

MONOGRAFÍAS
DE LA

ACADEMIA
DE
CIENCIAS

Exactas
Físicas
Químicas y
Naturales

DE
ZARAGOZA

TERMODINAMICA DE MEZCLAS DE FLUIDOS MOLECULARES
Aportaciones del Departamento de Química Física
de la Universidad de Zaragoza

Celso Gutiérrez Losa



N.º 3

1991

Depósito legal: Z. 1.420 — 1991

Imprime:

Sdad. Coop. de Artes Gráficas
LIBRERIA GENERAL
Pedro Cerbuna, 23
50009 Zaragoza

A mi esposa, María Pilar (q.e.p.d.)

INDICE

PROLOGO	9
INTRODUCCION	13
1. POTENCIAL INTERMOLECULAR	17
2. TEORIAS DE LAS SOLUCIONES	25
2.1. Teoría del "parámetro de solubilidad" o de las "soluciones regulares" ..	26
2.2. Teorías basadas en el principio de estados correspondientes	30
2.3. Teorías basadas en ecuaciones de estado de tipo van der Waals	35
2.4. Teoría de Flory	39
OTROS TRAMIENTOS TEORICOS	43
a) El principio de congruencia	43
b) Modelo reticular	45
1) Ecuaciones de Van Laar	48
2) Ecuaciones de Margules	48
3) Ecuaciones de Redlich-Kister	49
4) Ecuación de Wilson	50
5) Ecuación N.R.T.L.	51
6) Métodos de contribución de grupos	52
SOLUCIONES ASOCIADAS	58
SOLUBILIDAD DE GASES	61
3. METODOS EXPERIMENTALES PARA MEZCLAS LIQUIDAS	67
3.1. Entalpías libres de exceso	67
3.2. Entalpías de mezcla	69
3.3. Volúmenes de exceso	72
4. TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS	75
4.1. Volumen de exceso	76
4.2. Entalpía de exceso	79
4.3. Presiones de vapor	83
4.4. Relajación dieléctrica	86
4.5. Solubilidad de gases	88
4.6. Segundos coeficientes del virial de mezclas gaseosas	90
5. ESTUDIOS REALIZADOS O EN CURSO DE REALIZACION	95
5.1. Enlace de hidrógeno	95
5.2. Otras interacciones específicas	99
5.3. Efectos de proximidad	103
5.4. Influencia de la forma y tamaño moleculares en el comportamiento de las mezclas	105

5.5. Funciones termodinámicas de exceso y propiedades dieléctricas	107
5.6. Equilibrio conformacional y propiedades termodinámicas	109
5.7. Estudio de mezclas conteniendo alcoholes	111
5.8. Efecto de heteroátomos en moléculas con un sistema conjugado	115
5.9. Estructura molecular y métodos de contribución de grupos	117
5.10. Solubilidad de gases en líquidos	119
5.11. Segundos coeficientes del virial de gases puros y de mezclas gaseosas	125
6. OTRAS ACTIVIDADES; NUEVAS LINEAS O TECNICAS DE INVESTIGACION	131
6.1. Viscosidad de mezclas líquidas binarias	131
6.2. Biotermodinámica	134
6.3. Estudio de equilibrios líquido-vapor por un método dinámico	137

PROLOGO

Probablemente, uno de los mayores inconvenientes que encuentra el postgraduado cuando se incorpora a un Centro de investigación y le asignan su primer trabajo, es el desconocimiento que suele tener sobre el alcance del tema encomendado y la consiguiente desorientación que ello le produce. Sólo al cabo de un cierto tiempo, generalmente largo con relación al que dispone para realizar su tesis doctoral o tesina de licenciatura, logra centrarse en el tema gracias a las orientaciones recibidas en el Departamento y, sobre todo, a su propio esfuerzo. En realidad, puede decirse que, a consecuencia del continuo desarrollo que experimentan los conocimientos y las técnicas en cualquier área, esa labor de aproximación a un cierto tema de trabajo no tiene límite temporal, ni para el principiante ni para el no principiante.

Con el fin de abreviar en lo posible ese período de aprendizaje, y también con el objeto de proporcionar una sucinta información de las contribuciones realizadas por el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de Zaragoza durante los últimos decenios al campo de la termodinámica de mezclas de fluidos moleculares, es por lo que hemos decidido escribir esta pequeña obra que no tiene otra pretensión que la de coadyuvar en grado modesto a la tarea formativa e informativa de nuestros estudiantes.

Los primeros capítulos están dedicados a exponer las bases sobre las que se asienta el estudio de las mezclas de fluidos moleculares, así como a hacer una breve reseña de las teorías más significativas hasta ahora propuestas para interpretar su comportamiento. Para ello, nos hemos apoyado en las documentadas versiones de los más destacados especialistas aparecidas en diversas obras y artículos, particularmente las publicadas en *Annual Review of Physical Chemistry*. Se incluye también una breve referencia a los métodos experimentales empleados en la determinación de

las diferentes propiedades termodinámicas y a las condiciones que dichos métodos deben satisfacer para garantizar una mayor fiabilidad de los resultados obtenidos.

En la segunda parte, se analizan concisamente las técnicas experimentales utilizadas en nuestro Departamento, con indicación de sus límites de inseguridad estimados, y se describen asimismo aquellas otras de reciente instalación e incluso técnicas ya proyectadas pero aún no usadas. En capítulo aparte, se consignan nuestras aportaciones más representativas en este área de conocimiento, procurando hacer compatible la claridad de la información con la máxima concisión.

Finalmente, para completar el abanico de posibilidades que pueden ser ofrecidas al postgraduado, se incluye también la descripción (y, en su caso, algunos resultados obtenidos) de técnicas distintas a las ya citadas que están en uso o bien se hallan en su última fase de instalación.

Quiero, en primer lugar, expresar mi agradecimiento a la Academia de Ciencias de Zaragoza, bajo cuyos auspicios ha sido posible esta publicación. Sería una gran satisfacción para mí saber que con ello he podido contribuir a uno de los fines de la ilustre Corporación, como es la difusión del conocimiento científico y la promoción de las nuevas vocaciones.

Particular agradecimiento debo a mis maestros, Prof. T. Batuecas (Universidad de Santiago de Compostela), ejemplo de sabiduría, vocación universitaria y honestidad que uno hubiera querido emular, y Prof. K. Clusius (Universidad de Zürich), excepcional químico-físico experimental. Aparte de otras enseñanzas recibidas, de ellos aprendí el fundamento e instalación de técnicas experimentales que, en gran medida, fueron aplicadas luego en el Departamento químico-físico de Zaragoza.

Desearía hacer constar aquí el testimonio de mi gratitud, admiración y afecto a todos los colaboradores que he tenido desde mi incorporación a la Universidad de Zaragoza, hace ya 35 años, especialmente a aquellos que compartieron la época "heroica" y han contribuido luego en forma decisiva a elevar cualitativa y cuantitativamente el nivel de la investigación en el Departamento de Química Física.

Doy mis cordiales gracias a D. Fernando Galve por la pulcritud y el esmero puestos en la transcripción mecanográfica del texto.

Finalmente, dedico un vivo y entrañable recuerdo a mi esposa, María Pilar, que, en vida, hubo de sacrificar muchas horas de vida familiar en beneficio de las actividades, compromisos y responsabilidades por mí asumidos en el curso de mi función universitaria. Su leal y eficaz colaboración y la incondicional asistencia que, con total entrega y, en ocasiones, auténtico sacrificio, me prestó cuando fue necesaria, son para mí deudas de gratitud que ya sólo podré pagar con un venerado e inextinguible recuerdo.

C. GUTIERREZ LOSA

INTRODUCCION

El comportamiento del mundo físico está controlado por las fuerzas entre las partículas que lo integran. Tales fuerzas se extienden desde la relativamente débil fuerza de la gravedad hasta las más potentes que mantienen unidas las partículas en el núcleo atómico. Entre ambos extremos se sitúan las fuerzas entre átomos y moléculas que son objeto de estudio en química. De hecho, la química depende de moléculas que son estables y que, sin embargo, pueden cambiar en el dominio de condiciones accesibles en un laboratorio o en la industria química. Las fuerzas entre átomos y moléculas deben ser lo bastantes potentes para proporcionar sistemas estables, pero no tanto como para inhibir reacciones químicas.

Las fuerzas de interés en química son esencialmente electrostáticas y pueden ser clasificadas en *fuerzas primarias* y *fuerzas secundarias* (J.C. Speakman, 1975). Fuerzas primarias son aquellas que mantienen unidos los átomos en las moléculas (fuerzas de valencia) o en las sales cristalinas (unión iónica), en tanto que las fuerzas secundarias operan entre moléculas que pueden considerarse "saturadas". Las energías desarrolladas por estas últimas son relativamente pequeñas, comparadas con las primeras, y tienen por ello importantes consecuencias.

Hay argumentos bien conocidos que demuestran la existencia de tales fuerzas secundarias. Así, todos los gases llegan a condensarse, primero a líquidos y luego a sólidos, si son suficientemente enfriados o comprimidos, o ambas cosas a la vez. En estas condiciones, la energía cinética de las moléculas ha disminuido en cuantía suficiente para que su estado quede controlado por las débiles fuerzas intermoleculares. Estas fuerzas también explican las desviaciones de los gases reales al comportamiento ideal. De hecho, dichas desviaciones derivan de dos causas: la atracción intermolecular y el volumen finito ocupado por las propias moléculas que equivale a la aparición de fuerzas repulsivas cuando dos moléculas se aproximan entre sí. Como ambos efectos se tienen en cuenta en la famosa ecuación de van der Waals, es por lo que a las fuerzas intermoleculares se las suele llamar también *fuerzas de van der Waals*.

Las fuerzas secundarias pueden tener diverso origen. Aunque normalmente las moléculas son globalmente neutras, su carga puede estar distribuida asimétricamente de forma tal que la molécula muestre una polaridad expresada en función del momento dipolar. Cuando dos moléculas polares se aproximan entre sí, tienden a orientarse de manera que entre ellas se establezcan fuerzas atractivas que pueden ser calculadas por una simple ley de Coulomb sobre la base de las longitudes de enlace y las distancias intermoleculares. Son las llamadas *fuerzas dipolo-dipolo*.

Cuando una molécula polar se aproxima a otra molécula (polar o no polar) el polo positivo de aquélla tiende a atraer a los electrones de la segunda y el negativo, a repelerlos. Se induce así un momento dipolar en la segunda molécula que, por razones similares al caso anterior, da lugar a una fuerza atractiva neta entre las moléculas (*fuerza dipolo-dipolo inducido*) cuya intensidad es menor que la fuerza dipolo-dipolo.

Como la experiencia demuestra, moléculas incluso no polares pueden condensar a líquidos. El efecto intermolecular responsable de ello fue interpretado por London en función de una *fuerza de dispersión*. Los electrones en una molécula están en continuo movimiento. Puede suceder que en un instante dado se hallen situados de tal manera con respecto a los núcleos atómicos que hagan aparecer fugazmente en la molécula un momento dipolar. Este momento dipolar inducirá otra en cualquier molécula del entorno, conduciendo a un efecto atractivo neto. Extendido este mecanismo a todas las moléculas, London demostró que los efectos mutuos tienden a establecerse en fase. Las fuerzas de dispersión entre las moléculas acompañan también a las interacciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido pero, en general, son más débiles que éstas.

Existe un cuarto tipo de fuerza intermolecular que, a diferencia de los anteriores, es direccional y puede incluso conducir a entidades discretas y fácilmente reconocibles formadas por dos o más moléculas sencillas. Es el *enlace de hidrógeno*, así llamado porque en él aparece siempre un átomo de hidrógeno unido a otros dos átomos diferentes de los cuales al menos uno suele ser de oxígeno. El enlace de hidrógeno es particularmente importante porque el grupo hidroxilo aparece frecuentemente en los sistemas biológicos. El enlace de hidrógeno puede establecerse bien entre dos moléculas solamente, formando entonces un dímero, o bien entre varias moléculas formando cadenas o polímeros superiores; también puede

tener carácter intermolecular cuando el hidrógeno está unido a dos átomos de la misma molécula. Modernamente tiende a extenderse el concepto de enlace de hidrógeno para incluir interacciones en las que el átomo de hidrógeno unido a un átomo diferente está también solicitado por un sistema electrónico II.

En la unión química, ya sea de tipo covalente o iónica, tiene lugar una transferencia de carga entre los átomos implicados, de forma que ambos tienden a adquirir una configuración electrónica estable, tal como la de los gases nobles. Sin embargo, en muchos casos sucede que el contacto entre dos átomos con distinta electroafinidad va acompañado de una transferencia parcial de carga desde un átomo (*donador*) que tiende a ceder electrones a otro que los capta (*aceptor*). El concepto de *transferencia de carga* tampoco tiene una definición precisa, y en ocasiones es difícil diferenciarlo de una nueva interacción dipolo-dipolo. Además, en el proceso de transferencia de carga pueden intervenir también sistemas electrónicos II.

Es de esperar, pues, que en el proceso de mezcla de dos fluidos moleculares se produzca, en general, un cambio térmico, bien por la aparición de una nueva interacción entre las partículas de uno y otro fluido, o bien como consecuencia del cambio en la intensidad de una fuerza intermolecular ya preexistente. Y así como la termoquímica es un capítulo de la Termodinámica que entre otras cosas ha permitido construir una tabla de energías de enlace químico, se podría análogamente suponer que la calorimetría aplicada al estudio de mezclas de fluidos moleculares, permitiría individualizar y evaluar las diferentes interacciones moleculares. De hecho, el método calorimétrico es seguramente el más sensible y el más ampliamente empleado a tal fin, pero la gran diversidad de efectos moleculares, su relativamente pequeña magnitud y la intervención simultánea de varios de ellos en una mezcla hacen muy difícil la tarea del investigador en este terreno.

La aplicación de la Termodinámica a este campo incluye también la medida de presiones de vapor, de cambios de volumen en un proceso de mezcla, o bien la medida de solubilidad de gases en líquidos o la compresibilidad de mezclas gaseosas, ya que todas estas propiedades son también sensibles a los efectos moleculares.

Al margen de su importancia teórica, el conocimiento de las propiedades termodinámicas de mezclas de fluidos es de gran interés técnico o industrial.

BIBLIOGRAFIA

Speakman, J.C., *The Hydrogen Bond, The Chemical Soc.*, (1975), 1.

1

POTENCIAL INTERMOLECULAR

Las propiedades de las soluciones de no-electrolitos son de interés tanto para ingenieros químicos como para físicos y químicos. Para los primeros, representan una fuente de datos necesarios en un diseño inmediato, y para los segundos, proporcionan información sobre la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y de la manera en que tales fuerzas determinan la estructura y propiedades macroscópicas de la materia. Desde uno u otro punto de vista, el objeto último es desarrollar métodos para predecir las propiedades de las soluciones a partir de las propiedades de los componentes puros. Esto implica la solución de dos problemas: el primero concierne al conocimiento del potencial de interacción entre las partículas y el segundo, a la derivación, a partir de este potencial de interacción, de las propiedades de las soluciones haciendo uso de los métodos de la mecánica estadística. Desgraciadamente, la insuperable complejidad de los formalismos matemáticos hace sólo posible la aplicación de tratamientos aproximados, los cuales, sin embargo, permiten una interpretación cualitativa de las soluciones.

1.1 El potencial intermolecular.

El potencial de interacción total entre las partículas de un sistema condensado suele expresarse como un potencial de pares aditivo para moléculas químicamente saturadas. Si el sistema es diluido, este potencial es casi correcto, ya que sólo las colisiones binarias son significativas.

En un fluido sencillo integrado por N moléculas no polares y de simetría esférica, la energía de configuración, U , puede expresarse así:

$$U = \sum_{i < j} \sum u(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \sum u(r_{ijk}) + \dots \quad (1)$$

donde r_{ij} designa la distancia entre las moléculas i y j , y $u(r_{ij})$, $u(r_{ijk})$, etc., las energías de interacción bimoleculares, trimoleculares no aditivas, etc. Si suponemos que la energía U se compone únicamente de interacciones bimoleculares, entonces:

$$U = \sum_{i < j} \sum u(r_{ij}) \quad (2)$$

La necesidad de separar los errores derivados del insuficiente conocimiento de las leyes a que obedecen las fuerzas moleculares y los que proceden de las aproximaciones que deben introducirse en los cálculos de mecánica estadística, ha obligado a estudiar sistemas integrados por moléculas entre las cuales se ejercen interacciones que siguen una determinada ley de fuerzas (o modelo de potencial). Las propiedades de estos sistemas "simulados" se calculan, más o menos exactamente, haciendo uso de las modernas calculadoras, y son de gran utilidad en la contrastación de las diversas teorías.

En la aplicación de la mecánica estadística a mezclas, existen dos modelos de potencial de particular interés. El primero es el potencial de esfera rígida, definido por las relaciones:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty & \text{si} & \quad r < d_{ij} \\ u(r) &= 0 & \text{si} & \quad r \geq d_{ij} \end{aligned} \quad (3)$$

donde d_{ij} es el diámetro de esfera rígida para las moléculas i y j . Este potencial no puede representar evidentemente la interacción entre moléculas reales, ya que no posee región atractiva; el fluido formado por esferas rígidas no es un verdadero líquido y no muestra más que una transición: sólido-fluido. Con todo, como la estructura de los líquidos reales viene en gran parte determinada por las fuerzas repulsivas, muchas de las propiedades de los líquidos y de las mezclas líquidas pueden ser interpretadas en función del modelo de esfera rígida.

El segundo modelo, más importante, es el potencial biparamétrico introducido por Mie en 1903, cuya expresión general es:

$$u(r_{ij}) = \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{m}{m-n}} \frac{n}{n-m} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^m \right] \quad (4)$$

donde ϵ_{ij} es la energía correspondiente al mínimo del pozo de potencial y σ_{ij} , el diámetro de colisión, esto es, la distancia intermolecular para la que $u(\sigma_{ij}) = 0$. A partir de la mecánica cuántica se sabe que, para valores de r_{ij} grandes, $m = 6$, y por razones de conveniencia matemática suele hacerse $n = 12$. En tales condiciones, la ecuación anterior se reduce a

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (5)$$

que se conoce como *potencial de Lennard-Jones* por ser este físico quien primeramente lo empleó en el estudio de gases. Aunque este potencial ha sido propuesto como modelo para los gases inertes, existe actualmente el convencimiento de que la elección particular $n = 12$ y $m = 6$ es bastante arbitraria y en pobre concordancia con los datos experimentales: así, para el argón líquido el exponente del término repulsivo debe estar comprendido entre 13 y 14, y para la fase gaseosa el valor debe ser mayor que 21 (B.J. Alder, 1961). No obstante, el cálculo de propiedades de sistemas simulados que obedecen a este potencial ha demostrado que, introduciendo valores apropiados de los parámetros ϵ y σ , pueden reproducirse bastante bien las propiedades del argón líquido. Esto no significa, como decimos, que el potencial 12-6 sea un buen modelo, sino más bien que es un potencial *efectivo* entre pares de moléculas de un fluido denso que contiene un valor medio para las interacciones trimoleculares.

La información sobre las fuerzas entre moléculas sencillas puede obtenerse por varios métodos: a partir de cálculos de mecánica cuántica, a partir de métodos de dispersión de haces moleculares, a partir de medidas de propiedades termodinámicas y de propiedades de transporte de gases, o a partir de medidas de propiedades de equilibrio en sólidos.

Según London, para valores grandes de la distancia internuclear r , la energía potencial de interacción de dos moléculas 1 y 2 puede desarrollarse así:

$$u_{12}(r) = \frac{C_{12}}{r^6} + \frac{D_{12}}{r^8} + \dots \quad (6)$$

El primer término del segundo miembro es la interacción de dispersión dipolo-dipolo, y los términos superiores representan interacciones multipolo más elevadas. El mismo London sugirió que el coeficiente C_{12} puede ser aproximadamente expresado por la ecuación:

$$C_{12} = -\frac{3}{2} \frac{\overline{U}_1 \overline{U}_2}{\overline{U}_1 + \overline{U}_2} \alpha_1 \alpha_2. \quad (7)$$

donde α_1 , α_2 y \overline{U}_1 , \overline{U}_2 son, respectivamente, las polarizabilidades y las energías medias de excitación de las moléculas 1 y 2.

La ecuación aproximada anterior puede ser aplicada para relacionar el coeficiente C_{12} para dos moléculas diferentes 1 y 2 con los coeficientes C_{11} y C_{22} ; reemplazando las energías de excitación medias por los potenciales de ionización, el resultado es:

$$C_{12} = (C_{11} C_{22})^{1/2} \frac{2(I_1 I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2} \quad (8)$$

Si los potenciales de ionización no difieren mucho entre sí, entonces C_{12} es aproximadamente igual a la media geométrica de C_{11} y C_{22} . Dicha ecuación es la base teórica para la regla de combinación de la "media geométrica" (regla de Berthelot), la cual establece que la profundidad del pozo de potencial para la interacción de las dos moléculas diferentes es la media geométrica de las profundidades para las interacciones entre pares de moléculas iguales:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} \quad (9)$$

Por su parte, para el parámetro de distancia la regla de combinación más común es la de la "media aritmética" (o regla de Lorentz):

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (10)$$

Esta ecuación es evidente para esferas rígidas y es de esperar se aplique también a moléculas reales. No sucede lo mismo con la anterior. Como en el caso de mezclas reales no se da casi nunca la circunstancia de que las moléculas posean el mismo tamaño y estructura (como implica la

hipótesis original de London), suele corregirse la ec. 9 del modo siguiente:

$$\epsilon_{12} = K_{12} (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} \quad (11)$$

donde K_{12} es un número próximo a la unidad que puede manejarse como parámetro ajustable, deduciendo su valor a partir de la concordancia entre teoría y experiencia para una determinada propiedad de la mezcla.

Incluso en lo que se refiere a la ec. 10, algunos autores (R.J. Good y C.J. Hope, 1970) han sugerido que para el parámetro σ_{12} es preferible la regla de la media geométrica.

Las medidas de segundos coeficientes del virial son hoy lo suficientemente exactas para demostrar que un potencial biparamétrico es inadecuado. Sería sorprendente que el potencial fuera muy realista a distancias intermedias cerca del mínimo, donde las ramas asintóticas -válidas para distancias grandes y pequeñas- se combinan arbitrariamente.

Nuevas complicaciones surgen cuando se considera la interacción de moléculas no esféricas, incluso no polares, ya que debe tenerse en cuenta la anisotropía de la polarizabilidad, así como la dependencia con el ángulo de la interacción repulsiva.

Cuando las moléculas son poliatómicas, sucede que las interacciones de los átomos superficiales son muy significativas, y las formas de potencial biparamétrico ya no dan la dependencia correcta de los coeficientes del virial con la temperatura. Entonces es preferible el potencial de Kihara. Este potencial añade un tercer parámetro que representa el tamaño del "core" (núcleo impenetrable) de la molécula y está definido por la ecuación:

$$u = \epsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad (12)$$

donde ρ es la distancia más corta entre los "cores" de las dos moléculas que interaccionan y ρ_0 , la separación entre los mismos en el mínimo. Esto tiene el efecto de hacer más abrupta la parte repulsiva del potencial. Con todo, aunque el potencial de Kihara es empírico y deben tomarse decisiones

arbitrarias para obtener las necesarias formas convexas del "core", en aquellos casos en que se requiere un factor de forma no parece conducir a mejores correlaciones de las propiedades que el potencial de Lennard-Jones.

Cuando se trata de mezclas binarias, a bajas densidades, tienen que conocerse, por lo menos, seis constantes si se emplea un potencial biparamétrico. Frecuentemente, el número de parámetros se reduce a cuatro expresando las interacciones de las moléculas desiguales en función de la interacción de moléculas iguales (reglas de combinación), con las limitaciones que ello implica.

Antes era costumbre despreciar las interacciones de varios cuerpos y aceptar únicamente la hipótesis de la aditividad por pares. Hoy se sabe que la no aditividad del potencial puede tener efectos significativos, aunque su efecto cuantitativo sobre las propiedades sea todavía difícil de estimar, entre otras razones por la incertidumbre del propio potencial de pares. El conocimiento riguroso de los efectos no aditivos se limita al cálculo de tres cuerpos a distancias grandes. Hay muchas razones para que los potenciales no sean aditivos por pares. Por ejemplo, cuando el potencial no sea de simetría esférica, una tercera molécula experimentará un potencial con una de las otras moléculas que será diferente del potencial entre un par aislado; así, por ejemplo, si los extremos de dos moléculas dipolares se atraen mutuamente, el potencial medio del par aparece como un cuadrupolo frente a una tercera molécula a distancia grande. Asimismo, siempre que haya una interacción específica entre dos moléculas, una tercera molécula puede no tener la misma interacción con ambas moléculas del par anterior.

El cambio de la polarizabilidad de una molécula por su entorno apunta también a la existencia de potenciales no aditivos. La molécula circundante distorsiona la función de ondas de otra molécula y, por tanto, una tercera molécula interacciona diferentemente con el par original.

Afortunadamente, en el estado actual de la teoría de las soluciones la incertidumbre acerca del conocimiento exacto de la no-aditividad carece de importancia, a efectos prácticos, si se hace uso de valores "efectivos" de ϵ y σ .

BIBLIOGRAFIA

Alder, B.J., *Annual Rev. Phys. Chem.*, 12 (1961), 204.

Kihara, T., *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953), 831.

Lennard-Jones, J.E., *Proc. Roy. Soc. A* **106** (1924), 463.

London, F., *Z. physik. Chem.*, **B 11** (1930), 222.

Mie, G., *Ann. der Physik*, **11** (1903), 657.

2

TEORIAS DE LAS SOLUCIONES

Una teoría de mezclas no sólo ha de permitir el cálculo de las propiedades termodinámicas de una mezcla, sino también de las propiedades de mezcla definidas por la expresión:

$$x^M = X(p, T, N) - \sum_i x_i(p, T, N_i),$$

donde $X(p, T, N)$ es la propiedad de la mezcla integrada por N moléculas a presión y temperatura constantes, y $X_i(p, T, N_i)$, la misma propiedad para N_i moléculas de la especie i .

Una mezcla cuya energía potencial total depende sólo de las posiciones de las moléculas y no de la asignación de las distintas especies a dichas posiciones, se llama *mezcla ideal* y para ella se ve fácilmente que:

$$G^M = N k T \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^M = - N k \sum_i x_i \ln x_i$$

$$H^M = 0$$

$$V^M = 0$$

siendo x_i la fracción molar de la especie i . Una mezcla real suele apartarse del comportamiento ideal, y la cuantía de tal desviación se expresa mediante las llamadas *funciones termodinámicas de exceso*, x^E ,

definidas como la diferencia entre una propiedad de mezcla observada y la que mostraría una mezcla ideal en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición.

Es muy extensa ya la bibliografía acerca de la determinación de funciones de exceso, aunque se observa, con frecuencia, desacuerdos, a veces considerables, entre los resultados de los distintos autores.

La inevitable inseguridad sobre la forma detallada de los modelos de potencial significa que casi nunca es posible hacer comparaciones irreprochables entre datos experimentales sobre sistemas reales y predicciones teóricas. Así. p. ej., pequeñas desviaciones a las reglas 9 y 10 se traducen en grandes cambios en las propiedades de exceso. Además, el número de mezclas reales que pueda esperarse satisfagan, incluso aproximadamente, el potencial de Lennard-Jones u otro más sencillo es pequeño. En cualquier caso, los datos experimentales son frecuentemente inexactos. Por ello, se hace uso cada más de resultados obtenidos mediante cálculo por ordenadores de propiedades de *sistemas simulados (resultados cuasi-experimentales)*, bien por el método de dinámica molecular o el de Monte Carlo. El éxito de tales métodos radica principalmente en el hecho de que un modelo con un número relativamente pequeño de partículas (generalmente unos cuantos cientos) suele ser suficiente para simular el comportamiento de un sistema macroscópico. El modelo puede elegirse de forma que corresponda a una serie cualquiera de parámetros para un potencial dado. Esto hace posible estudiar sistemáticamente la relación entre los parámetros de energía potencial y las propiedades termodinámicas de mezclas, y de esta suerte contrastar el dominio de aplicación de las diferentes teorías. En el caso de mezclas, el potencial 12-6 ha sido, con mucho, el modelo más utilizado en el cálculo, mediante computadoras, de funciones termodinámicas de exceso.

Han sido muchos los tratamientos teóricos propuestos para interpretar las propiedades de las soluciones. A continuación, haremos una breve exposición de aquéllos que han tenido mayor aceptación y han contribuido más al desarrollo de los conocimientos en este campo hasta el momento actual.

2.1.- Teoría del "parámetro de solubilidad" o de las "soluciones regulares".

Parte de un modelo celular en el que cada molécula del componente 1 se encuentra rodeada de c_1 moléculas de 1 o de 2 en las cuantías proporcionales a sus fracciones volúmicas ϕ_1 y ϕ_2 , esto es: $c_1\phi_1$, moléculas de 1 y $c_1\phi_2$ moléculas de 2. Análogamente, en el entorno inmediato de una molécula de 2 se hallarán $c_2\phi_1$ moléculas de 1 y $c_2\phi_2$ moléculas de 2. Se admite que los números de coordinación de cada constituyente y las energías de interacción moleculares ϵ_{11} y ϵ_{22} no se modifican en la mezcla y, asimismo, que se puede calcular la energía de cohesión de los sistemas formados por n_1 moléculas del componente 1 puro, n_2 moléculas del componente 2 puro y $n_1 + n_2$ moléculas de mezcla realizando la suma de las interacciones binarias:

$$U_1 - U_1^0 = \frac{1}{2} n_1 c_1 \epsilon_{11}$$

$$U_2 - U_2^0 = \frac{1}{2} n_2 c_2 \epsilon_{22}$$

$$U - U^0 = \frac{1}{2} n_1 c_1 (\phi_1 \epsilon_{11} + \phi_2 \epsilon_{12}) + n_2 c_2 (\phi_1 \epsilon_{12} + \phi_2 \epsilon_{22})$$

donde el supraíndice (0) se refiere al estado de gas perfecto y ϵ_{12} representa la energía de interacción entre dos moléculas de especies diferentes.

Se demuestra entonces que la energía interna de mezcla se puede expresar así:

$$U^M = AV \phi_1 \phi_2,$$

siendo V el volumen de la mezcla y

$$A = \left(\sqrt{-\frac{1}{2} \frac{c_1}{v_1} \epsilon_{11}} - \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{c_2}{v_2} \epsilon_{22}} \right)^2$$

(v_1 y v_2 designan los volúmenes moleculares de 1 y 2).

Las expresiones bajo las raíces cuadradas son las "densidades de energía cohesiva de los cuerpos puros", es decir, la energía de cohesión cambiada de signo y referida a la unidad de volumen. Por definición, las raíces cuadradas que intervienen en la expresión de A son los "parámetros de solubilidad", δ . Por tanto,

$$U^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2,$$

o bien, para un mol de mezcla:

$$U^M = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2,$$

Si se supone que la mezcla se produce sin cambio de volumen, U^M viene a ser la energía interna de exceso. Es también igual a la entalpía de exceso, ya que el volumen de exceso es nulo:

$$H^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2.$$

En fin, si se admite todavía que la entropía de exceso es nula, resulta una expresión idéntica para la entalpía libre de exceso:

$$G^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2$$

Esta expresión de G^E no contiene más que términos directamente calculables a partir de la composición de la mezcla y de las propiedades de los componentes puros, pero -como acabamos de ver- sólo se puede alcanzar aceptando una serie de hipótesis limitadoras. Son estas hipótesis las que definen las *soluciones regulares* (Scatchard-Hildebrand).

De acuerdo con su definición el parámetro de solubilidad de un componente particular en una mezcla líquida se expresa en función de la energía interna de vaporización del componente puro dividido por su volumen molar en el estado líquido saturado:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i}{V_i} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_i^{\text{vap}} - RT}{V_i} \right)^{1/2}$$

Así expresado, el parámetro de solubilidad varía con la temperatura y esta variación implica, por derivación de la expresión de G^E , la aparición de una entropía de exceso, contrariamente a las hipótesis introducidas. Sin embargo, es la diferencia entre dos parámetros de solubilidad la que interviene en las ecuaciones anteriores, y esta diferencia depende muy poco de la temperatura mientras ésta sea netamente inferior a las temperaturas críticas de los componentes de la mezcla.

Refiriéndonos, como ejemplo inmediato, a las mezclas de hidrocarburos, se ve que éstas no son "soluciones regulares": la entropía de exceso es pequeña pero no nula, y, sobre todo, el volumen de exceso no es nulo; de hecho, la ecuación de Scatchard-Hildebrand no permite la predicción de calores de mezcla. Sería más rigurosa si se aplicara a la energía interna de mezcla a volumen constante, magnitud que está ligada a la entalpía de mezcla a presión constante por la relación:

$$U_p^E \approx H_p^E - T \frac{\alpha}{\beta} V_p^E \quad (\text{I. Prigogine, 1957})$$

donde α y β representan, respectivamente, los coeficientes de dilatación térmica y de compresibilidad isotérmica de la mezcla, y V_p^E es el volumen de exceso. Se puede también tratar de evaluar la entropía de mezcla a volumen constante por la teoría de Flory, ya que está ligada a la entropía de mezcla a presión constante por la relación:

$$S_V^M \approx S_p^M - \frac{\alpha}{\beta} V^E$$

de forma que, por compensación de los términos correctivos, se puede escribir:

$$G_p^M \approx U_p^M - T S_V^M$$

Se comprende, pues:

- Que la expresión de Scatchard-Hildebrand represente una aproximación aceptable de los valores experimentales cuando la entropía de mezcla es ideal:

$$G_p^E \approx U_V^M \quad \text{si} \quad S_V^M \approx S_V^M \text{ ideal}$$

- Que la predicción mejore si se tiene en cuenta un término entrópico calculado por medio de la teoría de Flory.

Esto es lo que efectivamente se observa, y es preferible evaluar la entalpía libre de exceso para una mezcla binaria por la relación:

$$G^E = RTx_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + V (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

y para el coeficiente de actividad γ_i :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{V_1^0}{V} + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_2^2$$

siendo V_i^0 el volumen molar del componente puro i .

2.2.- Teorías basadas en el principio de estados correspondientes.

En este tipo de teorías se calculan las propiedades termodinámicas de una mezcla a partir de las de una sustancia referencial, aplicando el principio de estados correspondientes. Se suelen llamar también "teorías de n fluidos" porque las propiedades de la mezcla vienen a ser las de un fluido único imaginario o una mezcla ideal de dos o más fluidos imaginarios, cuyas propiedades satisfacen el principio de estados correspondientes.

Si la energía de interacción de un par de moléculas 1 y 2 con simetría esférica a una distancia r viene expresada por la ecuación:

$$u(r) = \epsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right), \quad (13)$$

donde ϵ y σ son los parámetros de energía (profundidad del pozo de potencial) y distancia (una medida del alcance de las fuerzas intermoleculares), y, asimismo, se satisfacen ciertas condiciones, se dice que todas las sustancias para las cuales f es la misma función universal obedecen al principio de estados correspondientes. En otras palabras, dos sustancias obedecen al principio de estados correspondientes si sus funciones de potencial intermolecular tienen exactamente la misma forma y sólo difieren en los factores de escala de energía y distancia. Tales sustancias satisfacen a una misma ecuación de estado expresada en coordenadas reducidas: temperatura reducida KT/ϵ , volumen reducido $V/N_A \sigma^3$ y presión reducida $P\sigma^3/\epsilon$.

Una aproximación muy buena a la ecuación de estado de un fluido denso es la combinación de la ecuación de estado de "esferas rígidas" con un término de energía de tipo de van der Waals ($-a/V$). El problema entonces es evaluar un conjunto de valores autoconsistentes de ϵ y σ para diversas sustancias sencillas, cosa que puede hacerse a partir de las energías

molares de vaporización y volúmenes molares a temperaturas correspondientes, a partir de las constantes críticas T_C y V_C , o bien a partir de los segundos coeficientes del virial. En el caso de mezclas binarias, la ecuación de estado debe ser expresable en forma reducida con los seis parámetros $\{\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}\}$, de los que $\epsilon_{12}, \sigma_{12}$ pueden ser considerados como parámetros empíricamente ajustables, o bien -más correctamente- pueden ser calculados aplicando las reglas de combinación 9 y 10.

Para mezclas de fluidos que no sean gases diluidos, no se conoce una relación exacta entre las propiedades de la mezcla y las tres energías de interacción $u_{11}(r)$, $u_{12}(r)$ y $u_{22}(r)$. En ausencia de tales relaciones se han propuesto distintos tipos de aproximación, ampliamente utilizados hace algunos años.

Hasta hace unos 30 años, la teoría de las mezclas líquidas sencillas se basaba en el concepto de *mezcla caótica* desarrollado originariamente por Prigogine y colaboradores (1956) a partir de consideraciones del modelo celular. Una mezcla completamente caótica equivale a establecer que todas las funciones de distribución tienen la misma dependencia respecto de r :

$$g_{11}(r) = g_{12}(r) = g_{22}(r) = g(r) \quad (14)$$

Esta aproximación es más útil si $u(r)$ es conformal con los potenciales $u_{ij}(r)$ de la mezcla porque, en tal caso, las propiedades del fluido referencial a que conduce la hipótesis de la mezcla caótica pueden ser determinadas a partir de la ley de estados correspondientes.

El punto débil de este modelo es lógicamente prescindir de los efectos de ordenación que tienen lugar cuando los componentes de la mezcla son de tamaños moleculares diferentes.

De hecho, para mezclas de esferas rígidas la teoría de la mezcla caótica conduce a un fluido referencial constituido por un componente puro de diámetro de esfera rígida igual al de las esferas mayores. Cuando se comparan los resultados así obtenidos con los de simulación se observa que la concordancia es pobre.

Una modificación razonable de la teoría anterior es suponer que:

$$g_{12}(r) = \frac{1}{2} [g_{11}(r) + g_{22}(r)] \quad (15)$$

En tales condiciones, la energía de configuración media adquiere la forma:

$$U = 2 \Pi N \rho \sum_i x_i \int_0^{\infty} u_i(r) g_{ii}(r) r^2 dr \quad (16)$$

donde $\rho = N/V$ y

$$u_i(r) = x_i u_{ii}(r) + x_j u_{ij}(r) \quad (17)$$

En el caso especial de un potencial 12-6:

$$u_i(r) = 4\epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r}\right)^6 \right] \quad (18)$$

donde:

$$\epsilon_i = \left(\sum_j x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 \right)^2 / \sum_j x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} \quad (19)$$

$$\sigma_i = \left(\sum_j x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} / \sum_j x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 \right)^{1/6} \quad (20)$$

Si $g_{ii}(r)$ se interpreta como la función de distribución en un fluido puro con el potencial $u_i(r)$, resulta que la ec. 15 conduce, en el caso de una mezcla binaria, a una teoría de mezcla de dos fluidos. Las propiedades de la mezcla vienen a ser las de una mezcla ideal de dos fluidos equivalentes cuyas propiedades se calculan a partir de las de un sistema referencial por el principio de estados correspondientes.

Esta aproximación ha sido utilizada por Prigogine, Brown y Scott. El primero se funda, también aquí, en el modelo celular pero suponiendo ahora que la distribución molecular sólo es caótica fuera de la celdilla. La ec. 18 representa entonces el potencial medio sobre una molécula de la especie i ejercido por su entorno, de ahí que esta teoría se conozca con el nombre de *modelo del potencial promedio*, el cual representa una corrección al

modelo de mezcla caótica para tener en cuenta los efectos de orden introducidos por las diferencias de tamaño molecular. Sin embargo, este tratamiento sólo es útil si la mezcla caótica es una primera aproximación aceptable. Como éste no es el caso, el modelo conduce todavía a grandes contribuciones espúreas a la entalpía libre de mezcla cuando las moléculas son de tamaños diferentes y, contrariamente a lo que señala la experiencia, exige que, en la eq. 11, $K_{12} > 1$.

La forma de eludir las dificultades inherentes a la teoría de la mezcla caótica tiene su origen en una publicación de Leland, Rowlinson y Sather (1968). Los "experimentos" de computador demuestran que el volumen de exceso de mezclas de esferas rígidas es pequeño y negativo en tanto el sistema permanezca en el estado fluido. Como

$$G^E = \int_0^P v^E dP,$$

la entalpía libre de exceso es también pequeña y negativa. En consecuencia, no hay separación de fases entre los componentes de una mezcla de esferas rígidas, ya que un valor negativo de G^E es equivalente a miscibilidad.

El hecho de que las propiedades de exceso de mezclas de esferas rígidas tuvieran pequeños valores se interpretó antes en el sentido de que proporcionaban poca información, y que la intervención de las fuerzas atractivas en las mezclas líquidas reales habría de modificar considerablemente su estructura con respecto a la de una mezcla de esferas rígidas. Pues bien, este punto de vista es ahora insostenible, ya que se ha demostrado que, incluso a bajas temperaturas, la estructura de un fluido puro denso viene determinada principalmente por las fuerzas repulsivas, mientras que las atractivas proporcionan meramente la "presión interna" que mantiene la elevada densidad. Ello equivale a decir que en el caso de mezclas líquidas reales la estructura está condicionada a factores geométricos, y la disposición lo más compacta posible de moléculas de tamaño diferente introduce un efecto ordenador completamente ignorado en la teoría de la mezcla caótica.

Por ello, Leland, Rowlinson y Sather proponen otra prescripción que les es sugerida por el trabajo original de van der Waals relativo a las

mezclas (1899), en el que se considera que para éstas la ecuación de estado tiene la misma forma que la de los componentes puros, si bien las constantes a y b son medias cuadráticas de la forma:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} ; b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (21)$$

En función de los parámetros de potencial intermolecular esto es equivalente a reemplazar las ec. 19 y 20 por:

$$\epsilon = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3}{\sum_{ij} x_i x_j \sigma_{ij}} \quad (22)$$

$$\sigma^3 = \frac{\sum_{ij} x_i x_j \sigma_{ij}^3}{\sum_{ij} x_i x_j} \quad (23)$$

Los autores denominan a esta prescripción *modelo de van der Waals de un fluido*, aunque propiamente las ec. 22 y 23 no vienen condicionadas por la ecuación de estado de van der Waals, sino que son aplicables a cualquier mezcla con potenciales conformales. Cuando todos los σ_{ij} son iguales, este modelo revierte en el de la mezcla caótica.

A través de las ec. 22 y 23 no parece evidente el sentido en que la prescripción de van der Waals da cuenta del efecto ordenador que introduce la diferencia de tamaño molecular. Volviendo a las funciones de distribución, podemos suponer que

$$f_{11}\left(\frac{r}{\sigma_{11}}\right) = f_{12}\left(\frac{r}{\sigma_{12}}\right) = f_{22}\left(\frac{r}{\sigma_{22}}\right) = f\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (24)$$

lo que permite calcularlas sobre la base del principio de estados correspondientes. La energía de configuración viene dada entonces por:

$$U = 2 \pi N \rho \sum_{ij} x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \int_0^{\infty} f\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right) f_{ij}\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right) \left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right)^2 d\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right) \quad (25)$$

donde hemos supuesto también que las propiedades termodinámicas son conocidas para un sistema referencial caracterizado por un potencial de la forma general:

$$u(r) = \epsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (26)$$

Con la aproximación 24, la ec. 25 se reduce a:

$$U = 2 \pi N \rho \epsilon \sigma^3 \int_0^{\infty} f(y) g(y) y^2 dy \quad (27)$$

Esta expresión corresponde a un modelo de un fluido si $g(r)$ se interpreta como la función de distribución para una sustancia equivalente cuyo potencial sea de la forma 26 con:

$$\epsilon \sigma^3 = \sum_{ij} x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3, \quad (28)$$

que viene a ser precisamente la hipótesis de van der Waals. Aunque el parámetro σ no está especificado, diversas razones, principalmente teóricas, sugieren que el comportamiento de una mezcla viene determinado en gran medida por el volumen total ocupado por las moléculas. Así, pues, el mejor valor para σ es el expresado por la ec. 23, que con 28 nos dan la prescripción para calcular las propiedades de una mezcla.

Una comparación de estos modelos con los datos experimentales de mezclas sencillas, tales como Ar + O₂, Ar + N₂, N₂ + O₂, N₂ + CO y Ar + CO, formadas por componentes que obedecen al mismo principio de estados correspondientes, lleva a la conclusión de que la concordancia cuantitativa entre teoría y experiencia es pobre. Esta comparación con los datos experimentales implica varias hipótesis, a saber: 1) todas las funciones de potencial tienen la misma forma, difiriendo sólo en la profundidad y en la separación de los mismos; 2) son aplicables las reglas de combinación 9 y 10, y 3) puede emplearse el potencial 12-6. De todas estas hipótesis, la 1) es esencial si se va a usar el principio de estados correspondientes, mientras que 2) y 3) son necesarias sólo por la falta de datos experimentales. La conclusión es que parece que los modelos propuestos son insatisfactorios cuando las moléculas en solución difieren apreciablemente de tamaño (Barker, 1963).

2.3. Teorías basadas en ecuaciones de estado de tipo Van der Waals.

A partir de 1955, se comenzó a proponer desarrollos de las teorías de

soluciones que venían a ser extensiones de ideas ya introducidas anteriormente. Así, un tipo de teorías tiene por objeto proporcionar métodos aproximados para estimar funciones de exceso de mezclas líquidas a partir de ecuaciones relativamente sencillas del tipo de la de van der Waals. Algunos autores (Scott, Fenby) mostraron incluso su convencimiento acerca de la superioridad de las prescripciones de tipo van der Waals, asegurando que el progreso ulterior se produciría en esta dirección conjuntamente con las teorías de estados correspondientes.

Se dice que una ecuación de estado es de tipo van der Waals cuando satisface la expresión:

$$PV/RT = \Phi(y) - \frac{4ay}{RTb} \quad (29)$$

donde V es el volumen molar, y a y b, las constantes de van der Waals usuales (proporcionados a $\epsilon \sigma^3$ y δ^3 , respectivamente). La variable y viene definida por $y = \frac{b}{4V}$; entonces, la función $\Phi(y)$ representa la contribución de esfera rígida al coeficiente de compresibilidad PV/RT, mientras que el término $-4ay/RTb = -a/RTV$ es la contribución de una energía potencial atractiva proporcional a la densidad del fluido y, por tanto, de magnitud aproximadamente constante. El fallo de la famosa ecuación de van der Waals cuando se aplica a líquidos se debe a que

$$\Phi(y) = \frac{1}{1 - b/V} = \frac{1}{1 - 4y} \quad (30)$$

es una buena aproximación para esferas rígidas sólo en la región de bajas densidades. Sin embargo, si la expresión anterior se sustituye por los resultados de los cálculos de simulación de sistemas o por otra ecuación de estado más exacta se observa que la ecuación corregida conduce para el argón a valores concordantes con los experimentales.

Para una mezcla, la ecuación de van der Waals, o su generalización 29, tiene la misma forma que para un fluido puro, pero los parámetros a y b son ahora funciones de la composición. Según van der Waals:

$$a = \sum_{ij} x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_{ij} x_i x_j b_{ij} \quad (31)$$

esto es, las mismas expresiones que constituyen la prescripción del modelo

de un fluido (ecs. 21). La extensión de estas ecuaciones a una teoría de dos fluidos conduce a las reglas:

$$a_i = \sum_j x_j a_{ij} \quad ; \quad b_i = \sum_j x_j b_{ij} \quad (32)$$

Aunque estas aproximaciones son idénticas a las que aparecen en las teorías de n fluidos, debe tenerse en cuenta una diferencia sustancial, y es que ahora se hallan ligadas a una forma específica de la ecuación de estado, mientras que en el otro caso los argumentos operantes se fundaban en el principio de estados correspondientes.

Se han propuesto diversas formas de la función $\Phi(y)$ en la ec. 30.

Desde su derivación en 1969, la ecuación de estado de Carnahan a Starling para fluidos de esferas rígidas $\Phi(y) = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3}$ ha llegado a la situación de ser uno de los instrumentos de trabajo principales para el estudio de los líquidos. Fue deducida originalmente observando que los valores numéricos de los segundos coeficientes del virial de esferas rígidas conocidos se ajustaban notablemente bien a una expresión algebraica sencilla. Cuando esta expresión se introducía en el desarrollo del virial para la ecuación de estado y se llevaba a cabo la sumación hasta un orden infinito, la fórmula resultante para la presión era prácticamente indiscernible de la obtenida a partir de cálculos de simulación en todo el intervalo de fluido.

$$\Phi(y) = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (33)$$

Según la ec. 29, el coeficiente piezotérmico

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_V = \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_T = \frac{R}{V} \Phi(y) \quad (34)$$

sería función sólo del volumen (con tal de que el volumen de la parte impenetrable ("core") sea independiente de la temperatura). Los extensos datos PVT para los gases nobles de que hoy se dispone muestra que esta proposición no es cierta en amplios intervalos de temperatura y presión. Es, sin embargo, una proposición útil en la región experimental normal para muchos líquidos y sus mezclas. El volumen de "core" (o su equivalente, b)

y la constante atractiva a deben ser determinados para los componentes puros. Los métodos para llevar a cabo esto implican frecuentemente el empleo de datos críticos gas-líquido (los parámetros a y b se consideran respectivamente proporcionales a $T_C V_C$ y a V_C , donde T_C es la temperatura crítica y V_C , el volumen crítico), pero éstos se refieren a condiciones muy alejadas del estado líquido normal y las constantes resultantes pueden no ser las mejores. Según las ecuaciones 29 y 34, el cambio de entropía entre dos estados es una función sólo de los volúmenes inicial y final. Por ello, otro método para fijar el volumen del "core" hace uso de la entropía de vaporización y de los volúmenes de líquido y gas, método que también es objetable porque supone la validez de la ec. 29 en todo el intervalo desde gas diluido a líquido (Stokes y Marsch).

Cuando se trata de mezclas a las que se aplique bien el método de un fluido (mezcla aleatoria), es posible calcular a y b para la mezcla a partir de sus valores para los componentes puros. Leland et al. (1968) emplearon:

$$a(x) = (1-x)^2 a_{11} + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_{22} \quad (35)$$

$$b(x) = (1-x)^2 b_{11} + 2x(1-x) b_{12} + x^2 b_{22} \quad (36)$$

Marsh et al. (1970) demostraron que las ecuaciones 35, 36 y 29 dan funciones de exceso que concuerdan bien con los datos experimentales. Las reglas de combinación utilizadas fueron:

$$a_{12} = K_{12} (a_{11} a_{22})^{1/2} \frac{b_{12}}{(b_{11} b_{22})^{1/2}} \quad (37)$$

$$b_{12}^3 = \frac{1}{2} (b_{11}^{1/3} + b_{22}^{1/3})$$

Cuando $K_{12} = 1$, estas relaciones son las reglas de Berthelot-Lorentz, aunque con distinta notación, ya que a_{ij} es proporcional a $\epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$ y b_{ij} , a σ_{ij}^3 .

En definitiva, parece que las teorías de n fluidos, basadas bien en la aproximación de los estados correspondientes o en una ecuación de estado específica, proporcionan un camino satisfactorio para calcular propiedades termodinámicas de exceso de mezclas líquidas sencillas. La perspectiva no

es, sin embargo, tan satisfactoria cuando se trata de mezclas de moléculas complejas, precisamente las de mayor interés desde el punto de vista químico y técnico.

2.4. Teoría de Flory.

Otra teoría general de mezclas líquidas fue la desarrollada por Flory et al. (1964), inicialmente para mezclas de moléculas lineales homólogas, aunque luego generalizada a una gran variedad de mezclas, incluso las formadas por "fluidos sencillos". Esencialmente, es un tratamiento de estados correspondientes para un modelo de un fluido, que parte de una ecuación de estado reducida de tipo van der Waals cuyo factor de compresión de esferas rígidas es equivalente al del modelo "celular" sencillo. Como ya hemos apuntado anteriormente, el problema se reduce entonces a evaluar un conjunto de valores de \mathcal{E} y σ autocohérentes para diversas sustancias. Si el principio de estados correspondientes fuera exacto y universal, cualquier conjunto de propiedades sería bueno para ello, pero como no es así, \mathcal{E} y σ deben ser evaluados a partir de propiedades del fluido denso. Flory formula una función de partición basada en un modelo consistente en una secuencia lineal de segmentos y deduce una ecuación de estado reducida

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{-1/3}}{(\tilde{V}^{-1/3} - 1)} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (38)$$

con variables reducidas definidas por tres parámetros relacionados con el volumen por segmento, la interacción por segmento y los grados de libertad externos por segmento; dichos parámetros son evaluados a partir de valores experimentales del volumen, del coeficiente de dilatación térmica y del coeficiente de compresibilidad isotérmica. Como en la ecuación de van der Waals, Flory supone que el término de energía es de la forma $-\frac{a}{V}$, pero el parámetro a es ahora una especie de fracción superficial promedia, mientras que los volúmenes de "core" (equivalentes a la constante b de van der Waals) se suponen aditivos y, por tanto, se promedian linealmente; para moléculas esféricas, las prescripciones son:

$$b(x) = (1-x)b_{11} + x b_{22}$$

$$a(x) = b(x) = \frac{(1-x)^2 a_{11}/b_{11}^{1/3} + 2x(1-x)a_{12}/b_{12}^{1/3} + x^2 a_{22}/b_{22}^{1/3}}{(1-x)b_{11}^{2/3} + x b_{22}^{2/3}} \quad (39)$$

o bien:

$$\sigma^3 = (1-x) \sigma_{11}^3 + \sigma_{22}^3 \quad (40)$$

$$\varepsilon = \frac{a}{\sigma^3} = \frac{(1-x)^2 \sigma_{11}^2 \varepsilon_{11} + 2x(1-x)\sigma_{12}^2 \varepsilon_{12} + x^2 \sigma_{22}^2 \varepsilon_{22}}{(1-x) \sigma_{11}^2 + x \sigma_{22}^2}$$

donde $\sigma_{12}^2 \varepsilon_{12}$ es el único parámetro ajustable.

Para determinar los valores de a_{12} y b_{12} se hace uso de las reglas de combinación 37. En principio, el factor K_{12} puede ser determinado a partir de segundos coeficientes de virial de mezclas, pero la precisión así obtenida rara vez es suficiente para calcular funciones de exceso de mezclas líquidas con la necesaria exactitud. Por ello, K_{12} suele fijarse ajustando una de las funciones de exceso experimentales a una cierta temperatura y composición. Es verdad que la comparación de las diversas teorías se hace entonces más difícil por la elección de la función ajustada G^E o H^E .

Flory ha destacado vigorosamente la contribución a las funciones de exceso de "términos de ecuación de estado". Juntos con el "término de interacción" para mezclas a volumen reducido constante (el mismo grado de expansión para la solución y cada uno de los componentes puros), dichos términos dan cuenta de la diferencia entre el volumen reducido de la solución y de los componentes puros. En el modelo de Flory son los únicos contribuyentes a \tilde{v}^E y \tilde{s}^E y también pueden contribuir a \tilde{H}^E . Estas

consideraciones son implícitas en cualquier teoría realista de estados correspondientes, pero aparecen mucho más claramente en las ecuaciones de Flory.

Para una mezcla binaria, las expresiones más significativas en el modelo de Flory son:

I) Temperatura reducida:

$$\tilde{T} = \frac{\Phi_1 P_1 T_1 + \Phi_2 P_2}{\Phi_1 P_1 + \Phi_2 P_2 - \Phi_1 \Phi_2 X_{12}}$$

donde:

T_i y P_i^* = Temperatura reducida ($T_i = T_i/T_i^*$) y presión característica de i . Las magnitudes características T^* y p^* se obtienen de la ecuación de estado para $p = 0$.

X_{12} = parámetro de interacción.

Φ_1, Φ_2 = fracciones de segmentos

$$\Phi_2 = 1 - \Phi_1 = \frac{x_2}{x_2 + x_1 (r_1/r_2)}$$

(r_1 y r_2 son, respectivamente, el número de segmentos que constituyen las moléculas 1 y 2, con fracciones molares x_1 y x_2 en la mezcla).

Θ_2 = fracción de puntos de contacto:

$$\Theta_2 = \frac{\Phi_2}{\Phi_2 + \Phi_1 \left(\frac{s_1}{s_2}\right)}$$

(Las s designan el número de puntos de contacto intermolecular de cada segmento).

II) Entalpía de exceso:

$$H^E = x_1 P_1^* V_1^* (1/\tilde{V}_1 - 1/\tilde{V}) + x_2 P_2^* V_2^* (1/\tilde{V}_2 - 1/\tilde{V}) + x_1 V_1^* \Theta_2 x_{12} \tilde{V}^{-1}$$

(\tilde{V}) = volumen reducido de un mol de segmentos, relacionado con la temperatura reducida por la ecuación

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

III) Volumen de exceso:

$$v^E = (x_1 v_1^* + x_2 v_2^*) (\tilde{v} - \Phi_1 \tilde{v}_1 - \Phi_2 \tilde{v}_2)$$

IV) Entropía residual (no-combinatoria):

$$s^R = -3 \left[\frac{x_1 P_1^* V_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) + \frac{x_2 P_2^* V_2^*}{T_2^*} \ln \left(\frac{\tilde{V}_2^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) \right]$$

Los valores de los volúmenes de mezcla calculados por la teoría de Flory para mezclas de alcanos concuerdan satisfactoriamente con las medidas experimentales. Además, la teoría predice correctamente la disminución de H^E con la temperatura, conduciendo a valores negativos a temperaturas suficientemente elevadas. Cuando el "término de interacción", característico de la teoría, es pequeño, una diferencia significativa entre las temperaturas reducidas de los dos componentes puros (esto es, entre \mathcal{E}_{11} y \mathcal{E}_{22}) puede conducir a valores negativos grandes de v^E y s^R (con una dependencia muy asimétrica con la fracción molar) y temperaturas consolutas más bajas cerca de la temperatura crítica del componente más volátil. Flory y Abe han puesto la teoría en una forma útil para determinar las propiedades de exceso de mezclas de moléculas pequeñas aproximadamente esféricas (gases nobles, CH_4 , CF_4).

En la opinión de Patterson y Delmas, que posteriormente (1970) formularon una versión modificada de la teoría de Flory, las mejores predicciones de la teoría de Flory son consecuencia de utilizar datos del estado líquido para determinar sus parámetros característicos.

OTROS TRATAMIENTOS TEORICOS

a) *El principio de congruencia.*- Una de las correlaciones más interesantes de las propiedades de las mezclas de n-alcanos ha sido el "principio de congruencia", postulado primeramente por Brønsted y Koefed (1946) y puesto luego sobre una base teórica por Longuet-Higgins. Según este principio, las propiedades de una mezcla binaria de n-alcanos de longitudes de cadena n_1 , n_2 y fracciones molares x_1 , x_2 dependen sólo de la longitud de cadena media:

$$n = n_1 x_1 + n_2 x_2.$$

La formulación original de Brønsted y Koefed se basó en la simetría observada de la energía libre de Gibbs de exceso:

$$G^E = A x_1 x_2 (n_1 - n_2)^2$$

que resultó confirmado por medidas posteriores de calores de mezcla y presiones de vapor.

Mezclas con el mismo valor de n se dice que son congruentes y, si n es un entero, son también congruentes con el homólogo puro apropiado.

Para el cambio de volumen en mezclas de parafinas, el principio se satisface bastante bien en el caso de mezclas que contienen combinaciones diferentes de longitudes de cadena a una temperatura dada, pero se ha observado una discrepancia entre los valores medidos de los volúmenes de mezcla y los calculados a partir de las propiedades de los componentes puros. Hijmans (1961) propuso un método gráfico mediante el cual podría ser contrastada la mutua consistencia de las entalpías de exceso y de los volúmenes de exceso para varias mezclas sin necesidad de una forma predeterminada para las funciones de exceso. Pone así de manifiesto más claramente la discrepancia antes citada, que -al igual que van der Waals- atribuye a errores en las densidades indicadas para los alcanos puros y a valores de v^M que fueron medidos en ausencia de aire, mientras que los volúmenes molares de los componentes puros fueron medidos con productos saturados de aire.

Las medidas de v^M llevadas a cabo por Holleman (1964) sobre 13 mezclas de n-alcenos, con valores de n desde 6 hasta 62 a temperaturas comprendidas entre 51 y 126°, así como las medidas de H^M sobre 8 mezclas con n desde 6 a 36 y sobre un intervalo de temperatura desde 40 a 106°, ha permitido realizar un test bastante completo del principio de congruencia. Concluye que el principio debe ser considerado como una regla aproximada que, para v^M , se satisface casi cuantitativamente, con desviaciones menores entre los valores experimentales de v^M y los calculados a partir de los volúmenes molares de las sustancias puras.

Con todo, medidas posteriores de Shana y Canfield (1968) sobre sistemas binarios de metano, etano y propano demuestran que, al menos para los hidrocarburos más cortos, el principio de congruencia no es aplicable; así, para una mezcla equimolar de metano y propano a -165°C, $v^E = 0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, en tanto que el principio de congruencia predice $v^E = 2,27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

En el caso de los calores de mezcla, Holleman concluye que el principio de congruencia debe ser considerado como una primera aproximación, con una concordancia razonablemente buena para valores medidos entre mezclas diferentes a la misma temperatura, particularmente a temperaturas bajas y para mezclas que tienen el mismo componente volátil. Fueron estimadas diferencias apreciables entre los valores experimentales de H^M para mezclas de alcanos y los calculados a partir de las entalpías de los componentes puros. Holleman demostró que una condición esencial para la validez del principio en el caso de mezclas de n-alcenos, es que los parámetros g , r y Ω , que caracterizan los alcanos líquidos representando, respectivamente, el número de segmentos que contribuyen a la energía, al volumen y a la entropía, sean todos funciones lineales de la longitud de cadena n , y sugiere que las diferencias antes mencionadas puedan ser debidas a pequeñas desviaciones a la linealidad de uno, o más, de estos parámetros.

Holleman y Hijmans combinaron el principio de congruencia con el de estados correspondientes, de manera que a partir de las propiedades de exceso de una mezcla dada de moléculas lineales a una temperatura, se puedan calcular las propiedades de exceso de una mezcla correspondiente a otra temperatura. Las extensas medidas de v^M realizadas por Holleman sobre

un gran número de mezclas de alcanos, se han utilizado para demostrar la validez en este caso del principio de estados correspondientes.

La aplicación de este principio a los calores de mezcla de n-alcanos ha sido controvertida. Holleman y Hijmans comprobaron que, como consecuencia de dicho principio, H^M debe tener el mismo valor en toda la región líquida. Esto estaba en desacuerdo con la predicción de McGlashan et al. (1963) de que, para mezclas de alcanos, H^M se hace negativo a temperaturas superiores a 65°, y la observación por Davenport y Rowlinson de que tales mezclas tienen temperaturas consolutas más bajas cerca de la temperatura crítica del componente más volátil.

Las medidas de McGlashan y las de Holleman demuestran que, para mezclas de alcanos, H^M cambia ciertamente de signo al aumentar la temperatura y los mínimos se desplazan hacia fracciones molares más altas del componente volátil cuando crece la temperatura. Holleman concluye que el principio de estados correspondiente para las funciones de exceso, que depende de la validez del principio de congruencia, es al menos aproximadamente válido para los calores de mezcla.

El principio de congruencia fue extendido a sistemas distintos a los n-alcanos; así Brønsted, por medidas de solubilidad sobre mezclas de ésteres, y Díaz Peña y Martín (1964), por medidas de calores de mezcla de n-alcoholes, demostraron que tales sistemas satisfacen al principio tan bien, al menos, como los n-alcanos.

b) *Modelo reticular.*

En la teoría reticular (Guggenheim, 1952) se supone que cada molécula consta de "elementos" de una o más clases, que cada elemento ocupa un punto de red y que la energía de configuración de una mezcla puede ser expresada como suma de contribuciones procedentes de cada uno de los "contactos" más próximos de los elementos de una molécula con los elementos de las demás moléculas. Parámetros esenciales en este modelo son z (número de vecinos más próximos), λ (relación de tamaños de las moléculas componentes) y w (magnitud relacionada con la energía de interacción entre moléculas iguales y diferentes).

Ha habido mucha discusión acerca del proceso de mezcla para el cual

las funciones de exceso experimentales deben ser comparadas propiamente con la teoría reticular. Ese proceso ha de ser tal que no se produzca cambio de volumen durante el proceso de mezcla, y, por tanto, no es el proceso de mezcla a presión constante para el cual son medidas normalmente las funciones de exceso. Se han propuesto varios métodos (M.L. McGlashan, 1962) para calcular valores experimentales de las funciones de exceso para diversos procesos de mezcla con cambio de volumen cero a partir de valores medidos de las funciones de exceso a presión constante, juntamente con valores de V^E , de las compresibilidades K y de los coeficientes de dilatación α . Frecuentemente, se supone que para el proceso de mezcla implicado en el modelo reticular, $S^E = 0$, de modo que F^E es igual a U^E e independiente de la temperatura. Si se supone que las vibraciones de las moléculas son armónicas sencillas y que el volumen de la red es constante, se puede demostrar que, por el contrario, $S^E \neq 0$ y, en particular, que en la "aproximación cero" F^E varía linealmente con T , de modo que U^E y S^E son independientes de T . (McGlashan, 1961).

Una comprobación de la teoría reticular radica en la medida en que la energía de intercambio no se modifica en una serie de mezclas de moléculas en las cuales hay en total sólo dos clases de puntos de contacto a y b , tres clases de contactos, a - a , b - b y a - b , y una energía de intercambio. Por ejemplo, se puede considerar que cualquier par de n -alcanos tiene sólo dos clases de puntos de contacto: $-\text{CH}_3$ "terminales" y $-\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ "medios". Análogamente, cualquier par de sustancias $\text{CCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ se puede suponer que tiene sólo dos clases de puntos de contacto, $-\text{Cl}$ y $-\text{CH}_3$.

McGlashan, Morcom y Williamson (1961) han llevado a cabo una serie de medidas sobre mezclas de n -alcanos a varias temperaturas y han comparado sus resultados con la teoría reticular en el supuesto de que las moléculas de n -alcano constan de los elementos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Demuestran que así como los valores hallados para G^E se ajustan bien con los calculados por la teoría reticular cuando se representan en función de x , no sucede lo mismo con los de H^E . H^E depende fuertemente de la temperatura. A partir de los valores experimentales de G^E y H^E calcularon las funciones de exceso F_V^E y U_V^E , y la comparación de estas funciones con las obtenidas por la teoría reticular, condujo a las conclusiones siguientes: 1ª Puede ser ajustada F_V^E (y también G^E); 2ª Puede ser ajustada U_V^E (pero no H^E); 3ª U_V^E es

independiente de la temperatura (a diferencia de H^E) y $4^a U_V^E$ (pero no H^E) se puede ajustar con un valor de la energía de intercambio común para todos los pares de n-alcanos estudiados. Esto sugiere que U_V^E puede ser calculado para cualquier par de n-alcanos a cualquier temperatura a partir de un único valor de la energía de intercambio.

Díaz Peña y McGlashan midieron V^E y K para tetracloruro de carbono + ciclohexano y utilizaron estas medidas, juntamente con otras anteriores de G^E , H^E y α , para calcular las funciones de exceso de mezclas con cambio de volumen cero. Para el proceso en el que el volumen molar de una mezcla se hace no sólo igual a la suma de los volúmenes molares de las sustancias puras, como en cualquier proceso de mezcla con cambio de volumen cero, sino también independiente de la temperatura para una composición dada, encuentran que U_V^E es independiente de la temperatura entre 10 y 55°C, en acuerdo con la teoría reticular.

Estrictamente hablando (McGlashan, 1962), el proceso de mezcla según el modelo reticular es tal que el volumen molar de una mezcla es no sólo igual a la suma de los volúmenes molares de las sustancias puras, sino también independiente de la composición y de la temperatura. Desgraciadamente, las presiones implicadas en tal proceso son tan elevadas que las funciones de exceso pueden ser calculadas rara vez con la necesaria exactitud a partir de los datos experimentales disponibles. Un defecto importante de la teoría reticular es que no puede predecir valores de V^E ; sin embargo, puede decirse, al menos, que proporciona una correlación entre H^E y V^E .

Las teorías de Flory y de Scatchard-Hildebrand se dice que son predictivas en el sentido de que determinan la ley de variación de los coeficientes de actividad con la composición y de que los parámetros que intervienen en las expresiones obtenidas pueden ser calculados a partir de las propiedades de los cuerpos puros. Sus dominios de aplicación y su precisión son, sin embargo, más o menos limitados, de forma que cuando se dispone de datos experimentales suficientes por su número y su calidad, se prefiere expresar las magnitudes de exceso mediante expresiones empíricas o

semiempíricas cuyos parámetros se ajustan para representar lo mejor posible dichos resultados experimentales.

Las ecuaciones propuestas para tal fin han sido numerosas y, como sucede con las ecuaciones de estado, difieren por su forma y por el número de constantes ajustables. He aquí alguna de las ecuaciones más utilizadas.

1) Ecuaciones de Van Laar (1910)

$$G^E = RT \frac{A_{12} A_{21} x_1 x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2}$$

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

Los parámetros ajustables A_{12} y A_{21} son funciones de la temperatura.

En particular:

$$A_{12} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty$$

$$A_{21} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty$$

Por tanto, aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz y designando por $H_1^{E^\infty}$ y $H_2^{E^\infty}$ las entalpías de exceso molares parciales de los componentes 1 y

2 a dilución infinita:

$$\frac{dA_{12}}{dT} = - \frac{H_1^{E^\infty}}{RT^2}$$

$$\frac{dA_{21}}{dT} = - \frac{H_2^{E^\infty}}{RT^2}$$

2) Ecuaciones de Margules (1895)

$$G^E = RT x_1 x_2 (A_{12} x_1 + A_{21} x_2)$$

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2 (A_{21} - A_{12}) x_1] x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2 (A_{12} - A_{21}) x_2] x_1^2$$

Los parámetros ajustables A_{12} y A_{21} también están ligados a los coeficientes de actividad a dilución infinita por las mismas ecuaciones antes consignadas.

3) Ecuaciones de Redlich-Kister (1948)

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 [B + C(x_1 - x_2) + D (x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

Si el desarrollo se limita al tercer término, entonces:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [B + C (3x_1 - x_2) + D (x_1 - x_2) (5x_1 - x_2) + \dots]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B + C (x_1 - 3x_2) + D (x_1 - x_2) (x_1 - 5x_2) + \dots]$$

con:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = B (-x_1 + x_2) + C (-1 + 6x_1 x_2) + D (x_1 - x_2) (-1 + 8x_1 x_2) + \dots$$

Suponiendo que la fase gaseosa se comporta como ideal:

$$p = p_1 + p_2 + x_1 p_1^0 \gamma_1 + x_2 p_2^0 \gamma_2 =$$

$$= x_1 p_1^0 \exp (1 - x_1)^2 (A + Bx_1 + Cx_1^2) +$$

$$+ (1 - x_1) p_2^0 \exp \left\{ x_1^2 \left[\left(A - \frac{B}{2} + B - \frac{2}{3} C \right) x_1 + Cx_1^2 \right] \right\}$$

donde p es la presión de vapor de la mezcla y p_1^0 , p_2^0 , la de los componentes puros 1 y 2, respectivamente.

A partir de los datos experimentales de p y x_1 es posible calcular A , B , C y, por tanto, γ_1 y γ_2 . La marcha a seguir es la siguiente (Christian, 1960):

1) Se representa p en función de x_1 .

2) Se eligen tres puntos de la curva, o bien tres puntos experimentales, si éstos se consideran suficientemente exactos. Suponiendo $B = C = 0$, se resuelve para A la ecuación anterior con el primer punto. Con dicho valor de A y el segundo punto, se calcula B suponiendo $C = 0$. Con los A y B así calculados y el tercer punto, se calcula C . Estos valores de A , B y C se utilizan para calcular la función de error.

$$\Delta = (p^I - p_{\text{calc}}^I)^2 + (p^{II} - p_{\text{calc}}^{II})^2 + (p^{III} - p_{\text{calc}}^{III})^2$$

donde p^I , p^{II} y p^{III} representan las presiones totales medias y p_{calc} las calculadas con A , B y C y las fracciones molares x_1 experimentales. Si Δ es grande, se repite el método de cálculo, pero partiendo para B y C de los valores ya calculados; etc.

4) Ecuación de Wilson (1968)

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right]$$

donde n es el número de componentes y

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^0}{V_i^0} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right) \text{ con } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

Para una mezcla binaria.

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

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

Esta ecuación es formalmente análoga a la de Flory, pero haciendo figurar, en lugar de las fracciones en volumen, una magnitud Λ_{ij} que

depende de los parámetros empíricos $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ ligados a las energías de interacción molecular.

Para una mezcla binaria, la ecuación no contiene más que dos parámetros ajustables, a una temperatura dada:

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} \quad \text{y} \quad \lambda_{12} - \lambda_{22}$$

En primera aproximación, se pueden considerar los coeficientes $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ como independientes de la temperatura, con lo que esta ecuación permite una representación relativamente sencilla de los equilibrios líquido-vapor isóbaros.

5) Ecuación N.R.T.L. (1971)

El nombre dado a esta ecuación ("Non Random Two Liquids") resume las bases sobre las cuales se funda. Asimilando una mezcla binaria a un conjunto de células centradas sobre uno u otro de los componentes, supone que los vecinos más próximos del centro de atracción se distribuyen de modo no caótico, en función de las interacciones moleculares, e introduce así el concepto de fracciones molares locales.

Designando por x_{ji} , x_{ji} , x_{ki} las fracciones molares locales de los componentes i , j , k , ... en torno de una molécula central i , se demuestra que:

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp [-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii}) / RT]}{\sum_{k=1}^n x_k \exp [-\alpha_{ki}(g_{ki} - g_{ii}) / RT]}$$

donde x_i , x_j , x_k , son las fracciones molares de i , j , k en la mezcla, g_{ii} , g_{ji} , g_{ki} , ... son parámetros de entalpía libre que caracterizan las interacciones $i-i$, $j-i$, $k-i$, ... respectivamente, y α_{ji} caracteriza la distribución no aleatoria de las moléculas j en torno del centro i , etc.

Determinadas las fracciones molares locales por la expresión anterior, se calcula la entalpía libre molar de cohesión de una celdilla i :

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} g_{ji}$$

que para el caso del componente puro i se reduce a:

$$g_{\text{puro}}^{(i)} = g_{ii}$$

La entalpía libre de exceso se deduce de la sumación:

$$G^E = \sum_{i=1}^n x_i [g^{(i)} - g_{\text{puro}}^{(i)}] = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n x_{ji} (g_{ji} - g_{ii})$$

Teniendo en cuenta la expresión de las fracciones molares locales y refiriéndonos a una mezcla binaria, se puede ver que:

$$G^E = RT x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \right]$$

$\ln \gamma_1 =$

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

donde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

A una temperatura dada y para cada par de componentes, intervienen tres parámetros en las expresiones que preceden; τ_{12} , τ_{21} , α_{12} . Si la ecuación se utiliza en un amplio intervalo de temperaturas, estos parámetros se consideran funciones lineales de la temperatura, lo que eleva a 6 el número de parámetros ajustables por cada par de componentes.

Por aplicación de la relación de Gibbs-Helmholtz, la ecuación NRTL conduce a la correspondiente expresión de la entalpía de exceso, a partir de cuyos valores, si son suficientemente numerosos y precisos, pueden ser calculados los parámetros.

6) Métodos de contribución de grupos

Como la teoría cuasi-reticular de Guggenheim-Barker muestra ciertas debilidades, se han realizado muchos intentos para mejorar su capacidad de predicción de propiedades termodinámicas de mezclas orgánicas introduciendo

-entre otros- el concepto de interacción de grupos. Según la hipótesis básica de esta aproximación, las moléculas constan de "grupos" en un entorno intramolecular definido. Cada tipo de molécula está caracterizado por un conjunto de parámetros: su superficie total, su fracción superficial en la mezcla y su volumen. En la llamada "aproximación cuasi-química" se introduce una exponencial de Boltzmann que conduce a valores más precisos para el número más probable de pares de interacciones de una clase dada. El atractivo de estos métodos radica en el hecho de que mientras el número de compuestos de interés es muy elevado, el de grupos atómicos que los integran es, en cambio, limitado, de modo que si las propiedades físicas de mezclas líquidas vienen a consistir en una suma de contribuciones de grupos, se está en condiciones de predecir propiedades de una gran variedad de sistemas en función de un número mucho menor de parámetros que caracterizan las contribuciones de grupos individuales.

La aplicación del método de contribución de grupos para calcular propiedades de exceso de mezclas líquidas tiene su origen en un trabajo de Wilson y Deal (1962) en el que proponen una separación del coeficiente de actividad de una molécula en dos contribuciones: una asociada a las diferencias de tamaño, que calculan mediante la teoría de Flory-Huggins, y otra asociada a las interacciones entre grupos, dependiente del número de éstos y del entorno de cada uno de ellos.

Recogiendo -como casos particulares- las distintas ecuaciones empíricas hasta entonces conocidas, pero describiendo mejor la no idealidad de una solución, Abrams y Prausnitz (1975) proponen la llamada ecuación UNIQUAC (universal quasi-chemical) en la cual se basa el método de contribución de grupos que se conoce con el nombre de UNIFAC (uniquac functional group activity coefficients), formulado, en 1975, por Fredenslund et al.

Este método ha mostrado poseer buenas características de predicción y, de hecho, es actualmente uno de los más utilizados para cotejar con los datos experimentales de mezclas líquidas. Pero una teoría de contribución de grupos no sólo debe mostrar un buen poder de predicción, sino que, además, debe tener una base teórica que, en la interpretación de propiedades macroscópicas, permita descender al nivel molecular, y el método UNIFAC no correlaciona satisfactoriamente los parámetros de interacción con la estructura molecular. Corregir esta insuficiencia es

uno de los principales objetivos de un tratamiento que, apoyado en la teoría reticular de Guggenheim-Barker, propusieron Kehiaian et al. en 1978 y que el propio Kehiaian, con modificaciones importantes, desarrolla en años sucesivos con el nombre de modelo DISQUAC (dispersive quasi-chemical model). Cada molécula está caracterizada por un conjunto de parámetros geométricos: su superficie total, su fracción superficial en la mezcla y su volumen. Además, si se acepta que en la mezcla las moléculas están distribuidas al azar, la teoría requiere el ajuste de dos parámetros de intercambio, dependientes de la temperatura. Si existen efectos de orientación, se hace uso de la versión cuasi-química, en la que aparece un nuevo parámetro, el número de coordinación z , que viene a determinar la probabilidad de los contactos a través de la exponencial de Boltzmann. Aunque, de acuerdo con la teoría, z puede cambiar con la naturaleza de las mezclas, cierto tipo de argumentos aconsejan operar con un valor promedio, que es el de $z = 4$, salvo cuando se opera en una aproximación cero (mezcla caótica) en que $z \rightarrow \infty$.

En el modelo DISQUAC, la entalpía libre molar de exceso, G^E , se compone de una contribución combinatoria, calculada por la ecuación de Flory-Huggins, y otra de tipo energético. A su vez, esta última es el resultado aditivo de una parte dispersiva (obtenida con la aproximación cero) y otra cuasi-química (mezcla no aleatoria). En el caso de la entalpía molar de exceso, H^E , la situación es similar a la anterior, salvo que ahora no existe contribución combinatoria.

En el largo desarrollo teórico de modelo cuasi-químico (Guggenheim-Barker-Kehiaian) las expresiones más significativas son:

1) Energía de configuración del sistema correspondiente a la configuración q :

$$U^C = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \mathcal{E}_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st}^C \Delta \mathcal{E}_{st},$$

donde A = superficie total de las moléculas del sistema,

α_s = fracción de superficie de tipo s en el sistema,

\mathcal{E}_{ss} y \mathcal{E}_{st} = energía de interacción por unidad de superficie entre contactos del mismo tipo y de tipo diferente, respectivamente,

A_{st}^c = área de las superficies de contacto s-t en una configuración c dada, y

$$\Delta \mathcal{E}_{st} = \mathcal{E}_{st} - \frac{\mathcal{E}_{ss} + \mathcal{E}_{tt}}{2} = \text{energía de intercambio de los grupos s y t.}$$

2) Función de partición configuracional del sistema:

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

donde el sumatorio se extiende a todas las energías U^c posibles, y el factor combinatorio (o peso estadístico) g^c representa el número de configuraciones correspondientes a un valor dado de U^c ; este factor es calculable a partir del número de coordinación y de las áreas de las superficies de contacto s-s y s-t en una configuración c y las relativas a una "aproximación cero" (o mezcla aleatoria).

3) El potencial químico molar de exceso del componente i μ_i^E consta de un término combinatorio y de una contribución cuasi-química. Tomando de la teoría de Flory-Huggins la expresión del primero, se demuestra que, aproximadamente:

$$\frac{\mu_i^E}{RT} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s}$$

siendo: Φ_i y x_i = fracción en volumen y fracción molar, respectivamente, del componente i en la mezcla.

q_i = superficie de contacto de la molécula i ,

α_{si} = fracción superficial de tipo s en una molécula de tipo i ,

X_{xi} = magnitudes que se obtienen resolviendo un sistema de tantas ecuaciones de la forma

$$X_s (X_s + \sum_t X_t \eta_{st}) = \alpha_s$$

como tipos de superficie s, $\eta_{st} = \exp \left(- \frac{\Delta \mathcal{E}_{st}}{z kT} \right)$.

X_{si} = magnitudes similares a las anteriores, pero referidas al componente i puro.

4) La entalpía libre molar de exceso, G^E , viene dada por:

$$G^E = \sum_i x_i \mu_i^E = RT \sum_i x_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{x_i} + z q_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \right)$$

Sin embargo, como los parámetros energéticos que intervienen en el cálculo de X_s y X_{si} (a través de η_{st}) se han de ajustar a partir de datos experimentales de G^E , las "energías de intercambio", ΔE_{st} , del modelo deben ser coherentemente reemplazadas por otros parámetros g_{st} denominados "entalpías libres de intercambio", con lo que, ahora,

$$\eta_{st} = \exp \left(- \frac{g_{st}}{z RT} \right)$$

5) La entalpía molar de exceso, H^E , tiene la expresión:

$$H^E = \frac{1}{2} \sum_i q_i x_i \sum_s \sum_t (X_s X_t - \sum_i \zeta X_{si} X_{ti}) \eta_{st} h_{st}$$

donde el parámetro h_{st} que ahora interviene (entalpía de intercambio) está relacionado con g_{st} por la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{h_{st}}{RT} = - T \frac{d(g_{st}/RT)}{dT}$$

ζ es la fracción de superficie del componente i en la mezcla.

6) A fin de reducir todos los valores a una temperatura referencial (p.ej., 298,15 K), se supone que los parámetros de intercambio varían con la temperatura del modo siguiente:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st.1} + C_{st.2} \left(\frac{T^O}{T} - 1 \right) + C_{st.3} \left(\ln \frac{T^O}{T} - \frac{T^O}{T} + 1 \right) ;$$

por tanto:
$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st.2} \frac{T^O}{T} + C_{st.3} \left(\frac{T^O}{T} - 1 \right)$$

y
$$\frac{C_{p.st}(T)}{R} = C_{st.3}$$

ya que, por definición: $C_{p.st}(T) = \frac{d[h_{st}(T)]}{dT}$.

Los coeficientes C_{st} , que son independientes de la temperatura y de las unidades energéticas elegidas, se llaman "coeficientes de intercambio" de entalpía libre ($C_{st.1}$) y de calor específico ($C_{st.3}$).

En el tratamiento de mezclas de moléculas polares con disolventes no polares se observa que las curvas experimentales son más anchas y achatadas que las calculadas en la aproximación cuasi-química. Estas diferencias se reducen si se acepta que los efectos energéticos resultan aditivamente de una contribución dispersiva y otra cuasi-química (modelo DISQUAC, Kehiaian, 1983).

Así, G^E se separa en la suma de términos siguiente:

$$G^E = G_{comb}^E + G_{int}^{E. dis} + G_{int}^{E. quac}$$

donde, para un sistema binario:

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \quad (\text{ec. de Flory-Huggins})$$

$$G_{int}^{E. dis} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \zeta_1 \zeta_2 g_{12}^{dis}$$

$$g_{12}^{dis} = - (\alpha_{a1} - \alpha_{a2}) (\alpha_{n1} - \alpha_{n2}) g_{an}^{dis}$$

$$\mu_{int.i}^{E. quac} = zq_i \left[\alpha_{ai} \ln \frac{X_a \alpha_{ai}}{X_{ai} \alpha_a} + \alpha_{ni} \ln \frac{X_n \alpha_{ni}}{X_{ni} \alpha_n} \right]$$

$$G_{int}^{E. quac} = x_1 \mu_{int.1}^{E. quac} + x_2 \mu_{int.2}^{E. quac}$$

[α_{si} es la fracción de superficie de tipo s ($s = a, n$) en una molécula de tipo i]

Análogamente, para la entalpía molar de exceso:

$$H^E = H_{int}^{E. dis} + H_{int}^{E. quac}$$

con:

$$H_{int}^{E. dis} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) \zeta_1 \zeta_2 h_{12}^{dis}$$

$$h_{12}^{dis} = - (\alpha_{a1} - \alpha_{a2}) (\alpha_{n1} - \alpha_{n2}) h_{an}^{dis}$$

$$H_{int}^{E. quac} = (q_1 x_1 + q_2 x_2) [X_a X_n - (\zeta_1 X_{a1} X_{n1} + \zeta_2 X_{a2} X_{n2})] \eta_{an} h_{an}^{quac}$$

Las magnitudes $X_a X_n$ se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$X_a (X_a + X_n \eta_{an}) = \alpha_{a1} \zeta_1 + \alpha_{a2} \zeta_2 = \alpha_a$$

$$X_n (X_n + X_a \eta_{an}) = \alpha_{n1} \zeta_1 + \alpha_{n2} \zeta_2 = \alpha_n$$

y X_{ai} , X_{ni} ($i = 1,2$) son las soluciones del sistema de ecuaciones anterior para el componente puro i ($x_i = 1$).

El objeto del tratamiento DISQUAC es, naturalmente, la descripción razonable y sistemática con unos pocos parámetros del comportamiento termodinámico del mayor número posible de soluciones no electrolíticas y, de hecho, se ha demostrado que, incluso en su forma más sencilla, el método conduce en muchos casos a excelentes predicciones. En esa forma sencilla el tratamiento DISQUAC posee, sin embargo, algunas limitaciones, por otra parte, frecuentes en otras teorías; así, su aplicabilidad no puede extenderse al caso de soluciones con componentes asociados, ni tampoco tiene en cuenta explícitamente los efectos de volumen libre.

SOLUCIONES ASOCIADAS

Ha sido dedicado un considerable esfuerzo al estudio de soluciones

que contienen componentes asociados y a aquellas en las que la asociación se produce entre moléculas diferentes, bien por interacción dipolo-dipolo, por enlace de hidrógeno o por interacción de tipo donador-aceptor.

Las propiedades termodinámicas de exceso de estas mezclas pueden situarse entre dos extremos. De una parte, G^E , H^E , S^E y V^E pueden tener valores positivos grandes por la disociación de un componente fuertemente asociado al ser diluido en un disolvente "inerte". De otra parte, pueden mostrar valores negativos grandes por la fuerte asociación entre los componentes que, por sí mismos, no están (apreciablemente) asociados. En la práctica, estos dos extremos no suelen presentarse aislados, y los valores experimentales son la resultante de ambos procesos que tienen lugar simultáneamente. Cuando tales procesos se producen aproximadamente en la misma cuantía, se obtiene para algunas propiedades de exceso curvas en forma de S en función de la concentración, incluso se puede obtener una solución aproximadamente "ideal" de componentes asociados. Así, Brown, Fock y Smith encontraron que en el sistema $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CCl}_4$ predomina el extremo positivo en el comportamiento, en $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$, el negativo, y para el sistema $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$, aunque V^E es negativo, G^E , H^E y S^E son prácticamente iguales a cero en todo el intervalo de concentraciones.

Uno de los procedimientos más antiguos para explicar las propiedades de equilibrio de soluciones de no-electrolitos consiste en suponer la formación de uno o más complejos o "compuestos". En la teoría de las "soluciones asociadas ideales" (Prigogine, 1957) se supone que una solución de A y B es una solución ideal (la actividad de cada especie es proporcional a su fracción molar) no de A y B, sino de A, B y uno o más complejos $A_x B_y$. Complejos posibles son también aquellos para los cuales $x = 0$ ó $y = 0$.

Un excelente ejemplo de comportamiento de este tipo de soluciones lo constituye un estudio realizado por Schäfer y col. (1963) sobre mezclas de una sustancia polar A (bromometano, clorometano) con una sustancia no polar B (propano), que interpretan considerando una asociación dipolo-dipolo de las moléculas A. A temperaturas bajas, H^E es positivo porque algunas de las moléculas A unidas por asociación dipolo-dipolo se disgregan parcialmente por la adición de moléculas B (las cuales se supone que no tienen tendencia a asociarse). A una temperatura superior, aumenta H^E

porque por adición de B se produce mayor disgregación de moléculas A. A una temperatura suficientemente elevada, las moléculas A están completamente disgregadas por la adición de moléculas B y, por tanto, H^E deja de crecer al aumentar la temperatura. Si ésta continúa aumentando, entonces se manifiesta la disminución "normal" de H^E con temperatura creciente y, en consecuencia, H^E pasa por un máximo. Una explicación alternativa de estos resultados es la hipótesis de que se forman dímeros A_2 en equilibrio con monómeros A, y que las tres especies A, A_2 y B forman una mezcla ternaria ideal.

Un par de ejemplos más. H. Wolff y R. Würtz (1968) estudiaron el sistema (trimetilamina + tetraclorometano) por medidas de presión de vapor entre +20 y -20°C. Las isotermas de la mezcla muestran marcadas desviaciones negativas a la ley de Raoult. Esto es característico de una asociación mixta. Como (trimetilamina + hexano) y (un alcano + tetraclorometano) se comportan casi idealmente, es lógico suponer que dichas desviaciones se deben a la interacción cloro-nitrógeno. La hipótesis de la formación de un asociado se corresponde con el comportamiento de las funciones de exceso: todas las funciones de exceso son negativas, su valor absoluto aumenta rápidamente con temperatura decreciente y los mínimos de las curvas se desplazan hacia fracciones molares de amina menores.

A diferencia del sistema anterior, la mezcla (metilamina + tetraclorometano), estudiada por los mismos investigadores, muestra ligeras desviaciones positivas a la recta de Raoult. Sin embargo, éstas son esencialmente más pequeñas que para (metilamina + n-hexano) y (dimetilamina + tetraclorometano). Este comportamiento puede interpretarse, según los autores, admitiendo la existencia simultánea de autoasociación y de formación de complejo mixto, como en el último de los sistemas citados, pero con la diferencia de que, a consecuencia de la autoasociación más débil en dimetilamina, las desviaciones positivas, debidas a la autoasociación, casi compensan las negativas debidas a la formación de complejo. Tal hipótesis concuerda también con el correspondiente comportamiento de las funciones de exceso, todas positivas pero de valor considerablemente menor para (metilamina + tetraclorometano) que para (metilamina + n-hexano).

Con el empleo creciente de métodos espectroscópicos ha aumentado el

interés en este tipo de interpretación del comportamiento de soluciones asociadas, métodos que permiten obtener las constantes de equilibrio para la formación de complejos. Sin embargo, como advierte McGlashan (1962), es, a veces, difícil (especialmente cuando se postula la existencia de más de un complejo) no ser escéptico sobre las pruebas alegadas de las fórmulas y configuraciones de los complejos (lineales o cíclicos, por ejemplo), y también acerca de los valores de constantes de equilibrio que, además, suelen darse con varias cifras significativas. La aplicación de tratamientos diferentes sobre los mismos datos experimentales puede conducir a conclusiones también diferentes. Así, las medidas NMR sobre cloroformo + acetona realizadas por Higgins y col. (1955) pueden ser interpretadas admitiendo sólo la existencia del complejo AB, pero el análisis de las funciones de exceso basado sobre el modelo de asociación ideal sugiere la existencia de los complejos AB y AB₂, este último conteniendo dos moléculas de cloroformo. La necesidad del segundo complejo se refuerza cuando se tiene en cuenta el calor de mezcla de tetraclorometano + acetona.

Las condiciones teóricas para las cuales mezclas binarias de líquidos asociados forman mezclas ideales o atérmicas han sido estudiadas por Gross y Wilson (1964). Kehiaian y Sosnkowska-Kehiaian (1963-1964) discutieron el comportamiento de las propiedades de exceso de mezclas asociadas ideales y regulares de especies diversas.

SOLUBILIDAD DE GASES

A la creciente importancia práctica que los datos de solubilidad de gases en líquidos tienen en campos tales como la ingeniería química, la biofísica, la geoquímica, debe añadirse, en época más reciente, su interés en el aspecto teórico, por cuanto permiten obtener ciertas magnitudes características del potencial intermolecular del disolvente.

Solubilidad de gases y parámetros de solubilidad:

Uno de los primeros modelos para predecir la solubilidad de gases no polares en líquidos fue el propuesto por Hildebrand y Scott (1950) en su tratamiento de las soluciones regulares, es decir, aquellas en las cuales la falta de idealidad es debida a las diferencias en las fuerzas de

atracción de van der Waals con una entropía de exceso para la mezcla igual a cero. Esa diferencia en las fuerzas de van der Waals, entre las diferentes especies presentes, la expresan los autores en función de un "parámetro de solubilidad" δ , que -como ya hemos indicado antes- depende de la energía interna de vaporización del componente puro saturado a la temperatura en cuestión dividida por el volumen molar de éste en el estado líquido saturado.

De acuerdo con la teoría de los parámetros de solubilidad, la solubilidad de un gas viene dada por:

$$\log x_2 = \log x_2^{\text{id}} - \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{2 \cdot 303 RT} - \left[\log \frac{V_2}{V_1^0} + 0,4343 \left(1 - \frac{V_2}{V_1^0} \right) \right]$$

donde V_2 , V_1^0 son el volumen parcial molar del soluto y el volumen molar del disolvente, respectivamente, y x_2^{id} es la solubilidad ideal. Thomsen y Gjaldbaek analizaron las medidas de solubilidad de una serie de gases en n-alcanos empleando también la forma más sencilla:

$$\log x_2 = \log x_2^{\text{id}} - \frac{\Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{2 \cdot 303 RT}$$

que resulta de la ecuación anterior cuando se suponen iguales los volúmenes libres.

Al igual de lo que sucede con la solubilidad líquido-líquido, cuando el disolvente es un fluorocarbono la solubilidad es en muchos casos más baja que la que sugieren los parámetros de solubilidad calculados a partir de la energía de vaporización. Asimismo, hay una notable divergencia entre las solubilidades de CF_4 y SF_6 en diversos disolventes y las observadas para otros gases según la teoría de las soluciones regulares; Hildebrand atribuye tal divergencia al fracaso de la regla de la media geométrica.

Con todo, Smith y Walkley (1962) consideran las solubilidades y los volúmenes molares parciales de un cierto número de gases en disolventes no polares a la luz de la teoría de las soluciones regulares y concluyen que,

en general, es imposible obtener parámetros de solubilidad para gases que conduzcan a valores aceptables tanto para los volúmenes parciales molares como para la solubilidad.

En 1963, Pierotti desarrolla una teoría de solución de gases que, a pesar de sus notables simplificaciones, muestra una gran consistencia y, además, permite calcular los parámetros característicos del potencial intermolecular del disolvente.

Según Pierotti, el proceso de solución de un gas en un líquido tiene lugar en dos etapas: creación de una cavidad en el disolvente del tamaño adecuado e inserción en ella de una molécula del gas. Pierotti demuestra que para soluciones muy diluidas se satisface la ecuación siguiente:

$$RT \ln K_H = G_C + G_i + RT \ln \frac{RT}{V_1^0}$$

donde K_H es la constante de la ley de Henry, definida como $K_H = p_2/x_2$ (p_2 = presión parcial del gas y x_2 = fracción molar del gas disuelto), G_C y G_i son las entalpías libres parciales molares para el proceso de formación de la cavidad y el de interacción de la molécula enjaulada con el entorno, respectivamente, y V_1^0 es el volumen molar del disolvente.

El valor de G_C se determina por los métodos de Reiss et al. (1959) para un fluido de esfera rígida y la entalpía libre de interacción del soluto, G_i , se calcula postulando un potencial de Lennard-Jones 12-6 en forma aditiva. Wilhelm y Battino (1971) demostraron que cuando el soluto es no polar y el disolvente polar el término G_i en su contribución inductiva, es función del momento dipolar del disolvente y de la polarizabilidad del soluto, así como de σ_{12} [= $(\sigma_1 + \sigma_2) / 2$; σ_1 y σ_2 = parámetros de distancia de disolvente y soluto, respectivamente]. Por su parte, la contribución dispersiva a G_i depende no sólo del parámetro de distancia σ_{12} , sino también de la energía ϵ_{12} , de forma que conocida la entalpía libre parcial molar de solución a partir de datos de solubilidad y determinado el valor de σ_2 por extrapolación gráfica de la curva de $\ln K_H$ frente a x_2 , es posible hallar σ_1 . Asimismo, admitiendo la regla de la media geométrica, se puede calcular ϵ_1 supuesto conocido el parámetro de energía del soluto gaseoso.

BIBLIOGRAFIA

- Brown, I. y Fock, W., *Ibid.*, **9** (1956), 180.
- Carnaham, N.F. y Starling, K.E., *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 635.
- Díaz Peña, M. y Martín, F.F., *Ibid.*, **5913** (1963), 323.
- Díaz Peña, M. y McGlashan, M.L., *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961), 1511.
- Flory, P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965), 1833.
- Gross, P. y Wilson, G.L., *Z. phys. Chem.*, **41** (1964), 304.
- Guggenheim, E.A., *Discussions Far. Soc.*, **15** (1953), 26.
- Hijmans, J., *Mol. Phys.*, **1** (1958), 307.
- Hildebrand, J.H. y Scott, R.L., *Regular Solutions*, Prentice Hall, 1962.
- Holleman, Th. y Hijmans, J., *Physica*, **28** (1962), 604.
- Kechiaian, H., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Scie. Chim.*, **11** (1963); 479, 487, 493; *Ibid.*, **12** (1964), 77, 255, 323, 497.
- Kechiaian, H.V., *Fluid Phase Equilibria*, **13** (1983), 243.
- Kechiaian, H.V., Grolier, J.-P.E. y Benson, G., *C. J. Chim.*, **75** (1978), 1031.
- Kechiaian, H. y Sosnkowska-Keiaian, K., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **11** (1963), 549, 583, 591; *Ibid.*, **12** (1964), 425, 433.
- Leland, T.W., Jr., Rowlinson, J.S., Sather, G.A., Watson, I.D., *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969), 2034.
- Leland, T.W., Rowlinson, J.S. y Sather, G.A., *Trans. Faraday Soc.*, **64** (1968), 1447.
- Longuet-Higgins, H.C., *Discussions Faraday Soc.*, **15** (1953), 73.
- Margules, M., Sitzber. *Akad. Wiss. Wien, math. Naturw.*, **104** (1895), 1243.
- McGlashan, M.L., Morcom, K.W. y Williamson, A., *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961), 601.
- McGlashan, M.L., *Mol. Phys.*, **4** (1961), 87.
- McGlashan, M.L., *Annual Rev. Phys. Chem.*, **13** (1962), 424.
- McGlashan, M.L. y Stoeckli, H.F., *J. Chem. Thermod.*, **1** (1969), 589.
- McLure, I.A. y Swinton, F.L., *Trans. Faraday Soc.*, **61** (1965), 421.
- Patterson, D. y Delmas, G., *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969).
- Pierotti, R.A., *J. Phys. Chem.* **67** (1963), 1840.
- Prigogine, I., *The Molecular Theory of Solutions*. (North Holland Pub., Amst., 1957), Cap. 10, 12, 15.

Wilhelm, E. y Battino, R., *J. Chem. Thermodyn.*, **3** (1971), 379; *Chem. Rev.*,
73 (1973), 1.

Wilson, G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964), 127.

Wolff, H. y Würtz, R., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72** (1968), 72.

METODOS EXPERIMENTALES PARA MEZCLAS LIQUIDAS

3.1 Entalpías libres de exceso

La mayoría de los químico-físicos restringen sus estudios termodinámicos de mezclas líquidas a presiones próximas a la atmosférica. En este caso (y sólo en este caso), es conveniente expresar los resultados en función de la entalpía libre de exceso $G^E(T, p^+, x)$ o sus derivadas con respecto a la temperatura y a la presión, donde p^+ es una presión standard que usualmente se hace igual a 1 at.

Las medidas de presiones de vapor isotérmicas conducen a valores de T , p , x e y (donde x e y son las fracciones molares de las fases líquido y vapor de un componente en el equilibrio) y, por tanto, a valores de G^E (se suponen conocidos los segundos coeficientes del virial o -al menos para B_{12} - aproximadamente estimados). Realmente, sólo se necesitan conocer tres de las cuatro magnitudes T , p , x , y . Cuando se mide x pero no y , la experimentación es considerablemente más sencilla, pero los cálculos de los coeficientes de actividad o de G^E son mucho más complicados. Christian y col., de una parte, y Bellemans, Lefebvre y Guisset, de otra, han propuesto métodos para calcular x cuando sólo se ha medido y .

Más interesante es el método propuesto por Barker (1953), en el cual se postula para G^E una forma polinómica adecuada y se determinan los coeficientes optimizando el ajuste a las presiones totales observadas. Otro método, cuyas limitaciones fueron discutidas por van Ness (1970), implica la integración de la ecuación de Gibbs-Duhem partiendo de un componente puro. Ninguno de los métodos anteriores es adecuado cuando se forma un azeotropo. Debe tenerse en cuenta la no idealidad de la fase vapor, aunque con frecuencia se desprecia este refinamiento. La composición de la fase líquida debe ser conocida exactamente. Se

determina, bien por transferencia en vacío de masas conocidas de los componentes desgasificados en la celdilla de presiones de vapor mantenida a la temperatura del nitrógeno líquido, o tomando una muestra de la fase líquida después de las medidas de presiones de vapor para su análisis por cromatografía gas-líquido, densidad, refractometría u otros métodos apropiados. En esta segunda alternativa son vitales las precauciones frente a un cambio de la composición de la muestra por evaporación. Mackay y Salvador (1971) realizaron un detallado análisis de errores y concluyeron que la determinación adicional de la composición y del vapor sólo merece la pena si puede ser realizada con extraordinaria exactitud o si los dos componentes poseen volatilidades similares o forman un azeotropo.

Cuando se miden las cuatro magnitudes T , p , x , y , la información extra puede ser utilizada para contrastar la consistencia termodinámica de los resultados. Muchos investigadores emplean la prueba de las "áreas iguales" para demostrar que sus resultados no son termodinámicamente inconsistentes. Si se representan los datos experimentales de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$, a temperatura y presión constantes, en función de x_1 desde 0 a 1, el área neta del diagrama debería ser igual a cero si los datos fueran correctos. Esta circunstancia no se cumple necesariamente bajo condiciones isobáricas.

A partir del conocimiento de G^E en función de la temperatura y/o de la presión, es posible calcular otras magnitudes termodinámicas de exceso. Así, la entropía de exceso se puede calcular a partir de

$$\frac{\partial G^E}{\partial T} = S^E = \frac{G^E - H^E}{T},$$

si bien se obtienen mejores resultados combinando los valores de G^E con medidas de calores de mezcla H^E ; los valores de $\partial G^E/\partial T$ obtenidos por derivación de los de G^E sobre un corto intervalo de temperaturas son notoriamente inexactos (McGlashan, 1962).

Asimismo, $\partial G^E/\partial p = V^E$, pero los volúmenes de exceso se obtienen mejor, bien como diferencias pequeñas entre magnitudes grandes a partir de medidas de las densidades de las mezclas y de los componentes puros, o, preferiblemente, por medidas dilatométricas directas del cambio de volumen en el proceso de mezcla.

$$\text{Los valores de } \frac{\partial^2 G^E}{\partial T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right) = \frac{C_p^E}{T}$$

pueden ser obtenidos por medidas de H^E a varias temperaturas, y los de

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial T \partial p} = \frac{\partial v^E}{\partial T}$$

a partir de medidas de v^E a varias temperaturas. Finalmente, los valores de:

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial p^2} = \frac{\partial v^E}{\partial p}$$

pueden ser obtenidos por medidas de la compresibilidad isotérmica antes y después de la mezcla, o calculadas a partir de las compresibilidades adiabáticas medidas directamente u obtenidas por medidas de la velocidad de sonido.

3.2 Entalpías de mezcla

La entalpía de mezcla, H^E , como otras funciones termodinámicas de exceso, procede de los efectos que tienen lugar al reemplazar algunas interacciones 1-1 y 2-2 en los líquidos puros por interacciones 1-2 en la mezcla. Probablemente, es esta la magnitud termodinámica que ha sido objeto de mayor atención por los experimentadores, ya que viene a ser un sensible reflejo del carácter y de la intensidad de las interacciones que se producen en una mezcla líquida. Su derivada con respecto a la temperatura, C_p^E , es al menos tan interesante como la propia función H^E . Los valores de $\frac{\partial H^E}{\partial p} = v^E - T \frac{\partial v^E}{\partial T}$ son también muy interesantes pero no se han medido calorimétricamente, aunque no sería mucho más difícil medir H^E a una temperatura dada y varias presiones que medirla a una presión dada (baja) y varias temperaturas (McGlashan, 1964).

En principio, los valores de H^E pueden ser obtenidos mediante la ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$H^E = G^E - T \frac{\partial G^E}{\partial T}$$

haciendo uso de los valores de G^E calculados por medidas de presiones de vapor a varias temperaturas. Incluso en aquellos casos en que se pueda tener en cuenta con exactitud la desviación de la fase vapor al estado ideal, los valores de H^E hallados con la ecuación anterior son notoriamente inexactos aunque las medidas de la presión de vapor sean de la más alta precisión, y, con frecuencia, la derivada $\frac{\partial H^E}{\partial T}$ no muestra siquiera signo correcto. Han sido muchas las técnicas experimentales empleadas por los distintos grupos de investigación. De acuerdo con McGlashan, aparte de las precauciones aplicables a cualquier tipo de calorimetría, debe tenerse especial cuidado a) para asegurar que no haya espacios de vapor, por pequeños que sean, en contacto con los líquidos, b) que la mezcla sea completa, c) que sean conocidas las presiones en el calorímetro antes y después de la mezcla, y d) que los líquidos no estén contaminados, por ejemplo, por exposición al aire húmedo o durante el proceso de carga del calorímetro.

Supongamos que la mezcla líquida obedece a la ley de Raoult y que el componente más volátil obedece a la regla de Trouton. Entonces al mezclar ambos líquidos el cambio de entalpía de vaporización ΔH_{vap} debido a la vaporización del componente citado en el espacio de aire V hasta saturación sería:

$$\Delta H_{vap} \cong -0,5 \frac{p^0 V}{RT} \Delta H^0 \cong -0,5 \frac{p^0 V}{RT} 10 RT \cong -5 p^0 V,$$

donde p^0 es la presión de vapor del líquido en cuestión y ΔH^0 su entalpía de vaporización. Así, si $V = 1 \text{ cm}^3$ y $p^0 = 0,2 \text{ at}$, sería $\Delta H_{vap} \cong -1 \text{ J}$, valor que no puede considerarse despreciable.

Una mezcla incompleta de los líquidos conduce siempre a valores experimentales bajos, y esta situación tiene más probabilidades de presentarse -entre otras causas- cuando ambos componentes de la mezcla difieren mucho en su densidad.

Cuando se produce un cambio de presión en el proceso de mezcla se introduce un nuevo error que para el caso de los líquidos usuales a la temperatura ordinaria es frecuentemente de unos $3 \text{ J mol}^{-1} \text{ at}^{-1}$.

En 1961, Larkin y McGlashan pusieron a punto una cuidadosa técnica

calorimétrica que conduce a resultados con una reproductibilidad de $\pm 0,3 \text{ J mol}^{-1}$ en valores de H^E de hasta unos 100 J mol^{-1} . Otros calorímetros notables son los de Schäffer y Rohr (1960) y Holleman (1963). Una especie de revolución en el diseño de calorímetros para medir entalpías de mezcla fue la representada por el calorímetro de dilución isotérmico de van Ness. El principio de este método es medir la energía necesaria para mantener las condiciones isotérmicas en una vasija agitada conteniendo originalmente el líquido A mientras se añade progresivamente el líquido B en cantidades medidas. No hay espacio vapor; en el diseño de van Ness esto se asegura cerrando la vasija mediante un tabique móvil que contiene el calentador, el termistor y el agitador, y se retira mecánicamente para admitir el líquido B. En una modificación posterior de Stokes y Marsh, se emplea una vasija de volumen constante. Inicialmente, se llena mitad con mercurio y mitad con el líquido A, y el B se inyecta lentamente en cantidades medidas, desplazando el mercurio. Aunque originariamente fue desarrollado para sistemas endotérmicos, el diseño se puede emplear inmodificado para mezclas débilmente exotérmicas; van Ness (1966) y Benson (1969) describieron modificaciones en las que se incorpora un enfriamiento termoeléctrico constante que puede ser utilizado igualmente bien para sistemas fuertemente exotérmicos. Estos instrumentos de dilución continua son claramente superiores a los tipos discontinuos tanto en rapidez como en exactitud. En dos series de unas pocas horas de duración, puede medirse H^E para unas 50 composiciones en todo el intervalo de concentraciones. La exactitud de H^E es de unos $0,2 \text{ J mol}^{-1}$ para valores pequeños y de 0,1 a 0,2 % en el máximo para valores grandes (R.H. Stockes y K.N. Marsh, 1972).

Un proyecto iniciado por McGlashan a fin de establecer una serie de valores standard para el calibrado de calorímetros de mezcla implicaba a varios laboratorios en todo el mundo, los cuales medirían el sistema n-hexano + ciclohexano empleando productos de pureza Phillips Research para evitar variaciones debidas a distintos grados de pureza de la muestra. Se emplearon tres tipos de calorímetro: de dilución isotérmica, de flujo y de tipo discontinuo. Aunque algunos tipos daban mayores dispersiones que otros, no fueron observadas desviaciones sistemáticas en H^E . Como resultado de ello, la Comisión sobre Termodinámica y Termoquímica de la IUPAC (1970) recomendó este sistema para calibrar calorímetros. McGlashan propone que H^E para este sistema, a 298,15 K, puede ser calculada mediante la expresión:

$$H^E/J \text{ mol}^{-1} = x(1-x) [866,10 - 249,4(1-2x) + 97,0(1-2x)^2 - 31,8(1-2x)^3],$$

donde x es la fracción molar de ciclohexano. El sistema n-hexano + ciclohexano es el más adecuado para comprobar calorímetros en los que los componentes a mezclar no difieren grandemente en densidad. Para diferencias de densidad mayores puede emplearse el sistema tetraclorometano + benceno. Para sistemas exotérmicos no se ha establecido todavía una mezcla fácilmente purificable que constituya un standard conveniente.

3.3 Volúmenes de Exceso

Los cambios de volumen en un proceso de mezcla se han determinado por dos métodos principales: medida directa del cambio de volumen de la mezcla y medida picnométrica de la densidad. La composición de las mezclas se determinan pesando cada componente o midiendo su volumen. Si las composiciones se determinan a partir de la densidad de las mezclas, la precisión con que se determinan aquéllas depende de la diferencia de densidad de los componentes y de la precisión con que esta últimas se conocen. Una diferencia de $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ entre la densidad de los componentes puros corresponde a un error de aproximadamente $\pm 0,0001$ en la fracción molar de la mezcla (R. Battino, 1971). Cuando se determina v^E directamente, la pureza de los componentes no es un factor muy crítico (McLure y Swinton, 1965).

Powell y Swinton (1968) han sugerido el sistema benceno + ciclohexano para contrastar las medidas de v^E . Este sistema ha sido medido cuidadosamente por numerosos investigadores, observándose que los datos dilatométricos y los obtenidos picnométricamente muestran entre sí ligeras desviaciones. Según Powell y Swinton, para mezclas equimolares de benceno + ciclohexano un error de $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ en las medidas de densidad da lugar a una incertidumbre del 2 % en v^E . En general, el método dilatométrico es capaz de mayor precisión que el picnométrico. He aquí la ecuación propuesta por Powell y Swinton para el volumen de exceso de (benceno + ciclohexano) a 298,15 K.

$$v^E = x_1 x_2 [2,5564 - 0,0577 (x_1 - x_2) + 0,0267 (x_1 - x_2)^2].$$

El subíndice 1 se refiere al benceno y la desviación standard del ajuste a los valores experimentales es 0,0005.

En las medidas de densidad se han utilizado numerosos modelos de picnómetro, si bien la mayor parte consta, en esencia, de un bulbo prolongado en un capilar graduado. El picnómetro se llena con agujas hipodérmicas. Las correcciones de las pesadas al vacío y por el espacio vapor se aplican fácilmente, pero debe tenerse en cuenta que en las técnicas picnométricas para determinar densidades es importante conocer con precisión la composición de las mezclas.

Han sido numerosos los modelos de dilatómetros empleados en la medida directa de v^E . Una de las primeras versiones fue la propuesta por Keyes y Hildebrand (1917) que, básicamente, consta de un tubo en U con mercurio en su parte inferior para separar los dos componentes, y con capilares graduados en los extremos de las dos ramas. La composición se determina directamente por pesada, y la mezcla se produce al someter al dispositivo a movimientos pendulares dentro de un termostato. Variantes de este método fueron sugeridas posteriormente por Bellemans (1957), Brown y Smith (1962), Díaz Peña y Haya (1964) y Rastogi y Nath (1967).

Duncan, Sheridan y Swinton (1966) diseñaron un dilatómetro que, aparte de requerir pequeñas cantidades de cada líquido, tiene la ventaja de poseer capilares intercambiables, de acuerdo con la magnitud del cambio de volumen. Más adelante se hará una descripción más detallada del aparato y de la técnica de empleo.

Holleman (1963) empleó un dilatómetro que permite medir cuatro composiciones en una sola carga. El diseño del aparato es tal que con una adecuada selección de ángulos y tamaños de cámaras permite cuatro diluciones sucesivas.

Se han propuesto también diversos tipos de dilatómetros que hacen posible medir v^E en función de la concentración. Los modelos más representativos que aplican el método de dilución continua son los propuestos por Geffchen, Kruis y Solana (1937), Pflug y Benson (1968), Beath, O'Neill y Williamson (1969) y Desmyter y van der Waals (1958).

En 1971, Stokes y Marsh pusieron a punto un dilatómetro de dilución continua muy sencillo y rápido y, sin embargo, de gran exactitud. Los dos líquidos se mezclan progresivamente en un sistema cerrado, salvo la

existencia de un capilar en el que se mide v^E por el cambio en el menisco de mercurio. Una vez que se han determinado los volúmenes de los componentes, no hay necesidad de realizar pesadas y sólo se precisa una suave desgasificación durante la operación de llenado. Según los autores, se obtiene fácilmente una precisión de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en v^E para pequeños valores de v^E ; para cambios más grandes, la exactitud es la del calibrado del capilar. El método puede dar una estrecha aproximación a los valores de los volúmenes parciales sin diferenciación de una curva ajustada.

Se ha sugerido el sistema (ciclohexano + benceno) para contrastar dilatómetros (Powell y Swinton, 1968); el valor de v^E a 25°C es de $0,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en las inmediaciones de la composición equimolar.

BIBLIOGRAFIA

- Battino, R., *Chem. Rev.*, **71** (1971), 5.
- Beath, L.A., O'Neill, S.P. y Williamson, A.G., *J. Chem. Thermod.*, **1** (1969), 293.
- Bellemans, A., *Bull. Soc. Chim. Belges*, **66** (1957), 636.
- Brønsted, J.N. y Koefoed, J., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. - Fys. Medd.*, **22** (1946), 1.
- Brown, I. y Smith, F., *Australian, J. Chem.*, **13** (1960), 30; **15** (1962), 1 y 9.
- Desmyter, A. y van der Waals, J.H., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **77** (1958), 53.
- Díaz-Peña, M. y Haya, M., *An. Real Soc. Esp. Fis. Quím.*, **B 60** (1964), 423.
- Duncan, W.A., Sheridan, J.P. y Swinton, F.L., *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966), 1090.
- Geffcken, W., Kruis, A. y Solana, L., *Z. physik. Chem., Abt. B* **35** (1937), 317.
- Holleman, Th., *Physica*, **29** (1963), 585.
- Keyes, D.B. y Hildebrand, J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917), 2126.
- Larkin, J.A. y McGlashan, M.L., *J. Chem. Soc. (London)*, (1961), 3425.
- Mukukami, S. y Benson, G.C., *J. Chem. Thermodyn.*, **1** (1969), 559.
- Pflug, H.D. y Benson, G.C., *Can J. Chem.*, **46** (1968), 287.
- Powell, R.J. y Swinton, F.L., *J. Chem. Eng. Data*, **13** (1968), 260.
- Rastogi, R.P. y Nath, J., *Indian J. Chem.*, **5** (1967), 249.
- Savini, C.G., Winterhalter, D.R., Kovach, L.H. y van Ness, H.C., *J. Chem. Engn. Data*, **11** (1966), 40.
- Schäfer, K. y Rohr, F.J., *Z. physik. Chem.*, **24** (1960), 130.
- Stokes, R.H. y Marsh, K.N., *An. Rev. Phys. Chem.*, **23** (1972), 71.

TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

No ha sido pequeño el número de investigaciones que, en el campo de la termodinámica de mezclas de fluidos moleculares, fueron llevadas a cabo en el Departamento de Química Física de Zaragoza durante el último cuarto de siglo. Con las bien conocidas dificultades inherentes a la puesta en marcha de un proyecto de investigación en una época en que era más frecuente distribuir la falta de medios que los medios mismos, se pudieron poner a punto algunas técnicas experimentales y, lo que es más importante, se logró captar el interés de un reducido grupo de personas con auténtica vocación universitaria que, pese a los escasos incentivos de otro tipo que ante sí tenían, se dedicaron con entusiasmo y generosidad a las tareas docentes e investigadoras. Ellas fueron las que después mejorarían las técnicas y los procedimientos empleados, incorporando nuevos métodos y eventualmente realizando aportaciones originales de verdadero mérito, todo lo cual les permitió en poco tiempo convertirse en excelentes especialistas. Sus nombres son hoy nacional e internacionalmente conocidos y su labor, generalmente apreciada.

Pronto se pudieron formar tres grupos de trabajo, con planteamientos diversificados dentro del mismo área de investigación, grupos que no sólo actuaron como eficaces centros de formación investigadora de muchos postgraduados, sino que fueron fuentes de numerosas publicaciones aparecidas en multitud de revistas científicas nacionales e internacionales.

Esos grupos, hoy integrados por personas con la debida preparación y competencia (la mayor parte de ellos son ya Doctores), están dirigidos por los Profesores Gracia y Otín, que se ocupan del estudio de mezclas de líquidos moleculares, y por el Profesor Urieta, orientado principalmente al estudio de la solubilidad de gases en líquidos. Entre los colaboradores, no podremos dejar de citar a los Drs. I. Velasco, J. Valero, F. Royo, P.

Pérez, J. Santafé, D. Guillén, A. Gallardo, B. Ruiz, M.C. López, J. Muñoz, J. Fernández, C. Polo, J. Peiró y muchos otros.

He aquí una breve descripción de algunas de las técnicas que han sido utilizadas y que (con la incorporación, en su caso, de las mejoras aconsejables por la experiencia o por la aparición en el mercado de nuevos instrumentos) continúan utilizándose en los estudios experimentales llevados a cabo en este Departamento.

4.1 Volumen de exceso

Esta propiedad termodinámica se mide haciendo uso de una técnica dilatométrica propuesta por W.A. Duncan, I.P. Sheridan, F.L. Swinton (1966).

El dilatómetro se comporta esencialmente como un termómetro de mercurio muy sensible en forma de ánora y prolongado en su parte central por un capilar acoplable exactamente calibrado (fig.4.1). Una vez llenado bajo vacío con mercurio bidestilado, se introducen los componentes de la mezcla, uno en cada rama, después de haber sido totalmente desgasificados. La masa de ambos líquidos se determina por pesada hasta $\pm 0,0001$ g. Instalado el capilar, relleno de mercurio hasta la altura conveniente, e introducido todo el sistema en un baño termostático estabilizado a ± 2 mK, se realiza la operación de mezcla de los líquidos basculando el ánora alternativamente en ambos sentidos. Unas pinzas de acero inoxidable dispuestas en la pared del baño sirven de soporte al dilatómetro, y mediante un mecanismo apropiado se puede realizar la mezcla dentro del baño sin desplazamiento vertical alguno del dilatómetro. Esta última circunstancia hace precisas solamente dos lecturas catetométricas de la altura del menisco mercurial: una antes y otra después de la mezcla. Las lecturas se hacen con una imprecisión de $\pm 0,01$ mm.

El volumen molar de exceso se calcula por la expresión:

$$v^E = \frac{v \cdot h}{n},$$

donde v es el volumen correspondiente a 1 mm de capilar, h es la variación de la altura del menisco como consecuencia de la mezcla de los líquidos y n

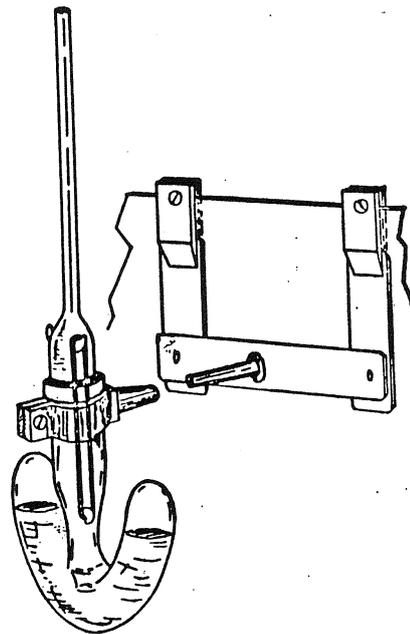
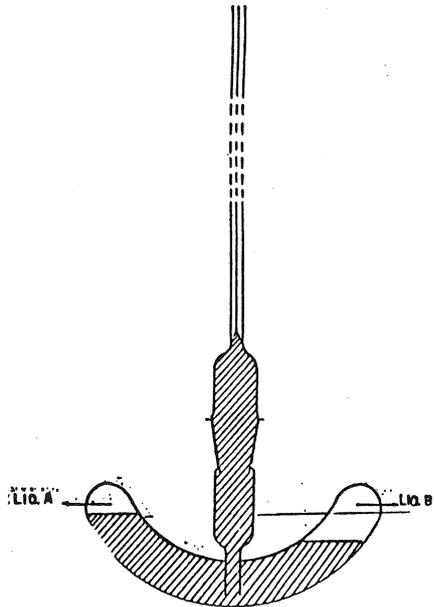
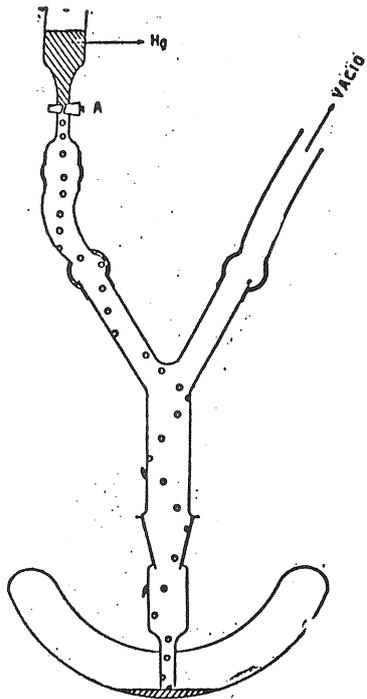


Fig. 4.1.

es el número total de moles de éstos. A su vez, v es el valor medio de una serie de medidas a temperatura constante y viene dado por:

$$v = \frac{m}{d \cdot h}$$

donde m es la masa, en gramos, de mercurio que ha fluido cuando la altura de éste en el capilar ha descendido en h mm; d es la densidad del mercurio a la temperatura de experiencia.

La imprecisión en v vendrá dada por:

$$\delta v = \sqrt{\left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)^2 (\delta m)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial d}\right)^2 (\delta d)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial h}\right)^2 (\delta h)^2}$$

o bien

$$\delta v = \sqrt{\left(\frac{1}{d \cdot h}\right)^2 (\delta m)^2 + \left(\frac{m}{d^2 h}\right)^2 (\delta d)^2 + \left(\frac{m}{d h^2}\right)^2 (\delta h)^2}$$

Como $\delta m = \pm 0,0002$ g, $\delta h = \pm 0,02$ mm (en ambos casos, deben realizarse dos lecturas) y $\delta d = \pm 0,00001$ g cm⁻³, si suponemos -para concretar- que $m = 0,04$ g y $h = 10$ mm, como $d = 13,59$ g cm⁻³ se puede ver que $\delta v = \pm 6 \times 10^{-6}$ cm³ lo que, con un valor típico de $v = 2,8 \times 10^{-4}$ cm³, equivale a un error aproximado de $\pm 1,5$ %.

Análogamente:

$$\delta v^E = \sqrt{\left(\frac{h}{n}\right)^2 (\delta v)^2 + \left(\frac{v}{n}\right)^2 (\delta h)^2 + \left(\frac{v h}{n^2}\right)^2 2 (\delta n)^2}$$

Suponiendo que la masa total de los líquidos mezclados es de 5,0 g y su masa molecular media es 80, como la determinación de la masa de cada líquido implica dos operaciones de pesada, se tiene para el número total de moles:

$$n = \frac{5.0}{80} \pm \frac{0.0004}{80} = 0,06250 \pm 0,00005.$$

Con dicho valor y con el correspondiente de $h = (3,00 \pm 0,02)$ mm, resulta de la expresión anterior:

$$\delta v^E \approx 3 \times 10^{-4},$$

con lo que:

$$v^E = \frac{v \cdot h}{n} + \delta v^E = (0,0140 \pm 3 \times 10^{-4}) \text{ cm}^3$$

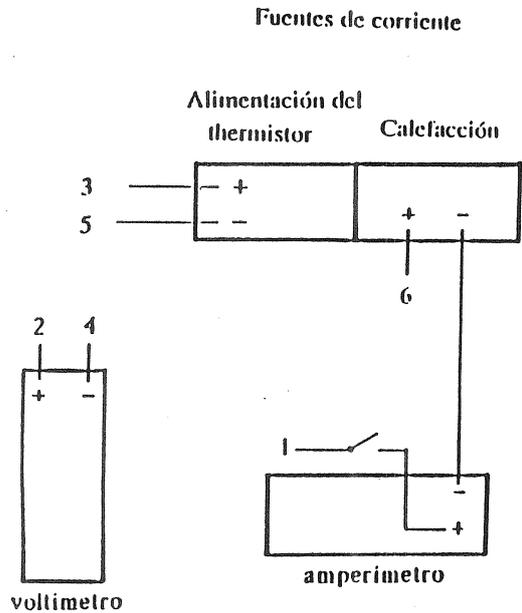
esto es, el error cometido en la determinación del v^E viene a ser del 1,5 %.

4.2 Entalpía de exceso

El dispositivo experimental para la medida de entalpías de exceso que se describe ha sido empleado por vez primera por M. Gracia, adaptando a tal efecto el recipiente utilizado en la medida de volúmenes de exceso, al que se acoplaron los necesarios elementos eléctricos: una resistencia no-inductiva de calefacción y un termistor para la medida de la energía liberada por la anterior; una y otro están soportados por un tubo de vidrio Pyrex y se hallan en contacto directo con el mercurio. Tal dispositivo asegura las tres condiciones fundamentales que, como hemos consignado en otro lugar, deben ser satisfechas: 1) ausencia de fase vapor; 2) presión constante antes y después de la mezcla, y 3) mezcla completa de los líquidos. La operación de mezcla se realiza en forma análoga a la indicada al describir la medida de volúmenes de exceso, si bien ahora el calorímetro se sitúa en el interior de un recipiente de vidrio que, a su vez, se introduce en un baño termostatzado, cuya temperatura se halla estabilizada a ± 2 mK. La cámara de aire entre calorímetro y baño amortigua las oscilaciones térmicas de éste y hace que, en realidad, la temperatura del calorímetro se mantenga constante en unas pocas décimas de mK.

Inicialmente el circuito eléctrico de medida de la energía comunicada, de la variación térmica y del tiempo de calefacción fue similar al usado en sus laboratorios por los grandes especialistas en la medida de calores específicos (Eucken, Clusius) (Fig. 4.2). Con el tiempo se fueron incorporando los nuevos desarrollos tecnológicos.

La energía liberada por la resistencia se conoce midiendo potenciométricamente la caída de tensión y el tiempo de calefacción con un cronómetro que se pone en marcha al cerrar el circuito. Las variaciones de



2, 3, 4, 5 : circuito de medida

1, 6 : circuito de calefacción

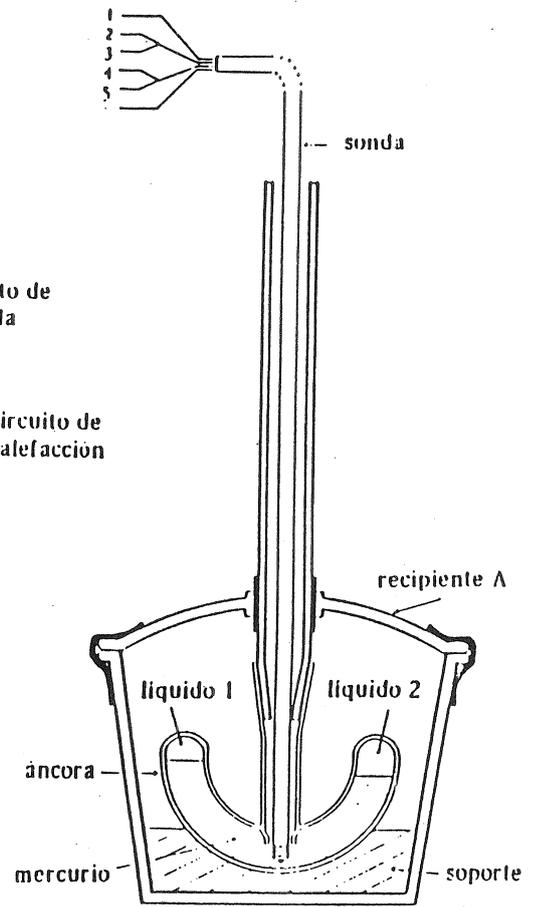


Fig. 4.2.

temperatura en el calorímetro se controlan en forma continua con un termistor que alimentado por un acumulador de plomo, actúa como elemento referencial a través de su potencial eléctrico.

El calorímetro es especialmente apropiado para sistemas endotérmicos, que es el caso más general, ya que entonces, operando según un método de compensación, es no sólo isobárico sino también cuasi-isotérmico debido a que puede hacerse mínimo el desequilibrio térmico entre sistema y entorno.

Cuando uno de los componentes de la mezcla es un compuesto halogenado, pueden producirse, en algunos casos, interacciones de tipo químico con el mercurio. Esta circunstancia obliga a realizar en ausencia de mercurio el estudio experimental de tales mezclas. Con tal propósito, M. Gracia (1976) puso a punto un calorímetro isotérmico de dilución en el que los líquidos se hallan en contacto sólo con teflón y vidrio.

En la fig. 4.3 se muestra un esquema del calorímetro y se indican los detalles del instrumento. El baño termostático de flujo mantiene la temperatura en $\pm 0,01$ K. Cuando el líquido inicialmente introducido en el calorímetro ha adquirido la temperatura experimental, se baja el émbolo con su válvula abierta. El otro líquido se introduce en la pipeta E por medio de un tubo de vidrio muy fino hasta la parte superior del capilar; entonces se conecta la bureta y se llena.

Durante la medida, las variaciones de temperatura se siguen por el potencial eléctrico en el termistor. La energía procede de una resistencia de constantán alimentada por acumuladores, y el potencial se mide a $\pm 0,001$ V con otro multímetro digital. Un cronómetro ($\pm 0,01$ s) inicia el calentamiento cerrando el correspondiente circuito.

El calorímetro admite un acoplamiento a una unidad criogénica, lo cual permite el estudio también de mezclas exotérmicas.

Girando totalmente el tornillo S, se abre la válvula. Para permitir la entrada de líquido desde la pipeta, se gira N para desplazar el émbolo hacia arriba. Simultáneamente, es aconsejable aplicar al líquido en la bureta una ligera presión de nitrógeno para ayudar a su entrada y asegurar la ausencia de fase vapor. Controlando el tornillo S se puede regular la velocidad de entrada del líquido y, de esta forma, se puede producir una

variación de temperatura despreciable en la cámara de mezcla. Una vez que se ha introducido la cantidad deseada de líquido, se cierra la válvula girando el tornillo S en sentido contrario.

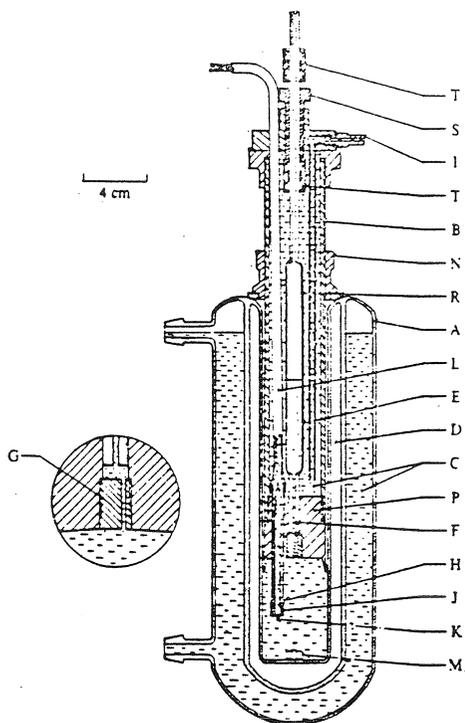


Fig. 4.3.

Fig. 4.3. A, vasija calorimétrica; P, émbolo de teflón, soportado por un tubo de acero inoxidable, B; C, agua termostatazada procedente de un baño externo; D, cámara de aire; E, pipeta de vidrio Pyrex con el componente que se va a añadir; F, tubo capilar de la pipeta que penetra herméticamente en el émbolo y está completamente cerrado a rosca por un cilindro de teflón, G; I, entrada de agua en el tubo más interior B (no se muestra la salida); T, piezas metálicas fijadas sobre la parte superior del capilar de la pipeta sobre la cual actúa el tornillo S para abrir o cerrar la válvula; N, nuez para desplazar el émbolo; R, anillo de nylon; H, resistencia de constantán para calefacción (aproximadamente, 200 Ω) enrollada no-inductivamente y cubierta con cinta de teflón autoadhesiva; K,

termistor (3 k Ω a 298,15 K); L, tubo plástico; M. agitador magnético; J, manguito de teflón.

El error cometido en la determinación de la entalpía de exceso depende esencialmente de las imprecisiones en la medida de la resistencia ($\pm 0,05\Omega$), de intensidad de la corriente ($\pm 6 \times 10^{-5}$ A) y del tiempo de calefacción ($\pm 0,01$ s). Así, para una medida aislada:

$$h^E = R I^2 t$$

y, por tanto:

$$\delta h^E = \sqrt{(I^2 t)^2 (\delta R)^2 + (2 R I t)^2 (\delta I)^2 + (R I^2)^2 (dt)^2}$$

Suponiendo que $R = 200 \Omega$, $I = 0,04$ A y $t = 150$ s, se puede ver que:

$$h^E = (48 \pm 0,09) \text{ J.}$$

Si el número total de moles en la mezcla es -como en el cálculo precedente- 0,0625, con una imprecisión de $\pm 5 \times 10^{-5}$, entonces:

$$\delta h^E = \pm \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right)^2 (\delta h^E)^2 + \left(\frac{h^E}{n^2}\right)^2 (\delta n)^2} = \pm 1,4 \text{ J,}$$

equivalente a $\pm 0,2 \%$. Huelga decir que se trata de un cálculo estimativo que debe ser concretado en cada caso particular.

4.3 Presiones de vapor

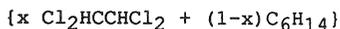
Las presiones de vapor de las mezclas líquidas, que son magnitudes necesarias para el cálculo de coeficientes de actividad y de entalpías libres de exceso, se miden por un método estático. La parte esencial de la instalación reside en el manómetro, cuyo diseño está inspirado en el correspondiente dispositivo utilizado en las medidas clásicas de compresibilidad de gases llevadas a cabo por la escuela compostelana del Prof. T. Batuecas, en el que sobre la rama larga del manómetro reina permanentemente el vacío de Torricelli. El aparato ha sido, naturalmente, acondicionado para su nueva aplicación, y las modificaciones posteriormente introducidas por M. Gracia han mejorado notablemente su rendimiento y

precisión.

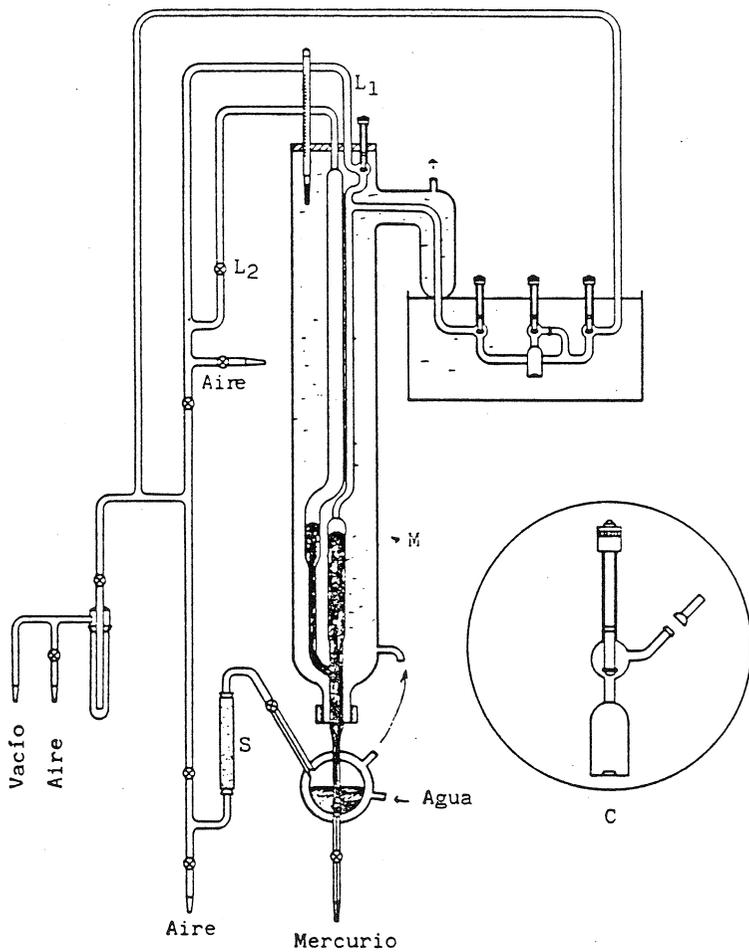
En esencia, el dispositivo consta del citado manómetro en vidrio Pyrex, con ramas de igual diámetro dispuestas verticalmente en línea para facilitar la lectura catetométrica (fig.4.4) y cuyo diámetro es suficientemente grande para hacer despreciable la depresión capilar del menisco de mercurio. El manómetro se halla a una temperatura estabilizada con un baño de agua contenida en una camisa de vidrio que rodea a todo el sistema. Esto permite minimizar de modo considerable una de las causas de error más graves en la medida de presiones de vapor de líquidos. La celdilla con la mezcla líquida está conectada al manómetro lateralmente y, junto con éste, sumergida en un baño termostatzado hasta menos de 10 mK. La celdilla, capaz de recibir unos pocos cm^3 de cada uno de los líquidos que antes han sido repetidamente destilados y totalmente desgasificados, contiene una pequeña pieza de acero recubierta de teflón que, accionada magnéticamente, sirve para agitar y uniformar rápidamente la concentración de la mezcla. Por destilación, los líquidos se introducen sucesivamente en la celdilla, sumergiendo ésta en nitrógeno líquido, y su cantidad se determina por pesada. La temperatura del baño se mide haciendo uso de termómetros Beckmann previamente calibrados frente a la presión de vapor de benceno purísimo, a través de la ecuación de Antoine adoptada por el National Bureau of Standards (EE.UU.). Finalmente, la temperatura de la habitación se mantiene lo más constante posible durante la realización del experimento.

La imprecisión en las medidas de presiones de vapor tiene las causas siguientes: a) error cometido en la determinación del número de moles de la mezcla (o de la fracción molar de cada componente); b) imprecisión derivada de la del catetómetro, y c) influencia de la oscilación térmica durante una medida.

Refiriéndonos a la mezcla (estudiada en el Departamento de Química Física)



se vio que un sistema de fracción molar $x = 0,4649$ tenía a 298,15 K y 308,15 K presiones de vapor de 14.168 kPa y 21.260 kPa, respectivamente. Como para 1,1,2,2 -tetracloroetano- $M = 167,8$ y una medida de su masa exige dos pesadas, se tendrá:



- M = Manómetro;
- S = Gel de sílice;
- L₁ = Llave modelo POR/LN/6;
- L₂ = Llave modelo POR;
- C = Célula de mezcla

Fig. 4.4.

$$\delta n = \frac{0.0002}{167.8} \approx 1,2 \times 10^{-6},$$

lo que, con $n = 0,025$ moles, conduce a

$$\frac{\delta n}{n} = 4,8 \times 10^{-5}$$

o bien:

$$\frac{\delta x}{x} = \sqrt{2 \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2} \approx 7 \times 10^{-5}$$

equivalente a ± 0.01 %, aproximadamente. Por otra parte, como el catetómetro aprecia hasta $\pm 0,01$ mm (equivalente a $\pm 1,33$ kPa):

$$\left(\frac{\delta p}{p}\right)_T = \frac{2.66}{14.168} = 1,9 \times 10^{-4} \text{ (o bien, } \pm 0,02 \text{ \%)}.$$

Finalmente, como un aumento de temperatura de 10 K eleva la presión de vapor de la mezcla en 7,092 kPa y la inseguridad en la constancia de la temperatura del baño es de $\pm 0,01$ K, se puede ver que

$$\left(\frac{\delta p}{p}\right)_P = \frac{7.092}{14.168} = 5 \times 10^{-4} \text{ (o bien, } \pm 0,05 \text{ \%)}$$

En consecuencia, la imprecisión neta en una medida aislada de presión de vapor será:

$$\left(\frac{\delta p}{p}\right)_{\text{total}} = \sqrt{\left(\frac{\delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\delta p}{p}\right)_T^2 + \left(\frac{\delta p}{p}\right)_P^2} \approx 5 \times 10^{-4},$$

equivalente a $\pm 0,05$ %: Es cierto que, en cada serie de medidas, la imprecisión aumenta en los extremos del intervalo de concentraciones, pero también es verdad que, en general, los resultados más significativos son los que corresponden a la región media y que, además, en la práctica los errores se amortiguan por el hecho de que, para cada mezcla, son varias las medidas realizadas y que, para cada temperatura, se calcula la curva media.

4.4 Relajación dieléctrica

El proceso de relajación dieléctrica puede proporcionar información acerca de la interacción de moléculas polares rígidas con el entorno a través de la correspondiente energía de activación. La exploración de esta técnica para investigar las posibles correlaciones con las magnitudes termodinámicas de exceso fue realizada por vez primera en el Departamento de Química Física zaragozano por el grupo de trabajo dirigido por S. Otín.

Básicamente, se trata de estudiar, en función de la temperatura, el comportamiento de la energía de activación del proceso dieléctrico, esto es, la energía necesaria para modificar la orientación dipolar de manera colectiva. Dicho comportamiento responde usualmente a modelos empíricos tales como el de Arrhenius, en los que se considera que el tiempo de relajación depende -entre otros parámetros- de la entalpía de activación. Sin embargo, como a partir de ciertas temperaturas se pueden presentar desviaciones en la constancia de la energía de activación, se modifica la fórmula típica de Arrhenius introduciendo una energía de activación generalizada, W_g , que es la resultante de dos contribuciones: una, proporcional a $\frac{T}{T-T'}$ (T' es una temperatura inferior a la de solidificación en que los dipolos del líquido polar están bloqueados), y otra, proporcional a T ; esto es:

$$\begin{aligned} \tau &= A \exp W_g/RT = A \exp \left(W_1 \frac{T}{T-T'} + W_2 T \right) / RT = \\ &= A \exp \left(\frac{W_1}{R} \frac{1}{T-T'} + \frac{W_2}{R} \right) = A_g \exp \left(\frac{W_1}{R} \frac{1}{T-T'} \right) \end{aligned}$$

con $A_g = A \exp \frac{W_2}{R}$. Por tanto, identificando W_g con la entalpía del proceso dieléctrico, $W_1 \frac{T}{T-T'}$ representa la entalpía libre y W_2 , la entropía. En forma logarítmica:

$$\ln \tau = \ln A_g + \frac{W_1}{R} \frac{1}{T-T'}$$

Así, pues, si la energía de activación efectiva es constante, la gráfica $\ln \tau$ (τ = tiempo de relajación) frente a $\frac{1}{T-T'}$ debe ser lineal a temperaturas superiores a T' . Las desviaciones a la linealidad deben ser atribuidas a la intervención del segundo término asociado a la agitación térmica.

Asociando el proceso dieléctrico a una distribución de tiempos de relajación de tipo Cole-Cole

$$\frac{\epsilon^* (\omega, T) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s(T) - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{(1 + j \omega \tau)^{1-\alpha}}$$

se puede obtener el valor más probable del tiempo de relajación en función de la permitividad ϵ^* , la constante dieléctrica ϵ_s y la constante dieléctrica a frecuencia elevada ϵ_{∞} que se puede obtener por medidas de índices de refracción ($\epsilon_{\infty} = n_D^2$); α es un parámetro característico cuyo valor se supone independiente de la temperatura. Para estudiar la variación con ésta de los tiempos de relajación, se hace uso de la ecuación de Eyring:

$$\ln (\tau T) = \ln \frac{h}{k} - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H_E}{RT}$$

donde ΔH_E es la entalpía molar de activación asociada al proceso dieléctrico y ΔS , el correspondiente cambio de entropía.

Las constantes dieléctricas estáticas se miden con un dipolómetro que opera por el método de batido heterodino, y las permitividades dieléctricas complejas se obtienen según un método modificado de Roberts-Hippel que consiste en estudiar las variaciones de las ondas estacionarias engendradas por un tren de ondas electromagnéticas cortocircuitadas, cuando se introduce la muestra dieléctrica. Los índices de refracción se miden con un refractómetro Zeiss de prismas intercambiables y termostatzables, empleando una lámpara de sodio como fuente luminosa.

4.5 Solubilidad de gases

Las medidas de solubilidad de gases se realizaron con un aparato tipo Ben Naim y Baer modificado y puesto a punto por J.S. Urieta. Además de su sencillez y exactitud, el dispositivo ofrece otras ventajas, como la posibilidad de ser utilizado en un amplio intervalo de temperaturas y a presiones parciales de gas próximas a la atmosférica. Asimismo, permite llevar a cabo las medidas, bien a presión constante, midiendo directamente el volumen de gas disuelto, o a volumen constante, midiendo entonces la caída de presión.

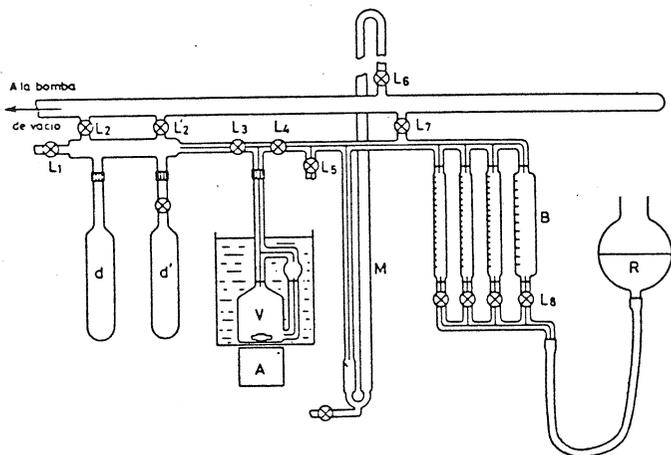


Fig. 4.5.

El aparato (fig. 4.5), todo él en vidrio soldado, consta esencialmente de un sistema de buretas graduadas para contener el gas, una vasija donde tiene lugar la disolución de éste y un manómetro de mercurio. Se dispone también de una instalación para la desgasificación de los disolventes volátiles mediante un procedimiento de destilación repetida entre dos ampollas (d y d'); la última destilación se realiza sobre la vasija de disolución V. En el caso de líquidos poco volátiles, la desgasificación se lleva a cabo en la propia vasija de medida. Esta contiene en su interior una varilla magnética forrada de teflón, para agitación, y, a través de tubos capilares, comunica lateralmente con un pequeño bulbo a fin de facilitar el proceso de solución del gas. La presión de éste sobre el menisco de la rama corta del manómetro M se mide frente al vacío de Torricelli obtenido en la rama larga. Las buretas B, de diferente volumen, comunican superiormente entre sí y con el resto del aparato, e inferiormente, con un reservorio de mercurio R. El desplazamiento vertical de este depósito permite graduar el volumen de gas en cada bureta.

Durante el desarrollo de los experimentos se procura mantener la temperatura ambiente próxima a la de experiencia y lo más constante posible.

La disolución masiva de gas se produce cuando, como consecuencia de

la agitación del líquido, éste asciende por el tubo lateral para caer nuevamente sobre la masa principal, renovándose así continuamente la superficie de contacto líquido-gas que, además, aumenta de tamaño por efecto de la propia turbulencia. El descenso en la presión del gas se compensa abriendo las llaves L de acceso del mercurio tantas veces como sea necesario.

La imprecisión en las medidas viene determinada esencialmente por la que afecta a las lecturas catetométricas de la presión ($\pm 0,04$ mm), al volumen de gas contenido en las buretas ($\pm 0,01$ ml) y a la constancia de la temperatura del baño de aire que rodea dichas ampollas ($\pm 0,1$ K). Con tales límites de imprecisión y como ejemplo ilustrativo, se ha estimado que el error relativo cometido en la medida de la solubilidad de argón en benceno a 298,15 K es de $\pm 0,7$ %. Es verdad que en el caso de disolventes relativamente volátiles (como el propio benceno) su presión de vapor es influida por la presión del gas; sin embargo, el cálculo -aproximado- de esta corrección demuestra que el error que introduce en las solubilidades es generalmente mucho menor que el procedente de la imprecisión instrumental.

4.6 Segundos coeficientes del virial de mezclas gaseosas

El dispositivo experimental empleado en la medida de segundos coeficientes del virial es una variante del utilizado por las escuelas de Guye y Batuecas en las medidas clásicas de compresibilidad de gases.

La parte esencial del aparato (fig. 4.6) está constituida por una serie de nueve ampollas de vidrio unidas entre sí por tubos capilares cada uno de los cuales lleva una señal de enrase. La primera de las ampollas comunica inferiormente con un reservorio de mercurio, *a*, en tanto que la última se halla unida -también por un tubo capilar- con el manómetro-barómetro destinado a medir, en cada caso, la presión del gas encerrado en las ampollas. Es éste un manómetro de mercurio cuyas ramas están situadas en la misma vertical con objeto de facilitar las lecturas catetométricas. De ellas, la corta lleva soldado interiormente un índice de vidrio, *I*, con ayuda del cual es posible conocer el volumen del gas en dicha rama. Por su parte, la rama larga comunica con el equipo de vacío a través de la válvula barométrica, *vb*. Tanto las ampollas como el espacio perjudicial se hallan exactamente calibrados, por lo que es posible conocer en cada momento el

volumen ocupado por el gas hasta el enrase considerado y leer en el manómetro la correspondiente presión.

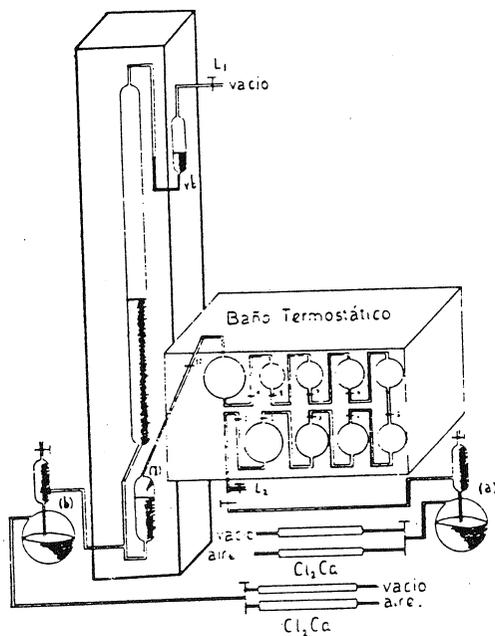


Fig. 4.6.

El conjunto de las nueve ampollas está sumergido en un baño termostático que asegura una constancia de $\pm 0,01$ K. Tanto las ampollas como el espacio perjudicial se calibraron con mercurio bidestilado a varias temperaturas. El calibrado del tubo barométrico por debajo del índice I se realizó en forma similar a la anterior con el fin de conocer su volumen por 0,1 mm. Las presiones leídas se corrigen a 0°C y a la gravedad standard. El volumen del gas encerrado se compone del de las ampollas ocupadas por el mismo, más el del espacio perjudicial hasta el menisco de mercurio en la rama corta. Como este último se encuentra generalmente a una temperatura diferente a la de las ampollas, es necesario introducir en los cálculos la corrección debida a la diferencia de temperaturas. Por último, para aquellas temperaturas distintas a las que fue realizado su calibrado, el volumen de las ampollas se corrige teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación del vidrio.

El número de moles n de gas y el coeficiente del virial β se calculan, por mínimos cuadrados, a partir de la ecuación:

$$pV = n(RT + \beta p)$$

Las principales limitaciones en la exactitud de la técnica experimental son:

- 1) La oscilación térmica del baño ($\pm 0,01$ K), y
- 2) el límite de apreciación del catetómetro ($\pm 0,015$ mm).

En consecuencia, el error probable cometido al efectuar una medida manométrica (que, en la práctica, requiere dos lecturas catetométricas), sería:

$$\delta h = \sqrt{2 \times (0,15)^2} \cong 0,21 \text{ mm.}$$

Por su parte, el cálculo del volumen de gas contenido en la rama corta del manómetro, entre el menisco de mercurio y la punta de vidrio, resulta afectado por una inseguridad de:

$$\delta v = \pm 0,02 \times 0,162 \cong \pm 0,003 \text{ ml/mm.},$$

donde 0,162 ml es el volumen por mm de tubo manométrico.

Teniendo en cuenta que pV viene condicionado, además, por las oscilaciones térmicas del baño, el error probable cometido en su determinación será:

$$\delta(pV) = \sqrt{\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]^2 (\delta p)^2 + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial v}\right]^2 (\delta v)^2 + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right]^2 (\delta T)^2}$$

o bien, suponiendo ideal el gas:

$$\delta(pV) = \sqrt{v^2 (\delta p)^2 + p^2 (\delta v)^2 + (nR)^2 (\delta T)^2}$$

El error en pV depende, pues, de la presión del gas, la cual es variable en el curso de una experiencia, por lo que aproximadamente oscila entre $\pm 0,002$ y $\pm 0,006$ at ml.

El número de moles de gas y el correspondiente coeficiente del virial se determinan a partir de la ecuación de estado cortada en el término

lineal, aplicando el método de mínimos cuadrados a las distintas ecuaciones de observación. Se puede así estimar el error probable que afecta al cálculo de ambas magnitudes en:

$$\delta n = \pm 2 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\delta \beta = \pm 2,3 \text{ ml/mol}$$

Se hizo también el cálculo de los segundos coeficientes del virial empleando la ecuación:

$$pV = nRT [1 + \beta (n/V)],$$

observándose que, cuando se corta el desarrollo en el término lineal, la diferencia entre β y B resulta ser muy inferior al error experimental.

BIBLIOGRAFIA

- Carnicer, J., Gibanel, F., Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias Zar.*, **34** (1979), 115.
- Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **26** (1971), 101.
- Gracia, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **9** (1977), 55.
- López, A., Pérez, P., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **20** (1988), 447.
- Mínguez, M., Chóliz, G. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Real Acad. Ciencias. Madrid*, **63** (1969), 533.
- Otín, S., Toledo, J., Muñoz, J., Forniés, J.M., Velasco, I. y Gutiérrez Losa, C., *Fluid Phase Equilibria*, **20** (1985), 131,
- Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias Zar.*, **26** (1971), 547.

5

ESTUDIOS REALIZADOS O EN CURSO DE REALIZACION

Como ya se ha dicho, el Departamento químico-físico de Zaragoza ha desarrollado durante los últimos decenios una intensa labor investigadora en el campo de la termodinámica de mezclas de fluidos moleculares. Renunciando -por razones obvias- a exponer dicha labor con cierto detalle, vamos a consignar a continuación, a modo de ilustración, algunos de los resultados obtenidos en aquellas líneas de trabajo más representativas que han centrado nuestra atención.

5.1 Enlace de hidrógeno.

Uno de los primeros temas de investigación abordados en este Departamento químico-físico fue el estudio de la asociación por enlace de hidrógeno en sistemas líquidos. En general, se admite que en una solución diluida existen esencialmente los mismos tipos "asociados" (dímeros, multímeros lineales, cíclicos o ramificados, etc.) que en el líquido puro. Esta hipótesis, sin embargo, no es del todo correcta, ya que el mecanismo de asociación depende de la permitividad dieléctrica y de la estructura local del líquido, y estas propiedades son función de la concentración de disolvente; así, disolventes polares estabilizan "asociados" polares, mientras que en medio no polar predominan los "asociados" no polares (cíclicos).

Todo ello dificulta sobremanera el estudio de los líquidos asociados, lo que, unido a la propia vaguedad de la definición de enlace de hidrógeno, justifica las discrepancias entre los valores de los parámetros de asociación (grado de asociación, energía de asociación y constante del equilibrio de la asociación) propuestos por distintos investigadores utilizando técnicas instrumentales diferentes.

Dentro del aspecto químico-físico de los sistemas asociados, han sido

alcoholes y aminas los que han recibido atención preferente. Nuestro estudio termodinámico de la asociación por enlace de hidrógeno se centró, en el caso de alcoholes, en el de las mezclas alcohol butílico terciario + isoocetano, + benceno y + tetraclorometano (M. Gracia y S. Otín, 1974), y fue más amplio para aminas, ya que se refirió a sistemas binarios conteniendo 14 aminas diferentes (alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas) y n-hexano, ciclohexano o benceno (S. Otín e I. Velasco, 1978, 1979). La propiedad principalmente investigada fue la entalpía de exceso.

Los tratamientos teóricos utilizados para el cálculo de los parámetros característicos de la asociación, se basaron en postular diversos grados de asociación: (a) Existencia de un solo tipo asociado (mezclas del tipo $A + A_1 + B$); (b) equilibrio polinario con $n = \infty$ y constantes de asociación iguales (mezclas de tipo $A + A_2 + A_3 + \dots + A_n + B$, con $n = \infty$ y $K_{12} = K_{23} = K_{34} \dots$); (c) asociados con n bajo ($1 \leq n \leq 4$) y con constantes de asociación arbitrarias.

La aplicación de los modelos (a) y (b) (o de Mecke-Kempton) conducen a unos parámetros de asociación dispares, lo cual es consecuencia de las propias limitaciones de los modelos. En efecto, proponer un solo tipo de i -mero en un líquido asociado constituye una aproximación poco exacta, ya que, aun cuando fuera correcta, el número de monómeros variaría con la concentración. Por otra parte, un modelo de asociación por etapas sucesivas conduciría a funciones termodinámicas de exceso simétricas con respecto a la concentración, lo que no es el caso en los sistemas estudiados.

El tratamiento empleado por nosotros se basa en la separación de las distintas contribuciones a H^E de un sistema con un componente asociado.

He aquí su esquema:

1.- La entalpía de exceso de un sistema líquido binario constituido por un componente asociado y otro no-polar se compone de tres contribuciones fundamentales: a) Ruptura de enlaces de hidrógeno; b) interacciones dispersivas, y c) interacciones específicas, si existen:

$$H^E = H_{EH}^{E\infty} + H_{disp}^E + H_{esp}^E$$

En una solución de dilución infinita, la expresión se convierte en:

$$H^{E\infty} = H_{EH}^{E\infty} + H_{disp}^{E\infty} + H_{esp}^{E\infty}$$

2.- Se acepta como hipótesis que estas contribuciones son mutuamente independientes.

3.- Si el componente no polar tiene una estructura hidrocarbonada similar a la de la sustancia asociada, la expresión anterior queda reducida a:

$$H^{E\infty} = H_{EH'}^{E\infty}$$

lo que permite identificar la entalpía de asociación por enlace de hidrógeno de un alcohol o de una amina con la entalpía de exceso parcial molar a dilución infinita de sus mezclas con un componente no polar apropiado.

4.- La contribución dispersiva (en general, menos importante que las debidas a la asociación o a las interacciones específicas) se obtiene por cálculo teórico a partir de sistemas líquidos en los que dicha contribución constituye la interacción más importante (sistemas alcano + alcano, alcano + benceno, alcano + cicloalcano, etc.)

5.- Finalmente, la contribución de las interacciones específicas se obtiene una vez conocidas las contribuciones de asociación y dispersiva.

Los resultados de la investigación realizada conducen a las conclusiones siguientes:

i) La energía de asociación por enlace de hidrógeno en las aminas primarias es mayor que en las secundarias con el mismo número de átomos de carbono:

$$H_{EH}^{E\infty} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

n-propilamina	6,7
dipropilamina	2,5

ii) La energía de asociación disminuye al aumentar la longitud de radical alifático en las alquilaminas o la separación entre el grupo $-NH_2$ y el núcleo bencénico en las aminas aromáticas:

$$H_{EH}^{E_{\infty}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

n-hexilamina	6,1
bencilamina + benceno	2,6
feniletilamina + benceno	1,3

iii) La interacción específica $\text{NH}_2 - \Pi$ (aromático) es más importante en las aminas primarias que en las secundarias, y en éstas, más que en una amina terciaria:

$$H_{\text{esp}}^{E_{\infty}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

n-propilamina	-6,3
dietilamina	-5,1
trietilamina	-2,8
ciclohexilamina	-6,7
N-metilciclohexilamina	-6,3
N,N'-dimetilciclohexilamina	-4,4

iv) La interacción $\text{NH}_2 - \Pi$ disminuye al aumentar el número de átomos de carbono del resto hidrocarbonado:

n-propilamina	-6,3 kJ.mol ⁻¹
n-hexilamina	-5,9 kJ.mol ⁻¹

v) La interacción $\text{NH}_2 - \Pi$ es mayor en las aminas cicloalifáticas que en las alifáticas tanto primarias como secundarias o terciarias:

ciclohexilamina	-6,7 kJ.mol ⁻¹
-----------------	---------------------------

En el caso del alcohol butílico terciario, la energía de asociación por enlace de hidrógeno hallada fue de 24,5 kJ.mol⁻¹, y la interacción específica $\text{OH} - \Pi$, de -6,3 kJ.mol⁻¹.

Estudios similares fueron realizados sobre las mezclas binarias formadas por tetrahidrofurfurilalcohol y tetrahidrofurilamina con ciclohexano, tetraclorometano, benceno o tetrahidrofurano (M. Gracia y R. Bolinaga, 1978). La interpretación de los resultados experimentales es ahora más compleja, por cuanto en el alcohol y en la amina considerados, además de enlaces de hidrógeno intermoleculares, existe un enlace de hidrógeno intramolecular cuya energía fue estimada en 5,0 kJ.mol⁻¹ para el primero y 8,5 kJ.mol⁻¹ para la segunda. Asimismo, los datos obtenidos con la mezcla tetrahidrofurfurilamina + tetraclorometano pusieron de manifiesto la interacción específica $\text{H}_2\text{N-Cl}$ y permitieron estimar su energía en 5,8 kJ.mol⁻¹.

Se hizo también un estudio, por vía termodinámica, de la formación de un complejo entre terbutilalcohol y terbutilamina (S. Otín et al., 1973, 1974; J. Valero et al., 1979). La constante de equilibrio, K_{12} , y la entalpía ΔH_{12} , del proceso de complejación se calcularon por determinación experimental del calor desarrollado en el proceso de mezcla de soluciones de alcohol y amina suficientemente diluidas para que no exista autoasociación. El balance energético neto Δh_{mD} incluirá la ruptura de enlaces de hidrógeno, Δh_d (efecto endotérmico), y la formación de enlaces OH...N, Δh_c (efecto exotérmico) en el complejo:

$$\Delta h_c = \Delta h_m - \Delta h_d$$

Conociendo la concentración c_{12} del complejo en la mezcla, la magnitud de ΔH_{12} por mol de complejo vendrá dada por $\Delta H_{12} = \Delta h_c / c_{12} V$. Asimismo,

$$C_a = c_1 + c_{12} ; \quad C_A = c_2 + c_{12} ; \quad c_{12} = K_{12} c_1 c_2,$$

donde C_a y C_A son, respectivamente, las concentraciones totales de amina y alcohol en la mezcla, y c_1 y c_2 , las respectivas concentraciones en ésta de amina y alcohol libres.

Se puede ver entonces que:

$$\Delta H_{12} = \frac{2\Delta h_c}{V[c_A + c_a + 1/K_{12} - \sqrt{(c_A + c_a + 1/K_{12})^2 - 4 c_a c_A}]}$$

siendo V el volumen de la mezcla. Partiendo de concentraciones diferentes de terbutilamina (para una dada de terbutilalcohol), se obtendrán valores constantes K_{12} sólo cuando el valor asignado a ΔH_{12} sea el correcto. Así se hallaron los valores:

$$\begin{aligned} K_{12} &= 3,0 ; & \Delta H_{12} &= -25,0 \text{ kJ.mol}^{-1} ; \\ \Delta G_{12} &= -2755 \text{ J.mol}^{-1} ; & \Delta S_{12} &= -73,4 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

5.2 Otras interacciones específicas

Haciendo uso de las entalpías molares parciales a dilución infinita, H_2^E, ∞ , se han evaluado las diferentes interacciones moleculares que se presentan en las mezclas n-hexano o tetraclorometano + un éter cíclico (M.D. Guillén, 1978).

Los valores $H_2^{E,\infty}$ para mezclas que contienen n-hexano se pueden identificar directamente con las interacciones polares y $\Pi-\Pi$ en el éter. De acuerdo con nuestros resultados, las interacciones polares en los compuestos puros se hacen progresivamente más fuertes en la secuencia:

tetrahidropirano < tetrahydrofurano < furano < 1,4-dioxano.

Aunque las entalpías de exceso de todas las mezclas tetraclorometano + éter cíclico son negativas (excepto con furano), sus coeficientes de temperatura son, sin embargo, positivos, apuntando hacia la existencia de una interacción específica entre los componentes. Ignorando los efectos dispersivos por su pequeña contribución, podemos, pues, suponer que tanto las interacciones en los éteres puros como la interacción específica tetraclorometano - éter son las que principalmente contribuyen a las entalpías de exceso. Por tanto, restando en cada caso $H_2^{E,\infty}$ en hexano del correspondiente valor en tetraclorometano, se podría obtener una estimación de la energía de interacción Cl-O(éter cíclico). Los resultados obtenidos fueron:

Cl-O (furano)	-3,51 kJmol ⁻¹
Cl-O (1,4-dioxano)	-4,09 kJmol ⁻¹
Cl-O (tetrahydrofurano)	-5,43 kJmol ⁻¹
Cl-O (tetrahidropirano)	-4,75 kJmol ⁻¹

El comportamiento calorimétrico de mezclas conteniendo aldehído salicílico 2-metoxietanol, estudiado por J. Valero et al., (1979), es muy significativo. Mientras la mezcla del aldehído con ciclohexano es fuertemente endotérmica y la curva de H^E frente a la fracción molar del primero es casi simétrica, el sistema 2-metoxietanol + ciclohexano es apreciablemente más endotérmica y la correspondiente gráfica es de forma sigmoidal. Conclusiones parecidas se extraen del estudio de las mezclas de uno y otro componente oxigenado con tetraclorometano y benceno.

Todas las observaciones son consistentes con la existencia de un enlace de hidrógeno intermolecular en el aldehído. Además, los valores relativamente bajos de $H^{E,\infty}$ son argumentos adicionales en favor de la hipótesis de que prácticamente no existe enlace de hidrógeno intermolecular. La forma sigmoidal de las curvas H^E-X puede ser interpretada como un efecto competitivo entre la autoasociación de

moléculas de 2-metoxietanol y una interacción específica soluto-disolvente (O-Cl o Π -O) con un efecto térmico opuesto. De hecho, los valores de C_p^E para las mezclas con el alcohol son notablemente más elevadas que los de las mezclas con el aldehído, como corresponde a la existencia de autoasociación en el alcohol.

Parece razonable aceptar que la diferencia entre los valores H^E, ∞ (2-metoxietanol + ciclohexano) = $17,0 \text{ kJmol}^{-1}$ y H^E, ∞ (etanol + ciclohexano) = $24,0 \text{ kJmol}^{-1}$, esto es, $7,0 \text{ kJmol}^{-1}$, representa la energía de enlace de hidrógeno intramolecular en 2-metoxietanol, en el supuesto de que sean similares las energías de enlace intermoleculares en ambos alcoholes.

F.M. Royo et al. (1980, 1981, 1982) realizaron un estudio (calorimétricos y volumétrico) sobre 32 mezclas binarias con el fin de caracterizar los distintos tipos de contactos implicados. A tal efecto, los sistemas fueron elegidos de manera que sólo se hiciera uso de nuestros propios resultados experimentales, empleando el método de Barker para tratar los datos de entalpías de exceso. Los resultados de un sistema dado fueron utilizados cada vez para evaluar los parámetros de un solo tipo de contacto.

Como entre los componentes había alcanos, alquenos, dicloroalcanos, cromáticos, cloroaromáticos, éteres y clorometanos, se han caracterizado interacciones de tipo Cl-alifático, Cl-aromático, alifático-aromático, Π -alifático o aromático o cloro, O(éter)-alifático o aromático o cloro y Cl-O(éter). Los resultados obtenidos confirman el hecho bien conocido de que una deslocalización eléctrica tiende a estabilizar contactos Π - Π y Π -Cl, que los contactos O-Cl en bis(clorometil)éter + tetraclorometano son menos estables que los del mismo tipo en dipropiléter + tetraclorometano, de acuerdo con la existencia en el éter clorado de una interacción intramolecular O-Cl que contribuye a la saturación de la capacidad aceptora del átomo de cloro, reduciendo, por tanto, los efectos intramoleculares. Una interpretación análoga puede ser atribuida al valor de la interacción Π (arom)-Cl en bis(clorometil)éter + benceno, de energía apreciablemente mayor que la mostrada por dicloropropano, diclobutano o clorodifenilmetano + benceno.

A. de Torre et al. (1980) llevaron a cabo un estudio calorimétrico de mezclas de 1-bromohexano o bromociclohexano + un monoéter, un diéter, una

monocetona o una dicetona, además de las formadas por cada una de tales sustancias con n-hexano o ciclohexano. Al comparar las entalpías de exceso máximas de 1-bromohexano + n-hexano ($\sim 400 \text{ J mol}^{-1}$) y de 1-bromohexano + di-n-propiléter ($\sim 16 \text{ J mol}^{-1}$), destaca la fuerte contribución negativa que causa la presencia del átomo de oxígeno en el éter y que debe ser atribuida a una interacción específica Br-O(éter). Teniendo en cuenta las entalpías de exceso determinadas para 1-bromohexano + n-hexano y di-n-propiléter + n-hexano, se propone para dicha interacción el valor $-0,6 \text{ kJmol}^{-1}$. Un argumento similar aplicado a 1-bromohexano + 1,2-dimetoxietano conduce para la misma interacción a $1,3 \text{ kJmol}^{-1}$, como sería de esperar para un comportamiento mutuamente independiente de los dos átomos de oxígeno en la molécula de diéter.

Una consideración análoga de las mezclas 1-bromohexano + metilbutilcetona y + acetilcetona permite establecer un valor aproximado de $-1,1 \text{ kJmol}^{-1}$ para la interacción Br-O(carbonilo) en ambos casos.

En bromociclohexano + éter o + cetona existe una contribución dispersiva alifático-cicloalifático, además de las interacciones dipolar y específica también existentes en 1-bromohexano. Adscribiendo dicha contribución al valor de H^E para n-hexano + ciclohexano, y teniendo en cuenta las entalpías de exceso para ciclohexano + éter, + cetona o + bromociclohexano, se ha calculado $-0,65 \text{ kJmol}^{-1}$ para la energía de la interacción Br-O(éter) y $-1,2 \text{ kJmol}^{-1}$ para Br-O(carbonilo), valores ambos muy parecidos a los obtenidos con 1-bromohexano.

Otín et al. (1980) demostraron que las mezclas esteralifático + 1-bromoetano muestran valores de H^E apreciablemente más bajos que los de la correspondiente mezcla ester + n-hexano, lo cual puede ser razonablemente atribuido a la interacción específica Br-O(carboxilato) de tipo aceptor-donador. Para evaluar su energía se tuvieron en cuenta las entalpías de exceso no sólo de las mezclas ester + n-hexano, sino también las de 1-bromohexano + n-hexano. Así, por ejemplo, refiriéndonos a la interacción Br-O en acetato de etilo + 1-bromohexano, para la que $H^E(\text{máx}) = 490 \text{ Jmol}^{-1}$ a $303,15 \text{ K}$, y teniendo en cuenta que para 1-bromohexano + n-hexano $H^E(\text{máx}) = 400 \text{ Jmol}^{-1}$ a la misma temperatura, se puede proponer el valor $-1,1 \text{ kJmol}^{-1}$ para la energía de la interacción Br-O(carboxilato), similar al obtenido para Br-O(carbonilo).

Se observó asimismo que en los bromoesteres isómeros, las entalpías de exceso de sus mezclas con n-hexano aumentan con separación creciente entre el átomo de bromo y el grupo carboxilato.

Una razonable justificación de este comportamiento puede ser la existencia de una interacción intramolecular Br-O(carboxilato), en la que los átomos de oxígeno saturan parcialmente su capacidad aceptora con los electrones 4 p del bromo.

Finalmente, tomando por base los resultados calorimétricos para mezclas (1-bromohexano + un diester alifático) obtenidos en una investigación posterior (S. Otín et al., 1981), y siguiendo un proceso de cálculo similar al de los casos anteriores, se estimó para la interacción Br-O(dicarboxilato) el valor de $-1,3 \text{ kJmol}^{-1}$ en el máximo.

La interacción específica Cl-O fue estudiada a partir de los resultados obtenidos para las entalpías de exceso de clorobenceno + (clorometil) benceno + y (2-cloroetil) benceno + un éter, a 298,15 K (B. Ruiz et al., 1984). Combinando nuestros resultados para (clorobenceno + un éter alifático o cíclico) con los obtenidos por otros autores para (benceno + un éter alifático o cíclico) y (clorobenceno + un alcano o cicloalcano), se puede proponer el valor aproximado de $-1,1 \text{ kJmol}^{-1}$ para la interacción Cl-O(éter alifático) y $-1,0 \text{ kJmol}^{-1}$ para Cl-O(éter cíclico).

5.3 Efecto de proximidad

Una de las razones por las que los parámetros de intercambio pueden alterar considerablemente sus valores es la proximidad de dos grupos en una molécula. Este "efecto de proximidad" fue sugerido primeramente por Kehiaian, Sosnkowska-Kehiaian y Grollier y ha sido demostrado en ciertos casos. Nosotros mismos, a través del grupo de trabajo dirigido por S. Otín, hemos realizado algunas contribuciones en el mismo sentido para confirmar su carácter general.

Así, se midieron a 303,15 K en función de la concentración, las entalpías molares de exceso de (n-hexano + metilbutilcetona o 1,2-dimetoxietano o acetilacetona) y (ciclohexano + di-n-propiléter o metilbutilcetona o 1,2-dimetoxietano o acetilacetona) (J.M. Monzón et al., 1981). En el comportamiento térmico de las mezclas en n-hexano se

manifiestan claramente dos aspectos: primero, los valores muy diferentes de H_m^E para metilbutilcetona y para di-n-propiléter, y segundo, la distinta influencia de un grupo repetido en la molécula. El primer efecto podría ser atribuido a las interacciones dipolo-dipolo, cuantitativamente diferentes, en éter y cetona, pero la diferencia entre las entalpías de exceso es tal que parece razonable pensar en la existencia de una contribución de otro tipo de interacción entre el átomo de oxígeno en el grupo carbonilo y los átomos de hidrógeno en posición α .

La introducción de un segundo átomo de oxígeno o grupo carbonilo, 1,2-dimetoxietano y acetilacetona, respectivamente, influye en forma diferente sobre los valores de la entalpía de exceso para las mezclas en n-hexano en comparación con los de las mezclas anteriores. Así, mientras metilbutilcetona y acetilacetona muestran entalpías de exceso bastante parecidas, por el contrario, para 1,2-dimetoxietano es casi 1000 J mol^{-1} mayor que para di-n-propiléter. ¿Cuál sería el efecto térmico para mezclas con los compuestos difuncionales en el supuesto de que ambos grupos funcionales en cada molécula fueran independientes?. A tal fin, se hizo uso de la aproximación cero a la teoría reticular según Kehiaian para evaluar los parámetros de intercambio alifático oxígeno (en éter) y alifático-grupo carbonilo a partir de nuestros resultados para di-n-propiléter o metilbutilcetona + n-hexano, y a continuación calculamos los valores de la entalpía de exceso a $x = 0,5$ para las nuevas mezclas suponiendo que tiene lugar el comportamiento sugerido.

He aquí los resultados:

1.2-dimetoxietano + n-hexano	{	teór. = 1178 J mol^{-1}
	{	exp. = 1165 J mol^{-1}
Acetilacetona + n-hexano	{	teór. = 4088 J mol^{-1}
	{	exp. = 896 J mol^{-1}

La estrecha concordancia entre los valores teórico y experimental en el primer caso es de esperar si, entre los dos átomos de oxígeno, no existe interacción apreciable. Sin embargo, la clara discordancia en el segundo caso apunta a la existencia de una interacción importante de los grupos carbonilo en la cetona.

Un estudio sobre mezclas (n-hexano + un diéster) condujo a conclusiones similares. Las entalpías molares de exceso disminuyen a

medida que aumenta la separación entre los grupos ester, excepto en los casos del oxalato de dietilo y malonato de dietilo, en que aparece una inversión. Esta inversión sugiere la existencia de un efecto adicional. Para el oxalato es difícil establecer la naturaleza de este efecto sólo sobre la base de los valores de H_m^E , pero en el caso del malonato se puede sugerir la existencia de una contribución adicional debida a interacciones específicas en la forma enol del β -diester. Cuando se comparan las curvas experimentales con las obtenidas por el tratamiento de Kehiaian suponiendo que ambos grupos carboxilato se comportan independientemente uno de otro en la molécula del diester, el efecto de proximidad se manifiesta con toda evidencia, pues el parámetro de interacción disminuye con número creciente de grupos metileno intermedios, y para $n = 5$ tiende a un valor constante que es similar al característico de una mezcla (n -alcano + monoester).

Posteriormente, se llevó a cabo un estudio más extensivo sobre diesteres, diéteres, dicetonas y moléculas difuncionales con grupos oxigenados diferentes, empleando 1-clorohexano como segundo componente (J.M. Lozano et al., 1985). De esta manera, se pudo establecer también la influencia del efecto de proximidad sobre la interacción cloro-oxígeno: las entalpías de exceso disminuyen regularmente con separación creciente de los grupos funcionales, excepto en el caso de 1-clorohexano + acetilacetona, que muestra el valor de H_m^E más bajo.

Por último, para interpretar el comportamiento calorimétrico de ciclohexano o metilciclohexano + ciclohexanona o 2-metilciclohexanona o 3-metilciclohexanona o 4-metilciclohexanona, cuyas mezclas también fueron estudiadas en este Departamento, es razonable admitir la existencia de una interacción intramolecular metilo-carbonilo en las metilciclohexanonas, cuya intensidad disminuye cuando los dos grupos se alejan.

5.4 Influencia de la forma y tamaño moleculares en el comportamiento de las mezclas

Mezclas de alcanos con longitud de cadena diferente han recibido especial atención por su aparente simplicidad y por constituir un modelo válido para abordar el estudio de las soluciones de polímeros. A fin de explicar el comportamiento de tales mezclas. Patterson y colaboradores propusieron una interpretación basada en una contribución energética

asociada a una correlación de orientaciones moleculares. El efecto es tal que al mezclar, por ejemplo, un n-alcano de cadena larga con otro formado por moléculas más o menos globulares aparece una contribución positiva a la entalpía de mezcla.

Con objeto de extender la base experimental del efecto en cuestión, el grupo dirigido por M. Gracia ha realizado un estudio sistemático sobre 26 mezclas (cloro-o bromo alcano + n-alcano) (J. Valero et al., 1980; M.C. López et al., 1983).

Se observa que las entalpías de exceso de 2,2-dimetilbutano + n-alcano son siempre mayores que las de 1-clorobutano + n-alcano; además, la diferencia entre ambos valores aumenta con el número de átomos de carbono en el n-alcano y es similar a la observada para (n-hexano o 2,2-dimetilbutano + n-alcano). Es razonable suponer que esta concordancia apunte hacia un origen similar, a saber: la existencia de un cierto orden en los n-alcanos (mayor en los n-alcanos superiores) y la mayor eficiencia de las moléculas globulares que las lineales como rompedoras del orden.

Se puede, pues, considerar que la entalpía de exceso es la resultante de dos contribuciones: una de origen interaccional y otra debida al efecto energético asociado a una correlación de la orientación molecular en los componentes puros y en sus mezclas. El orden orientacional aumenta con la longitud de la cadena. Cuando ambos componentes tienen un orden orientacional similar, es de esperar que la correlación de las orientaciones moleculares en la mezcla sea similar a la que muestran en los componentes puros, y, por tanto, la correspondiente contribución a la entalpía de exceso debe depender no sólo del grado de correlación, sino también de la capacidad del otro componente como "rompedor" del orden.

Posteriormente, se realizó un estudio calorimétrico sobre 13 mezclas (haloalcano + ciclohexano o 2,2-dimetilbutano) (M.C. López et al, 1983), que al ser comparado con el de las mezclas (haloalcano + n-alcano) pone de manifiesto algunas diferencias que podrían ser coherentes con el superior carácter rompedor de ciclohexano y 2,2-dimetilbutano que el del correspondiente n-alcano. Para un n-alcano dado, H_m^E para mezclas con ciclohexano son generalmente mayores que para mezclas con 2,2-dimetilbutano, particularmente en el caso de un halododecano o un

halohexadecano. Los bromoalcanos muestran valores de H_m^E algo mayores que los del correspondiente cloroalcano, excepto para los halohexadecanos. Todos estos hechos están de acuerdo con la mayor eficiencia de las moléculas globulares como rompedoras del orden.

5.5 Funciones termodinámicas de exceso y propiedades dieléctricas

Como ya hemos señalado, la relajación dieléctrica y las propiedades termodinámicas de exceso de mezclas son dos métodos complementarios para considerar el problema de las interacciones moleculares en sistemas líquidos constituidos por un componente polar y otro, no polar.

Una interesante y completa investigación en este campo fue la realizada por el grupo de trabajo dirigido por S. Otín para estudiar la relación entre el proceso de relajación dieléctrica de los monohalógeno toluenos y monohalogenobencenos y las entalpías de exceso de sus mezclas binarias con benceno. El análisis de la relajación dieléctrica ha permitido asociar el proceso a una distribución de tiempos de relajación de Cole-Cole. Los valores experimentales de la constante dieléctrica estática, ϵ_s , muestran una variación lineal con $1/T$, con valores que aumentan en la secuencia:

ortohalogenotolueno < halogenobenceno < metahalogeno-tolueno < parahalogenotolueno,

excepto para clorobenceno, cuyo valor de ϵ_s es mayor que para metaclorotolueno. Una secuencia similar se obtiene al representar $\ln \tau$ frente a $1/\epsilon_s$, con gráficas que resultan ser lineales en todos los casos, confirmando la existencia de un único dominio de dispersión para cada uno de los isómeros orto, meta o para. Las gráficas, también lineales y de pendiente positiva, de $\ln \tau$ en función de $1/(T-T')$ muestran la concordancia de los resultados experimentales con el modelo de relajación propuesto. A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de dichas gráficas se pueden calcular los parámetros W_1 y W_2 , y, por tanto, la energía de activación generalizada para cada halogenobenceno.

Salvo en el caso de los fluorotoluenos, la mínima energía de actuación del proceso de relajación corresponde a los metaderivados y, en todos los casos, aumenta con la masa atómica del halógeno. Esto último sucede también con las entalpías de exceso, pero ahora son los

metaderivados los que muestran los mayores valores de H_m^E ($x = 0,5$); esta circunstancia está de acuerdo con el hecho de que ambos sustituyentes dirigen en la posición orto y para, lo que hace que los metaderivados, al carecer de estructuras resonantes, ofrezcan una menor estabilización por tal concepto.

Cuando se representan los valores de H_m^E ($x = 0,5$) frente a la energía de activación del componente polar según los modelos de Eyring y Bauer, se obtienen prácticamente dos gráficas lineales de pendiente positiva: una, para mezclas que contienen metahalogenotoluenos, y otra, de ordenada en el origen menor, común para mezclas con orto-o paraderivados. Aparte de poner de manifiesto la conexión efectiva, este comportamiento es coherente con la hipótesis de que en las mezclas metahalogenotolueno + benceno las interacciones moleculares de carácter no polar y las de tipo halogeno-sistema Π aromático sean más débiles que en el caso de las demás mezclas.

Con el mismo fin de establecer una relación entre los parámetros característicos de la distribución de tiempos de relajación del componente polar y las propiedades termodinámicas de mezcla, se llevó a cabo un estudio sistemático dieléctrico y calorimétrico de sistemas (n-alquilamina + n-dodecano) (S. Otín et al, 1986). En este caso, las entalpías de exceso son siempre positivas y disminuyen con longitud creciente de la n-alquilamina, al tiempo que los máximos de las curvas se desplazan gradualmente hacia la región rica en dodecano. Por su parte, las constantes dieléctricas de exceso ϵ_s^E son negativas y su valor absoluto disminuye con longitud creciente de la amina; los mínimos de las gráficas se desplazan también hacia la zona rica en dodecano. El resultado final es que las curvas que representan los máximos de $H^E(x)$ y los mínimos de $\epsilon_s^E(x)$ muestran casi una simetría especular, poniendo de manifiesto la relación entre las propiedades termodinámicas y las dieléctricas de las mezclas.

Las medidas de permitividades estáticas han sido utilizadas también en el estudio de equilibrios conformacionales de mezclas conteniendo un componente rotacionalmente activo, como se indica en el apartado siguiente.

5.6 Equilibrio conformacional y propiedades termodinámicas

Acabamos de considerar la mutua influencia de dos grupos funcionales en una molécula. En el caso de compuestos rotacionalmente activos, es de esperar que tal influencia no sea la misma para los isómeros *gauche* que para los *trans*, y como, a una temperatura dada, existe un equilibrio entre ambos rotámeros, no puede descartarse "a priori" la presencia de alguna singularidad en el comportamiento de sistemas conteniendo un compuesto rotacionalmente activo.

Con esta idea, el grupo de trabajo dirigido por M. Gracia inició un estudio sistemático, a varias temperaturas, sobre mezclas convenientemente elegidas. Así, se realizaron medidas calorimétricas de (dicloroetano o dibromoetano + n-hexano o n-hexadecano o ciclohexano o benceno o tetraclorometano), así como de (dicloroetano + dibromoetano) y (dibromoetano + 2,2-dimetilbutano) (P. Pérez et al., 1983; I. Baños et al., 1983), en un intervalo de temperatura de 30 K. El punto más significativo de los resultados experimentales fue mostrar la inercia de la entalpía de exceso a cambiar con la temperatura. En efecto, en la mayor parte de los casos las curvas de uno u otro sistema aparecen indiscernibles dentro de los límites de precisión de nuestra técnica. Una aparente excepción la constituyen las mezclas bencénicas de dicloroetano, donde es de esperar la influencia de una interacción específica entre el átomo de halógeno y el sistema electrónico Π , que cambia con la temperatura.

También con tetraclorometano ambos dihalocompuestos se comportan de manera diferente, pero esta vez es la entalpía de exceso de la mezcla con dibromoetano la que cambia ligeramente con la temperatura, mostrando un coeficiente de temperatura positivo.

La constancia de H^E frente a T puede ser explicada en función de dos tipos de energía potencial: de interacción e intramolecular (confórmero *gauche*). Cuando se mezclan dibromoetano (DBE) y c-hexano, a una temperatura dada, la energía potencial de interacción aumenta (su valor absoluto disminuye) como resultado del debilitamiento de las fuerzas intermoleculares; el efecto endotérmico es entonces la contribución principal a H^E . Al mismo tiempo, habrá un efecto exotérmico asociado al desplazamiento del equilibrio conformacional hacia el lado del isómero *trans*. Este efecto es una consecuencia directa del debilitamiento de las

fuerzas intermoleculares en la mezcla o, en otras palabras, de la más baja polaridad del DBE en la mezcla con respecto al componente puro.

Cuando la temperatura aumenta, los contactos entre las moléculas de DBE y c-hexano se amortiguarán en menor proporción que los contactos homogéneos en los componentes puros (especialmente, en el caso de DBE, a causa de su naturaleza polar), y lo mismo sucederá con el aumento de la energía potencial de interacción; el equilibrio conformacional se desplazará menos hacia el lado de DBE trans y, si H^E permanece constante, el efecto exotérmico disminuirá correspondientemente.

Por otra parte, cuando se mezclan DBE y C_6H_6 también tendrá lugar un aumento de la energía potencial de interacción ($H^E > 0$), aunque este aumento es menor que en ciclohexano + DBE. La contribución a la energía potencial debida a un desplazamiento del equilibrio de conformación será poco importante, como puede inferirse de un cálculo de la fracción molar de DBE-gauche; además, en las mezclas ricas en benceno el equilibrio se desplaza hacia el conformero gauche, produciendo así un efecto endotérmico. A temperaturas más elevadas, la energía potencial de interacción aumentará aún más [$C_p^E(\text{interac}) > 0$] y, si H^E permanece prácticamente constante, la energía potencial intramolecular cambiará de forma que tienda a contrarrestar el efecto de interacción. En definitiva, el equilibrio de conformación parece gobernado por las fuerzas intermoleculares y, a través de la energía intramolecular asociada, ejerce una acción amortiguadora de la influencia de T sobre H^E .

Una consideración más detallada de este efecto requiere ulteriores estudios de sistemas que muestren otros tipos de equilibrio conformacional, y, naturalmente, disponer de datos exactos acerca de la proporción de los conformeros a temperatura y concentración dadas.

El equilibrio conformacional en 1.2-dibromoetano ha sido estudiado también desde el punto de vista de sus propiedades dieléctricas, midiendo sus permitividades estáticas en mezclas con n-hexano, 2,2-dimetilbutano, tetraclorometano o n-hexadecano en un intervalo térmico de 30 K. A partir de los momentos dipolares hallados, se puede calcular la fracción molar de DBE-gauche y, por tanto, la constante de equilibrio a cada temperatura, lo cual, a su vez, permite evaluar la entalpía de conformación aplicando la forma integrada de la isobara de van't Hoff. Se puede ver que la fracción

molar de DBE-gauche aumenta con concentración creciente de DBE, es decir, con polaridad creciente del medio, de lo que cabe inferir que las moléculas de g-DBE son estabilizadas por fuerzas de tipo eléctrico.

La investigación realizada sobre mezclas 1,2-dicloropropano o 1,3-dicloropropano con los mismos disolventes anteriores, revelan un comportamiento del todo similar: indiferencia aparente de H_m^E frente a la temperatura, excepto con tetraclorometano y, sobre todo, con benceno, que, además, muestra un notable coeficiente de temperatura negativo. Los valores de H_m^E son ahora apreciablemente menores que para los correspondientes sistemas conteniendo 1,2-dicloroetano, como cabe esperar de la presencia de un grupo CH_3 - o $-\text{CH}_2$ - adicionales.

5.7 Estudio de mezclas conteniendo alcoholes

M. Gracia y P. Pérez llevaron a cabo una extensa y sistemática investigación calorimétrica y volumétrica de sistemas binarios conteniendo un alcohol de estructura o longitud de cadena variables en presencia de un derivado halogenado o de ciertos hidrocarburos alifáticos.

Los sistemas medidos fueron:

n-hexano + n-hexanol, + octanol, + decanol;

2-cloro 2-metilpropano + terbutanol, + ciclohexanol;

2,2-dimetil butano + etanol, + butanol, + hexanol, + decanol;

1-clorobutano + etanol, + butanol, + hexanol, + octanol y + decanol;

1-bromobutano + etanol, + hexanol y + decanol;

1-yodobutano + etanol, hexanol y + decanol.

Todas las medias se realizaron a 298,15 K, si bien algunas se han repetido a 308,15 K para obtener información acerca de la influencia de la temperatura.

Las entalpías de exceso parciales molares a dilución infinita de alcohol en los tres disolventes halogenados son inferiores en unos 9 kJ a los valores correspondientes en disolvente inerte; este valor representa la estabilización de las moléculas de alcohol por una interacción específica entre el halógeno y el OH alcohólico. En consecuencia, la transformación de multímeros lineales en cíclicos será menos favorable en disolvente halogenado que en disolvente inerte.

Las entalpías de exceso han sido tratadas de acuerdo con el modelo reticular de Barker con resultado satisfactorio. Con el parámetro de energía de intercambio, calculado a $x = 0,5$, para el contacto alifático \leftrightarrow OH se reproduce satisfactoriamente el comportamiento experimental en todo el rango de composiciones. El valor de la energía de intercambio ($11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) es apreciablemente inferior a los valores generalmente aceptados para la energía por enlace de hidrógeno (24 kJ mol^{-1}), lo que nos induce a suponer que la rotura de enlaces de hidrógeno en multímeros lineales (efecto endotérmico) va acompañada de formación de multímeros cíclicos (efecto exotérmico), y como la teoría opera bien en todo el campo de concentraciones, ambos efectos deben estar correlacionados y la energía de intercambio caracteriza el efecto térmico resultante.

Con los derivados halogenados la teoría reticular no da respuesta satisfactoria al comportamiento experimental observado, ya que para $x_2 > 0,5$ los resultados experimentales son menores que los teóricos y, por el contrario, sensiblemente más elevados que éstos en soluciones diluidas en componente alcohólico. En estas mezclas hay que tener en cuenta dos contribuciones exotérmicas: una, por solvatación de grupos OH libres a través de la interacción específica halógeno \leftrightarrow OH, y otra, por formación de estructuras cíclicas que, desde luego, será menos importante que en disolvente inerte. A concentraciones altas de alcohol dominará la contribución exotérmica por interacción específica, y a concentraciones bajas se dejará notar cada vez más el efecto endotérmico por ruptura de enlaces de hidrógeno menos compensado, por el efecto exotérmico de ciclación, que en disolvente inerte, ya que ahora los átomos de halógeno compiten con el OH en la formación de enlaces de hidrógeno.

Los volúmenes de exceso de n-alcoholes con disolvente inerte han sido interpretados a través de los volúmenes de exceso molares parciales. En ausencia de interacciones distintas al enlace de hidrógeno se comprueba con particular claridad que el comportamiento volumétrico estará controlado por un efecto de volumen libre.

Con disolventes halogenados, los n-alcoholes muestran un comportamiento volumétrico claramente diferenciado del anterior. Los contactos halógeno \leftrightarrow alifático representan una contribución positiva que crece con la longitud de la cadena alcohólica, a diferencia de la

contribución negativa por contactos halógeno ↔ OH libre que, en valor absoluto, disminuye, y, en fin, un efecto volumétrico, en principio positivo, asociado al tamaño del átomo de halógeno.

En estos sistemas el efecto de acomodación intersticial, si existe, es mucho menos significativo que en disolvente inerte, comportamiento que no puede ser interpretado atendiendo a factores eminentemente geométricos. Sin embargo, el carácter energético desfavorable de la interacción halógeno ↔ alifático puede actuar oponiéndose a la creación de nuevos contactos por acomodación intersticial, tanto más cuanto mayor sea el radical hidrocarbonado del alcohol. Otras contribuciones por interacción específica o de naturaleza geométrica son menos importante y sirven para explicar algunas regularidades observadas.

Algunos alcoholes se han medido con 2-cloro 2-metilpropano, observándose que la ramificación no influye en su comportamiento.

Se han estudiado mezclas conteniendo 2-metil 2-propanol o ciclohexanol porque a la temperatura experimental, próxima al punto de fusión, ambos compuestos deben poseer un cierto carácter de cristal líquido que previsiblemente influirá el comportamiento termodinámico.

Las entalpías de exceso de terbutanol + 1-clorobutano son sensiblemente superiores a las del isómero normal, siendo menor esta diferencia para el ciclohexanol en relación con el 1-hexanol. El máximo se encuentra más centrado, especialmente en el caso del alcohol butílico terciario, lo que parece indicar que en mezclas ricas en alcohol el efecto endotérmico por ruptura de enlaces de hidrógeno es más importante en el isómero ramificado que en el normal. El mismo comportamiento se observa en disolvente inerte.

Los volúmenes de exceso obtenidos para mezclas de ciclohexanol con n-hexano o 1-clorobutano muestran que el comportamiento es similar al observado con 1-hexanol en los mismos disolventes, de manera que si el ciclohexanol retiene algo de carácter reticular su contribución por el mismo no es significativa.

Con 2-metil 2-propanol la situación es completamente diferente y los volúmenes de exceso obtenidos destacan no sólo por su magnitud normalmente

elevada, sino también por la inversión producida, ya que, a diferencia de los n-alcoholes, el volumen de exceso en disolvente halogenado es ahora menor que en disolvente inerte.

Teniendo en cuenta la información, principalmente dieléctrica, hallada en la bibliografía, el terbutanol debe estar formado por una mezcla de multímeros lineales y cíclicos, en la que las especies cíclicas son más abundantes que en un alcohol normal. Para interpretar el comportamiento volumétrico es necesario que a la mayor abundancia de multímeros cíclicos corresponda un menor volumen libre para que la contracción por este efecto, tan importante en los alcoholes normales, se reduzca total o parcialmente. Aun así, para poder justificar los volúmenes de exceso experimentales es necesario disponer de una fuerte contribución positiva que, a nuestro juicio, tiene su origen en una transformación de multímeros lineales en cíclicos que se produce juntamente con la degradación de multímeros lineales por ruptura de enlaces de hidrógeno. Este mecanismo es, al mismo tiempo, coherente con el menor volumen de exceso observado con 1-clorobutano, ya que la solvatación de grupos OH estabiliza los multímeros lineales y, por tanto, el efecto de ciclación será menos importante, de acuerdo con el comportamiento experimental.

En todos los sistemas estudiados, $\left(\frac{\partial H_m^E}{\partial T}\right)_p$ es positivo y crece al disminuir el tamaño de la cadena alcohólica. El signo del coeficiente de temperatura debe estar relacionado con la pérdida de rigidez, a temperaturas crecientes, de la estructura alcohólica y, en consecuencia, con un menor efecto del volumen libre (contribución negativa).

En general, $\left(\frac{\partial V_m^E}{\partial T}\right)_p$ es también positivo y disminuye al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada de alcohol, llegando a ser negativo para la mezcla 1-decanol + 1-clorobutano y prácticamente igual a cero para el sistema 1-decanol + 1-bromobutano. Para explicar este comportamiento es necesario tener en cuenta contribuciones cuyos coeficientes de temperatura sean opuestos, y así, si la contribución de la estructura alcohólica aumenta con la temperatura, la debida a contactos halógeno \leftrightarrow alifático debe disminuir y llega a dominar en el caso de alcoholes de cadena larga donde estos contactos son más significativos.

La presencia de heteroátomos en moléculas que contienen un sistema electrónico Π conjugado puede inducir efectos sorprendentes sobre las energías de interacción de acuerdo con un efecto de proximidad.

Como ilustración nos referiremos al estudio calorimétrico sobre mezclas de ciclohexano o benceno con α -, β - o γ -picolina. También se midieron las mezclas (ciclohexano o benceno + piridina) (D. Díez et al., 1985).

Las mezclas (ciclohexano + una picolina) son todas fuertemente endotérmicas con máximos de la entalpía de exceso entre 1200 J mol^{-1} (α -picolina) y 1375 J mol^{-1} (γ -picolina). Como el sistema (ciclohexano + piridina) es también fuertemente endotérmico, se puede concluir que las moléculas de piridina y picolina muestran una importante interacción dipolar en los líquidos puros. Por consiguiente, despreciando otras contribuciones menores, las entalpías de exceso para (ciclohexano + una picolina) son la suma de efectos debidos a:

- 1) interacciones dipolo-dipolo en la picolina.
- 2) cicloalifático - N
cicloalifático - CH_3
cicloalifático - sistema Π
- 3) interacción intramolecular $\text{CH}_3 - \text{N}$

Combinando nuestros resultados con los ya conocidos para (ciclohexano + benceno) y teniendo en cuenta que el momento dipolar de las picolinas no difiere mucho de unas a otras, es posible demostrar que la interacción intramolecular $\text{CH}_3 - \text{N}$ sigue el orden esperado de acuerdo con la mutua distancia de dichos grupos en la molécula.

Sin embargo, cuando se consideran las mezclas (benceno + una picolina) surgen algunas dificultades, ya que las entalpías de exceso observadas no se pueden correlacionar satisfactoriamente con el potencial de ionización ni con los valores pK_a de las picolinas. En principio, el carácter casi atérmico de (benceno + β -picolina) podría ser atribuido a la formación de un complejo soluto-disolvente, y el carácter débilmente endotérmico de (benceno + α -picolina) sería el resultado de un efecto estérico que impide la aproximación de una molécula de benceno tanto al grupo metilo como al átomo de nitrógeno de la picolina. ¿Cómo podría

explicarse entonces el carácter endotérmico de (benceno + γ -picolina), no muy diferente del mostrado por la mezcla con α -picolina? Haciendo uso de nuestros resultados y suponiendo que las contribuciones dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido son más o menos constantes en todas las mezclas, sería posible estimar el orden relativo de la interacción intramolecular $\text{CH}_3 - \text{N}$ en las picolinas. Llegaríamos entonces a la conclusión aparentemente paradójica de que para la α -picolina este efecto es precisamente el más débil de todos.

Una explicación del comportamiento calorimétrico de estas mezclas se basa en la distinta actividad de los grupos según su posición relativa en la molécula de picolina. En el tratamiento de perturbaciones de orbitales moleculares en sistemas conjugados, desarrollado por M.J.S.-Dewar y R.C. Daugherty, se demuestra que al pasar de un hidrocarburo alternante al análogo heteroconjugado hay un incremento en la energía de enlace Π total si el heteroátomo es más electronegativo que el carbono y contribuye sólo con un electrón Π . Esto implica que la conversión de un hidrocarburo alternante par en el anión de un hidrocarburo alternante impar debe ser acelerada si se introduce un átomo de nitrógeno en posiciones activas. De hecho, α -picolina y γ -picolina tienen un carácter ácido mucho más acusado que tolueno o β -picolina, ya que la posición *meta* con relación al grupo aza es inactiva y el grupo metilo ejerce sobre el sistema conjugado un débil efecto inductivo Π . De esta manera, se puede explicar inmediatamente el carácter casi atérmico de (benceno + β -picolina). Por el contrario, es de esperar que las moléculas de α -picolina y γ -picolina muestren una interacción más fuerte que el tolueno con disolventes aceptores de hidrógeno, si bien en el caso de α -picolina se presentará un cierto impedimento estérico.

Un estudio similar fue realizado sobre mezclas binarias conteniendo 2-, 4-, 6- y 8- metilquinoleína y ciclohexano o benceno (E. Aznar *et al.*, 1985). Con ciclohexano, las mezclas son todas fuertemente endotérmicas. Como también lo es el sistema (ciclohexano + quinoleína), puede concluirse que las moléculas de quinoleína y metilquinoleína muestran una interacción dipolar en los líquidos puros. Teniendo en cuenta que los momentos dipolares de las metilquinoleínas no difieren mucho entre sí, y asimismo que para (ciclohexano + 1- o 2-metilnaftaleno) las entalpías de exceso son bastante similares, se puede demostrar que el efecto térmico de (ciclohexano + una metilquinoleína) sigue aproximadamente la misma

secuencia que la energía de interacción en una molécula de metilquinoleína.

Por el contrario, todas las mezclas (benceno + una metilquinoleína) son moderadamente endotérmicas, si bien la entalpía de exceso para (benceno + 2-metilquinoleína) es apreciablemente menor que para las otras mezclas. Los valores de H_m^E observados no pueden ser satisfactoriamente correlacionados con los momentos dipolares de las soluciones bencénicas de las quinoleínas que, en cualquier caso, no difieren mucho entre sí. Esto sugiere que en una metilquinoleína no hay una influencia predominante de las interacciones dipolo-dipolo, cosa que también puede inferirse del hecho de que las moléculas mucho menos polares 1- y 2-metilnaftaleno producen también con benceno mezclas moderadamente endotérmicas.

En nuestra opinión, una explicación del comportamiento calorimétrico de (benceno + una metilquinoleína) debe estar relacionada con la diferente actividad del grupo metilo según su posición en la molécula de metilquinoleína. Como el grupo aza contribuye sólo con un electrón Π , su introducción en una posición activa de la molécula aumenta la tendencia a formar un anión de hidrocarburo alternante impar. Esta tendencia es más fuerte cuando el grupo exocíclico está en el anillo que contiene el átomo de nitrógeno. El comportamiento de (benceno + 2-, 6- u 8-metilquinoleína) se halla de acuerdo con las predicciones de la teoría de perturbaciones de orbitales moleculares, aunque no suceda lo mismo con la mezcla (benceno + 4-metilquinoleína).

5.9 Estructura molecular y métodos de contribución de grupos.

En otro lugar, se ha indicado ya el fundamento y características de los métodos predictivos basados en la contribución de grupos. Tratándose de métodos que tienen en cuenta numerosos tipos de efectos moleculares (orden orientacional, interacciones específicas, efecto de proximidad, etc.), no es de extrañar que sean hoy los más utilizados para establecer una conexión entre las propiedades termodinámicas de mezclas y la estructura molecular de sus componentes. En este Departamento de Química Física se ha dedicado, y se continúa dedicando, una especial atención al estudio experimental de las posibilidades predictivas de los métodos UNIFAC y DISQUAC, actualmente los más utilizados.

Un estudio en curso, de evidente interés tanto teórico como

industrial, es el de sistemas conteniendo mono- o polihaloalcanos alifáticos. En el cuadro siguiente se muestra una clasificación esquemática de este tipo de compuestos, poniendo de manifiesto la gran variedad de mezclas posibles y, por tanto, la utilidad de poder aplicar métodos de predicción

CH_3X	$\text{X} = \text{Br, I}$
$\text{R-CH}_2\text{-X}$	$\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$
CH_2X_2	$\text{X} = \text{Cl, Br, I}$
R-CH-X_2	$\text{X} = \text{F, Cl, Br}$
CHX_3	$\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$
R-C-X_3	$\text{X} = \text{F, Cl}$
CX_4	$\text{X} = \text{F, Cl}$
$\text{X-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-CH}_2\text{-X}$	$\text{X} = \text{F, Cl, Br}$
$\text{X}_2\text{-CH-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-CH-X}_2$	$\text{X} = \text{F, Cl}$
$\text{X}_3\text{-C-(CH}_2\text{)}_{n-2}\text{-C-X}_3$	$\text{X} = \text{F, Cl}$

Nuestra contribución consistió en el estudio calorimétrico de (1-haloalcano + n-alcano, + ciclohexano, + benceno y + tetraclorometano) (J. Muñoz, et al., 1988; M. Artal, et al., 1991; H.V. Kehiaian, 1987), y consiguiente determinación de los distintos coeficientes de intercambios.

He aquí algunas de las conclusiones a las que se llegó:

La aplicación del modelo DISQUAC a los sistemas 1-yodoalcano + n-alcano reproduce satisfactoriamente la magnitud y forma de las curvas experimentales de H^{E} , excepto en mezclas de moléculas de cadena larga + moléculas de cadena corta. Puede concluirse que en el caso de yodoalcanos (como para bromo- o cloroalcanos) el equilibrio conformacional se altera o destruye por las cadenas cortas o largas de n-alcanos, como n-hexano, y, sin embargo, las cadenas cortas o largas de 1-haloalcanos no perturban significativamente el equilibrio conformacional de las cadenas largas de n-alcanos (o bien, hay una compensación de varios efectos).

Los sistemas con ciclohexano como componente no polar (1-bromo- y 1-cloroalcanos + ciclohexano) se reproducen dentro de un error máximo del 2 % en la región de concentraciones medias, y confirman la existencia de orden orientacional en las cadenas largas de 1-haloalcano.

Los tipos fundamentales de interacción molecular en sistemas 1-haloalcano + benceno son: a) interacciones dipolo-dipolo; b) interacciones

Π - Π entre moléculas de benceno, y c) interacciones n - Π o dipolo-dipolo inducido entre halógeno y benceno. El resultado es una dependencia compleja de H^E y G^E con la concentración (curvas asimétricas) y con la longitud de la cadena. El modelo DISQUAC reproduce satisfactoriamente la asimetría de las curvas; en el caso de 1-clorobutano + benceno, incluso sorprendentemente bien.

Las curvas de mezclas que incluyen tetraclorometano son las de más difícil predicción, ya que el calor de mezcla es de pequeña magnitud y aquéllas tienen, en general, forma de S. Téngase en cuenta que las funciones de exceso de mezclas de tipo (polar + polar) o (polar + polarizable) resultan de la diferencia de dos contribuciones grandes: una positiva (efectos de dispersión) y otra negativa (cuasiquímica). En cualquier caso, la aplicación del modelo DISQUAC conduce a resultados satisfactorios, mucho mejores que los que se obtienen por aplicación de otros modelos de contribución de grupos como el UNIFAC.

5.10 Solubilidad de gases en líquidos.

En otro lugar, se hizo ya mención de la importancia práctica de las medidas de solubilidades de gases en líquidos (operaciones de extracción, hidrogenaciones catalíticas, atmósferas artificiales, etc.), así como del creciente interés que últimamente vienen adquiriendo para contribuir al estudio del estado líquido. Es por eso por lo que se han propuesto diversas teorías -algunas ya esbozadas antes- que, partiendo de presupuestos razonables, permitan una predicción aceptable de la solubilidad de gases en líquidos. Sin embargo, se ha comprobado que una explicación estricta de la solubilidad a nivel molecular no es actualmente posible, especialmente cuando los efectos de anisotropía son importantes.

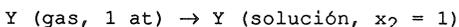
Se trata, pues, de un campo de investigación típico donde se precisa disponer de suficientes datos experimentales obtenidos de estudios sistemáticos sobre tipos de mezclas convenientemente elegidas. A esta labor ha contribuido el Departamento de Química Física de Zaragoza con las aportaciones realizadas por un grupo de trabajo dirigido por J.S. Urieta, aportaciones meritorias tanto por su interés experimental como en el aspecto teórico.

En un primer programa de investigación, se midieron las solubilidades

de hidrógeno, helio, argon, kripton, xenon, hidrógeno, deuterio, nitrógeno, metano, etano, etileno, tetrafluoruro de carbono, hexafluoruro de azufre y dióxido de carbono en dioxano, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, óxido de hexametileno, 2-metiltetrahidrofurano y 2,5-dimetiltetrahidrofurano, en un intervalo de 30 K y presión parcial de gas de 101 kPa (M.A. Gallardo et al, 1983; M.C. López et al., 1988). Para cada gas, las solubilidades (expresadas como fracción molar x_2) se ajustaron a una ecuación de la forma:

$$-\ln x_2 = a \ln T + b.$$

A partir de los resultados obtenidos, se calcularon los cambios de entalpía libre, entalpía y entropía para el proceso hipotético de solución:



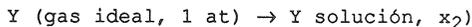
mediante las ecuaciones aproximadas siguientes (obtenidas suponiendo comportamiento ideal del gas y la validez de las leyes aplicables a soluciones diluidas):

$$\Delta G_2^{\circ} = -RT \ln x_2 (\text{sat})$$

$$\Delta G_2^{\circ} = RT \frac{\partial \ln x_2 (\text{sat})}{\partial \ln T}$$

$$\Delta S_2^{\circ} = R \left[\frac{\partial \ln x_2 (\text{sat})}{\partial \ln T} + \ln x_2 (\text{sat}) \right]$$

donde $x_2 (\text{sat})$ se refiere a una solución en equilibrio con el gas Y a la presión parcial de 1 at. También se ha calculado la entropía de solución de Hildebrand ΔS_H , definida como el cambio de entropía para el proceso:



y expresada por:

$$\Delta S_H = R \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial \ln T} \right)_{\text{sat}, p}$$

Se ha podido comprobar que, en general, los resultados obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los estimados mediante la ecuación de Hildebrand-Scott para soluciones regulares, excepto en el caso del dióxido de carbono.

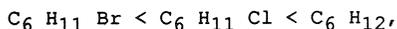
En época posterior, se midieron las solubilidades de los gases ya consignados (o de su mayor parte) en clorociclohexano, bromociclohexano, clorobenceno y bromobenceno bajo las mismas condiciones experimentales de la investigación anterior (M.C. López et al., 1987; M.C. López et al., 1988; M.A. Gallardo et al., 1988). La solubilidad, como función de la temperatura, se ajustó a una ecuación de la forma:

$$\ln x_2 = a + \frac{b}{T} + c \ln T.$$

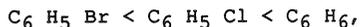
A partir de los datos obtenidos, se determinaron también la entalpía molar parcial, la entalpía libre molar parcial y la entropía molar parcial de solución, y se examinaron los resultados experimentales a la luz de la teoría de las soluciones regulares, de la teoría modificada de la cavidad o de un método para correlación y predicción de solubilidades y entropías de solución de gases en líquidos basado en un análisis factorial.

La discusión de los diversos tratamientos puso de manifiesto que las solubilidades observadas concuerdan satisfactoriamente con las deducidas de la teoría de Hildebrand, extendida por Prausnitz a mezclas gas-líquido, salvo en el caso de etano, etileno y, sobre todo, de dióxido de carbono.

Al comparar las solubilidades de los gases estudiados en clorociclohexano y bromociclohexano con las que muestran en ciclohexano, se constata la secuencia siguiente:



salvo en el caso del CO₂, donde la interacción halógeno-dióxido de carbono hace que la solubilidad sea notablemente mayor en los disolventes halogenados. Cuando se trata de disolventes de tipo aromático el orden de solubilidad de los gases es similar al anterior; esto es,



si bien las diferencias son ahora menores.

Finalmente, al objeto de investigar la influencia del grupo carbonilo en anillos alifáticos, se midieron las solubilidades de los gases no

polares en ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, 2-metilciclohexanona y 2,6-dimetilciclohexanona entre 273,15 y 303,15 K y presión parcial de gas de 101,33 kPa (M.A. Gallardo et al., 1989; M.C. López et al., 1990; M.A. Gallardo et al., 1990).

Los resultados obtenidos muestran que, para un gas dado, ΔG_2° a 298,15 K es menor en cicloheptanona que en ciclohexanona; es también menor en este disolvente que en ciclopentanona para todos los gases menos los fluorados y CO_2 . Para CF_4 y SF_6 , ΔG_2° (298,15 K) en cicloheptanona es mayor que en ciclohexanona, mientras que para CO_2 aumenta en la secuencia ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona. En consecuencia, dada la relación entre ΔG_2° y solubilidad, la solubilidad de un gas a 298,15 K es más elevada en cicloheptanona que en ciclohexanona, y mayor en este disolvente que en ciclopentanona, con las excepciones ya citadas de CF_4 , SF_6 y CO_2 . Sin embargo, la secuencia de solubilidad creciente no es válida para todo el intervalo de temperaturas estudiado, y ello a causa de los diferentes coeficientes térmicos de solubilidad.

Cuando se compara la solubilidad de los gases estudiados en 2,6-dimetilciclohexanona, 2-metilciclohexanona y ciclohexanona, se ve que la solubilidad de un determinado gas es siempre mayor en 2,6-dimetilciclohexanona que en 2-metilciclohexanona y mayor en este disolvente que en ciclohexanona. La única excepción es el CO_2 , para el cual la solubilidad en 2,6-dimetilciclohexanona es mayor que en 2-metilciclohexanona en una zona entre 273,15 y 298,15 K.

Consecuentemente con la secuencia de solubilidades, cuantos más grupos metilo posee la ciclohexanona, menor es la entalpía libre molar parcial ΔG_2° para el proceso de solución.

Cálculo de parámetros de potencial intermolecular.- Una de las aplicaciones más notables de la teoría de la cavidad propuesta por R.A. Pierotti (ver pág. 50) y desarrollada por E. Wilhelm y R. Battino es la de permitir el cálculo, a partir de medidas de solubilidad de gases, de los parámetros del potencial intermolecular de Lennard-Jones de las moléculas de disolvente.

Como ya hemos indicado, en dicha teoría se supone que el proceso de

disolución se inicia con la creación de una cavidad en el disolvente, seguida de la introducción en ella de la molécula del soluto. Considerando una situación de equilibrio y suponiendo aplicable la ley de Henry, se verifica que

$$RT \ln K_H = G_C + G_i + RT \ln \frac{RT}{V_1^0}$$

G_C (entalpía libre molar parcial necesaria para la creación de la cavidad) se evalúa de acuerdo con una ecuación asintótica de la forma:

$$G_C = k_0 + k_1 a_{12} + k_2 a_{12}^2 + k_3 a_{13}^2$$

donde a_{12} es el radio de la esfera que excluye los centros de las moléculas de disolvente en torno a la del soluto, y las constantes k_1 , k_2 y k_3 dependen de la densidad, temperatura, presión y diámetro de la esfera rígida a_1 a través del llamado "factor de compacidad" y ($= \frac{\pi a_1^3 \rho}{6}$); ρ = densidad molecular del fluido).

Por su parte, G_i (entalpía libre molar parcial de interacción de la molécula de gas con su entorno de moléculas de disolvente en la cavidad) se considera aproximadamente igual a la energía de interacción molar parcial, la cual es la resultante de tres términos: uno de inducción, otro de dispersión y el tercero de repulsión; expresando los dos últimos mediante la función potencial de Lennard-Jones, la energía de interacción a nivel molecular sería:

$$\epsilon_i = C_{dis} \sum_j (r_j^{-6} - \sigma_{12}^{-6} r_j^{-12}) - C_{ind} \sum_j r_j^{-6}$$

donde r_j es la distancia entre el centro de la molécula de soluto y el de la j -ésima molécula de disolvente, C_{dis} y C_{ind} son constantes, y σ_{12} es la distancia para la que las energías de dispersión e inducción son iguales: los sumatorios se extienden a todas las moléculas de disolvente.

La constante de la energía de dispersión puede calcularse por la expresión:

$C_{dis} = 4\epsilon_{12} \sigma_{12}^6 = 4(\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^6$, donde ϵ_1 y ϵ_2 son los parámetros de energía y σ_1 y σ_2 , los de distancia de disolvente y soluto, respectivamente.

Con soluto no polar y disolvente polar, la constante correspondiente a la energía de inducción viene dada por:

$$C_{ind} = \mu_1^2 \alpha_2,$$

siendo μ_1 el momento dipolar del disolvente y α_2 , la polarizabilidad del soluto.

Con ello, la expresión para la entalpía libre molar parcial se convierte en:

$$G_i = -3,555 \pi \rho R \sigma_{12}^3 \left(\frac{\epsilon_{12}}{k}\right) - 1,333 \pi \rho N_A \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{\sigma_{12}^3},$$

y la ecuación de partida, después de una fácil reordenación, conduce a la ecuación:

$$\begin{aligned} RT \ln K_H - G_i - RT \ln \frac{RT}{V_1^0} + 1,333 \pi \rho N_A \mu_1^2 \frac{\alpha_2}{\sigma_{12}^3} = \\ = -3,555 \pi \rho R \sigma_{12}^3 \left(\frac{\epsilon_1}{k}\right)^{1/2} \left(\frac{\epsilon_2}{k}\right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Como el primer miembro puede calcularse a partir de los datos de solubilidad y de las propiedades físicas de soluto y disolvente, su representación frente a $\sigma_{12}^3 \left(\frac{\epsilon_2}{k}\right)^{1/2}$ para los distintos gases en un disolvente dado, debe dar una recta de cuya pendiente se puede extraer el valor de $\frac{\epsilon_1}{k}$.

Como los gases nobles son los únicos que están integrados por moléculas monoatómicas y esféricas, al representar $\ln K_H$ en función de la polarizabilidad de aquéllos en un disolvente dado se obtiene una curva que, extrapolada a polarizabilidad cero (esfera rígida), dará el valor de la constante de la ley de Henry para una esfera rígida en un determinado

disolvente. Finalmente, la gráfica de a_2 frente a α_2 , extrapolada a $\alpha_2 = 0$, dará el diámetro de esfera rígida de la molécula de gas, cuyo conocimiento permite el cálculo del diámetro de esfera rígida, a_1 , del disolvente a partir de la ecuación

$$RT \ln K_{H,0} = G_C + RT \ln \frac{RT}{V_1^0}$$

aplicable al caso de esferas rígidas ($\alpha_2 = 0$).

El diámetro de esfera rígida a_1 se identifica con el parámetro de distancia σ_1 , del potencial de Lennard-Jones.

Una vez conocidos los parámetros σ_1 y $\frac{\epsilon_1}{k}$, los cálculos se pueden invertir y determinar la constante de la ley de Henry haciendo uso de la expresión, tantas veces consignada:

$$RT \ln K_H = G_C + G_i + RT \ln \frac{RT}{V_1^0}$$

y, a partir de ella, el valor de x_2 predicho por la teoría. Los resultados así obtenidos se pueden comparar con los experimentales, demostrándose, de hecho, que en numerosos casos la concordancia entre ambos es aceptable.

5.11 Segundos coeficientes del virial de gases puros y de mezclas gaseosas

En una primera investigación, se midieron las compresibilidades de los gases puros nitrógeno y propano a 273,15, 283,15 y 293,15 K, (J.S. Urieta, 1971), y, a partir de ellas se calcularon los respectivos coeficientes del virial:

$$B = \lim_{p \rightarrow 0} \left(V - \frac{RT}{p} \right) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{pV}{RT} - 1 \right) V$$

Como B representa la desviación inicial al comportamiento ideal a presiones muy bajas, a las que las moléculas actúan independientemente unas de otras, este coeficiente está relacionado con las interacciones de dos (pero no tres) moléculas entre sí.

El tratamiento estadístico de los coeficientes del virial se basa en

la aditividad de las fuerzas, según la cual las fuerzas que actúan entre dos moléculas son independientes de las otras. Si, además, se supone que el potencial $u(r)$ es solamente función de la separación r entre las partículas, es decir, que el campo de fuerzas tiene simetría esférica, se llega a una expresión para B de la forma:

$$B = - 2 \Pi N_A \int_0^{\infty} \left[\exp \frac{u(r)}{kT} - 1 \right] r^2 dr.$$

En principio, pues, si B fuera conocido a partir de las medidas experimentales con suficiente precisión, sería posible calcular $u(r)$. Desgraciadamente, la precisión requerida para obtener una solución unívoca es casi inalcanzable, ya que se exigiría conocer, no sólo B , si no también todas sus derivadas a todas las temperaturas finitas. Por ello, el método a seguir consiste en proponer ciertas formas analíticas de $u(r)$, realizar la integración correspondiente y comparar luego los resultados obtenidos para B con los valores experimentales.

Con un potencial biparamétrico de tipo Lennard-Jones:

$$u(r) = A/r^{12} - B/r^6$$

la integral anterior, en la región de temperaturas relativamente altas (como es aquí el caso), puede ser expresada en forma polinómica, mucho más manejable, a partir de la cual, y haciendo uso de los valores experimentales de B , se calculan los siguientes parámetros del potencial molecular:

	<u>Nitrógeno</u>	<u>Propano</u>
Parámetro de energía \mathcal{E}/k	95,98	176,7 K
" de distancia, σ	3,69	6,98 Å

Un estudio similar fue realizado haciendo uso de otro modelo de fuerzas centrales: el potencial $\exp-6$ de *Buckingham modificado*, en el que interviene un término exponencial en lugar de una potencia negativa de r para representar la repulsión a cortas distancias:

$$u(r) = \frac{1}{1-6/\gamma} \left[\frac{6}{\gamma} \exp \gamma (1 - r/r_m) - (r_m/r)^6 \right].$$

Además de los parámetros de Lennard-Jones, este potencial posee un tercer parámetro γ que es una medida del cambio abrupto de la energía repulsiva con la distancia. Ello le confiere una mayor flexibilidad que permite representar los datos experimentales algo mejor que el modelo de Lennard-Jones.

Los valores teóricos de los segundos coeficientes del virial obtenidos con el modelo exp-6 son más positivos en la zona central de temperaturas y más negativos en los extremos que los obtenidos con el potencial L-J.

Se midieron también las compresibilidades de mezclas (nitrógeno + propano) entre 298,15 y 328,15 K, cubriendo todo el intervalo de composiciones (J.S. Urieta, 1971), y a partir de ellas se calcularon los segundos coeficientes del virial mixtos B_{12} .

Como es sabido, para una mezcla gaseosa binaria el segundo coeficiente del virial B_m depende del coeficiente del virial de los gases puros, B_{11} y B_{22} , y de la composición de la mezcla, a través de la ecuación:

$$B_m = x_1^2 B_{11} + 2 x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

El coeficiente B_{12} , que describe las interacciones entre una molécula de la clase 1 y otra de la clase 2, no puede deducirse sencillamente de los valores de B_{11} y B_{22} , y son varias las reglas a tal efecto propuestas.

Para un modelo de potencial central, como el de Mie (n,6), el cálculo de B_{12} es idéntico al de B_{11} y B_{22} sin más que efectuar un simple cambio de escala en los parámetros moleculares σ y ϵ . Los valores de σ_{12} y ϵ_{12} pueden ser obtenidos a partir de medidas experimentales sobre mezclas, pero ocurre que existen muy pocas determinaciones con la precisión necesaria, por lo que normalmente hay que acudir a algún método de predicción de dichos parámetros a partir de los correspondientes a los gases puros. Las fórmulas aplicadas, que reciben el nombre de *reglas de combinación*, implican simplificaciones tan drásticas que deben considerarse como semiempíricas y, en última instancia, ser justificadas por su comparación con los resultados experimentales.

Nuestra investigación consistió en contrastar la gran variedad de reglas de combinación propuestas con nuestros datos experimentales y los obtenidos por otros autores, si bien haciendo notar que el escaso número de tales datos no permitieron extraer consecuencias de alcance general. Fueron examinadas, para el modelo L-J (12,6), las reglas de combinación más sencillas de la media aritmética para σ_{12} y media geométrica para ϵ_{12} , así como:

$$\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} (\sigma_{11} \sigma_{22} / \sigma_{12}^2)^3 [2(\epsilon_1 \epsilon_2)^{1/2} / (\epsilon_1 + \epsilon_2)]$$

donde ϵ_1 y ϵ_2 representan energías medias características de las moléculas 1 y 2, que vienen a ser aproximadamente el doble de las respectivas energías de ionización. Si $\sigma_{11} \cong \sigma_{22}$ y $\epsilon_1 \cong \epsilon_2$, la expresión anterior revierte en la media geométrica.

Se aplicaron también las reglas propuestas por Reid y Leland (1965), Mason (1964), B.N. Srivastava y K.P. Srivastava (1958), y las derivadas del modelo de potencial exp-6.

Posteriormente, se midieron las compresibilidades de argón, kriptón y hexafluoruro de azufre, así como las mezclas hexafluoruro de azufre + argón o + kriptón, entre 273,15 y 323,15 K y a presiones inferiores a 1 at (J. Santafé et al., 1976). A partir de tales datos, y siguiendo la línea de operaciones ya descrita, se calcularon los coeficientes del virial de los gases puros y de las mezclas estudiadas. Los resultados obtenidos se combinaron con datos de viscosidad tomados de la bibliografía y se calcularon los parámetros de los potenciales de Mie (m.6) y exp-6 para los gases puros. Asimismo, se calcularon en el caso de las mezclas, los coeficientes de virial mixtos B_{12} .

BIBLIOGRAFIA

- Aznar E., Ruiz B. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **17** (1985), 843.
- Baños, I., Valero, J., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **87** (1985), 866.
- Bolinga, R., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **10** (1978), 667; *ibid*, **10** (1978), 1045; *ibid*, **10** (1978), 1107.
- Díez, D., Ruiz, B., Royo, F.M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **17** (1985), 371.
- Gallardo, M.A., López, M.C., Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *Can. J.*

- Chem., **67** (1989), 809, *ibid.*, **68** (1990), 435; *Fluid Phase Equilibria*, **50** (1989), *ibid.*, **58** (1990), 159.
- Gallardo, M.A., Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chim. Phys.*, **80** (1983), 621.
- Gracia, M., Otín, S. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **27** (1972), 259.
- Guillén, M.D. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **10** (1978), 567.
- López, A., Pérez P., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **20** (1988), 447.
- López, M.C., Royo, F.M., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **15** (1983), 517.
- López, M.C., Gallardo, M.A., Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Eng. Data*, **32** (1987), 472; *ibid.*, **34** (1988), 198; *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **43** (1988), 183; *ibid.*, **43** (1988), 191.
- Lozano, J.M., Otín, S. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **17** (1985), 697; *J. Thermal Anal.*, **30** (1985), 1393.
- Monzón, J.M., Otín, S. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **13** (1981), 385; *ibid.*, **13** (1981), 999; *Acta Científica Compostelana*, **22** (1985), 285; *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **40** (1985), 57.
- Otín, S., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chim. Phys.*, **70** (1973), 1227; *ibid.*, **71** (1974), 637.
- Otín, S., Velasco I. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chim. Phys.*, **76** (1979), 381.
- Otín, S., Tomás, G., Peiró, J.M., Velasco, I. y Gutiérrez Losa, Celso, J. *Chem. Thermodyn.*, **12** (1980), 955.
- Otín, S., Fernández, J., Muñoz, J., Velasco, I. y Gutiérrez Losa, C., *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **90** (1986), 1179.
- Pardo, J., Pérez, P., Royo, F.M., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **41** (1986), 73.
- Pérez, P., Florián, A., Lázaro, A., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, **87** (1983), 5.
- Pérez, P., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **17** (1985), 1067.
- Pérez P., Royo, F.M., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **17** (1985), 711.
- Pérez P., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **43** (1988), 201; *ibid.*, **43** (1988), 207.
- Royo, F.M., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **35** (1980), 75; *ibid.*, **36** (1981), 95; *ibid.*, **37** (1983), 51.
- Ruiz, B., Otín, S. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **16** (1984),

- Santafé, J., Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *Chem. Physics*, **18** (1976), 341; *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **31** (1976), 63.
- Santafé, J., Urieta, J.S., Santamaría, C.M., Carrión, J.A., Savirón, J.M. y Gutiérrez Losa, C., *Chem. Physics*, **28** (1978), 187.
- Torre, A. de, Velasco, I., Otín, S. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **12** (1980), 87.
- Urieta, J.S. y Gutiérrez Losa, C., *Rev. Real Acad. Ciencias. Madrid*, **65** (1971), 581; *Rev. Acad. Ciencias. Zar.*, **26** (1971), 547.
- Valero, J., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chim. Phys.*, **76** (1979), 446.
- Valero, J., Gracia, M. y Gutiérrez Losa, C., *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979), 1101; *ibid.*, **12** (1980), 621.

6

OTRAS ACTIVIDADES; NUEVAS LINEAS O TECNICAS DE INVESTIGACION

6.1 Viscosidad de mezclas líquidas binarias

Hemos indicado ya, en otro lugar, que la información sobre las fuerzas entre las moléculas puede ser obtenida por muy diversos métodos, entre ellos, la medida de propiedades de transporte tales como la viscosidad, la conductividad térmica y la difusión (incluida, naturalmente, la difusión térmica) de gases a bajas presiones. De hecho, se dispone ya de las bases teóricas para relacionar estas propiedades con el potencial intermolecular, sobre todo, en el caso de moléculas esféricas. No sucede lo mismo cuando se trata de moléculas más complejas, ya que entonces las propiedades de transporte antes citadas dependen de funciones de auto-correlación y no existe un método directo para la evaluación de tales funciones para fluidos densos. En principio, pueden ser calculadas por métodos de simulación empleando funciones de potencial sencillas, tales como los modelos de esfera rígida o de Lennard-Jones, pero se espera que con el advenimiento de ordenadores más rápidos sea posible aplicar métodos de simulación directos a un campo más amplio de propiedades de transporte y potenciales intermoleculares.

Este campo de investigación fue desarrollado en el Departamento por el Prof. J.S. Urieta y su grupo de trabajo. Las medidas de viscosidad se realizaron con un viscosímetro Ostwald-Canon-Fenske termostatzado a $\pm 0,02$ K y calibrado a las temperaturas experimentales empleando agua destilada recién desgasificada. Los tiempos de flujo se midieron con una imprecisión de $\pm 0,01$ s. La densidad de las mezclas, cuya composición se determinó por pesada, se midió con un picnómetro convencional. Como la inseguridad de

los resultados así obtenidos es de $\pm 0,05$ por ciento, aproximadamente, el error estimado en las medidas de viscosidad es de $\pm 0,02$ por ciento.

Las viscosidades η fueron halladas a partir de una ecuación de la forma:

$$\eta = a t^b - b \frac{\rho}{t},$$

donde t es el tiempo de flujo, en segundos, y a y b son parámetros: el primero se determina a partir de los tiempos de flujo y las correspondientes viscosidades del agua, y el segundo se calculó a partir de la geometría del viscosímetro.

Los datos de viscosidad se utilizan para calcular las viscosidades de exceso η^E definidas por:

$$\eta^E = \eta - x_1 \eta_1 - x_2 \eta_2,$$

donde η_1 y η_2 son las viscosidades de los líquidos 1 y 2, respectivamente, y x_1 , x_2 , las correspondientes fracciones molares en las mezclas.

Con el fin de encontrar una correlación entre interacciones moleculares y distribución electrónica en las moléculas, se midió la viscosidad de las mezclas (anilina o p-toluidina o p-anisidina + fenol) entre 303.15 y 343.15 K (M.L. Guinda et al., 1986). Todos estos sistemas muestran viscosidades de exceso fuertemente positivas, como corresponde a la existencia de interacciones fuertes. Por ello, los datos de viscosidad se ajustaron a la ecuación de Grundberg y Nissan:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 \delta,$$

donde el parámetro δ es una medida de la intensidad de las interacciones entre moléculas diferentes; así, se comprobó que, para los sistemas citados, el valor de δ es de 10 a 15 veces mayor que para la mezcla (anilina + p-anisidina), también investigada. El conocimiento de la viscosidad a varias temperaturas permitió evaluar la energía de activación de flujo viscoso, y se demostró que tanto los valores de esta propiedad como los de δ y η^E apuntan a la siguiente secuencia en la

intensidad de las interacciones en las mezclas fenólicas estudiadas:

anilina < p-toluidina < p-anisidina,

precisamente el mismo orden de magnitud del carácter básico de las anilinas.

La anilina es isoconjugada con el anión bencilo para el que la densidad electrónica π en la posición *para* es mayor que la unidad, en tanto que en el ion anilinio la densidad de π en dicha posición es igual a la unidad. Un grupo metilo (efecto inductivo -I) en posición *para* debe desestabilizar la anilina con relación al ion anilinio y, por tanto, debe aumentar la basicidad de la anilina, como es el caso.

El grupo metoxi (sustituyente +I) ejerce un efecto opuesto al anterior sobre la energía de la anilina. Sin embargo, se trata de un sustituyente electromérico (-E) (isoconjugado con $-\text{CH}_2-$) que en posiciones activas facilita la conversión del anión de un hidrocarburo alternante impar a un hidrocarburo alternante par. Por ello, p-anisidina es una base más fuerte que anilina.

Un estudio similar fue llevado a cabo sobre las mezclas binarias (2,4-lutidina o 2,6-lutidina o colidina o *m*-xileno o *p*-xileno o mesitileno + benceno o ciclohexano) entre 303,15 y 323,15 K (E. Ruiz et al., 1989). En este caso, la situación es más compleja por la presencia de multipolos y la posible formación de complejos de tipo aceptor-donador.

Con ciclohexano como disolvente, la interacción más significativa - aparte la dispersiva- es la debida al carácter polar de las piridinas; cabe esperar, pues, que los valores negativos de la viscosidad de exceso (y también los del parámetro δ) aumenten con el momento dipolar de las piridinas. Esto es lo que aproximadamente sucede si se tienen en cuenta, además, los efectos geométricos.

En el caso de las mezclas bencénicas, los valores de δ y de la viscosidad de exceso son apreciablemente menores que para las correspondientes en ciclohexano. Tanto los factores geométricos como la presencia en las moléculas de ambos componentes de sistemas electrónicos π similares, contribuyen a una más elevada dependencia lineal en la relación viscosidad-composición. Por otra parte, la presencia de un grupo metilo en las metilpiridinas y la de un heteroátomo en el anillo aromático, da lugar

a un momento dipolar que afecta a la energía de los orbitales. Previsiones teóricas e interpretación de comportamientos experimentales confirman la tendencia de las metilpiridinas a la autoasociación y a la formación de complejos de transferencia de carga con benceno en los que éste actúa como donador π . Los valores pequeños de δ y de η^E son coherentes con esta circunstancia.

Debemos señalar que, en adelante, las medidas de viscosidad se llevarán a cabo de modo automático con un equipo AVS 440, de la Casa Schott-Geräte, controlado por microprocesador. El AVS 440 usa fibras ópticas conductoras de luz para detectar el menisco del líquido y muestra en la medida del tiempo una exactitud de $\pm 0,01 \%$. Con él, pueden realizarse medidas de viscosidad de líquidos tanto transparentes como opacos. Está ya prevista una investigación sistemática de la viscosidad de mezclas (alcohol + hidrocarburo).

Digamos, por último, que el Prof. Urieta ha extendido su actividad investigadora al campo de la electroquímica, ya que, desde hace años, esta materia ocupa un espacio importante en su atención docente. De hecho, su grupo ha desarrollado ya algunos Proyectos de Investigación contratados con entidades privadas, y actualmente se halla en curso un estudio sobre la oxidación anódica de aminas ternarias.

6.2 Biotermodinámica

En época reciente, el grupo de trabajo dirigido por S. Otín ha iniciado una línea de trabajo con el objeto de estudiar, desde el punto de vista termodinámico, las interacciones no enlazantes entre átomos y moléculas y, en particular, las que tienen lugar en sistemas de interés biológico. Este campo de trabajo ha centrado gran parte de su interés en las proteínas, ya que éstas son las macromoléculas más abundantes en las células e intervienen en numerosas funciones vitales.

El estudio químico-físico, a nivel molecular, de las proteínas es particularmente complejo por la diversidad de su naturaleza y porque poseen dos grupos funcionales (carboxilo y amino) de caracteres químicos contrapuestos.

Los estudios termodinámicos sobre proteínas se llevan a cabo

fundamentalmente sobre proteínas globulares que, a pesar de su complejidad, son solubles en agua, a diferencia de lo que sucede con las proteínas fibrosas, relativamente insolubles.

La funcionalidad y especificidad de las proteínas en su papel biológico depende de su capacidad para adoptar diferentes formas tridimensionales con cuatro estructuras (primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria) que se repiten regularmente. Desde el punto de vista de las interacciones, las estructuras más interesantes son las dos últimas. La estructura terciaria es la relación esférica de residuos de aminoácidos que están alejados de la secuencia lineal, lo que hace que las cadenas laterales no polares se coloquen en el interior, atrayéndose con fuerzas de van der Waals, y las polares se sitúen en el exterior formando enlaces de hidrógeno con las moléculas de disolvente (lo que justifica la solubilidad en agua de las proteínas globulares). En la estructura cuaternaria, las cadenas separadas se empaquetan unas con otras a través de asociaciones no covalentes. La formación de las cuatro estructuras conjuntamente conduce a lo que se llama forma *nativa* de la proteína.

La estructura nativa de una proteína es sólo parcialmente estable debido al delicado balance de interacciones intramoleculares. Individualmente, estas fuerzas no son intensas, pero, colectivamente, determinan la configuración energética de la proteína. La disrupción de estas interacciones produce la *desnaturalización* de la proteína, proceso en el que la proteína nativa pierde su estructura primaria y adopta la forma de cadena desordenada. La desnaturalización se produce cambiando las propiedades físicas del entorno proteico, es decir, modificando la temperatura, el pH o adicionando cosolutos al medio.

La estabilidad de una proteína está íntimamente ligada a la presencia de iones en el medio. Algunos iones estabilizan proteínas y otros las desnaturalizan, todo ello como consecuencia de las interacciones de los iones con grupos hidrófobos de la cadena de aminoácidos o con los grupos peptídicos que forman el soporte proteico.

El estudio termodinámico en este campo se basa también en la determinación de propiedades de exceso, si bien en el caso de soluciones acuosas (electrolito + no electrolito) el formalismo es algo diferente. Una solución ideal es aquella en que las moléculas de soluto se encuentran

solvatadas pero sin interacción entre ellas. La función de exceso representa una medida de las interacciones soluto-soluto.

La entalpía de exceso por kg de disolvente es:

$$H^E = H^{\text{real}} - H^{\text{ideal}}$$

La entalpía de un sistema conteniendo un único soluto A en un disolvente dado se puede expresar en forma polinómica:

$$H = H_S^0 + m_A H_A^0 + h_{AA} m_A^2 + h_{AAA} m_A^3 + \dots$$

y como los dos primeros sumandos representan la entalpía de una solución ideal, la entalpía de exceso será:

$$H^E = h_{AA} m_A^2 + h_{AAA} m_A^3 + \dots$$

donde h_{AA} representa las interacciones entálpicas entre pares de especies A solvatadas, y los otros términos corresponden a interacciones triples, cuádruples, etc.; m_A es la molalidad del soluto.

La ecuación anterior puede escribirse también así:

$$H_{m_A}^{\text{ex.o}} = H^{\text{ex}}/m_A = h_{AA} m_A + h_{AAA} m_A^2 + \dots$$

donde $H_{m_A}^{\text{ex.o}}$ (m_A) es la entalpía molar de exceso del soluto A en una solución conteniendo sólo A con la molalidad m_A .

La entalpía molar de dilución de A desde una molalidad inicial m_A hasta una final m'_A es:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{dil}} H_{m,A} &= H_{m'_A}^{\text{ex.o}}(m'_A) - H_{m_A}^{\text{ex.o}}(m_A) = \\ &= (m'_A - m_A) h_{AA} + (m'^2_A - m_A^2) h_{AAA} \dots \end{aligned}$$

Por tanto, h_{AA} puede calcularse representando $\Delta_{\text{dil}} H_{m,A} / (m'_A - m_A)$ frente a $(m'_A - m_A)$, ya que se obtiene una línea recta de pendiente h_{AAA} y ordenada en el origen h_{AA} .

En una primera investigación, se ha estudiado la interacción aminoácido-sal alcalina en agua, a 298,15 K, eligiendo como aminoácidos dos apolares (α - ABA y norvalina) y dos polares (serina y treonina). Las sales alcalinas fueron NaCl y KCl.

Las interacciones se representan a través de los coeficientes entálpicos, h_{AB} , que se calculan a partir de datos experimentales de las entalpías de dilución de mezclas aminoácido + sal, en agua, una vez conocidos los coeficientes entálpicos homotácticos h_{AA} calculados, a su vez, a partir de medidas de entalpías de dilución del correspondiente aminoácido en agua.

De la observación de los resultados obtenidos se extraen las conclusiones siguientes: 1) los coeficientes homotácticos de los aminoácidos estudiados ponen de manifiesto un efecto de atracción entre moléculas solvatadas de los aminoácidos polares (h_{AA} negativo) y una interacción energéticamente desfavorable entre los aminoácidos no polares; 2) los aminoácidos polares muestran interacción atractiva con las sales, en tanto que los aminoácidos con cadena no polar manifiestan un efecto de repulsión; 3) la interacción de los aminoácidos estudiados y KCl es, en general, más fuerte que con NaCl, lo que parece estar de acuerdo con el hecho experimental de que la capacidad estabilizadora de los iones alcalinos aumenta con el tamaño del ion, siendo el ion Li^+ un potente desestabilizador de la estructura proteica.

6.3 Estudio de equilibrios líquido-vapor por un método dinámico.

Con el fin de obtener datos de entalpías libres de exceso de mezclas líquidas con un grado de fiabilidad comparable con el de la determinación de propiedades calorimétricas y volumétricas, el grupo de S. Otín ha puesto a punto recientemente una instalación para la medida precisa de presiones de vapor de líquidos puros y mezclas líquidas por un método dinámico con reciclaje de la fase líquida y de la fase vapor condensada. En la fig. 6.1 se muestra un esquema general del aparato.

El ebulómetro, construido en vidrio Pyrex, consta de un recipiente B, internamente recubierto de vidrio picado, donde tiene lugar la ebullición de líquido puro o de la mezcla líquida. Por su parte superior se prolonga en una bomba de Cottrell TC y un separador S rodeado de una

EBULLOMETRO

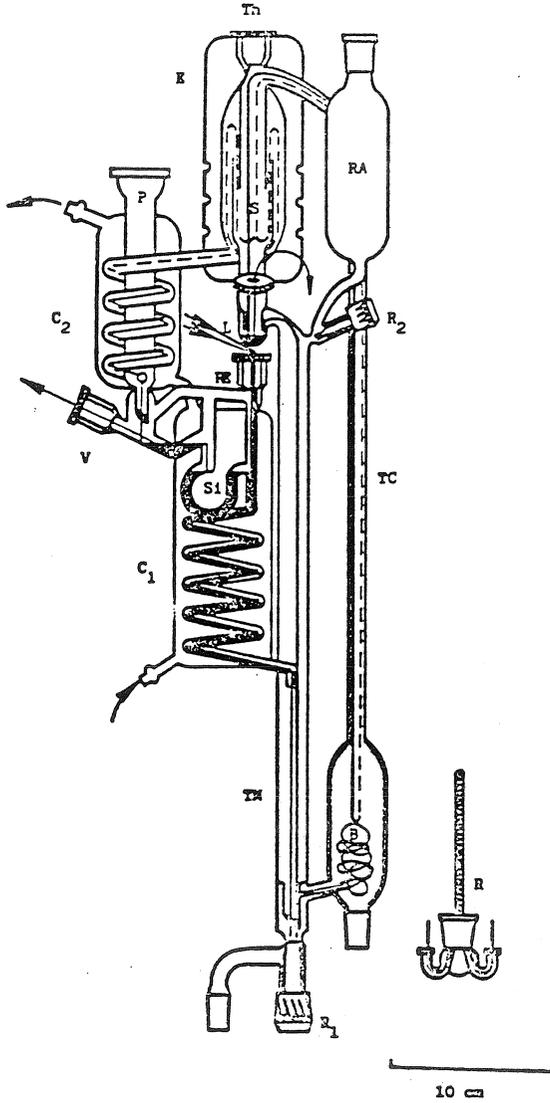


Fig. 6.1.

CIRCUITO DE MEDIDA Y REGULACION DE LA PRESION

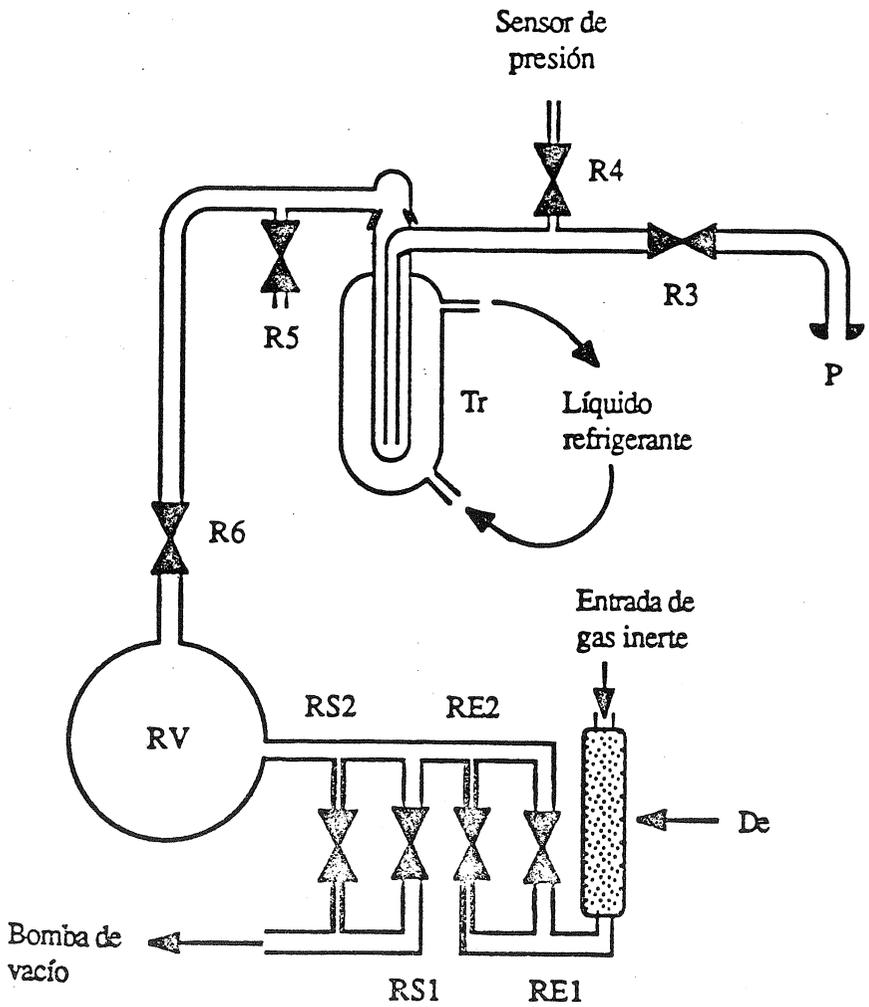


Fig. 6.2.

doble pared plateada E en la que existe vacío. El racor Th sirve para introducir una sonda con el objeto de medir la temperatura del equilibrio líquido-vapor con una precisión de $\pm 0,01$ K. El receptáculo L permite la toma de muestra de la fase líquida.

El refrigerante C_2 condensa la fase vapor y el tubo coaxial P permite unir el ebulómetro con la instalación de medida y regulación de presión. La fase vapor condensa en V para la toma de muestra. Tanto la fase líquida con la vapor condensada regresan a B a través de TM. La llave R_2 permite introducir en el ebulómetro la cantidad conveniente del líquido contenido en el reservorio RA.

Un recipiente de acero inoxidable RV (fig. 6.2) de unos 20 litros de capacidad tiene por objeto amortiguar las fluctuaciones de presión, bien introduciendo aire seco o un gas neutro, o bien conectando con una bomba de vacío, en ambos casos a través de un tubo ancho o de un tubo capilar para regulación fina. La presión se mide con un instrumento Paroscientific, que consta de un sensor de presión y un indicador de presión. El sensor, cuyo mecanismo se basa en la resonancia de un cristal de cuarzo de frecuencia de oscilación dependiente de la presión, tiene una precisión superior al 0,01 %; dispone, además, de un microprocesador incorporado que compensa las fluctuaciones de la temperatura ambiente, con lo que proporciona una precisión de 10^{-4} sobre el total de la medida de frecuencia.

La composición de las fases líquido y vapor se determinan por medidas de densidad con un densímetro de tubo vibrante, que permite alcanzar una precisión estimada de $\pm 0,00002$ g cm^{-3} . La temperatura, medida con un termómetro digital, se mantiene constante en $\pm 0,01$ K.

La calefacción del líquido en el ebulómetro se realiza por medio de dos circuitos eléctricos independientes cuya potencia se regula con dos autotransformadores. El circuito de calefacción principal consiste en una resistencia que rodea la pared externa B y protegida por tela de amianto. El segundo circuito de calefacción consta de una resistencia de platino rodiado situada dentro de B, en contacto directo con el líquido.

Una condición esencial para la obtención y mantenimiento del equilibrio líquido-vapor es la ausencia total de pérdidas materiales a lo largo de toda la experiencia, lo cual exige una eficaz condensación de la fase vapor contenida en el ebullómetro. Esto se consigue mediante los condensadores C_1 y C_2 (fig. 6.1).

Para estudiar el equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias, se parte de un líquido puro y, una vez alcanzado el equilibrio en las condiciones deseadas de presión o temperatura, se introduce el segundo líquido. Las adiciones y equilibrios se suceden hasta que la mezcla sea aproximadamente equimolar. En ese momento, se limpia y seca a vacío el ebullómetro para comenzar con el segundo líquido puro y seguir un proceso similar al anterior.

BIBLIOGRAFIA

Davis, K.G., Gallardo, M.A. y Lilley, T.H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, **85** (1989), 2901.

Ruiz, B., Urieta, J.S., Santafé, J. y Gutiérrez Losa, C., *Bull. Soc. Chim. France*, **3** (1989), 304.

