceso del citado sistema es positiva, tiene carácter endotérmico. Presenta un valor máximo de 224 J mol<sup>-1</sup> a una fracción molar de 0,437 de oleico; es pues asimétrica, como corresponde a líquidos de diferente volumen molar y diferente polaridad y asociación.

La curva se ajustó sobre 18 puntos experimentales, resultando una desviación estandar de 2,19 J mol<sup>-1</sup>, lo que supone un error sobre el valor máximo de 0,98 %, menor del 1 %. No se contabilizan los puntos experimentales resultantes de mezclar líquidos iguales, experiencias habituales con todos los sistemas.

#### Sistema OL + c-HX.

La curva correspondiente al sistema es positiva, con un máximo de  $544 \text{ J mol}^{-1}$  a una fracción molar de 0,365; es pues más asimétrica que la anterior y con valores más altos.

La curva se ajustó sobre 16 puntos experimentales y resultó una desviación estandar de  $2,16 \text{ J mol}^{-1}$ , lo que supone un error sobre el valor máximo del 0,40 %.

#### Sistema OL + BZ.

Para esta curva, también positiva, los valores del máximo corresponden a  $397 \text{ J mol}^{-1}$  y una fracción molar de 0,373, siendo también asimétrica y con valores intermedios de los dos anteriores.

La curva se ajustó sobre un total de 17 puntos experimentales, resultando una desviación estandar de  $4,84 \text{ J mol}^{-1}$ , lo que supone un error sobre el valor máximo del 1,22 %.

#### Sistema OL + TRI.

En este caso, los valores de la entalpía de exceso son negativos, como corresponde al carácter exotérmico de la mezcla, presenta un mínimo de  $-160 \text{ J mol}^{-1}$  para una fracción molar de 0,299, y la curva tiene un carácter más asimétrico que las anteriores.

La curva se ajustó sobre un total de 16 puntos experimentales, resultando una desviación estandar de  $3,93 \text{ J mol}^{-1}$ , lo que supone un error sobre el valor máximo del 2,46 %.

#### Sistema OL + PER.

Los valores de la entalpia de exceso son positivos para esta mezcla, de una magnitud pequeña, el máximo corresponde a 62,6 J mol<sup>-1</sup> y una fracción molar de 0,321, tiene por tanto carácter asimétrico, con valores bastante pequeños comparados con los anteriores.

La curva se ajustó sobre un total de 18 puntos experimentales, resultando una desviación estandar de 1,59 J mol<sup>-1</sup>, lo que supone un error sobre el valor máximo del 2,49 %.

En general, la precisión de las medidas es muy aceptable, tan sólo es menor en los dos sistemas con los disolventes clorados, lo que es atribuible a la posibilidad de que exista una pequeña alteración producida por la presencia de mercurio. De acuerdo con lo que hemos encontrado en la bibliografía, este tipo de compuestos como el tricloruro o tetracloruro de carbono, y en general los disolventes clorados, pueden producir una reacción muy lenta con el mercurio. MacGlashan (109) propuso como sistema patrón la mezcla tetracloruro de carbono + benceno a 25 °C. Pero surgieron críticas sobre la mezcla propuesta (101) (110), derivadas de pequeñas desviaciones encontradas entre valores de diversos laboratorios, atribuidas por Watts y col. (111) al hecho citado de la lenta reacción con mercurio.

La consistencia y bondad de los resultados se analizan a partir de las desviaciones estandar (ecuación 2.15) debido a que las funciones son resultados de los ajustes de una ecuación a una serie de puntos experimentales.

Para la discusión de nuestros resultados, como haremos en apartados siguientes, distinguiremos entre los sistemas que tengan cierta analogía; así, separaremos las mezclas estudiadas en dos grupos, de acuerdo con las características de los disolventes utilizados:

a) disolventes no clorados:

OL + n-HX

OL + c-HX

OL + BZ

b) disolventes clorados:

OL + TRI  
OL + PER

Veamos algunas generalidades sobre el conjunto de los compuestos utilizados, comenzando por el primer conjunto de hidrocarburos (n-HX; c-HX; BZ).

Estos compuestos, a mezclar con el OL, tienen todos seis átomos de carbono; el n-HX, alifáticos; el c-HX, alicíclicos; el tercero BZ, de carácter aromático y por tanto con posibilidades de formar interacciones de tipo  $\pi$ .

Los dos últimos tienen una propiedad común, derivada de su forma espacial, calificada en estudios de mezclas, de "rompedora de estructuras" (112). Cuando se adicionan estos compuestos destruyen ampliamente el orden estructural, sobre todo respecto a las cadenas lineales alifáticas; el n-HX, por el contrario, tiene una estructura más acomodable entre dichas cadenas.

En el caso de los disolventes calificados clorados, los dos compuestos correspondientes a este grupo son, por un lado de carácter olefinico, con un doble enlace, y por otro son compuestos clorados. Dispone el TRI de tres átomos de cloro,  $C_2HCl_3$ , y el PER de cuatro,  $C_2Cl_4$ ; la diferencia esencial entre ellos es que el TRI dispone de un átomo de hidrógeno que supone un punto activo en la molécula, del que carece el PER.

Comenzaremos por la interpretación de los resultados de las mezclas OL + n-HX, + c-HX, + BZ. En ellas, existe una propiedad común, la no polaridad de los componentes mezclados con oleico, aunque presenten otras particularidades.

El OL en estado sólido presenta una estructura ordenada en su red cristalina, de la forma como indica la figura 5.1. Presenta la propiedad anfifílica, hidrófila por el grupo carboxílico (polar) y lipófila por la cadena alifática (apolar). Resultado de la citada ordenación y propiedad es su carácter tensoactivo, cuya repercusión en nuestros sistemas provocó la introducción de un grado de

agitación suficiente para efectuar las mezclas.

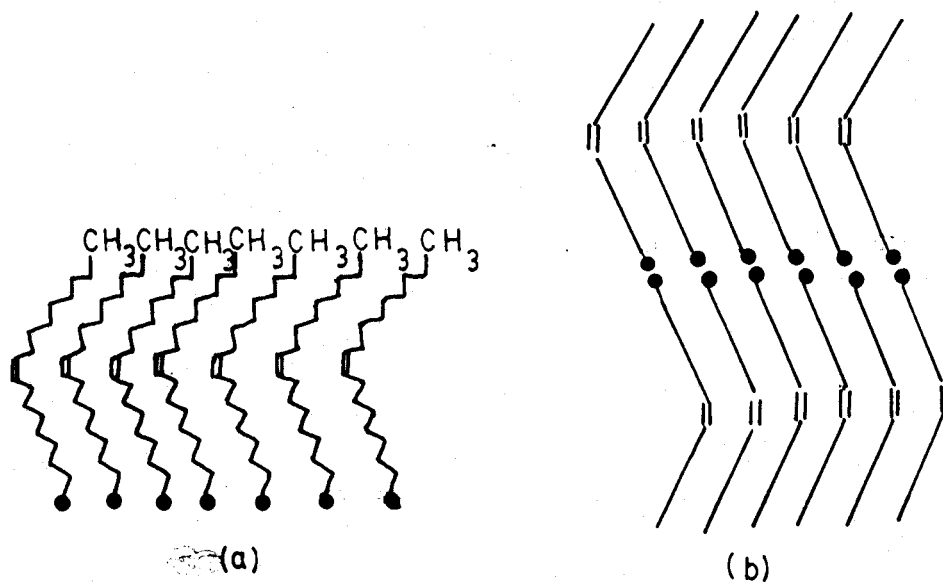


Figura 5.1.- Estructura del ácido oleico, forma cis, en estado sólido. (a) Forma simple y (b) forma dimerizada.

Como la temperatura a la que trabajamos es próxima a la de fusión (16,3 °C), consideraremos, sin gran error, que la estructura en el estado líquido a 25 °C es semejante a la que presenta en estado sólido.

La cadena, como puede observarse, presenta una particularidad respecto a los puentes de hidrógeno y sus formas dimeras, presentándose ordenadas excepto en la superficie, donde se encontrarían la parte lipófila o hidrófila de acuerdo con el medio externo. Puede observarse la colocación de los dobles enlaces.

Respecto al doble enlace, indicaremos una propiedad que influye en las propiedades del OL en estado puro, y lo hará también en las de sus mezclas. Es la polaridad (mayor densidad electrónica) del doble enlace, débil pero sensible, impidiendo el acercamiento máximo de las cadenas alifáticas, presentándose un ensanchamiento por la parte correspondiente; dando lugar, a lo que Cabrera (113) denomina "espacio vacío" entre dos cadenas lineales de OL.



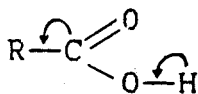
Ello explica la menor viscosidad de los ácidos grasos cuanto aumenta el grado de insaturación, al ser mayor el volumen de los "espacios vacíos" y la separación entre cadenas; en el caso del linoleico, con dos dobles enlaces, o del linolénico, tres dobles enlaces, sus viscosidades deben disminuir. Sus propiedades son (114):

	Punto de fusión (°C)	Viscosidad (cSt, 20°C)
oleico(9-octadecenoico)	16,3	7,23
linoleico(9,12-octadecadienoico)	-6,5	5,58
linolenico(9,12,15-octadecatrienoico)	-12,8	4,84

Por otro lado, en la molécula de OL existe un efecto inductivo del doble enlace frente al grupo carboxílico, que hace menos fuerte el enlace de hidrógeno existente, como puede verse por los puntos de fusión de los ácidos antes citados. Su presencia debilita el carácter polar del carbono del grupo carboxílico, como lo demuestra las diferencias entre los momentos dipolares, en Debye (D), de los citados ácidos (a 18 °C y como disolvente BZ) (115).

	Momento Dipolar
estearico	1,04 D
oleico	1,42 D
linoleico	1,51 D
linolenico	1,56 D

Lo que significa una polaridad inductiva mayor en el caso del linolénico. Esta polarización se denomina "efecto inductivo", cuyo esquema es:

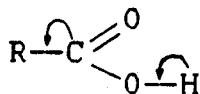


y su magnitud en los distintos ácidos grasos citados se indica a continuación en orden decreciente: linolenico>linoleico>oleico>estearico.

Hemos visto, para cadenas de igual longitud, cómo influyen sus características en las propiedades de grupo carboxílico; veamos ahora para cadenas de igual característica, y distinta longitud, cual es su influencia.

En general, podemos decir que un grupo alquílico es más electropositivo que un átomo de hidrógeno, atrae mejor a los electrones que éste último, lo que es medible y cuantificable en la magnitud del potencial de ionización o energía necesaria para arrancar 1 electrón. Este efecto influye en las fuerzas relativas de los ácidos (88), como el metanoico (fórmico), con pK 3,75; etanoico (acético), pK 4,75; n-butírico (C4), pK 4,81; n-caproico (C6), pK 4,83.

Comparados con el hidrógeno, los grupos alquílicos hacen disminuir el grado de acidez como consecuencia de la polarización, que es conducida a lo largo de la cadena por inducción eléctrica, aumentando el envío de electrones hacia el átomo de hidrógeno. Cualquier efecto que en una molécula favorezca la separación de electrones del átomo unido al hidrógeno, y por tanto, de este último, tiende a incrementar la fuerza del ácido, y si aumenta el envío de electrones hacia el átomo de hidrógeno, disminuye la acidez.



La acidez para los distintos ácidos citados se indica en orden decreciente: metanoico > etanoico > butírico > caproico

De acuerdo con el análisis anterior se puede concluir lo siguiente: si existe en la mezcla una alteración en la estructura electrónica de la molécula, resultado de algún tipo de interacción con la cadena alquímica del OL, se produce como consecuencia de ello una variación en la fuerza del enlace de hidrógeno, como acabamos de ver; ello tendrá una repercusión energética al efectuar la mezcla, ya que una ruptura o debilitamiento de un enlace de hidrógeno, como hemos citado, tiene un efecto entálpico positivo.

En el proceso de mezcla, con OL, las moléculas del disolvente encuentran un lugar preferente donde colocarse, el citado "espacio vacío", donde puede ocurrir una interacción con el doble enlace, dependiendo de las propiedades del disolvente; por tanto, las propiedades del

ácido se modificarían, al hacerlo la estabilidad electrónica que la molécula poseía en su estado puro.

Para estabilizar la nueva estructura, se desprende o se absorbe energía, siendo, a su vez, cuantificable experimentalmente utilizando un método microcalorimétrico, que es nuestro caso.

Para resumir, hemos de decir, que las relaciones sencillas que se cumplen en los compuestos monofuncionales se modifican drásticamente cuando están presentes más de una función (grupo carboxílico + cadena alquílica + doble enlace), como hemos visto en los ácidos grasos citados. Al trabajar con OL, nos encontramos con esta dificultad, sobre todo a la hora de interpretar la magnitud relativa de cada uno de los efectos superpuestos, al encontrarnos con varios de ellos, siendo difícil discernir sobre la repercusión de cada uno de ellos en el resultado final.

Veamos, a partir de estas premisas, las diferencias encontradas entre los valores de HE para las diferentes mezclas.

#### 5.4. Mezclas de OL con disolventes no clorados, + n-Hx, + c-HX, + BZ.

Los resultados de HE son, como hemos visto: OL + c-HX = 544; OL + BZ = 397; OL + n-HX = 224 J mol<sup>-1</sup>.

Antes de comenzar el estudio interpretativo de nuestros resultados, se analizará el comportamiento de los disolventes utilizados en mezclas significativas.

La molécula de n-HX es lineal, sin momento dipolar, poco activa. Es un diluyente que puede ser acomodado intersticialmente, sin posibilidades de interacción específica dentro de la matriz de las moléculas lineales de OL asociadas por puentes de hidrógeno y por tanto con el doble de longitud, como vimos en la figura 5.1. Se supone en este caso que se producen principalmente alteraciones de

las fuerzas de dispersión, que tienen en general un efecto endotérmico de pequeño valor (112).

La molécula de c-HX se puede considerar globular y pseudo-esférica (112). Tiene mayor dificultad que la de n-HX para colocarse dentro de una red y por tanto tiene mayor posibilidad de romper el orden longitudinal de las moléculas de OL. Este efecto tiene una repercusión positiva en la HE de mayor envergadura que en caso del n-HX, como se comprueba experimentalmente. Se producen igualmente alteraciones de las fuerzas de dispersión de efecto endotérmico, ya citado.

La de BZ puede considerarse plana, más autoasociada que la de c-HX, por interacciones de sus nubes  $\pi$ , y presentando una propiedad no existente en los disolventes anteriores, que es su poder donador (116-parte III) y su posibilidad de formar nuevas interacciones de tipo  $\pi-\pi'$ , o  $\sigma-\pi$ , entre moléculas desiguales, como veremos.

Con el BZ en presencia de otro donador, o un aceptor, pueden originarse interacciones. En nuestro caso, entre los electrones  $\pi$  del BZ y la nube electrónica del enlace  $\pi'$  del doble enlace del OL; este fenómeno es exotérmico, de efecto entálpico negativo, contrario al que resulta del rompimiento de la interacción  $\pi-\pi$  de la autoasociación BZ-BZ, de efecto entálpico positivo fuerte (95) (117).

Se podría afirmar en este caso, que si la HE de la mezcla OL + BZ es menos positiva, es debido a la presencia de un disolvente con poder donador y con una mayor posibilidad de formar complejos donador-aceptor, con aportación exotérmica para la HE.

Para profundizar en el estudio de los efectos de estos disolventes en sus mezclas, estudiaremos algunas en las que intervienen, de ellos entre sí y con otros compuestos significativos por poseer puntos activos semejantes a los nuestros, aunque en moléculas más sencillas (112)(116)(118).

HE  
(J mol<sup>-1</sup>)

n-HX + c-Hx	220	(ellos entre si)
n-HX + BZ	911	( " " " )
c-HX + BZ	798	( " " " )
hexanol + BZ	1060	(grupo hidroxilo, -OH)
hexanol + n-HX	465	( " " " )
n-Hx + cis-2-hexeno	74,5	(doble enlace carbono 2)
n-HX + 1-hexeno	60	(doble enlace carbono 1)
BZ + 1-hexeno	534	( " " " " )

La autoasociación es más fuerte en el caso del BZ que en los otros, debido a la interacción de tipo  $\pi$ - $\pi$  intermolecular BZ-BZ. Para el BZ, en sus mezclas con n-HX, el efecto de ruptura de dichas autoasociaciones es mayor que con c-HX, como puede comprobarse ante la magnitud del efecto entálpico positivo.

El comportamiento de los tres compuestos frente a una cadena alquílica larga, puede estudiarse en sus mezclas con n-hexadecano, n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> (112).

	GE (J mol <sup>-1</sup> )	HE (J mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
n-HX + n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-65,3	129	-0,495
c-HX + n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-177	502	0,632
BZ + n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	91	1256	1,116

Del análisis que hace Rowlinson y Swinton (112), se puede resumir lo siguiente.

El n-HX presenta valores de HE pequeños y positivos, derivados del efecto más probable de alojamiento de las cadenas del n-HX entre las del otro n-alcano de cadena más larga, sin grandes repercusiones energéticas. Son los efectos ordinarios entre hidrocarburos alifáticos de cadenas diferentes, sin otro grupo funcional que presente otros posibles efectos. El VE negativo indica una contracción

grande consecuencia del citado alojamiento del n-HX.

Para el c-HX, la HE es mayor que para el anterior, aunque pequeña aún. El VE es positivo, resultado del cambio estructural de las cadenas alquílicas, que supone una separación de las mismas.

El BZ presenta en la mezcla una HE positiva y de alto valor y un VE de exceso alto y positivo. Sobre las diferencias de los resultados entre c-HX y BZ, en sus mezclas con la larga cadena alquílica, se pueden considerar dos efectos:

a) Referente al c-HX, destrucción, con un valor intermedio para los tres casos estudiados, del orden de orientación longitudinal de la cadena alifática, por la adición de un "rompedor de estructuras" consistente en un segundo componente globular, que produce un cambio en el orden estructural. Esto proporciona un aumento en las contribuciones positivas a la HE, de tipo no específico y por tanto de valor intermedio al no presentarse un complemento positivo significativo por ruptura de autoasociaciones de tipo específico, generalmente más energéticas.

La influencia del efecto orientacional en VE no está suficientemente aclarado todavía, aunque los valores derivan principalmente de la propiedad común de ambos, c-HX y BZ, la de ser eficientes "rompedores de estructura".

b) Las mezclas formadas por el BZ y una larga cadena alquílica, n-hexadecano, tienen alto GE y HE; en general, los valores de todas las funciones exceso bastante más altos que para los otros compuestos. Por lo que puede deducirse para nuestras mezclas que el efecto del BZ frente a una cadena alquílica lineal es más acusado (positivo) que el de los otros hidrocarburos citados. Se incluye en el argumento la mayor posibilidad de ruptura de las formas autoasociadas del BZ, de efecto positivo en HE y en VE.

Volviendo a nuestras mezclas, sería necesario analizar el comportamiento de los citados disolventes frente a una cadena polar con doble enlace, y un grupo carboxílico

en un extremo. Lo tenemos que hacer por separado por no encontrar mezclas con moléculas que incorporen ambos puntos activos.

El OL es un compuesto polar, que puede actuar como donador de protones, como se refleja en sus puentes de hidrógeno, encontrándose dimerizado en su forma normal. Valores positivos altos de HE en sus mezclas significarían ruptura de las formas autoasociadas del compuesto puro, sin tener en cuenta valores contrapuestos, de formación de nuevas interacciones.

Las posibles interacciones específicas que se puedan originar se orientarán al doble enlace y al grupo carboxílico. Se producen en algún caso con el BZ, pero no con los otros disolventes. Podría ser entre su nube  $\pi$  y el grupo carboxílico (por los grupos carbonilo o hidroxilo del carboxilo); lo que significaría una solvatación entre OL + BZ. O entre la nube  $\pi$  del Bz y la  $\pi'$  del doble enlace. No necesariamente implicarían la ruptura del doble puente de hidrógeno, pero como ya hemos dicho, sí su debilitamiento y la alteración de su equilibrio.

Es difícil, con tan solo nuestros datos termodinámicos, cuantificar la fuerza relativa de ambas interacciones. Sin embargo, nos inclinaremos a lo largo de la discusión a establecer el doble enlace del OL, como un lugar preferente, aunque no exclusivo, para originarse interacciones específicas, debido a encontrarse activado y representar un ensanchamiento donde puede más fácilmente colocarse el disolvente.

Como prueba de su reactividad, indicaremos que en presencia del oxígeno del aire da lugar a reacciones de oxidación iniciadas por el doble enlace (enranciamiento de los lípidos).

La influencia de la polaridad de la cadena la diferenciaremos en dos apartados, dependiendo de que sea, o no, donadora de protones y por tanto pueda formar, o no, puentes de hidrógeno.

Se indica en la bibliografía (112) que las mezclas de sistemas polares donadores de protones, por ejemplo alcoholes (con grupos hidroxilos, -OH, existentes en los ácidos grasos), + BZ tienen sus HE más positivas, que las de alcoholes + parafinas.

Barker (119)(120)(121) atribuye este comportamiento a una energía de interacción más favorable entre el grupo -OH y los electrones  $\pi$  de una molécula aromática, que con los electrones menos polarizables de una molécula saturada. La consecuencia es una fuerte ruptura de los puentes de hidrógeno, mayor en alcoholes + BZ que con parafinas, resultando una HE más alta y positiva para la mezcla con BZ; incluyéndose la contribución positiva de la ruptura BZ-BZ, y la negativa de la interacción alcohol-BZ.

Los datos de Barker (119) para las mezclas son:

HE, 1- n-hexanol + benceno	1060 J mol <sup>-1</sup>
HE, 1- n-hexanol + n-hexano	465 "

Otro datos interesantes para estudiar son los de Brown y col. (122) para las mezclas:

HE, 1-n-butanol + benceno	1025 J mol <sup>-1</sup>
HE, 1-n-butanol + n-hexano	510 "

Por los datos expuestos, se pueden observar las diferencias entre ambas mezclas y la influencia del aumento de la cadena del alcohol (efecto de dilución); para el BZ aumenta el valor de HE y para el n-Hx disminuye.

Para corroborarlo, podemos indicar que la mayor miscibilidad de los líquidos muy polares con los compuestos aromáticos, que con los alifáticos, refleja la presencia de tal interacción.

La interacción alcohol-BZ, sin embargo, no es tan energética como un puente de hidrógeno convencional, es menos exigente en sus requerimientos geométricos (al ser menos rígido); aunque es preferente al rompimiento de enlaces de hidrógeno presenta en el balance total un valor de HE positivo alto, incluyéndose también las contribuciones positivas derivadas de las rupturas BZ-BZ y alcohol-alcohol, por lo que puede deducirse el bajo contenido energético de la unión BZ-alcohol.



Analizamos otros sistemas polares no donadores de protones, como cetonas (con grupos carbonilos,  $-CO-$ , existentes en los ácidos grasos), + BZ y + n-HX, a la vista de los resultados de los sistemas (123):

		HE (J mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
dimetil-cetona	+ n-HX	1548	0,24
dimetil-cetona	+ BZ	144	-0,07
metil-etil-cetona	+ n-HX	1252,4	
metil-etil-cetona	+ BZ	-49,5	
metil-propil-cetona	+ n-HX	1040,3	
metil-propil-cetona	+ BZ	-72,3	
dietil-cetona	+ n-HX	988,8	
dietil-cetona	+ BZ	-128,8	

Se observa que las HE son positivas, más altas para la mezcla con n-HX, con el que se presenta un mayor efecto de destrucción de las interacciones dipolo-dipolo de las cetonas puras. Con el BZ se forman nuevas interacciones del tipo  $\pi-\pi'$ , llegando el valor de HE a ser negativo, prueba de la existencia de las interacciones citadas, entre moléculas distintas.

Para el caso de mezclas n-HX + cetonas, entre las que existen autoasociaciones por interacciones del tipo dipolo-dipolo, se introduce la cadena lineal de n-HX, rompiendo dichas uniones, con efecto entálpico positivo. A medida que aumenta la longitud de las cadenas disminuyen los valores de HE.

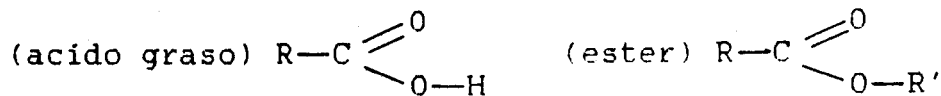
Otras mezclas polares y no donadoras de protones, interesantes de estudiar, podrían ser ésteres (compuestos derivados de los ácidos), + n-HX y + BZ (124). Carecen de la posibilidad de formar puentes de hidrógeno entre sí.

		HE (J mol <sup>-1</sup> )	VE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	+ n-HX	1540	1,382
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	+ n-HX	1272	1,103
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	+ n-HX	1006	0,785
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	+ BZ	372	0,307
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	+ BZ	87,4	0,118

(acetatos de metilo, etilo y propilo)

Los valores de HE y VE se incrementan para un ester alifático dado, cuando disminuye el número de carbonos de la cadena, debido al efecto del tamaño o efecto de dilución.

Los pequeños valores de dichas funciones (con BZ) son debidos a la formación de complejos  $\sigma-\pi$  entre los electrones libres del grupo carboxílico y el anillo aromático. Son interesantes estas mezclas porque se trabaja con una función, ester, muy semejante a los ácidos carboxílicos



Las diferencias entre el ester y nuestro grupo carboxílico es el hidrógeno y los puentes de hidrógeno derivados, lo que provoca que no existan grandes diferencias entre los resultados de HE para n-HX y BZ en nuestras mezclas, debido a que se producen con BZ roturas de puentes de hidrógeno, con efecto entálpico positivo, lo que no ocurre con el ester.

Sintetizando el análisis anterior, en nuestro caso, el posible efecto entre el BZ y el grupo carboxílico del OL, a raíz de los datos anteriores, implicaría teniendo en cuenta tan sólo el grupo -OH (hidroxilo), un valor de HE más alto y positivo para el BZ que para el n-HX. Considerando el grupo -CO (carbonilo), obtendríamos un valor menos positivo para el BZ que para el n-HX. El doble enlace implicaría una HE menor para el BZ. El resultado final es la suma de todas las contribuciones, incluidas las derivadas de las rupturas de autoasociaciones OL-OL y DISOL-DISOL.

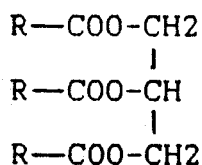
Con los disolventes n-HX y c-HX, no se presentan interacciones OL-DISOL por sus características, sólo las que nacen de la colocación de unas moléculas entre otras, o efectos de dispersión.

Un compuesto como el n-HX, poco activo y con estructura lineal, puede acomodarse intersticialmente dentro de la matriz de las moléculas asociadas con puentes de hidrógeno. Ello ocurre en nuestras mezclas, en las que las cadenas largas del OL puro están orientadas paralelamente, con los grupos carboxílicos colocados también de forma

ordenada, sin alterar demasiado su autoasociación. Es la explicación del menor valor de HE para mezclas de OL + n-HX, que + c-HX, y desde luego, de la gran contracción de volumen que nos encontramos en las mezclas con n-HX.

Con respecto al c-HX y BZ ocurre lo siguiente. Existe un doble comportamiento de ambos; uno respecto a la cadena lineal, que implicaría un mayor valor de HE para la mezcla con BZ. Otro, respecto al doble enlace y los puentes de hidrógeno, de forma que, aunque nos encontremos con una autoasociación fuerte en el OL puro, puede verse alterada por la presencia, en ambos casos, de rompedores de estructuras. Con el BZ, aparecerán nuevas interacciones, como hemos citado anteriormente.

Este último efecto implicaría un menor valor de HE para la mezcla con BZ, como ocurre en la realidad. Es difícil dilucidar entre la preferencia de la interacción del BZ con el grupo carboxílico, o con el doble enlace de la cadena lineal del ácido. Para ello, nos serviremos del análisis de datos sobre los resultados de mezclas de triglicéridos (aceite), con los disolventes n-HX y BZ.



El aceite a que nos referimos es el de soja, del que ya hablamos en el capítulo 1 (5) y por su interés recordamos aquí, con una composición en ácidos grasos, en porcentajes, de: palmítico 8, oleico 28, linoleico 54, linolénico 5. Sus mezclas con los disolventes producen los cambios de temperaturas siguientes (mezclas de igual volumen):

disolvente	incremento de temp. °C
n-HX	-0,86
BZ	-0,67
TRI	+1,72
PER	+0,22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>12</sub> (dicloroetano)	-1,44
CHCl <sub>3</sub>	+3,61
CCl <sub>4</sub>	+0,44

(signo +, exotermica; signo -, endotermica)

En este caso es más endotérmica la mezcla de aceite (triglicérido) con n-HX que con BZ, efecto contrario al encontrado en nuestras mezclas donde es más endotérmica con BZ que con n-HX. Aunque existe diferencia entre el ácido y el triglicérido, desapareciendo en este último los puentes de hidrógeno, la hay también respecto a la composición de ácidos grasos, de los que es mayoritario el linoleico, con dos dobles enlaces.

Se podría atribuir el menor valor de HE para la mezcla aceite con BZ a unas mayores interacciones, que contribuirían negativamente al valor de HE (aceite). O a un mayor efecto positivo por roturas de puentes de hidrógeno (ácido graso). Es difícil concluir sobre la fuerza relativa de ambos efectos con tan sólo los datos termodinámicos, pero se podría sacar como conclusión, en nuestro caso con el valor de HE más positivo con BZ, que la causa principal del cambio de orden en el valor de HE para ambas mezclas comparadas es la rotura de los puentes de hidrógenos, no presentes en el aceite estudiado

En las mezclas OL + n-HX y + c-HX no se dan interacciones específicas OL-DISOL; las diferencias se deben a los impedimentos estéricos citados, menores con el n-HX, y mayores con el c-HX por la influencia de la propiedad rompedora de estructura de su molécula globular o pseudo-esférica, con HE y VE más positivas. Con el n-HX se produce una mejor colocación de su molécula lineal, sin grandes alteraciones de la estructura de OL, resultando HE menor y VE negativa.

#### 5.5. Mezclas de OL con disolventes clorados, TRI y PER.

En las mezclas con los disolventes clorados, TRI y PER los resultados de la HE son positivos para el PER, 62,6 J mol<sup>-1</sup>, y negativos para el TRI, -160 J mol<sup>-1</sup>.

Para el estudio interpretativo, comenzaremos por indicar el tipo de interacciones posibles, acompañado de unas generalidades sobre las propiedades de los disolventes.

En estos sistemas son posibles varios tipos de interacciones, en su doble aspecto, de ruptura y de formación. Veamos:

- (a) Alteración de las "fuerzas de dispersión", de carácter endotérmico y, en general, asociadas a efectos térmicos pequeños.
- (b) Alteración de las "interacciones dipolo-dipolo" (presentes con el TRI), que suponen una contribución endotérmica a la HE de sus mezclas. En ambos casos (a) y (b) incluimos no sólo las fuerzas de tipo electrostático entre moléculas de la misma naturaleza (TRI-TRI y OL-OL), sino en general, todas las interacciones de carácter no específico.
- (c) Ruptura de posibles interacciones específicas, TRI-TRI, al poseer un hidrógeno activo que puede presentar cierto tipo de enlace de hidrógeno, como ocurre con el cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ , en este caso con mayor probabilidad, al ser también posible entre la nube  $\pi$  del TRI con un hidrógeno de otro TRI (113)(125).
- (d) Formación de interacciones específicas del tipo cloro-oxígeno (OL + TRI, OL + PER), de carácter aceptor-donador, que contribuye negativamente a la entalpía de exceso.
- (e) Ruptura de interacciones del tipo  $\pi-\pi$ , endotérmicas y formación de otras  $\pi-\pi'$ , exotérmicas, entre dobles enlaces.
- (f) Formación de interacciones dipolo-dipolo, con el OL-TRI, de efecto exotérmico.

Existen diferencias entre los comportamientos del TRI y PER; mientras que el TRI presenta un hidrógeno y una determinada polaridad, el PER carece de ambos.

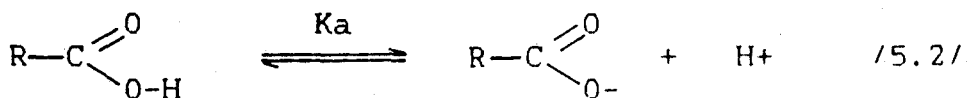
En los dos disolventes, una propiedad derivada de la proximidad de los cloros con los dobles enlaces hace que la influencia mutua sea máxima al estar situados sobre el mismo carbono y, por tanto, la capacidad aceptora del cloro se

encuentra parcialmente saturada con el sistema de electrones  $\pi$  del doble enlace; nos encontramos con un doble enlace, en cierta forma activado, lo cual debe reflejarse, entre otros casos, en la energía de interacción cloro-oxígeno, TRI + OL, PER + OL, del tipo  $\sigma-\pi$ , posible entre los electrones  $\pi$  del grupo C=O y los orbitales libres 3d de los átomos de cloro, que pueden ayudar a estabilizar la carga electrónica.

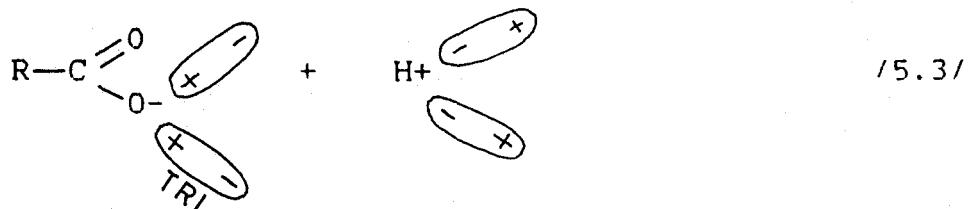
Al referirnos a la interacción  $\pi-\pi'$  entre dobles enlaces (C=C) del OL y disolventes clorados, debe ser más fuerte en el caso del TRI, en el cual, no se presenta tan "protegido" el doble enlace al tener un cloro menos que en el caso del PER.

Ello debe influir principalmente en las energías de la interacciones  $\pi-\pi'$ , entre OL-DISOL; pero sobre todo resaltan las diferencias siguientes.

El TRI en mayor medida que el PER puede presentar la posibilidad de solvatar en presencia de cationes, incluso puede acelerarse el proceso en presencia de metales (la célula utilizada para la mezcla es metálica y con mercurio); tenemos como otro componente un ácido orgánico, débil, y aunque su constante de equilibrio sea pequeña, puede dejar en libertad algún anión que pueda ser susceptible de interaccionar.



Debido al carácter polar de las moléculas de TRI, pueden interaccionar de forma dipolo-dipolo, por las partes positivas y negativas de sus dipolos con los iones derivados de la disociación del ácido, protón e ión carboxilato.



Significaría la solvatación de un anión por orientación de un solvato polar, acercando su extremo positivo. Este término habría de estudiarse con más detalle por otros medios, pero no se puede descartar, a priori, su posibilidad. Su efecto entálpico es negativo.

De acuerdo con la estructura que habíamos planteado para el ácido oleico, con sus espacios vacíos y, como establece Cabrera en su Tesis Doctoral (113), "las moléculas esferoidales del PER, van situándose en los espacios vacíos, sin alterar demasiado las distancias entre las cadenas hidrocarbonadas". En las mezclas con TRI, su mayor posibilidad de interacción con el grupo carboxílico, "puede impedir a la molécula de TRI situarse en los espacios vacíos próximos a los enlaces etilénicos de las cadenas de ácidos grasos".

Como consecuencia, el TRI, tendría una HE más negativa y mayor dificultad en llenar el espacio vacío, y por tanto, en sus mezclas el VE deberá ser positivo, significando un aumento de volumen. Respecto a las mezclas con PER, alojable sin grandes dificultades, deberá tener en sus mezclas un VE negativo. Ambas conclusiones concuerdan con nuestros resultados experimentales.

La molécula de PER tiene forma simétrica y tiene prácticamente las mismas interacciones que el tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ , molécula bien estudiada respecto al comportamiento de sus mezclas. Sin embargo, la capacidad donadora-acceptora de ambos podría ser un tema de estudio de acuerdo con los datos siguientes (95)(116-parte I)(118)(126)(127):

	HE (J mol <sup>-1</sup> )
PER + BZ,	505
CCL4 + BZ,	118
PER + 2,3-dimetil-2-buteno,	68,6
CCl4 + 2,3-dimetil-2-buteno,	-50,8
PER + c-HX,	460
PER + c-hexeno,	34,7
PER + CCl <sub>4</sub> ,	60
PER + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,	650
CCl <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ,	590

Se sabe que existe una interacción  $\pi - \pi$  en el caso del BZ, cuya consecuencia es una considerable autoasociación. Su ruptura es de efecto endotérmico al efectuar la mezcla, de ahí el menor valor de HE para las mezclas donde este efecto puede presentarse con menor intensidad. Es decir, el PER presenta ante el BZ una mayor capacidad, que el  $\text{CCl}_4$ , de romper sus autoasociaciones.

También hay que tener en cuenta la posibilidad de que entre un donador, y el BZ en cierto grado lo es, en presencia de un aceptor,  $\text{CCl}_4$ , pueda presentarse un efecto donador-aceptor, con resultado exotérmico. Se podría también argumentar, respecto de las mezclas citadas, que el tener menor HE es índice de que aumenta el poder donador del disolvente (o el poder aceptor del otro componente), y mayor posibilidad de formación de complejos del tipo donador-aceptor, o dicho de otro modo, que se presenten interacciones específicas del tipo citado, que se refleje en un menor valor de HE. En resumen, las dos interpretaciones son:

- (a) mayor poder rompedor de las autoasociaciones del BZ por parte del PER
- (b) mayor poder aceptor del tetraclorometano,  $\text{CCl}_4$ .

Nos inclinamos, de acuerdo con lo expuesto previamente, a considerar la causa preferente de la magnitud de HE o sumando principal en el balance energético, la que deriva de la formación de complejos del tipo donador-aceptor, de carácter débil, siendo el apartado (b) el argumento de más peso.

De hecho, el tetracloruro de carbono está considerado como un aceptor de electrones y por ello, tiene menores valores de HE que el PER en sus mezclas con BZ, confirmándose la presencia de interacciones más fuertes del tipo donador-aceptor en las mezclas del  $\text{CCl}_4$  frente a donadores como el BZ.

El PER puede presentar también interacciones del tipo donador-aceptor con donadores  $\pi$ , por ejemplo BZ, pero a raíz de los resultados antes expuestos, son más débiles que los formados por el  $\text{CCl}_4$  (116-parte II). Sin embargo, mientras existe evidencia de que el  $\text{CCl}_4$  forma complejos de



transferencia de cargas con los donadores  $\pi$ , no existe evidencia de que el PER forme interacciones donador-aceptor significativas con tales donadores.

Para profundizar en el comportamiento del PER frente a nubes electrónicas  $\pi$ , analizaremos los datos de las mezclas (126):

	HE (J mol <sup>-1</sup> )
BZ + CCl <sub>4</sub>	118
BZ + C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (PER),	505
BZ + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (1,1,2,2-tetracloroetano)	-600
c-HX + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> " " "	1150

El 1,1,2,2,-tetracloroetano + BZ, es fuertemente exotérmico, evidencia experimental de que el átomo de cloro, en este caso, tiene una fuerte interacción específica con los sistemas aromáticos tal como lo muestra McClellan y Nicksic (128) en su estudio de la mezcla CCl<sub>4</sub> + BZ, y otros sustituidos alquílicos del BZ. Los resultados se atribuyen a la formación de un complejo  $\sigma-\pi$  con el nivel 3d del cloro, que actúa como aceptor.

En el sistema PER + BZ no existen prácticamente interacciones del tipo de las anteriormente citadas, mostrando un comportamiento endotérmico y siendo la explicación más aceptable de este comportamiento que el nivel 3d de los átomos de cloro está parcialmente saturado en su capacidad aceptora, por la presencia de su doble enlace excedentario de electrones y que a su vez se encuentra protegido parcialmente por los cloros, disminuyendo considerablemente su capacidad de interacción. No aparecen, pues, interacciones específicas significativas entre ellos (exotérmicas), frente al efecto endotérmico de ruptura de autoasociaciones.

Por otro lado, algunos autores indican, empleando estudios de RMN (116, parte II), que el 1,1,2,2-tetracloroetano se encuentra autoasociado, presentando cierta capacidad donadora de protones y, por tanto, los contactos establecidos entre los átomos de hidrógeno y el sistema de electrones  $\pi$  del BZ podrían dar lugar al nacimiento de pseudo-puentes de hidrógeno soluto-solvente y ser un importante factor en la explicación

del carácter exotérmico de la mezcla.

Se exponen, al mismo tiempo, los valores de HE de la mezcla c-HX + tetracloroetano, fuertemente endotérmica y que deriva de la fuerte ruptura de autoasociaciones, por parte del c-HX y debido a su propiedad de rompedor de estructuras; el proceso de destrucción de formas autoasociadas, sin la aparición de otras interacciones específicas es un proceso fuertemente endotérmico. Esto refuerza el argumento de la posible existencia de interacciones específicas del tipo de pseudo-puentes de hidrógeno,  $C-H \cdots Cl-C$ , en el tetracloroetano.

De forma semejante, podría presentarse el anterior tipo de interacciones en las moléculas de TRI, de menor fuerza, debido a la ya citada saturación parcial de los cloros por la presencia del doble enlace.

La poca capacidad, o relativa incapacidad, del PER a interactuar específicamente con un donador, concretamente del tipo  $\pi$ , se puede atribuir a:

- (a) La parcial saturación de la capacidad aceptora de los átomos de cloro, en su nivel 3d, estabilizada por el exceso de carga que suponen los electrones  $\pi$  del doble enlace de su propia molécula.
- (b) A una "protección" del doble enlace por los cuatro cloros, que impiden que por el doble enlace se interaccione con otras moléculas.

Tal vez, el segundo punto considerado sea menos realista para explicar los resultados, puesto que un apantallamiento similar existe en el 2,3-dimetil-2-buteno (por los dos grupos metilos contiguos al doble enlace), que debería contradecir los resultados en cuanto a la presumible formación de un complejo de transferencia de carga entre su molécula y el  $CCl_4$ ; esta interacción sí aparece con resultado negativo para HE, no apareciendo en la mezcla con el PER con HE positiva.

No obstante, se puede asumir que existe una parcial protección del doble enlace, de forma que a pesar de ello, deje la posibilidad de autoasociación en el PER, entre un

cloro de una molécula y el doble enlace de otra vecina, presentándose así un cierto estado de autoasociación, débil a la vista de lo expuesto.

Ello podría dar una explicación a los valores de HE, más altos para el BZ + PER que para el BZ + CCl<sub>4</sub>, al considerar que en el primer caso se rompen con mayor intensidad unas estructuras más autoasociadas, las de BZ y las de PER. Puede también interpretarse como una mayor capacidad rompedora del PER que del CCl<sub>4</sub>, ante la autoasociación del BZ, atribuyéndole una propiedad de rompedor de estructura, derivada de la forma de su molécula. Esta propiedad la aplicaremos en la explicación de los valores positivos de la mezcla OL + PER.

También, cabría decir que el PER requeriría mayor poder donador, por parte del otro componente de la mezcla, que el CCl<sub>4</sub>, para poder exhibir valores menores, o negativos, de HE, pero en definitiva constituye el mismo argumento antes esgrimido.

En el caso de las mezclas estudiadas por nosotros, se tendría que hablar de competencia entre las fuerzas relativas de interacciones específicas. Del tipo positivas fuertes como las rupturas de los puentes de hidrógeno, C=O...H-O-C, del OL, y otras negativas por formación de interacciones del tipo donador-aceptor (O-Cl), entre OL-DISOL.

El resultado macroscópico final incluye la suma de todas ellas, radicando la dificultad, en indicar la aportación de cada una en el balance total, aunque conociendo el signo de cada una se puede dar una explicación sobre la preponderante, a la vista del resultado y su signo.

Existe un dato en la bibliografía, ya citado, que es conveniente analizar. Se refiere al carácter exotérmico de las mezclas de PER con los triglicéridos que constituyen el aceite de soja, de composición citada, de signo contrario a la mezcla, OL + PER, estudiada por nosotros. Para aclarar esto último podríamos citar que la diferencia entre los ácidos libres y los triglicéridos es clara; en los últimos, no existen puentes de hidrógeno y desaparecen todas las posibles consecuencias de interacciones por tal causa, incluida su ruptura.

Existen también diferencias respecto al tipo de ácidos grasos presentes, principalmente en el número de dobles enlaces que poseen.

Una cosa es cierta y es que los valores negativos de HE, para la mezcla aceite + PER, derivan de la aparición de interacciones específicas, que nos inclinamos a pensar son del tipo cloro-oxígeno (del grupo carbonilo C=O), de carácter donador-aceptor. Como es lógico, deberán presentarse en mayor grado en el triglicérido que en el ácido OL; en el cual, los grupos carboxílicos se encuentran formando un doble puente de hidrógeno, con los que tendría que entrar en competencia el cloro, menos electronegativo que el oxígeno, y por tanto con pocas posibilidades de sustituirlo, creando otra interacción, que sería más débil.

El anterior argumento nos inclina a pensar que las interacciones que aparecen en la mezcla OL + PER se efectúan preferentemente por el doble enlace de la cadena alquílica del OL, más que por el grupo carboxílico. El signo positivo en HE se debe al carácter rompedor del PER sobre las formas asociadas del OL.

Respecto a las interacciones no específicas en la mezcla OL + PER, son las típicas "fuerzas de dispersión" que pueden ser del tipo de las citadas para el caso que las moléculas presenten carácter rompedor de estructura, como citamos en el caso del c-HX y BZ, y en general, para las moléculas globulares o pseudo-esféricas. En esta mezcla, puede darse este efecto al colocarse el PER en los citados espacios vacíos de la red del OL, aunque siempre sus efectos térmicos son de pequeña magnitud, frente a otros derivados de rupturas de autoasociaciones y formación de otras nuevas.

Mezcla OL + TRI.

En el caso de las mezclas con el TRI, cuyas diferencias con el PER han sido aclaradas, nos servirá de referencia lo citado para el caso del PER con la consiguiente diferencia de la sustitución de un cloro por un hidrógeno. Presenta un mayor carácter aceptor en el nivel 3d de los átomos de cloro frente a donadores, del tipo  $\pi$ , caso del doble enlace del OL; o del tipo  $\sigma$ , como por ejemplo el átomo de oxígeno del carbonilo.

Las particularidades de este disolvente se pueden sintetizar en los siguientes tipos de posibles interacciones moleculares:

- En el TRI existe un átomo de H que puede presentar "seudo-puentes de hidrógeno" con moléculas aromáticas o dobles enlaces (1), con resultados negativos de la entalpía de exceso en caso de formación y positivo en caso de ruptura de formas autoasociadas.
- Se pueden presentar interacciones de tipo dipolo-dipolo, con contribución negativa o positiva (formación o ruptura) a la entalpía de exceso. Ello es debido al carácter polar de la molécula de TRI. Se incluye la citada solvatación de aniones y cationes por orientación de un solvente polar.
- Interacciones específicas de carácter donador-aceptor, con contribución negativa a la entalpía de exceso, entre los oxígenos del grupo carbonilo y los cloros del TRI.
- Las generales "fuerzas de dispersión", de carácter endotérmico y, en general, asociadas a efectos térmicos pequeños.

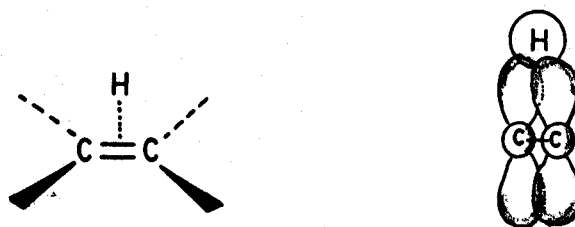


Figura 5.2.- Representación del "seudo-puente de hidrógeno" frente a una olefina

5.6. Comparación de HE con otras funciones exceso, especialmente VE.

Del análisis de los resultados de las funciones exceso, se puede concluir, en el primer grupo de disolventes lo siguiente.

"Disolventes no clorados".

Oleico + n-hexano.

Los resultados para las funciones exceso, para el valor máximo, son:

HE J mol <sup>-1</sup>	VE cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	nDE	RmE (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
224,8	-1,904	0,0228	0,1393; -0,0795 Forma-S

Su HE es moderadamente positiva, endotérmica. No se presentan interacciones específicas. No se producen alteraciones importantes de las formas autoasociadas del OL, ni existen interacciones de tipo electrostático (dipolos).

Los resultados son consecuencia de alteraciones en las fuerzas de dispersión por parte del n-HX, donde no existen autoasociaciones de consideración, y de una pequeña alteración de las autoasociaciones del OL. Ambos efectos son de repercusión térmica positiva.

Respecto a los resultados del VE, se aprecia una gran contracción de volumen, sobre todo en comparación con los resultados obtenidos para otros disolventes. Ello es debido a una colocación de la molécula lineal de n-hexano en la matriz ordenada que supone la estructura del OL, entre cuyas moléculas dimerizadas se colocan de forma paralela, acomodándose principalmente en el ensanchamiento o espacio vacío existente a la altura del doble enlace. Como consecuencia de esa nueva estructura, resulta una gran "ordenación" produciéndose la referida contracción de volumen.

Oleico + ciclohexano.

Los resultados para las funciones exceso estudiadas son, para el valor del máximo.

HE	VE	nDE	RmE
J mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
544	0,169; -0,138 forma-S	0,0083	0,0133; -0,0907 forma-S

La entalpía de exceso, positiva, es la de mayor magnitud de las determinadas. Corresponde a la ruptura, no muy intensa, de las formas asociadas del OL, por parte del c-HX, de influencia positiva en el calor de mezcla. También ocurre un cambio estructural en la correlación de las orientaciones moleculares del OL, con motivo de la introducción de las moléculas del disolvente en los espacios vacíos de la red de oleico. Lo anterior es consecuencia del carácter rompedor de estructura, atribuido en párrafos anteriores a este compuesto.

El efecto citado presenta dos comportamientos distintos en lo que se refiere al VE, o dicho de otro modo, existen dos efectos antagónicos que se ponen de manifiesto de forma diferente, de acuerdo con la composición de la mezcla; de ello deriva la forma sigmoidea (forma-S) de la curva del VE, con un aumento de volumen cuando es mayoritario el c-HX, y una contracción cuando lo es el OL.

Su interpretación sería: al existir una pequeña proporción de OL, el aumento de volumen corresponde a una influencia más fuerte del disolvente, desarrollándose en mayor grado la ruptura de la estructura del OL, con

repercusión positiva en VE. Cuando la composición es más rica en OL, el efecto es contrario, hay una contracción de volumen, que se interpreta consecuencia de la desaparición de la influencia separadora del doble enlace del OL, al alojarse en ese lugar las moléculas minoritarias de c-HX. Como consecuencia, se produce una contracción de volumen.

Oleico + benceno.

Los datos experimentales, para sus valores máximos, son:

HE	VE	nDE	RmE
J mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
396,9	0,276; -0,148 forma-S	-0,0163	-0,2710

En este caso, los resultados son el balance de lo que suponemos tres efectos:

(a) rupturas de las formas autoasociadas del BZ y del OL, que en estado puro están fuertemente asociados por interacciones  $\pi - \pi$  y puentes de hidrógeno, respectivamente, con consecuencias endotérmicas en el resultado de HE,

(b) formación de interacciones soluto-solvente del tipo  $\pi - \pi'$ , entre las nubes del BZ y el doble enlace de la cadena alifática del OL, de carácter exotérmico,

(c) interacciones específicas, entre la nube pi del BZ y el grupo carboxílico (por el -OH), con significado de un pseudo-puente de hidrógeno que entra en competencia con el existente entre grupos carboxílicos y del tipo donador-aceptor con el carbonilo (-C=O). Ambas tienen una repercusión negativa en el valor de HE.

El BZ presenta también la propiedad de comportarse como rompedor de estructura, como el c-HX, lo que se pondrá de manifiesto con influencia positiva en la HE. En el balance global del valor de HE, nos encontramos con un resultado positivo, más pequeño que en el caso de la mezcla



OL + c-HX, como es lógico, al encontrarnos con efectos de signo contrario, predominando los positivos.

Respecto al VE, nos encontramos con otra curva de forma-S, sobre cuya interpretación podemos decir que el efecto rompedor de estructura, y los otros citados son mayores que en el caso del c-HX, lo que repercutiría en un mayor valor de VE en ambos signos, positivo y negativo.

Se presentan efectos antagónicos, según sea el componente mayoritario. Cuando analizamos la zona pobre en OL, su VE es positivo, consecuencia de la ruptura de interacciones entre moléculas iguales (OL-OL, BZ-BZ) dando lugar a la separación entre ellas y como consecuencia, se produce un aumento de volumen. En el rango de composición rica en OL, donde el VE es negativo, se produce una contracción de volumen, indicativo de la importancia de las interacciones entre moléculas desiguales en la mezcla (OL-BZ) con repercusiones negativas respecto al VE; ambos efectos son mayores que en la mezcla anterior.

"Disolventes clorados".

Oleico + tricloroetileno.

Los valores máximos de las funciones exceso estudiadas para esta mezcla son:

HE	VE	nDE	RmE
J mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		(cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
-160	0,153	-0,00485	0,0395

En este sistema, nos encontramos con un valor negativo de HE, como consecuencia de la aparición de interacciones específicas entre moléculas desiguales. A este respecto, hay que indicar la presencia de otros efectos que anteriormente no aparecían, por la razón de la no polaridad de los disolventes estudiados hasta ahora; nos referimos a la ruptura de interacciones específicas TRI-TRI del tipo dipolo-dipolo, ya citadas, que tienen efectos positivos respecto del balance global de la HE, lo que influye para que su valor sea menos negativo. Los

resultados finales son de pequeña magnitud, solo  $-160 \text{ J mol}^{-1}$ , siendo su principal relevancia el signo.

Las interacciones específicas, motivadoras del signo, las atribuimos al "contacto" entre los hidrógenos del TRI con la nube  $\pi$  del doble enlace del OL, excedentaria de carga negativa, siendo negativo su resultado en el valor global de HE. Por otro lado, existe una interacción más importante, de carácter donador-aceptor, entre los cloros del TRI (aceptores) y el grupo carbonilo del OL (donador), de influencia negativa en el valor de HE. También existe una influencia de signo positivo en HE, que hace que en el balance el valor total sea pequeño, al ser de signo contrario a los anteriores; nos referimos a las rupturas de autoasociaciones en el TRI y en el OL.

En el análisis del VE, observamos valores positivos para toda el rango de composiciones, como corresponde a la existencia de una separación entre las moléculas iguales, OL-OL y TRI-TRI. Es decir, en los compuestos puros existirá una mayor ordenación que al efectuar la mezcla, ya que en ellos, los dos en este caso, presentaban interacciones que implicaban una cierta ordenación, rotas al efectuar la mezcla y producirse un nuevo tipo de ordenación, en el que tienen que acomodarse moléculas diferentes entre aquellas en las que existían autoasociaciones, que se rompen, representando un aumento de volumen.

Oleico + percloroetileno.-

Los valores máximos o mínimos para las funciones exceso estudiadas son:

HE	VE	nDE	RmE
$\text{J mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		$(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})^{-1}$
62,6	-0,536	-0,0123	-0,1370

Para esta mezcla, nos encontramos con valores positivos de HE, de pequeña magnitud, resultado de un conjunto de interacciones que indicaremos a continuación.

Existe la posibilidad, por parte del PER, de comportarse como rompedor de estructuras debido a su forma (plana con los cuatro cloros en sus vértices); tal comportamiento tendría una repercusión positiva en el valor de HE resultante de sus mezclas con OL.

Se pueden presentar interacciones del tipo donador-aceptor con el grupo carbonilo ( $C=O$ ), por mediación de los cloros. Dicho efecto se encuentra "suavizado" por la parcial saturación de los cloros por la presencia intramolecular del doble enlace, como explicamos anteriormente.

A diferencia con el TRI, no existe evidencia de interacción entre el PER y los dobles enlaces del OL, lugar preferente como habíamos citado ampliamente ("espacios vacíos") para colocarse el disolvente, no dando lugar allí a algún tipo de interacción específica, que repercutiría negativamente en HE. Como consecuencia de todo ello, resulta un balance positivo, pero de poca magnitud.

Por otro lado, el pequeño estado autoasociado del PER se ve alterado y disminuido por la presencia de OL, siendo también una aportación positiva al HE, de menor grado que la ruptura de la asociación OL-OL.

En el estudio justificativo del valor del VE, vemos que el balance es negativo y de cierta significación, de donde se deduce que existen interacciones específicas, de pequeño valor, que acercan a las moléculas, además de un alojamiento de las moléculas del PER en los espacios vacíos sin producir grandes alteraciones frente a los dobles enlaces, anulando la causa que provoca sus separaciones (densidad de carga del mismo signo) y que daba origen a los espacios vacíos, se produce lo que titularemos un "ajuste geométrico", resultando de ello un acercamiento y consecuentemente una contracción de volumen.

Normalmente, los cambios de volumen son consecuencia de varios factores, de lo que deriva la complejidad de la interpretación de tales resultados.

### 5.7. Comentarios sobre los nDE y RmE.

Puede observarse las ausencias de referencias y análisis sobre la magnitud de estas funciones.

La interpretación de las propiedades ópticas, nDE y RmE, es bastante compleja y sobre ellas no podemos, a priori, introducir razonamientos que nos indiquen valoraciones acerca de las interacciones moleculares.

Se aportan sus valores, junto con las otras medidas de las funciones exceso, para que en futuros trabajos sobre las mismas se pueda tener la posibilidad de deducir de una forma semi-empírica, como en el conjunto hemos hecho, alguna información significativa sobre tales funciones y sus magnitudes, pudiendo así añadir una interpretación cualitativa sobre ellas.

## CONCLUSIONES

1.- Se ha preparado un sistema experimental para la realización del trabajo de medidas de calores de mezcla, que comprende a) un calorímetro termostataado para el estudio de mezclas; b) una célula estanca que trabaja con agitación, siendo esta última necesaria para realizar nuestras mezclas, debido al carácter anfifílico del ácido oleico y consecuentemente con tendencia a formar interfases. Se trabaja a 298,15 K, temperatura estandar en los estudios termodinámicos.

2.- Se preparó un programa de trabajo para ordenador, con el fin de automatizar la toma y tratamiento de los datos proporcionados por el microcalorímetro. De esta forma los criterios de integración y consideración del estado del calorímetro (cero, comienzo y final de experiencias) se efectuaba de forma objetiva de acuerdo con las órdenes del programa.

3.- Se efectuó una calibración del calorímetro utilizando el sistema patrón n-hexano + ciclohexano.

4.- Se comprobó la bondad del sistema, incluido calibrado, estudiando otra mezcla también considerada estandar, ciclohexano + benceno. Del análisis de los datos y su comparación con los de otros laboratorios, se deduce que el sistema experimental es apto para este tipo de trabajo.

5.- Se han determinado calorimetricamente las entalpías de exceso de los sistemas problemas:

acido oleico + n-hexano  
acido oleico + ciclohexano  
acido oleico + benceno  
acido oleico + tricloroetileno  
acido oleico + percloroetileno

6.- Para los mismos sistemas binarios se determinaron sus volúmenes de exceso a partir de las medidas de densidad, efectuadas en un densitómetro de vibración.

7.- Se determinaron los índices de refracción, índices de refracción de exceso y refractividades molares y de exceso.

8.- Las conclusiones deducidas de los resultados experimentales obtenidos, fueron los siguientes:

a) En cuanto a la bondad de las medidas microcalorimétricas, se pueden estimar que son buenas para las mezclas de calibración, de comprobación y problemas. En estas últimas es menor para las efectuadas con los disolventes clorados.

b) Respecto al resto de las medidas, tienen menor bondad que las anteriores, siempre de acuerdo con los ajustes, las de volumen de exceso y refractividad de exceso y mayor las de índices de refracción de exceso.

Sobre el significado de los mismos podemos indicar:

9.- En general, se aprecia una pequeña magnitud en los valores de entalpías de exceso, como consecuencia del efecto de dilución, y en algunos casos como consecuencia de efectos contrapuestos y de repercusiones contrarias en el

balance energético final, caso que se presenta con los disolventes benceno, tricloroetileno y percloroetileno.

10.- El n-hexano y ciclohexano no presentan interacciones específicas en sus mezclas con oleico.

11.- En las de benceno resulta un valor positivo de entalpía de exceso, relativamente bajo al presentarse interacciones específicas con el oleico, del tipo  $\pi-\pi'$ , y del tipo donador-aceptor. Con ello se contrarresta el alto valor positivo que derivaría de un alto grado de ruptura de formas autoasociadas, tanto del benceno como del oleico.

12.- En las de tricloroetileno se presentan interacciones específicas que hacen que el balance energético final sea negativo. Estas interacciones podrían ser del tipo de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno de su molécula y el doble enlace del oleico; del tipo dipolo-dipolo; y del tipo donador-aceptor de electrones entre los cloros del disolvente y el oxígeno del grupo carbonilo del oleico.

13.- En las de percloroetileno se presentan interacciones específicas débiles que hacen que la entalpía de exceso sea baja pero positiva. Podrían ser del tipo donador-aceptor entre sus cloros y el carbonilo del oleico. No presenta contribución positiva de interés por rupturas de sus formas autoasociadas al ser estas débiles; ni se rompen de forma representativa autoasociaciones del oleico.

14.- Los valores de los volúmenes de exceso son acordes con el conjunto de las interacciones citadas, llamando la atención por su magnitud negativa del de la mezcla n-hexano + oleico. Para las de ciclohexano + oleico y benceno + oleico las curvas tienen formas sigmoideas, pasando de positivas a negativas.

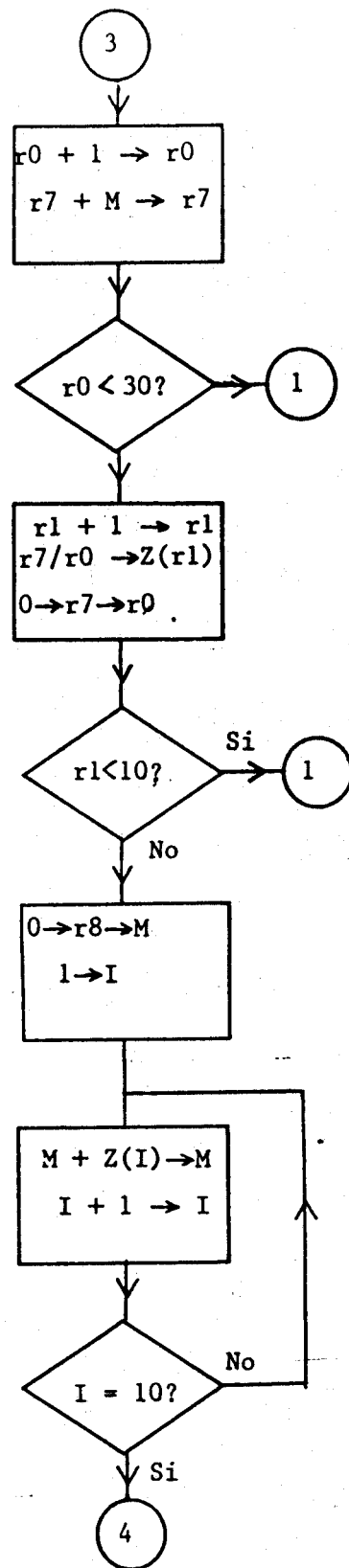
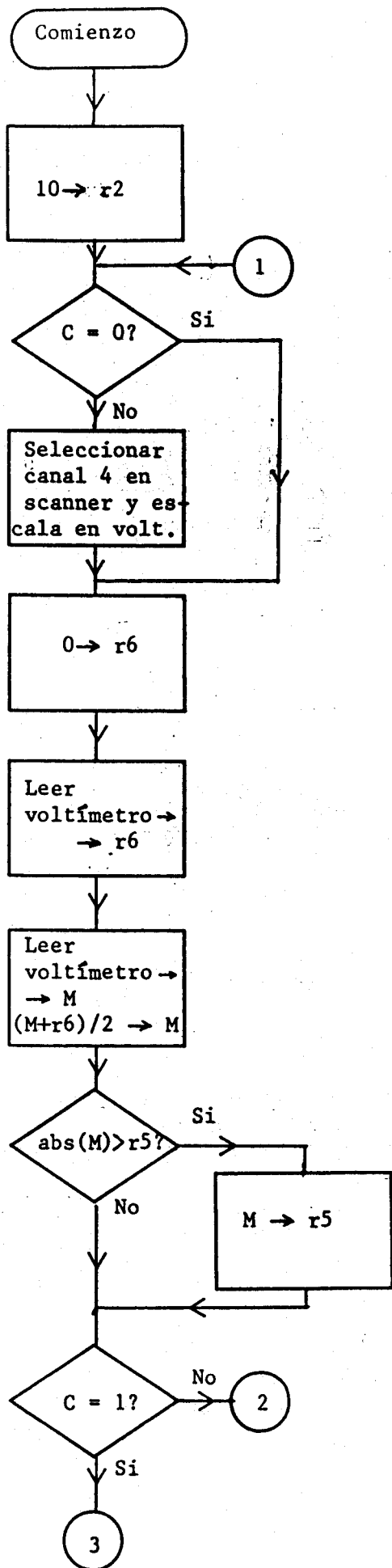


15.- Se aportan los valores de los índices y refractividades de exceso, para hacer un conjunto con los resultados anteriores que puedan ser comparados en el futuro. No se aportan conclusiones propias sobre su magnitud.

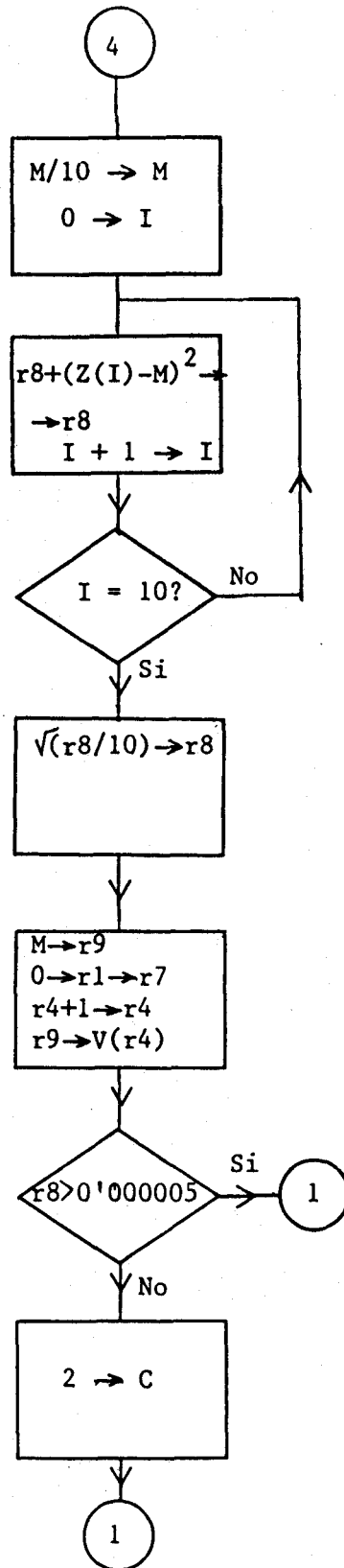
16.- Como punto final, de acuerdo con los resultados, se recomiendan como idóneos para su utilización como disolventes de uso industrial, el n-hexano y ciclohexano por este orden. Los restantes presentan interacciones que harían más difícil el proceso de separación posterior de las disoluciones en sus componentes: disolventes y grasas. Ello presentaría el problema que la grasa llevaría incorporado disolvente, lo que sería rechazable para su uso alimentario.

APENDICE

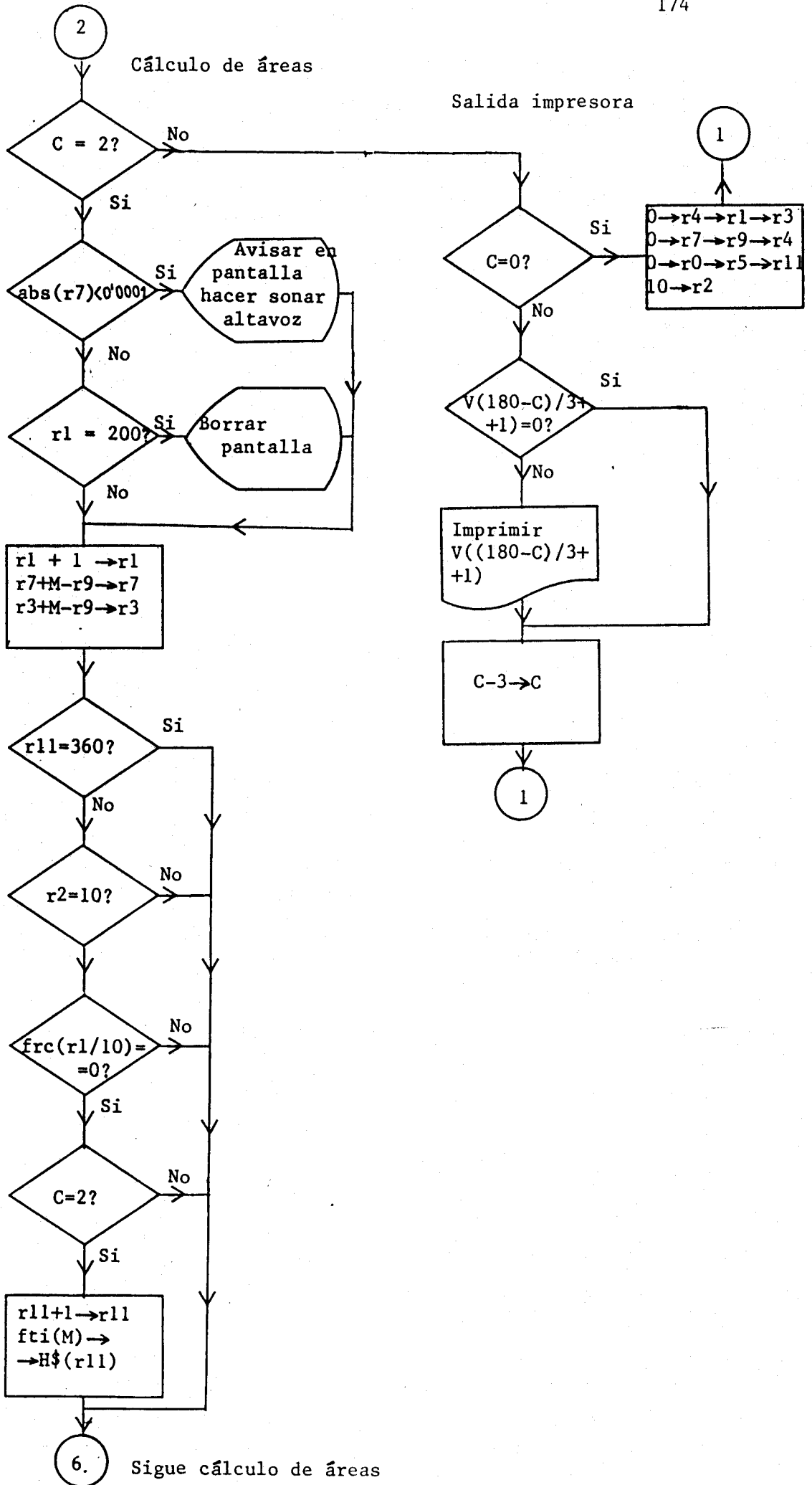
Diagrama de flujo de señal del SAYTD.



Cálculo de cero

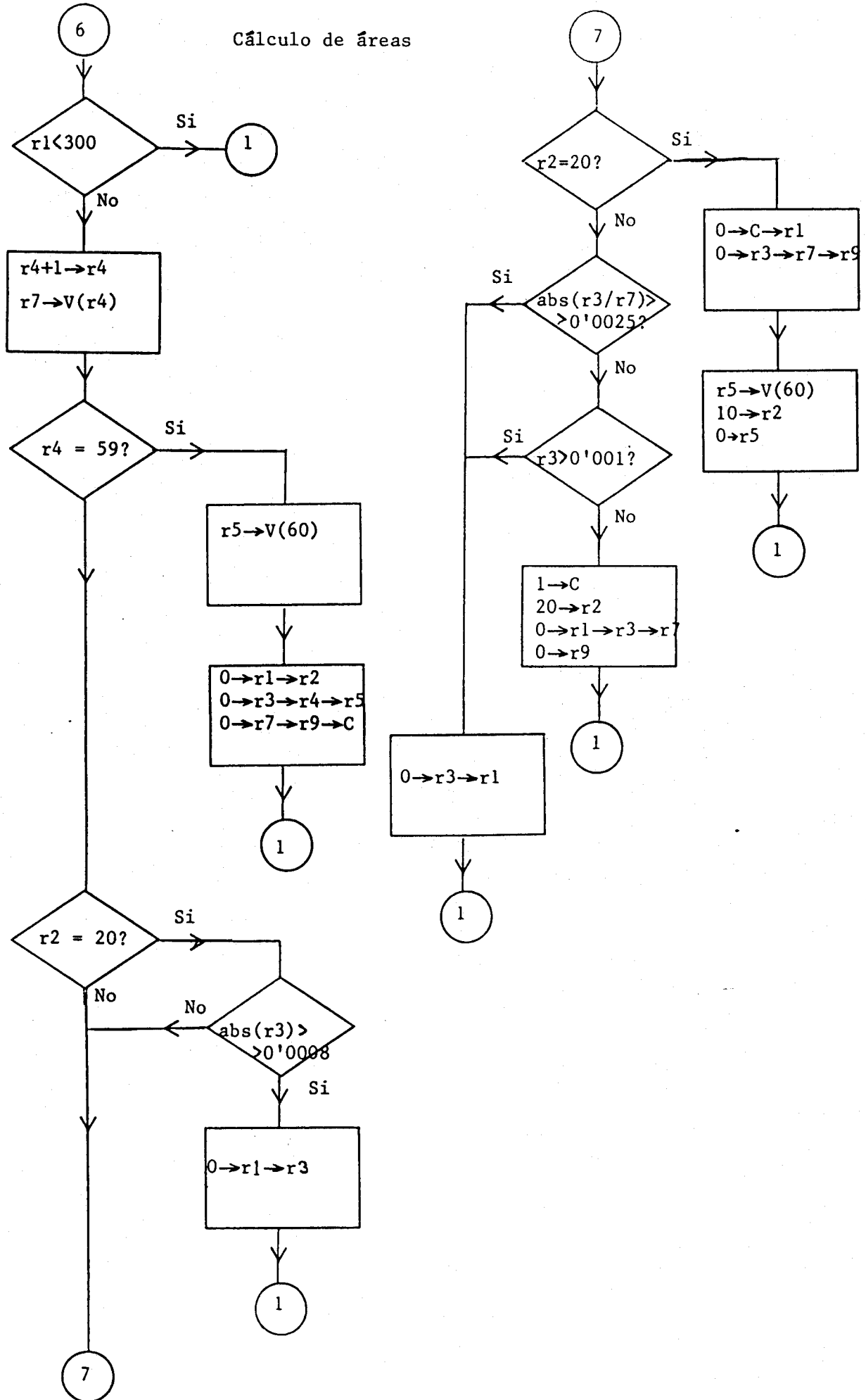


Cálculo de cero



6. Sigue cálculo de áreas

Cálculo de áreas



BIBLIOGRAFIA

- 1) R.P. Rastogi, Jagan Nath y R.R. Misra, J. Chem. Thermod. 1971, 3, 307.
- 2) E.S. Lutton, J. Am. Oil Chemists Soc. 1972, 49, 1.
- 3) J.A. Monck, H.D. Allen, y C.J. Marlies, Oil Soap. 1946, 23, 177.
- 4) F.C. Williams y J.O. Osburn, J. Am. Chem. Soc. 1949, 26, 663.
- 5) H.F. Johnstone, I.H. Spoor y W.H. Goss, Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 832.
- 6) F.A. Cotton y G. Wilkison, "Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text", 4th Ed. Wiley-Interscience, London, New-York, 1980.
- 7) J.D. Roberts y M.C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Edition, W.A. Benjamin, Inc. Menlo Park, 1977.
- 8) R. Metz Clyde, Schaum's Outline of Theory and Problems of Physical Chemistry, McGraw Hill Book Company, New York, 1976.
- 9) P. Debye, Annalen der Physik IV, 1920, 39, 789.
- 10) F. London, Zeit. F. Chem. B. 1930, 11, 222.
- 11) C. Polo, C. Gutierrez Losa, M.R. Kechavarz y M.H. Kehiaian, Proceeding I Cong. Intern. Termodin. De no Electrolitos, pag. 149, Santiago, 1979.
- 12) G. Scatchard y C.L. Raymond, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 1278.
- 13) E.A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 151.
- 14) O. Redlich y A.T. Kister, A.I.Ch.E.J. 1948, 40, 341.
- 15) G. Scatchard, Chem. Rev. 1949, 44, 7.
- 16) J. van Laar, Sechs Vortrage uber das Thermodynamische Potential, Braunschweig, 1906.

- 17) D. van der Waals, *Z. physik. Chem.* 1890, 5, 153.
- 18) J. H. Hildebrand y R.L. Scott, "Regular Solutions". Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1962.
- 19) J.H. Hildebrand y R.L. Scott, "The Solubility of Non Electrolytes", Reinhold, New York, 1950.
- 20) E.A. Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. A.* 1935, 148, 304.
- 21) G.S. Rushbrooke, *Proc. Roy. Soc. A.* 1938, 166, 296.
- 22) E.A. Guggenheim, "Mixtures", Oxford University Press, 1954.
- 23) J.A. Barker, *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 1526.
- 24) H. Tompa, *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 250.
- 25) I. Prigogine, A. Bellemans y V. Mathot, "The Molecular Theory of Solutions". North Holland Publishing Co., Amsterdam 1957.
- 26) J.G. Kirwood y Z.W. Salburg, *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 1538; *ibid*, 1953, 21, 2169.
- 27) H. Eyring, T. Ree y N. Hirai, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 1958, 44, 683.
- 28) H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A.* 1951, 205, 247.
- 29) K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 1939, 7, 538.
- 30) T.W. Leland, P.S. Chappellear y B.W. Gamson, *A. I. Ch. E. J.* 1962, 8, 482.
- 31) T.W. Leland, J.S. Rowlinson y A.G. Sather, *Trans. Faraday Soc.* 1969, 66, 2453.
- 32) M.L. MacGlashan, K.N. Marsh, y C. Warr, *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66, 2453.
- 33) J.A. Barker y D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 2856 y 4714.
- 34) D. Henderson y J.A. Barker, *J. Chem. Phys.* 1968, 49, 3377.
- 35) J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 1953, 6, 207.
- 36) J.R. Goates, R.L. Snow y M.R. James, *J. Phys. Chem.* 1962, 65, 1301.
- 37) I.A. McLure, J.E. Bennett, A.E.P. Watson y G.C. Benson, *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 2759.
- 38) B. Dacre y G.C. Benson, *Canadian J. Chem.* 1963, 41, 278.
- 39) M.L. McGlashan, K.W. Morcom y A.G. Williamson, *Trans. Faraday Soc.* 1961, 57, 601.
- 40) A. Fredenslund, R.L. Jones y J.M. Prausnitz, *A.I.Ch.E.J.* 1975, 21, 1086.
- 41) J.S. Rowlinson y F.L. Swinton, "Liquid and Liquid Mixtures", Butterworth Scientific, London 1982, p172.
- 42) H.V. Kehiaian, P.E. Grolier y G.C. Benson, *J. Chim. Phys.* 1978, 75, 1031.
- 43) J.J. Christensen y R.M. Izartt, *Handbook of heats of mixing.* John Wiley and Sons, New York, 1982.
- 44) H. Hirobe, *J. Fac. Sci. Tokio Univ.* 1925, 1, 155.
- 45) W.R. Parrish, *Fluid Phase Equilibria* 1986, 29, 177.
- 46) K.N. Marsh, *Annual Reports on the Progress of*



- Chemistry, Section C, Physical Chemistry 1980, 77, 101.
- 47) D.R. Winterhalter y H.C. Van Ness, J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 189.
  - 48) J.A. Larkin y M.L. MacGlashan, J. Chem. Soc. 1961, 83, 3425.
  - 49) J.M. Costigan, J.M. Hodges, K.N. Marsh, R.H. Stokes y C.W. Tuxford, Aust. J. Chem. 1980, 33, 2103.
  - 50) S. Murakami, G.C. Benson, J. Chem. Thermodyn. 1969, 1, 559.
  - 51) R.S. Ramalho y M. Ruel, Canad. J. Chem. Eng. 1968, 46, 456.
  - 52) R.V. Mrazek y H.C. Van Ness, A.I.Ch.E.J. 1961, 7, 190.
  - 53) M.L. MacGlashan y H.F. Stoeckli, J. Chem. Thermodyn. 1969, 1, 589.
  - 54) J.M. Sturtevant y P.A. Lyons, J. Chem. Thermodyn. 1969, 1, 201.
  - 55) V.C. Rose y T.S. Strovick, J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 143.
  - 56) P. Monk y I. Wadso, Acta Chem. Scand. 1968, 11, 189.
  - 57) P. Picker, Can. Res. Dev. 1974, 11, 224.
  - 58) E. Calvet, H. Prat, "Microcalorimetrie. Applications physico-chimiques et biologiques", Masson et Cie, Paris, 1956. "Recent progress in microcalorimetrie", Ed. Dunod, Paris, 1958.
  - 59) H.A. Skinner, "Experimental Thermochemistry". Vol. 2, Interscience Publishers, London 1962.
  - 60) J.C. Garrigues, R. Roux y A. Valette, Determination a l'aide du microcalorimetre Calvet des parametres cinetiques d'une reaction en solution". Colloques internationaux du CNRS n 156: "Les developpements recents de la microcalorimetrie et de la thermogenese". Ed. del CNRS, Paris 1967.
  - 61) J. Algaba, "Termoquimica del cambio ionico", Tesis Doctoral, Univ. de Sevilla, 1978.
  - 62) M. Barres, Termochimia Acta 1975, 11, 235-246.
  - 63) P.Ch. Gravelle, J. of Catalysis 1977, 48, 408-412.
  - 64) F. Marco, J. Navarro y V. Torra, J. Chem. Thermodyn. 1975, 7, 1059.
  - 65) J. Castel, Inves. Pesquera 1978, 42, 163.
  - 66) H. Tachoire, Proceeding I Conf. Internac. de Disol. de No Electrolitos, pag. 213, Edit. Univ. Santiago, 1979.
  - 67) I. Wadsó, "Microcalorimeters", Thermochemistry Laboratory, Chemical Center, University of Lund, S-220 07 Lund 7, Sweden (comunicación personal).
  - 68) E. Rojas, "Sistemática de un microcalorimetro", Tesis Doctoral, Univ. de Barcelona, 1971.
  - 69) J. Navarro, "Termogénesis en microcalorímetros de flujo", Tesis doctoral, Univ. de Barcelona, 1972.

- 70) V.Torra, "Simulación numérica de un microcalorímetro y su contraste con la experiencia". Tesis doctoral, Univ. de Barcelona, 1970.
- 71) Bull. Thermodyn. Thermochem., 1970, 13, 507.
- 72) C. Yanes, J. Pellicer, E. Rojas y M. Zamora, "III Reunión de Calorimetría y ATD de la RSEFQ, Barcelona 3-4 febrero 1979, pag 79.
- 73) D. Joly y G. Perachon, Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Rennes 9-10 mayo 1970, pags. 1-35)
- 74) K.N. Marsh y R.H. Stokes, J. Chem. Thermodyn. 1969, 1, 223.
- 75) Y.P. Handa y G.C. Benson, "Volume Changes on Mixing two Liquids: A Review of the Experimental Techniques and the Literatura Data", Fluid Phase Equil. 1979, 3, 185.
- 76) M.L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics" (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society, London, 1978, vol. 2.
- 77) D.J. Stookey, H.M. Sallak, y B.D. Smith, J. Chem. Thermodyn. 1973, 5, 741.
- 78) A. Desmyter y J.H. van der Waals, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1958, 77, 53.
- 79) R.H. Stokes, B.J. Levien, y K.N. Marsh, J. Chem. Thermodyn. 1970, 2, 43.
- 80) R. Chareyron, y P. Clechet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2853.
- 81) H.D. Pflug, y G.C. Benson, Can J. Chem. 1968, 46, 287.
- 82) G.A. Bottomley, y R.L. Scott, J. Chem. Thermodyn. 1974, 6, 973.
- 83) M.K. Kumaran, y M.L. MaGlashan, J. Chem. Thermodyn. 1977, 9, 259.
- 84) O. Kratky, H. Leopold, y H. Stabinger, Z. Angew Phys. 1969, 27, 273.
- 85) P. Picker, E. Tremblay, y C. Colicoeur, J. Solution Chem. 1974, 3, 377.
- 86) J.R. Goates, J.B. Ott, y J.F. Moellmer, J. Chem. Thermodyn. 1977, 9, 249.
- 87) J.R. Goates, J.B. Ott y R.B. Grigg, J. Chem. Thermodyn. 1979, 11, 497.
- 88) Handbook of Chem. and Phys., 57 th Ed., CRC Press 1977.
- 89) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 90) Stull, D.R., Westrum, E.F. and Sinke G.C., "The Chem. Thermodyn. of Organic Compounds", John Wiley Sons Inc., New York, 1969.
- 91) T. Kihara, "Intermolecular Forces", John Wiley Sons Inc., New York, 1978.
- 92) Y.P. Handa y G.C. Benson, Fluid Phase Equilibria 1980, 4, 277-285.

- 93) American Petroleum Institute, Tablas 23-2-(3.100)-a, 23-2-(9.1112)-a, y 23-2-(33.1100)-a).
- 94) J.C.G. Calado y J.M.N.A. Fareleira, Proceeding I Conf. Intern. de Termodin. de no Electrol., Santiago, 1979, pags.399.
- 95) T.M. Letcher y J. Sack, J.S. Afr. Chem. Inst. 1975, 28, 316.
- 96) E. von Sydow, Ark. Kemi. 1956, 9, 231.
- 97) C. Yanes, J. Pellicer, E. Rojas and M. Zamora, J. Chem. Thermodyn. 1979, 11, 177.
- 98) C. G. Savini, D.R. Winterhalter, L.H. Kovach, y H.C. Van Ness, J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 40.
- 99) A.U. Pope, H.D. Pflug, B. Drace, y G.C. Benson, Can. J. Chem. 1967, 45, 2665.
- 100) G.W. Lungberg, J. Chem. Eng. Data 1964, 9, 193.
- 101) R.H. Stokes, K.N. Marsh y R.P. Tomlins, J. Chem. Thermodyn. 1969, 1, 211.
- 102) H. Touhara, M. Ikeda, K. Nakanishi y N. Watanabe, J. Chem. Thermodyn. 1975, 7, 887.
- 103) M. Gracia, J. Chem. Thermodyn. 1977, 9, 55.
- 104) Gary L. Bertrand, J. Phis. Chem. 1975, 79, 48.
- 105) L.G. Hepler y D.V. Fenby, J. Chem. Thermody. 1973, 5, 471.
- 106) M.A. Villamaqan y C. Casanova, Proceeding I Conf. Int. Termod. Dis. No Elec., Univ. de Santiago, 1983, p 609.
- 107) H.V. Kehiaian, Ber. Bungenses Phisik Chem. 1977, 81, 908.
- 108) J.-P.E. Grolier, H.V. Kehiaian, J.Chim. Phis. 1973, 70, 807.
- 109) M.L. MacGlashan "Experimental Thermochemistry", Vol.II.Skiinner, H.A.:ed.Interscience: New York. 1962. Cap. 15.
- 110) J.E. Bennett y G.C. Benson, Can. J. Chem. Soc. 1965, 43, 1912.
- 111) H. Watts, E.C.W. Clarke y D.N. Glew, Can. J. Chem. 1968, 46, 815.
- 112) J.S. Rowlinson and F.L. Swinton, "Liquid and Liquid Mixtures", Butterworth, London 1982, p. 151.
- 113) J. Cabrera Marin, Tesis Doctoral, Univ. de Sevilla, 1981.
- 114) D. Swern, "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", 4 th edition, Vol 1. Ed. Wiley and Sons, N Y, 1979, cap. 3.
- 115) A.L. McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", Freeman, London 1963.
- 116) Y.P. Handa and G.C. Benson, Fluid Phase Equilib. 1980, 4, Part.I, 261-268, Part. II, 269-276, Part. III, 277-285.
- 117) L. Tsimering y S. Kertes, J. Chem. Thermodyn. 1974, 6, 413.
- 118) A. Andrews, K.W. Morcom, W.A. Duncan, F.L. Swinton, y J.M. Polloc, J. Chem. Thermodyn. 1970,

- 2, 95.
- 119) J.A. Barker, I. Brow y F. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* 1953, 15, 188.
- 120) J.A. Barker, *J. Chem. Phys.* 1953, 21, 1391.
- 121) J.A. Barker y F. Smith, *J. Chem. Phys.* 1954, 22, 375.
- 122) I. Brown, W. Fock y F. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1964, 17, 1106.
- 123) O. Kiyohara y G.C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.* 1977, 9, 315.
- 124) J.-P.E. Grolier, D. Ballet, A. Vaillard, *J. Chem. Thermodyn.* 1974, 6, 895.
- 125) R. Breslow, "Mecanismo de las Reacciones Orgánicas", Ed. Reverté. Barcelona 1967, p 109.
- 126) C. Gutierrez Losa, M. Gracia y S. Otín, *J. Chem. Thermodyn.* 1974, 6, 701.
- 127) A.L. McClellan y S.W. Nicksic, *J. Phys. Chem.* 1969, 73, 1476.

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Administración de la Universidad

Reunido el Tribunal Integrado por los abajo firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D. ESYETAÑO YANEZ DONAN  
titulada PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE EXCETO EN DISO-  
LUCIONES DE ACIDO OLEICO EN HEXANO, CILOHEXANO,  
BOCENO, TRICLORO ETILENO Y PERCLORO ETILENO  
acordó otorgarle la calificación de Apto. cum laude

Sevilla, 5 de Julio 1988

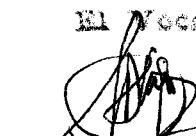
El Vocal,



El Presidente



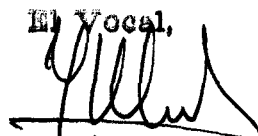
El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

