



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en FÍSICA

TÍTULO

Determinación experimental de las curvas de coexistencia del equilibrio líquido-líquido mediante el método de opalescencia crítica en sistemas formados por un componente aromático polar + un alcano

Autor: Andrés Olalla Luengo

Tutores: : Prof. Dr. D. Isaías García de la Fuente

Prof. Dr. D. Juan Antonio González López

Año: 2022

AGRADECIMIENTOS

Una vez llegado al final del trabajo tengo claro a quien agradecer el haber llegado hasta aquí:

En primer lugar, agradecer a mis tutores Isaías García y Juan Antonio González por toda su ayuda sin la cual esto no habría sido posible, a José Carlos Cobos por inspirarme a querer aprender más de termodinámica, por eso elegí este TFG, a Cristina por haberme enseñado a utilizar los “aparatos” y a Felipe que siempre tiene todo preparado.

En segundo lugar y no menos importante, a mi familia. Mis tíos y primos que siempre han estado ahí, más en especial a mi tía Cristina que es como una segunda madre para mí. Por supuesto y con gran amor y cariño a mi padre Goyo y mi hermana Irene. Muy especialmente a quienes nos dejaron en 2021, mi abuela Mercedes y aun mas especialmente a mi madre, Angela, estarás siempre con nosotros. Casi como familia son amigos de mis padres que en este año han estado mas cerca que nunca, no me puedo olvidar de Pastora, Juancar y demás pamploneses y vascos, Ángel, Pilita, Nines, y un largo etc...

Tampoco me puedo olvidar de mis amigos, que sería la vida sin vosotros. Tanto de mi pueblo como de Valladolid y otras zonas, Jorge, Sergio, Edu, Javi, Javi2, Cris, Jony, Zivi, David, José, Rai, Fernandito, Konstans, Manu, Alvarito, Kevin, Aurora, Yumar, Alvaro, Clauss, J.Montaña, Helen, Laura, Xavier, Manu (H), Cris(H) y algunos más (os tendréis que dar por aludidos).

Por último, a los profesores de la UVA, aunque cada uno tenga “sus cosas”, hemos aprendido de vosotros y algunos habéis estado siempre dispuestos a ayudar cuando ha hecho falta, aquí tengo que hacer especial mención a Iván Santos, que me ayudó mucho con Scilab.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

- I.1 Objetivo del trabajo
- I.2 Introducción general
- I.3 Bibliografía

CAPÍTULO II. PRINCIPIOS BÁSICOS

- II.1 Introducción
- II.2 Propiedades Molares Parciales
- III.3 Mezcla ideal
- II.4 Funciones de Mezcla
- II.5 Funciones de Exceso
- II.6 Equilibrio Líquido-Líquido
- II.7 Bibliografía

CAPÍTULO III. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

- III.1 Introducción
- III.2 Método de Medida del Equilibrio Líquido-Líquido
- III.3 Dispositivo Experimental Usado
- III.4 Calibrado del Termómetro
- III.5 Método de Medida
- III.6 Bibliografía

CAPÍTULO IV. SISTEMA TEST

- IV.1 Medida del Sistema Test
- IV.2 Bibliografía

CAPÍTULO V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

- V.1 Introducción
- V.2 Resultados Experimentales
- V.3 Correlación y Ajuste de los Datos Experimentales
- V.4 Tablas y Figuras
- V.5 Bibliografía

CAPÍTULO VI. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES. CONCLUSIONES

- VI.1 Discusión de los Datos Experimentales
- VI.2 Conclusiones
- VI.3 Bibliografía

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivo del trabajo

Desde el punto de vista físico, el estudio termodinámico de sistemas multicomponentes en estado líquido es fundamental, debido a que por el hecho de juntar dos o más componentes puros pueden aparecer interacciones intermoleculares que no existían cuando los líquidos estaban separados; e, igualmente, las interacciones intramoleculares que puedan existir cuando los líquidos se encuentren puros pueden debilitarse e incluso desaparecer al mezclarse. Además de que las interacciones ínter e intramoleculares puedan formarse y/o destruirse, pueden también aparecer efectos estructurales debido al tamaño y forma de las moléculas que forman la mezcla. El conocer estas interacciones y los posibles efectos estructurales que se producen cuando se forma una mezcla es primordial para poder desarrollar modelos mecánico-estadísticos que sean capaces de predecir el comportamiento de las moléculas en estado líquido. Igualmente, desde el punto de vista industrial, con el conocimiento de las interacciones existentes y con los datos termodinámicos experimentales aportados, se podrán resolver muchas de las cuestiones que se plantean habitualmente en la industria, así como diseñar nuevas plantas de producción más eficaces.

En este trabajo, nos hemos centrado en el estudio de sistemas donde alguno de los componentes que forma la mezcla es un compuesto aromático polar. Estos compuestos despiertan un gran interés debido a los efectos de proximidad existentes entre el anillo aromático (grupo C_6H_5-) y el grupo polar X del compuesto aromático. Estos efectos intramoleculares conducen a la existencia de interacciones entre el anillo bencénico y el grupo X del compuesto aromático, efectos muy diferentes a los que se presentan entre los mismos grupos, grupo C_6H_5- y grupo polar X, cuando éstos forman parte de moléculas diferentes.⁽¹⁾

Con este propósito, el Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases (GETEF), ha estudiado y caracterizado sistemas que contienen aminas aromáticas⁽²⁻⁹⁾ (anilinas, 2-amino-1-metilbenceno, 1-fenilmetanamina (bencilamina), 1H-pirrol, quinolina ó imidazoles), aldehídos, cetonas y ésteres aromáticos,^(1,10-12) nitrilos aromáticos,⁽¹³⁾ 2-phenoxyethanol,⁽¹⁴⁾ y alcoholes aromáticos (phenol, fenilmetanol, feniletanol).⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

Continuando con este estudio, en este trabajo se ha determinado experimentalmente el equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas binarios formados por 3-fenil-1-propanol (3PhPrOH) + n-octano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano ó n-hexadecano.

El 3-fenil-1-propanol es un líquido viscoso incoloro con un dulce aroma a flores y, una vez diluido, con sabor a fruta fresca. Se puede encontrar en fresas, té, bálsamo de Perú, aceite de hoja de cassai, crema de benjuí, aceite de canela, etc. Es ampliamente utilizado en perfumería como componente de fragancia en composiciones de flores frescas como lila, jacinto y lirio de valle. También se utiliza ampliamente como conservante en cosmética combinado con heliotropina o piperonal al ser este alcohol aromático una fragancia natural con propiedades antimicrobianas contra bacterias y mohos. Como medicamento se suele aplicar en colecistitis, colangitis, colelitiasis, síndrome postoperatorio biliar, hipercolesterolemia, etc.

1.2 Introducción general

La necesidad de caracterizar el comportamiento termodinámico de mezclas binarias en fases condensadas viene dada por dos aspectos fundamentales:

- a) El teórico: que pretende profundizar en el comportamiento de la estructura de la materia, para avanzar en la búsqueda de una teoría generalizada del estado líquido.
- b) El industrial: que constantemente demanda nuevos datos termodinámicos para resolver cuestiones en ingeniería de materiales e ingeniería química.

El alto grado de complejidad originado por la no idealidad de las fases en equilibrio, o la presencia de mezclas multicomponentes en el campo industrial, obliga a sustituir la información experimental, inexistente o muy costosa, por predicciones basadas en cálculos teóricos.

En las últimas décadas, este campo de la Termodinámica de los equilibrios entre fases ha experimentado un gran avance por múltiples causas. Algunas de ellas son: el desarrollo y perfeccionamiento de diferentes modelos físicos que son capaces de reproducir con bastante exactitud los procesos termodinámicos experimentados por dichas fases condensadas en equilibrio, en particular para los líquidos orgánicos no-electrolitos. La llegada de los ordenadores a este campo, permitió tanto el control de procesos industriales como el desarrollo de modelos matemáticos que sean capaces de ajustar los datos experimentales proporcionados por los investigadores y de esta forma predecir otros muchos difíciles de determinar de forma experimental.

Además, el estudio de mezclas líquidas orgánicas de no-electrolitos es una fuente de información sobre las interacciones moleculares que tienen lugar en la mezcla. Dichas interacciones dependen tanto de factores estructurales, como son la forma o el tamaño, como de factores energéticos consecuencia de las fuerzas de interacción intra e intermoleculares.

Todo proceso de mezcla va siempre acompañado de dos hechos simultáneos: la ruptura y la formación de enlaces (en el sentido más amplio). El conocimiento termodinámico de estos procesos concretos, y del proceso global, suministra información sobre la naturaleza e intensidad de tales enlaces (el balance entrópico-energético del proceso) y, por tanto, de las diferentes fuerzas que se encuentran presentes en el seno de las mezclas líquidas. Un resumen del tratamiento termodinámico habitual puede verse en el **Capítulo II** de este trabajo.

En lo que respecta al balance de interacciones a considerar podemos dividir las en **tres grupos fundamentales que ejercen el control** cuando no se producen reacciones químicas verdaderas; es decir, cuando no se produce una profunda alteración de los grados de libertad intramoleculares consecuencia de la formación de nuevas moléculas, lo que simplifica mucho el tratamiento teórico. Salvo en el caso de los enlaces por puente de hidrógeno (mezclas asociadas) siempre se considera que el proceso de mezcla no reaccionante deja inalterados todos los grados de libertad intramoleculares; quedando condicionado por los tipos de interacciones siguientes:⁽¹⁸⁻²²⁾

- a) **Interacciones electrostáticas:** originadas por la reordenación local producida por las fuerzas electrostáticas ejercidas por moléculas vecinas (fuerzas coulombianas del tipo dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido). Su característica principal es su naturaleza “direccional”, que origina campos de fuerza no esféricamente simétricos, y mezclas no al azar.
- b) **Interacciones dispersivas:** debidas a las fuerzas de dispersión tipo London que se producen por las interacciones entre orbitales electrónicos de moléculas próximas, y que provienen de las fluctuaciones instantáneas de los momentos dipolares de las moléculas. Evidentemente son fuerzas centrales que generan mezcla al azar. Son siempre atractivas.
- c) **Interacciones específicas:** debidas principalmente a la presencia de puentes de hidrógeno ínter e intramoleculares que conducen, por *asociación* o *solvatación*, a la formación de agregados polimoleculares, y generan una alteración significativa de los grados internos de libertad de las moléculas presentes en la mezcla. No hay que olvidar tampoco otro tipo de interacción específica producto de la formación de “*complejos de transferencia de carga*” entre moléculas que pueden ceder o aceptar electrones. Un claro ejemplo son las sustancias en las que participan compuestos aromáticos.

Una mezcla líquida es tanto más compleja cuanto mayor sea el número de interacciones que se originan entre los distintos “grupos activos” (grupos funcionales): partes significativas que constituyen los eslabones característicos de la cadena de cada tipo de moléculas. Uno de los tipos de mezclas de mayor interés es el de sustancias que presentan enlaces por puente de hidrógeno. En el caso de los sistemas alcohol aromático + n-alcano, objeto de este trabajo, se producen interacciones fundamentalmente intramoleculares, entre los grupos activos de la misma molécula, e interacciones intermoleculares, entre varias de esas moléculas, lo que va a condicionar de manera decisiva las propiedades termodinámicas de tales sistemas. Ello hace que este estudio sea especialmente interesante.

Por supuesto, la utilidad de estas mezclas no es sólo teórica ya que también son múltiples las aplicaciones industriales donde estos tipos de compuestos están presentes.

Una forma de abordar el estudio de las interacciones moleculares existentes en el seno de un sistema formado por varios líquidos es mediante la determinación experimental del equilibrio líquido-líquido de dicho sistema; y, a partir de esos datos experimentales, tratar de predecir a nivel microscópico qué tipo de interacción o interacciones están presentes en el seno de la mezcla.

Las técnicas experimentales que se emplean hoy en día para medir el equilibrio líquido-líquido son complejas desde el punto de vista de la instrumentación, debido al avance de la técnica, con el objeto de aumentar la precisión de las medidas. Sin embargo, conceptualmente son bastante simples. En el **capítulo III** se presenta una breve introducción a las técnicas experimentales de medida del equilibrio líquido-líquido, haciendo hincapié en el material y el método experimental usado en este trabajo (método turbidimétrico).

Los métodos experimentales requieren una metodología y una verificación de la bondad de los datos obtenidos mediante el contraste de tales datos con los que se encuentran en la literatura, para lo cual se utiliza un sistema tipo test que esté ampliamente estudiado. De esto tratamos en el **capítulo IV**.

En el **capítulo V** se presentan los resultados experimentales de las medidas de las curvas de coexistencia del equilibrio líquido-líquido para mezclas binarias a presión atmosférica. Los sistemas que se han medido en este trabajo son los siguientes:

3-fenil-1-propanol + *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano

En el **Capítulo VI** se discuten cualitativamente los resultados obtenidos en el capítulo anterior y se exponen las conclusiones obtenidas más importantes.

1.3 Bibliografía

- [1] González, J. A.; Alonso-Tristán, C.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of aromatic polar compound (alkanone, alkanal, alkanoate) + hydrocarbon mixtures*. Fluid Phase Equilib. 2016, 421, 49–58.
- [2] González, J. A.; Mozo, I.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of binary mixtures containing amines. IV. Systems with aniline*. Can. J. Chem. 2005, 83, 1812–1825.
- [3] González, J. A.; Alonso, I.; Alonso-Tristán, C.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of mixtures containing amines. XI. Liquid + liquid equilibria and molar excess enthalpies at 298.15 K for N-methylaniline + hydrocarbon systems. Characterization in terms of DISQUAC and ERAS models*. J. Chem. Thermodyn. 2013, 56, 89–98.
- [4] Fernández-Regúlez, M.; Mozo, I.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of mixtures containing amines. VI. Liquid-liquid equilibria of o-toluidine + selected alkanes*. Fluid Phase Equilib. 2007, 259, 39–44.
- [5] Alonso-Tristán, C.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of mixtures containing amines. XV. Liquid-liquid equilibria for benzylamine + CH₃(CH₂)_nCH₃ (n = 8,9,10,12,14)*. J. Chem. Eng. Data 2014, 59, 2101–2105.
- [6] Páramo, R.; Alonso, V.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Casanova, C.; Cobos, C. *Thermodynamics of mixtures containing amines. XIV. Cp_m^E of benzylamine with heptane at 293.15 K, or with methanol, 1-propanol, or 1-pentanol at 293.15–308.15 K*. Thermochim. Acta 2014, 586, 75–79.
- [7] Domanska, U.; Zawadzki, M.; Królikowski, M.; González, J. A. *Phase equilibria and excess molar enthalpies study of the binary systems (pyrrole + hydrocarbon, or an alcohol) and modeling*. Fluid Phase Equilib. 2014, 361, 116–129.
- [8] González, J. A.; Domanska, U.; Zawadzki, M. *Thermodynamics of organic mixtures containing amines. VIII. Systems with quinoline*. J. Chem. Thermodyn. 2008, 40, 1261–1268.
- [9] Domanska, U.; Zawadzki, M.; González, J. A. *Thermodynamics of organic mixtures containing amines. X. Phase equilibria for binary systems formed by imidazoles and hydrocarbons: experimental data and modelling using DISQUAC*. J. Chem. Thermodyn. 2010, 42, 545–552.

- [10] González, J. A.; Alonso-Tristán, C.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Liquid-liquid equilibria for acetophenone + n-alkane mixtures and characterization of acetophenone systems using DISQUAC*. Fluid Phase Equilib. 2015, 391, 39–48.
- [11] González, J. A.; Alonso-Tristán, C.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Liquid-liquid equilibria for benzaldehyde + n-alkane mixtures and characterization of benzaldehyde + hydrocarbon systems in terms of DISQUAC*. Fluid Phase Equilib. 2014, 366, 61–68.
- [12] Alonso-Tristán, C.; González, J. A.; Hevia, F.; García de la Fuente, I.; Cobos, J.C. *Liquid-liquid equilibria for systems containing 4-phenylbutan-2-one or benzyl ethanoate and selected alkanes*. J. Chem. Eng. Data 2017, 62, 988–994.
- [13] González, J. A.; Alonso-Tristán, C.; Hevia, F.; García de la Fuente, I.; Sanz, L. F. *Thermodynamics of mixtures containing aromatic nitriles*. J. Chem. Thermodyn. 2018, 116, 259–272.
- [14] Alonso, V.; García, M.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. XXVIII. Liquid-liquid equilibria for 2-phenoxyethanol + selected alkanes*. Thermochim. Acta 2011, 521, 107–111.
- [15] González, J. A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Application of a purely physical model (DISQUAC) to binary mixtures of phenol and organic solvents*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1746–1751.
- [16] González, J. A.; Alonso-Tristán, C.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. *Thermodynamics of mixtures containing aromatic alcohols. 1. Liquid-liquid equilibria for (phenylmethanol + alkane) systems*. J. Chem. Eng. Data 2012, 57, 1186–1191.
- [17] Alonso-Tristán, C.; González, J. A.; García de la Fuente, I.; Sanz, L.F.; Cobos, J.C. *Liquid-liquid equilibria for 2-Phenylethan-1-ol + Alkane Systems*. J. Chem. Eng. Data 2018, 63, 429–435.
- [18] Prausnitz, J. M., “*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*”. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1969.
- [19] Acree, W. E. Jr. “*Thermodynamics Properties of Non-Electrolyte Solutions*”. Academic Press; 1984.
- [20] Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., “*Liquids and Liquids Mixtures*”, Third Ed., Butterworths, London, 1982.
- [21] Hildebrand, J. H.; Scott, R. L., “*Regular Solutions*”, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1962.
- [22] Kreglewsky, A., “*Equilibrium Properties of Fluids and Fluid Mixtures*”, Texas A.Z.M. Univ. Press. 1984.

CAPITULO II: PRINCIPIOS BÁSICOS

II.1 Introducción

Puesto que este trabajo se enmarca en el contexto de estudios sobre Termodinámica de mezclas líquidas de no-electrolitos, es primordial hacer una exposición sobre los aspectos Termodinámicos que inciden en este tipo de sistemas.

La ausencia de una ecuación térmica de estado para líquidos, que impide integrar la ecuación de Gibbs–Duhem para los procesos isotermos, nos obliga a obtener la información termodinámica de líquidos y de sus mezclas a través de otros medios. Para realizar dicho estudio hay que introducir nuevas definiciones y nuevos conceptos, la primera de ellas es la definición de mezcla ideal.

En un proceso de mezcla, las propiedades termodinámicas de la mezcla no son, en general, una suma de las propiedades termodinámicas de los componentes que la forman. Cuando sí lo son, la mezcla se dice que es ideal. Como consecuencia del proceso de mezcla, se modifican las propiedades termodinámicas de los componentes debido a las interacciones que se producen entre las diferentes moléculas de los mismos. Ello conduce a la introducción de las propiedades molares parciales.

El conocimiento de las diferencias entre las propiedades termodinámicas de la mezcla respecto a la situación de idealidad es fundamental para conocer qué ocurre realmente en el proceso de mezcla. Para llevar a cabo este estudio se introducen las propiedades termodinámicas de exceso.

II.2 Propiedades Molares Parciales

Cuando se pretende realizar un estudio termodinámico de sistemas cuyas propiedades dependen de su composición (donde el número y tipo de individualidades que forman el sistema es variable), es necesario definir magnitudes que den cuenta de este hecho. En primer lugar, es necesario introducir entre las variables termodinámicas de estado las que reflejen la composición del sistema (cantidad de sustancia de cada componente, fracción molar, ...), ya que las propiedades termodinámicas van a depender de estas variables. Seguidamente, hay que definir magnitudes que expresen cómo varían las propiedades termodinámicas con la composición. Este es el caso de las propiedades termodinámicas de mezcla, donde es necesario considerar en el conjunto de variables de estado la composición y deducir cómo varían las mencionadas propiedades con ella.

Definición

Los potenciales termodinámico son funciones de estado del sistema y pueden escribirse en función de sus variables naturales independientes.

Obviamente, se emplean aquellos más convenientes para nuestros propósitos, que se definen de acuerdo con las variables termodinámicas naturales medibles. Por lo dicho anteriormente, entre las variables de estado se utilizarán aquellas que definan la composición del sistema, por ejemplo, el la cantidad de sustancia de cada uno de los componentes, junto con la presión y la temperatura, por ser variables intensivas susceptibles de ser controladas y medidas con relativa facilidad.

Si el sistema contiene r componentes,

$$Z = Z(T, P, n_1, \dots, n_r) \quad (2.1)$$

Donde Z puede ser cualquier función termodinámica extensiva de estado como la U (energía interna), S (entropía), G (Potencial de Gibbs), H (entalpía), V (volumen), A (potencial de Helmholtz).

La expresión anterior puede ser escrita en forma diferencial:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2.2)$$

Se denomina propiedad molar parcial del componente i, \bar{Z}_i , a la derivada:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (2.3a)$$

Para el potencial de Gibbs, se identifica el potencial químico del componente i en la mezcla con la función molar parcial de Gibbs de dicho componente:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.3b)$$

Haciendo uso de la definición anterior, la expresión (2.2) puede reescribirse como

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^r \bar{Z}_i dn_i \quad (2.4a)$$

Para el potencial de Gibbs, la expresión anterior se escribe cómo:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (2.4b)$$

Propiedades

Las magnitudes molares parciales tienen carácter de propiedades intensivas (funciones homogéneas de grado cero respecto a las variables extensivas utilizadas para describir el sistema), en contraste con las magnitudes de las que procede, que son extensivas (funciones homogéneas de grado uno respecto de las mismas variables extensivas independientes utilizadas para describir el sistema).

A partir de la definición de propiedad molar parcial se deduce que, para un componente puro, la propiedad molar parcial coincide con la propiedad molar, esto es, $\bar{Z}_i = Z_m$

Las propiedades molares parciales de los componentes de una mezcla se pueden relacionar con la propiedad de mezcla de varias formas. Por ejemplo, a través del teorema de Euler, dando lugar a la ecuación

$$Z(n_i) = \sum_{i=1}^r n_i \bar{Z}_i \quad (2.5a)$$

Y dividiendo esta expresión por la cantidad total de sustancia, n_i , se obtiene

$$Z_m(x_i) = \sum_{i=1}^r x_i \bar{Z}_i \quad (2.6a)$$

Donde el subíndice “m” hace referencia a una propiedad molar.

La magnitud molar parcial representa la contribución del componente i al valor total de la magnitud del sistema, cuando aquel se añade de modo que la presión, la temperatura y el número de moles de los demás componentes permanecen constantes.

Es interesante para este estudio particularizar las expresiones (2.5a) y (2.6a) al potencial de Gibbs:

$$G = \sum_{i=1}^r n_i \mu_i \quad (2.5b)$$

$$G_m = \sum_{i=1}^r x_i \mu_i \quad (2.6b)$$

Para una mezcla binaria donde x_1 y x_2 son, respectivamente, las fracciones molares de los componentes de la mezcla, se pueden deducir⁽¹⁾ los potenciales químicos de sus dos componentes a partir de las ecuaciones (2.5b) y (2.6b):

$$\mu_1 = G_m - x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right) \quad (2.7)$$

$$\mu_2 = G_m + x_1 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right) \quad (2.8)$$

Las expresiones anteriores tienen un gran interés por cuanto permiten una interpretación gráfica muy intuitiva del equilibrio entre dos fases dentro de una mezcla binaria como se ve en la Figura 2-1.

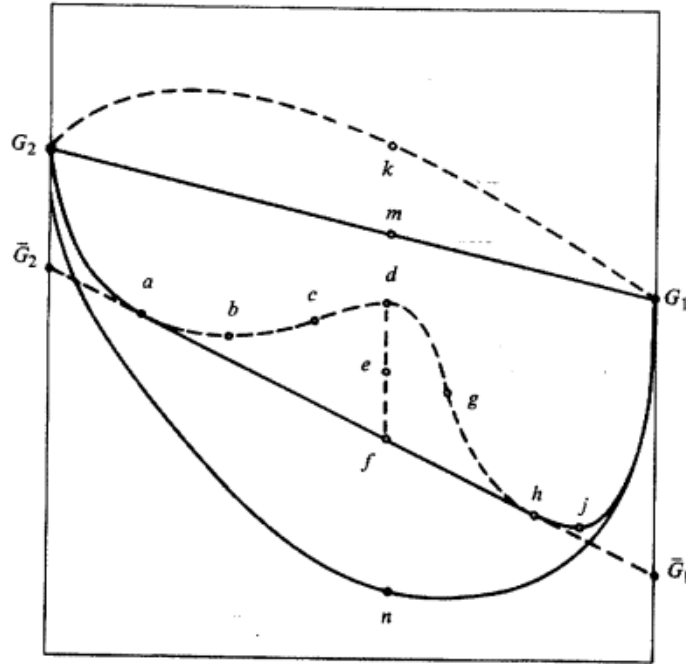


Figura 2-1: Ejemplo de representación de la función de Gibbs.

II.3 Mezcla Ideal

Para el estudio de cualquier sistema físico es conveniente disponer de un modelo de sistema ideal, donde las leyes que lo rijan sean sencillas y se pueda comparar con el sistema real.

Si se considera un mol de gas ideal, un cambio en el potencial químico a temperatura constante conduce a la expresión:

$$dG = d\mu = VdP = RTd\ln P \quad (2.9a)$$

Lewis introdujo el concepto de fugacidad para tener en cuenta la no linealidad del gas de modo que para un mol de gas real se cumple que:

$$d\mu = RT d\ln f \quad (2.10a)$$

La fugacidad no es una propiedad de medida directa, pero simplifica matemática y conceptualmente el estudio del equilibrio entre fases.

A muy bajas presiones, cuando todos los gases se comportan de forma ideal, la fugacidad debe coincidir con la presión. Así, la definición de fugacidad viene dada por la condición

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = \lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1 \quad (2.11)$$

Donde $\phi = \frac{f}{P}$ Es el coeficiente de fugacidad.

Integrando las expresiones (2.9a) y (2.10a) entre un estado estándar que consideraremos igual a la unidad y otro genérico, se tiene:

$$\mu_i - \mu_i^\circ(T) = RT \ln p_i \quad (2.9b)$$

$$\mu_i - \mu_i^\circ(T) = RT \ln f_i \quad (2.10b)$$

Si suponemos ahora una mezcla binaria ideal de gases a una presión P (para una mezcla líquida es formalmente idéntico). Por el hecho de ser ideal, el único efecto de la acción de mezcla sobre las sustancias es reducir su presión desde P hasta $p_i = x_i P$, donde x_i es la fracción molar del componente i .

Se obtiene el potencial químico de cada uno de los componentes de una mezcla a presión P utilizando la ecuación (2.9b):

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i \quad (2.12)$$

Donde $\mu_i^\circ(T)$ es el potencial químico del líquido puro i a la presión P y temperatura T.

La ecuación anterior deja de ser válida para mezclas que se apartan del comportamiento ideal. Aun así, sería muy conveniente poder mantener la forma de dicha ecuación para sistemas reales; para ello se introduce el concepto de actividad

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad (2.13)$$

La actividad está relacionada con la concentración a través del coeficiente de actividad, γ , que caracteriza la no idealidad de la mezcla líquida

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.14)$$

donde $\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_i)$ es el coeficiente de actividad.

La ecuación (2.14) puede sustituirse en la expresión (2.13) quedando está en función del coeficiente de actividad:

$$\mu_i - \mu_i^\circ(T, P) = RT \ln x_i \gamma_i = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2.15)$$

Puesto que γ_i nos da una idea del comportamiento no ideal de la mezcla líquida, el término $RT \ln \gamma_i$ es un término de corrección al comportamiento de una mezcla ideal, luego se puede definir una mezcla ideal como aquella que cumple la ecuación

$$\mu_i - \mu_i^\circ(T, P) = RT \ln x_i \quad (2.16)$$

Se puede definir muchos estados estándar que cumplan que el coeficiente de actividad sea la unidad, existiendo, pues, otras tantas posibles definiciones de mezcla ideal. Los dos estados estándar más utilizados son:

a) Estado de referencia simétrico.

Por lo general, se asume como estado estándar el del componente puro a la temperatura y presión de la mezcla, pero también se puede considerar a la presión de vapor del componente puro o a la presión de 1 atm. Esta definición es válida tanto para el soluto como para el disolvente, de modo que conduce a las expresiones siguientes:

$$\mu_i^\circ(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 1} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (2.17)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (2.18)$$

b) Estado de referencia asimétrico.

Como podría intuirse, en este estado de referencia se distingue entre disolvente y soluto, de modo que el estado de estándar para el soluto es aquel en el que se encuentre infinitamente diluido mientras que para el disolvente se mantiene el expuesto en el apartado anterior, cumpliéndose para este las ecuaciones (2.17) y (2.18). Para el soluto se verifican las ecuaciones:

$$\mu_i^\wedge(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} (\mu_i - RT \ln x_i) \quad (2.19)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (2.20)$$

En este documento se hará referencia al estado de referencia simétrico cuando se haga referencia al estado estándar.

II.4 Funciones de Mezcla

Definición

Se define la función molar de mezcla correspondiente a una magnitud termodinámica extensiva molar Z_m mediante la expresión:

$$\Delta Z_m = Z_m(T, P, n_1, \dots, n_r) - \sum_{i=1}^r x_i Z_{m,i}^*(T, P) \quad (2.21)$$

donde $Z_{m,i}^*(T, P)$ representa el valor de la magnitud molar para un componente i puro que se encuentra a la temperatura y presión iguales a las de la mezcla, es decir:

$$Z_{m,i}^* = Z_m(x_i = 1; x_j = 0/\forall j \neq i) \quad (2.22)$$

siendo r el número de componentes de la mezcla y $Z_m(T, P, x_1, \dots, x_r)$ el valor de la magnitud molar de la mezcla.

De forma general, se tiene:

$$\Delta Z_m = Z_m - \sum_{i=1}^r x_i Z_{m,i}^* \quad (2.23)$$

Si en la expresión anterior se sustituye la ecuación (2.6a) se obtiene

$$\Delta Z_m = \sum_{i=1}^r \bar{Z}_i x_i - \sum_{i=1}^r x_i Z_{m,i}^* = \sum_{i=1}^r x_i (\bar{Z}_i - Z_{m,i}^*) \quad (2.24)$$

Se puede decir entonces, que cuando se mezclan los componentes puros, a presión y temperatura constantes, la función molar de mezcla nos da la variación que experimenta la propiedad molar Z_m .

Funciones de mezcla ideal

Veremos ahora las expresiones que adoptan las distintas funciones termodinámicas de mezcla para el caso de mezcla ideal, definida por la ecuación (2.16)

Para la función de Gibbs, la expresión (2.24) toma la forma

$$\Delta G_m^{id} = \sum_{i=1}^r x_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (2.25)$$

Teniendo en cuenta la expresión (2.16) se obtiene que

$$\Delta G_m^{id} = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln x_i < 0 \quad (2.26)$$

A partir de esta expresión y haciendo uso de las relaciones termodinámicas se pueden obtener el resto de las funciones termodinámicas de mezcla ideal.

Volumen molar de mezcla ideal:

$$\Delta V_m^{id} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^{id}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = 0 \quad (2.27)$$

Entropía molar de mezcla ideal:

$$\Delta S_m^{id} = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^{id}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -R \sum_{i=1}^r x_i \ln x_i > 0 \quad (2.28)$$

Entalpía molar de mezcla ideal:

$$\Delta H_m^{id} = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m^{id}}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = 0 \quad (2.29)$$

Energía interna molar de mezcla ideal:

$$\Delta U_m^{id} = \Delta H_m^{id} - P \Delta V_m^{id} = 0 \quad (2.30)$$

Función de Helmholtz molar de mezcla ideal:

$$\Delta A_m^{id} = \Delta U_m^{id} - T \Delta S_m^{id} = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln x_i < 0 \quad (2.31)$$

Se deduce de las anteriores expresiones que:

1.- En una mezcla ideal, todas las funciones termodinámicas de mezcla son nulas excepto las que están directamente relacionadas con la entropía.

2.- Una mezcla ideal se forma espontáneamente, sin liberación ni absorción de energía en forma de calor y sin variación de volumen.

3.- Para una mezcla ideal, la función de Gibbs molar de mezcla es negativa y la entropía es positiva para cualquier valor de la composición.

Funciones de mezcla real

Las disoluciones reales se comportan de manera diferente a las ideales debido a las interacciones moleculares, de modo que los componentes de la disolución se comportan como si esta tuviese una concentración mayor o menor que la que tendría si fuese una mezcla ideal.

Para dar cuenta de este comportamiento, ya se introdujo el concepto de actividad, de forma análoga a la fugacidad en el caso de los gases. La actividad representa la concentración para la cual la mezcla se comporta como si fuese ideal.

Se puede demostrar que se verifica la siguiente ecuación:⁽¹⁾

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i \quad (2.32)$$

A partir de la expresión anterior, se pueden calcular las expresiones de las funciones de mezcla real de forma análoga a como se hizo para el caso ideal.

$$\Delta G_m = \sum_{i=1}^r x_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (2.33)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior la ecuación (2.32) se obtiene

$$\Delta G_m = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln a_i = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln \gamma_i x_i \quad (2.34)$$

A partir de esta última expresión se obtienen el resto de funciones molares de mezcla real.

Volumen molar de mezcla real:

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P} \right)_{T, n_j} = RT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j} \quad (2.35)$$

Entropía molar de mezcla real:

$$\Delta S_m = - \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -R \sum_{i=1}^r x_i \ln a_i - RT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (2.36)$$

Entalpía molar de mezcla real:

$$\Delta H_m = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -RT^2 \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (2.37)$$

Energía interna molar de mezcla real:

$$\Delta U_m = \Delta H_m - P \Delta V_m = -RT^2 \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} - PRT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j} \quad (2.38)$$

Función de Helmholtz molar de mezcla real:

$$\Delta A_m = \Delta U_m - T \Delta S_m = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln a_i - PRT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j} \quad (2.39)$$

II.5 Funciones de Exceso

Las funciones de mezcla relacionan la propiedad de la mezcla con la propiedad de los componentes puros que la forman. Sin embargo, para este estudio, es más interesante comparar las propiedades de la mezcla real con las propiedades de la mezcla si fuese ideal. Para este propósito se introducen las funciones de exceso, que se definen como la diferencia entre el valor de la función termodinámica de

la mezcla real y el valor de la función termodinámica de la mezcla ideal en las mismas condiciones de composición, temperatura y presión total.

$$\Delta Z^E = \Delta Z_m - \Delta Z_m^{id} \quad (2.40)$$

Haciendo uso de la expresión (2.23), la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\Delta Z^E = Z_m - Z_m^{id} \quad (2.41)$$

Teniendo en cuenta que todas las propiedades de mezcla ideal son cero excepto las que tienen que ver con la entropía, tendremos que las propiedades de exceso serán igual a las propiedades de la mezcla real excepto las relacionadas con la entropía.

Volumen molar de exceso:

$$\Delta V^E = \Delta V_m = RT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j} \quad (2.42)$$

Entalpía molar de exceso:

$$\Delta H^E = \Delta H_m = -RT^2 \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (2.43)$$

Energía interna molar de exceso:

$$\Delta U^E = \Delta U_m = -RT^2 \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} - PRT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j} \quad (2.44)$$

Función de Gibbs molar de exceso:

$$\Delta G^E = \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln \gamma_i \quad (2.45)$$

Entropía molar de exceso:

$$\Delta S^E = \Delta S_m - \Delta S_m^{id} = -R \sum_{i=1}^r x_i \ln \gamma_i - RT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} \quad (2.46)$$

Función de Helmholtz molar de exceso:

$$\Delta A^E = \Delta A_m - \Delta A_m^{id} = RT \sum_{i=1}^r x_i \ln \gamma_i - PRT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, x_j} \quad (2.47)$$

Las mismas relaciones termodinámicas que existen entre las distintas funciones termodinámicas también existen entre las funciones de exceso, por ejemplo, para la capacidad calorífica de exceso tenemos:

$$\Delta C_P^E = \left(\frac{\partial \Delta H^E}{\partial T} \right)_{P, x_j} = -2RT \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_j} - RT^2 \sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2} \right)_{P, x_j} \quad (2.48)$$

Dado que obtener las propiedades molares de exceso a partir de las relaciones termodinámicas es difícil y además da lugar a resultados imprecisos, estas se obtienen experimentalmente. El valor de la función de Gibbs de exceso se suele obtener mediante estudios de los equilibrios de fase, generalmente, por sencillez, se opta por el equilibrio líquido-vapor; la entalpía molar de exceso, al igual que la capacidad calorífica de exceso, se obtiene a partir de datos calorimétricos, mientras que el volumen de exceso se obtiene mediante la medida de densidades o mediante métodos dilatométricos.

A partir del valor de las funciones obtenidas experimentalmente y de las relaciones termodinámicas necesarias se obtiene el resto de las propiedades molares de exceso.

Las funciones de exceso, al reflejar el comportamiento no ideal de las mezclas, son una gran fuente de información para los investigadores. Estas son un auténtico test para las teorías moleculares referentes a líquidos y permiten establecer relaciones termodinámicas consistentes para mezclas multicomponentes a partir de las representaciones de datos de mezclas binarias. Para finalizar y como aplicación directa, se tiene que las entalpías molares de exceso y los volúmenes molares de exceso se utilizan en los criterios de evaluación de la consistencia termodinámica de los datos de los equilibrios ELV, ELL, ESL isobáricos o isotérmicos, con la ayuda de la ecuación de Gibbs-Duhem.

II.6 Equilibrio Líquido-Líquido

a) Introducción

A menudo, las mezclas líquidas no son homogéneas, sino que coexisten en equilibrio varias fases líquidas, dando lugar a mezclas heterogéneas. Este fenómeno es importante en muchos procesos de separación como la extracción y la destilación extractiva. La miscibilidad parcial es una manifestación de la no idealidad en el comportamiento de los líquidos y su predicción es un test para las teorías de las disoluciones.

Para entender mejor estos fenómenos veremos en primer lugar las condiciones de inestabilidad termodinámica de las mezclas binarias y su posible determinación teórica. Después se estudiará de forma somera el comportamiento de estos sistemas.

b) Estabilidad termodinámica de mezclas líquidas

Como ya se ha indicado, las magnitudes de exceso reflejan las consecuencias del comportamiento no ideal de las mezclas, como indica la ecuación (2,41), y permiten contrastar las distintas teorías con la realidad.

Para el caso de mezclas líquidas, que es el caso que nos interesa, las funciones de exceso permiten estudiar la miscibilidad parcial de dos líquidos mediante el uso de la condición general de estabilidad termodinámica, que establece que la función de Gibbs del sistema debe presentar un mínimo.⁽¹⁾

Supóngase, para facilitar la exposición, que se tiene una representación de la función de Gibbs de mezcla en función de la composición a una temperatura y presión dadas, que típicamente posee una forma como la que se indica en la figura 2-1.

Un estado de equilibrio se caracteriza por presentar la función de Gibbs de mezcla un mínimo a una temperatura, presión y composición dadas; por eso, en la figura, el punto *d* es menos estable que el *f*. La curva a trazos G_2kG_1 representa estados inestables de dos líquidos completamente inmiscibles, cuyos estados de equilibrio están a lo largo de la línea recta G_2mG_1 , éste sería el caso en el que la función de mezcla ΔG_m fuera positiva; por otro lado, la curva G_2nG_1 se corresponde con estados en el que la mezcla es completamente miscible.

Para este trabajo, el caso que nos interesa es el que representa la curva G_2adhG_1 ; en ella la contribución siempre negativa de ΔG_m^{id} y una adecuada ΔG^E se pueden combinar para dar una G_m de la mezcla que para ciertas fracciones molares sea más estable separada en dos fases con adecuada composición que en una única fase con los dos líquidos mezclados. Los estados de la región *cdg* cuyos puntos en la gráfica cumplen la condición matemática de convexidad:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{P,T} < 0 \quad (2.49)$$

son totalmente inestables, e imposibles de obtener experimentalmente.

Los valores de la composición para los cuales $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0$ son puntos de inflexión y se corresponden con los puntos *c* y *g* de la figura; los tramos *ac* y *gh* que corresponden, en principio, con estados inestables, son, en realidad, estados metaestables que sí pueden ser alcanzados experimentalmente. Se denomina curva ESPINODAL a la que se obtiene de representar para diferentes temperaturas la condición matemática anterior a presión constante. Los puntos *b*, *d* y *j* son extremos locales que se determinan haciendo la primera derivada igual a cero.

Como se puede ver por las expresiones (2.7) y (2.8), las composiciones de las fases en equilibrio corresponden con los puntos de tangencia del segmento *afh* con la curva, cuando las dos fases líquidas presentan estas composiciones, cada sustancia tiene el mismo potencial químico en ambas fases; la intersección de la prolongación de dicho segmento con $x_1=0$ y $x_2=1$, permite obtener este potencial.

Se denomina curva BINODAL a la que representa esta pareja de puntos a presión constante para diferentes temperaturas, y es lo que se tratará de determinar de manera experimental en este trabajo para diferentes sistemas.

Para una mezcla binaria ideal, La función de Gibbs de la mezcla es:

$$G_m^{id} = RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + \mu_1^{\circ} x_1 + \mu_2^{\circ} x_2 \quad (2.50)$$

y la función de Gibbs para una mezcla real

$$G_m = \Delta G^E + G_m^{id} = RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + \mu_1^{\circ} x_1 + \mu_2^{\circ} x_2 + \Delta G^E \quad (2.51)$$

La condición de inestabilidad (2.49) conduce a:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^E}{\partial x_1^2}\right) + RT \left[\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2}\right] < 0 \quad (2.52)$$

Para una disolución ideal, $\Delta G^E = 0$, y la condición anterior no se puede dar para ningún valor de x_1 y x_2 , concluyendo que las mezclas ideales no pueden dar lugar a una separación de fases.

Si en virtud de un aumento de temperatura la zona comprendida entre los dos puntos de tangencia degenera en un punto, tendremos lo que denominamos punto de solución crítica; a la fracción y temperatura correspondiente los denominaremos, respectivamente, fracción crítica y temperatura crítica del sistema. En términos del potencial químico supondría que esa región en la que anteriormente era constante degenera en un punto de inflexión. Matemáticamente: ⁽²⁾

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)_{P,T} = 0 \quad (2.53)$$

Teniendo en cuenta la relación existente entre μ y G_m , las relaciones anteriores nos conducen a las expresiones siguientes expresiones: ⁽³⁾

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3}\right)_{P,T} = 0 \quad (2.54)$$

A partir de estas ecuaciones se puede determinar la solubilidad mutua de dos líquidos mediante una representación del potencial de Gibbs de mezcla en función de x_1 encontrando los puntos de doble tangencia. Sin embargo, esto es factible sólo para mezclas binarias, mientras que la aplicación del principio de igualdad de las actividades es completamente general.

Teniendo en cuenta la ecuación (2.52) para mezclas binarias, se podría calcular la temperatura y la composición a las cuales tiene lugar la separación de fases si se utiliza una expresión paramétrica empírica para representar ΔG^E . Es necesario que los parámetros de los que depende ΔG^E sean función de la temperatura para que sea posible reproducir la separación de fases en un amplio rango de temperaturas. Inversamente, si se obtienen valores experimentales de la temperatura y composición del punto crítico (inestabilidad incipiente), se pueden determinar los parámetros que aparecen en la expresión paramétrica empírica de la función de Gibbs de exceso, útiles para resolver posteriormente el equilibrio de fases de sistemas multicomponentes.

Al trabajar con la segunda derivada de la función de Gibbs de exceso se necesitan datos experimentales muy precisos haciendo que este procedimiento no sea muy exacto.

En la literatura, es posible encontrar una gran cantidad de relaciones empíricas para la función de Gibbs de exceso, pero algunas de ellas no son aplicables al estudio del equilibrio líquido-líquido. En general, la mayoría de ecuaciones disponibles para ΔG^E se utilizan para representar el equilibrio líquido-vapor, cuyas características son distintas al equilibrio líquido-líquido. Por ejemplo, la ecuación de Wilson⁽⁴⁾, cuyos parámetros son independientes de la temperatura, no reproduce la separación de fases, siendo necesario introducir parámetros dependientes de la temperatura para poder aplicarla al estudio del equilibrio líquido-líquido.

c) Curvas de coexistencia

De acuerdo con la ley de las fases de Gibbs, para un sistema binario con dos fases, de las tres variables (presión, temperatura y composición), solamente dos de ellas son independientes, es decir, el sistema posee dos grados de libertad. La separación entre las fases está delimitada (o el equilibrio entre las fases está representado) por una superficie en un sistema tridimensional. Para simplificar el diagrama, se mantiene una variable constante. En nuestro caso, esta variable ha sido la presión. De esta

forma, el sistema pasa a tener un solo grado de libertad y la separación entre las fases vendrá representada por una curva en un plano, llamada curva binodal. La figura 2-2a representa la curva binodal más común. Menos frecuentes son las formas encontradas en las figuras 2-2b y 2-2d.

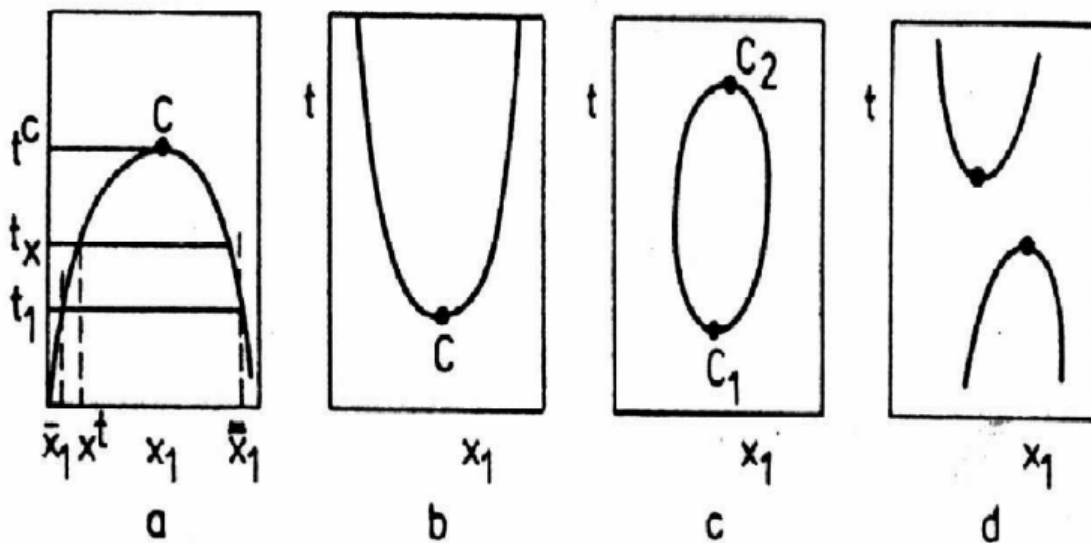


Figura 2-2: Clasificación de los equilibrios líquido-líquido según la forma de la curva de coexistencia

La figura 2-2a representa un sistema con una temperatura crítica superior o temperatura consoluta superior (UCST). En este caso, la solubilidad o miscibilidad mutua aumenta al aumentar la temperatura. La temperatura crítica a una presión dada, es una temperatura a la cual las propiedades de ambas fases líquidas son idénticas. La mezcla es homogénea para temperaturas tal que $t > t_x$ y composición x^t . Si la temperatura t_x se alcanza por enfriamiento, a esta temperatura aparece la primera cantidad infinitesimal de una segunda fase líquida. Si se sigue disminuyendo la temperatura la mezcla se enturbia. A la temperatura t_x se la denomina temperatura de la solución y es la temperatura donde la mezcla homogénea de composición x^t empieza a separarse en dos fases. A temperatura t_1 el sistema está formado por dos fases de composiciones \bar{x}_1 y \bar{x}_1 respectivamente.

En la figura 2-2b, está representado un ejemplo de sistemas que presentan una temperatura crítica inferior o temperatura consoluta inferior (LCST). En este caso la solubilidad mutua disminuye al aumentar la temperatura. Este comportamiento se da en algunas mezclas de aminas con agua (ej: trietilamina + agua).

En la figura 2-2c se muestran sistemas con una curva de miscibilidad cerrada, está es frecuente en mezclas formadas por una sustancia polar con agua. Un típico ejemplo que aparece en la literatura⁽⁵⁻⁶⁾ es el sistema nicotina + agua y dentro de los hidroxietéres (celosolvas) el sistema 2-butoxietanol + agua⁽⁷⁻⁹⁾. También hay tres sistemas formados por glicerina con aminas que presentan el mismo comportamiento (ej: glicerina + benciletilamina).⁽¹⁰⁾

En la figura 2-2d se muestra el ejemplo de sistemas que presentan un punto crítico superior y uno inferior, pero a diferencia de la figura 2-2c, se forman dos curvas separadas (abiertas). Este comportamiento se ha observado en mezclas de azufre con hidrocarburos aromáticos.⁽¹¹⁾

El Equilibrio Líquido-Líquido (ELL) algunas veces es sensible, en cierto grado, al cambio en la estructura de la sustancia. Como se muestra en las figuras 2-3a y 2-3b, este cambio se ve reflejado en las curvas de equilibrio del dietil-éter y tetrahidrofurano con agua.⁽¹²⁾

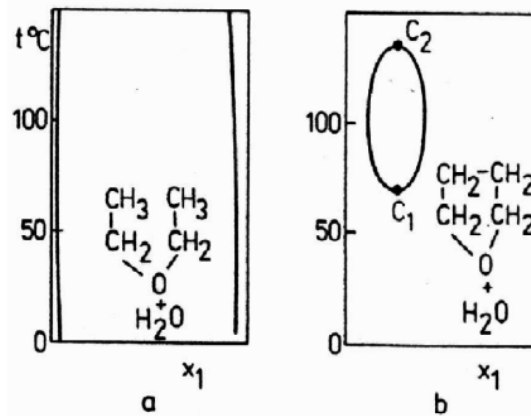


Figura 2-3: Curvas de equilibrio L-L de dietil-éter (a) e hidrofurano (b) con agua.

La baja solubilidad del dietil-éter comparada con la del tetrahidrofurano puede ser debida al hecho de que la parte hidrocarbonada (etil) del dietil-éter puede rotar libremente y romper con esta rotación los clusters que forman las moléculas de agua, conduciendo a un incremento efectivo de la polaridad del agua comparada con la del dietil-éter.

Si se considera la figura 2-2a, donde n_1 moles del componente 1 se mezclan con n_2 moles del componente 2, en la mezcla (formada por una única fase), la fracción molar del componente 1 es $x_1 = \frac{n_1}{n} = \frac{n_1}{n_1+n_2}$. Para $x_1 \in (\bar{x}_1, \bar{x}_1)$, a la temperatura t_1 , existen dos fases de composiciones \bar{x}_1 y \bar{x}_1 respectivamente y mediante un balance de masas se obtiene que $\bar{n} = n \frac{\bar{x}_1 - x_1}{\bar{x}_1 - \bar{x}_1}$ y $\bar{n} = n \frac{x_1 - \bar{x}_1}{\bar{x}_1 - \bar{x}_1}$, donde n, \bar{n} y \bar{n} son el número total de moles, y el número de moles de la primera y segunda fase respectivamente.

En la región heterogénea, es decir, en el intervalo de concentración $x_1 \in (\bar{x}_1, \bar{x}_1)$, las funciones termodinámicas del sistema $Y = V, H, S, A, G, C_p, \dots$ vienen dadas por la relación $Y = \bar{n}\bar{Y}_m + \bar{n}\bar{Y}_m$, donde \bar{Y}_m e \bar{Y}_m son las funciones molares de la primera y segunda fase con composición \bar{x}_1 y \bar{x}_1 , respectivamente.

Aunque la temperatura crítica es la máxima o mínima temperatura de la curva de solubilidad, la composición crítica no tiene que ser idéntica necesariamente a la correspondiente a la temperatura máxima o mínima debido a los errores experimentales, al considerarse el aplanamiento de la curva de solubilidad y a la aparición de una fuerte opalescencia en las proximidades del punto crítico. La composición del punto crítico puede encontrarse mejor de forma indirecta a partir de la intersección de la curva obtenida uniendo las composiciones medias (diámetro) de la coexistencia de fases $\left(\frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_1}{2}\right)$ a cada temperatura con la curva de solubilidad (ley de Cailletet-Mathias).⁽¹³⁾

Cuando la composición se expresa en términos de fracción molar, las curvas de solubilidad son la mayoría simétricas alrededor de $x_1 = 0.5$ para sistemas cuyos componentes tienen pesos moleculares similares o para sistemas no acuosos. Sin embargo, en sistemas acuosos, el agua hace que la mayoría de las curvas de solubilidad sean asimétricas. Sin embargo, si se utilizan fracciones en masa o en volumen para expresar la concentración de éstos sistemas, las curvas son más simétricas que cuando se expresan en función de las fracciones molares.

Se ha observado que el efecto de la presión a temperatura constante es parecido al efecto de la temperatura a presión constante. Las curvas de equilibrio son parecidas a las de la Figura 2-2, excepto que la presión se expresa en ordenadas.⁽¹³⁾

En este trabajo no se trata en detalle el efecto de la presión. Para más información me remito al artículo y libro de Schneider.⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ Es suficiente mencionar aquí, que el efecto notable de la presión en el equilibrio puede alcanzarse a presiones alrededor de 10 a 100 MPa. En términos relativos, se observa un efecto mayor de la presión en sistemas con curvas de miscibilidad cerradas, donde un cambio de la temperatura de 1 K puede ser compensado por un cambio en la presión de 0.5 a 1 MPa.

II.7 Bibliografía

- [1] Oonk, H. A. J., “*Phase Theory. The Thermodynamics of Heterogeneous Equilibria*”, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
- [2] Smith, J. M.; Van Ness, H.C., “*Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*”. McGraw-Hill, 1975.
- [3] Walas, S. M., “*Phase Equilibria in Chemical Engineering*”, Butterworth Publishers, 1985.
- [4] Wilson, G. M.; J. Am. Chem. Soc. 86, (1964) 127.
- [5] Díaz-Peña, M.; Roig Muntaner, A. “*Química-Física*” Vol. II. Alhambra S.A. Madrid, 1978.
- [6] Moore W. J., “*Química Física*”, Tomo 1. URMO, S.A. de Ediciones, Bilbao, 1978.
- [7] Cox, H. L.; Cretcher, L. H., “*The influence of temperature on the reciprocal solubility of the mono-alkyl ethers of ethylene glycol and water*” J. Am. Chem. Soc., 48[2](1926)451–453.
- [8] Poppe, G., “*Piezometric investigations. II. New experiments on the mutual solubility of liquids*” Bull. Soc. Chim. Belg. 44(1935) 640–657.
- [9] Schneider, G.; Wilhelm, G., “*Vapor-liquid equilibrium of the system water-2-butoxyethanol*” Z. Physik. Chem. Neue Fol. 20(1959)219–232.
- [10] Sørensen, J. M.; Artl, W. “*LLE Data Collection*”, Dechema Chemistry Data Series Vol. V., (3 Bände), Frankfurt 1979, 1980.
- [11] Kruyt, H. R., Z. Phys. Chem. 65, (1908) 486.
- [12] Matouš, J.; Hrnčířík, J.; Novák, J. P.; Šobr, “*Liquid-liquid equilibrium in the system water-tetrahydrofuran*” J. Coll. Czech. Chem. Commun. 35(1970)1904–1905.
- [13] Novák, J. P.; Matouš, J.; Pick, J., “*Liquid-Liquid Equilibria*”. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [14] Schneider G., “*Phase equilibria in liquid systems at high pressures*” Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70[5](1966)497–520.
- [15] Schneider G., in “*Experimental Thermodynamics of Nonreacting Fluids*” (Eds. Le Neindre B., Vodar B.), Vol II, Chapter 16–Part 2, “*Phase Equilibria of Liquid and Gaseous Mixtures at High Pressures*”, p.787–801, Butterworths, London, 1975

CAPITULO III: DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

III.1 Introducción

La medida del equilibrio líquido-líquido consiste, cuando se mantiene la presión constante, en la determinación de las composiciones de cada una de las fases a la temperatura a la cual se produce la mezcla o la separación de las fases.

En la determinación experimental influyen factores como los efectos de la gravedad en la mezcla o las impurezas, en particular el agua. Estos factores generan un gradiente de densidad dentro de la mezcla que modifica el equilibrio.⁽¹⁻²⁾ Algunos autores le restan importancia debido a la baja difusión y a los largos tiempos de equilibrio en relación con los tiempos a escala experimental.

Obviamente, la precisión de los datos obtenidos depende tanto del método de medida, así como de los aparatos que controlan el dispositivo experimental.

III.2 Métodos de medida del Equilibrio Líquido-Líquido

El problema de la determinación del equilibrio líquido-líquido se encuentra en el análisis de las fases de equilibrio, especialmente, a bajas solubilidades.

Existen varios métodos para la determinación del equilibrio líquido-líquido. A continuación, se exponen los más relevantes:

a) Método analítico directo

En este método, la mezcla heterogénea se agita intensamente durante un largo periodo de tiempo (al menos dos horas) que depende, esencialmente, de la tensión superficial y la densidad de las fases, para después dejar que ambas fases se separen. Posteriormente se analizan ambas fases por separado. La figura 3-1 refleja un recipiente termostataado que permite la toma de muestras de las fases en equilibrio usando una jeringa o una llave de paso.⁽³⁻⁴⁾

El análisis se puede realizar en términos de propiedades físicas o químicas, por ejemplo, el índice de refracción⁽⁵⁾ o mediante un análisis cromatográfico directo. Hay que tener en cuenta que cuando se hace uso de estas propiedades para determinar la concentración de las fases en equilibrio hay que hacer un calibrado previo.

Normalmente, la calibración no puede realizarse muy cerca del límite de miscibilidad, por lo que la determinación de la concentración se lleva a cabo o bien a una temperatura diferente, o bien después de una dilución de uno de los componentes hasta que la mezcla analizada se encuentre en la región homogénea.

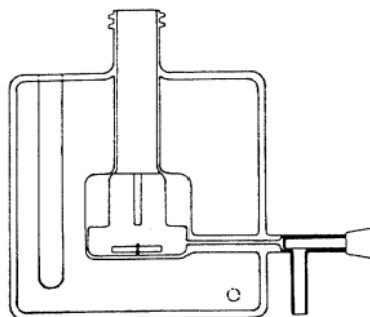


Figura 3.1: Esquema de un recipiente utilizado en el método analítico directo

Este método se suele aplicar a sistemas con bajas solubilidades mutuas donde otros procedimientos son menos apropiados y requiere el uso de un método analítico adecuado.

b) Método volumétrico

El método volumétrico consiste en hacer un mínimo de dos medidas del volumen de ambas fases en equilibrio para varias concentraciones de los componentes. Las medidas se realizan en ampollas calibradas colocadas en un baño termostático. Para conseguir que las muestras estén bien mezcladas se utiliza un agitador magnético, o en el caso de que la ampolla contenga bolas de cristal se la hace rotar.

Un balance de masas para dos conjuntos de medidas basado en las masas de los componentes individuales y en la determinación de los volúmenes de fase lleva a las siguientes expresiones para la fracción en masa de un componente en ambas fases.⁽³⁾

$$\omega_1^{(1)} = \frac{\beta_1^{(1)}}{\beta_1^{(1)} + \beta_2^{(1)}} =$$

$$= \left[m_{1,I} V_{II}^{(2)} - m_{1,II} V_I^{(2)} \right] \times \left[V_{II}^{(2)} (m_{1,I} + m_{2,I}) - V_I^{(2)} (m_{1,II} + m_{2,II}) \right]^{-1} \quad (3.1)$$

$$\omega_1^{(2)} = \left[m_{1,II} V_I^{(1)} - m_{1,I} V_{II}^{(1)} \right] \times \left[V_I^{(1)} (m_{1,II} + m_{2,II}) - V_{II}^{(1)} (m_{1,I} + m_{2,I}) \right]^{-1} \quad (3.2)$$

donde $V_I^{(k)}$ es el volumen de la fase k en la primera serie de medidas, $V_{II}^{(k)}$ es el volumen de la fase k en la segunda serie de medidas, $m_{i,I}$ es la masa del componente i en la primera serie de medidas, $m_{i,II}$ es la masa del componente i en la segunda serie de medidas y $\beta_1^{(k)}$ es la concentración específica $m_i/V^{(k)}$ del componente i en la fase k.

Este método no es práctico para componentes con bajas solubilidades mutuas, siendo usado para sistemas formados por sustancias con gran solubilidad mutua (varios tantos por cierto en masa). Este método requiere una gran cantidad relativa de componentes.

c) Método turbidimétrico

El método turbidimétrico se basa en la observación de una turbidez (opalescencia) cuando se produce una transición de fase originada por un cambio en la temperatura (o presión) a una composición y presión (o temperatura) constantes, o por la adición añadir uno de los componentes del sistema a temperatura y presión constantes.

En la determinación de la temperatura a la cual las dos fases se separan a una concentración dada, se transfiere a una ampolla provista de agitación, una cantidad conocida de un componente dado o una cantidad dada de una mezcla homogénea. La formación o desaparición de dos fases (formación o desaparición de turbidez) se consigue bajo agitación cuando la temperatura varía. Para ello, la ampolla es introducida en un baño con control de temperatura. Dependiendo de las temperaturas que se quieran alcanzar se usará un compuesto adecuado para el baño (agua, glicerina...)

La medida se puede llevarse a cabo directamente en el instrumento usado en el método analítico directo de determinación del ELL.⁽⁴⁾

El método puede ser automatizado midiendo la intensidad de luz dispersada o la disminución de la intensidad de un rayo de luz primario (por ejemplo, un láser) mediante un sensor de luz (fotodiodo, ...). La parametrización del dispositivo es complicada, ya que el grado de turbidez es muy poco reproducible de un sistema a otro, además, aparecen diversos efectos externos de muy difícil control (movimiento del frasco, variación de la transparencia del agua debido a la formación de burbujas, ...).

Se puede demostrar⁽⁶⁾ que cuanto más diferentes son los índices de refracción de los líquidos mezclados mayor será la intensidad de la opalescencia.

d) Método calorimétrico

El método propuesto por J. Arnauts et al.⁽⁷⁾ usa el cambio de entalpia que se produce en el cambio de fases. Este cambio puede detectarse con un calorímetro si el salto de entalpia producido es lo suficientemente grande.

III.3 Dispositivo Experimental usado

El sistema experimental empleado en este trabajo se basa en la medida de la temperatura cuando una mezcla homogénea (en una fase) se separa en dos. La transición de fase viene determinada por la aparición de una turbidez u opalescencia que es detectada visualmente (método turbidimétrico) y actualmente gracias a la caída brusca de la intensidad que detecta un fotodiodo. Antes de instalar un láser y un fotodiodo, una de las mayores dificultades del método turbidimétrico era determinar el criterio para garantizar la reproducibilidad de las medidas para los distintos sistemas, ya que, dependiendo del sistema, la opalescencia aparece bruscamente o de forma muy progresiva (tal efecto se debe a la relación entre los índices de refracción). El criterio de turbidez, era, por tanto, subjetivo y requiere de un proceso largo de observación de las mezclas.

El dispositivo experimental (ver Figura 3.3) está compuesto de un recipiente termostataado de cristal con una cámara externa que permite hacer el vacío. De esta forma, se evita la pérdida de calor por convección o radiación para conseguir un mejor control de la temperatura. Se utiliza un baño de agua (modelo GRANT LTC6-40RS) para el barrido de temperatura, haciendo posible trabajar con agua en un intervalo entre 5°C y 90 °C (el rango se puede ampliar si se sustituye el agua por otros líquidos).

El baño y el recipiente están conectados mediante unos tubos de goma recubiertos de un aislante con objeto de minimizar las pérdidas de energía en forma de calor. Se introduce la mezcla en una celda de cristal de pequeñas dimensiones (0.04 m de alto por 0.009 m de diámetro) para evitar la evaporación y los efectos de la gravedad. La celda se cierra con un tapón de rosca (cubierta con teflón para impedir fugas y la entrada de agua) que lleva unido una varilla de metal que permite colocarla en la posición adecuada (a la misma altura y lo más cerca posible a la sonda de temperatura). Para conseguir la agitación se introducen unos pequeños agitadores magnéticos cilíndricos en el interior que giran cuando lo hace un agitador magnético (modelo P-SELECTA AGIMATIC-S). Igualmente, un agitador magnético cilíndrico más grande en el fondo de la vasija, favorece más, si cabe, la homogeneidad de la temperatura del agua que circula en la celda donde se introduce la de medida.

Para conseguir un mayor hermetismo de la celda, se refuerza recubriendo de Parafilm® el exterior de la misma, esta a su vez con cinta aislante y un anillo de goma que se encaja en la celda para prevenir su descomposición a altas temperaturas, así como evitar que la cinta se pueda despegar.

Para medir la temperatura se utiliza una resistencia de platino (Pt-1000) unida a un multímetro de alta precisión modelo Philips PM2534 (6 dígitos y medio). Este termómetro se calibró previamente en base a la escala de temperatura ITS-90, tomando como puntos fijos, el punto triple del agua y el punto de fusión del Galio.

Las siguientes figuras muestran un esquema del dispositivo experimental y el dispositivo real.

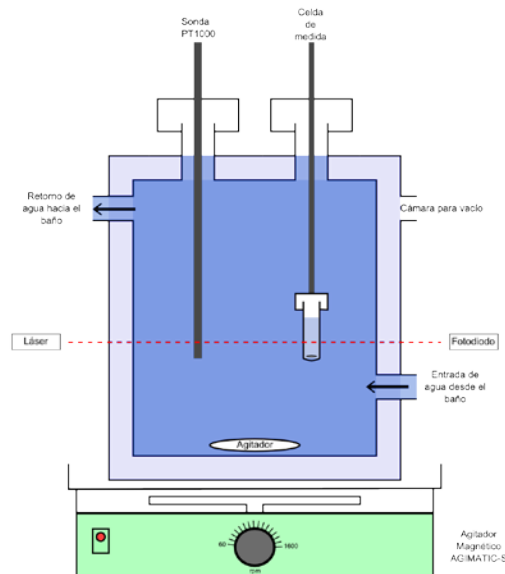


Figura 3.2 Esquema del dispositivo de medida (vista frontal)

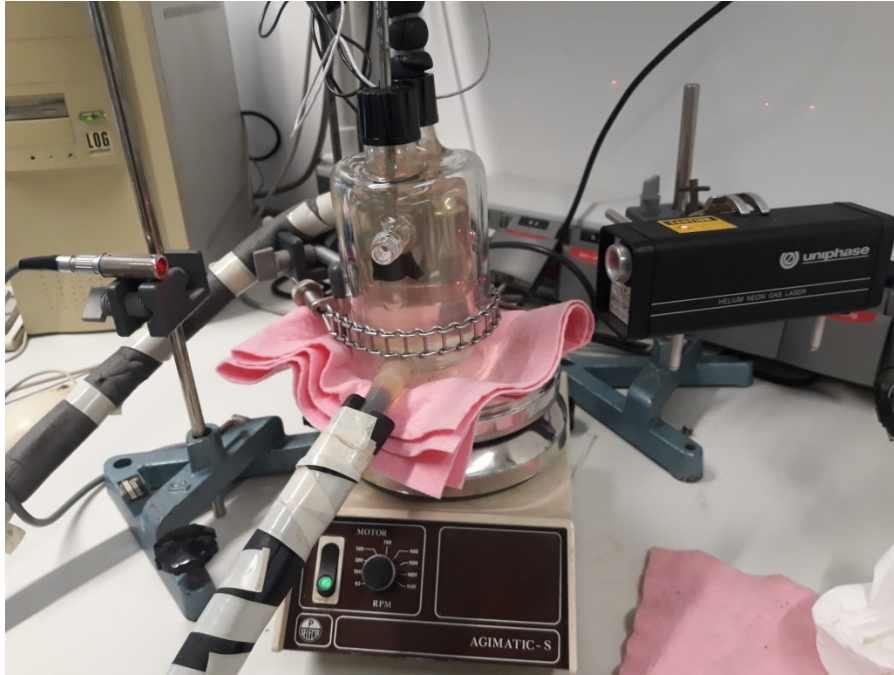


Figura 3.3: Montaje utilizado para la medida del equilibrio líquido-líquido

Cuando la temperatura de trabajo es del orden o inferior a la temperatura ambiente, se necesita un sistema refrigerante que permita alcanzar tales temperaturas. El baño utilizado cuenta con un compresor que permite enfriar el líquido empleado para alcanzar temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Cambiando el líquido del baño, se puede ampliar el rango de trabajo.

Tanto el multímetro que mide la resistencia de platino como el que determina la intensidad luminosa que incide en la fotocélula (Agilent 34410A), están conectadas mediante GPUB (IEEE-488) a un ordenador. Así mismo el baño está conectado por puerto COM al mismo ordenador. De este modo, se ha realizado mediante la aplicación VEE de Agilent un programa para la adquisición de datos totalmente automatizada.

III.4 Calibrado del termómetro

De acuerdo con la ITS-90^(8,9), la temperatura entre el punto triple del hidrógeno (13,8033 K) y el punto de congelación de la plata (961.78 K) viene definida en términos de un termómetro de resistencia de platino calibrado en un conjunto de subrangos definidos por diferentes puntos fijos. En nuestro caso, nos hemos centrado en el subrango de temperaturas definido entre el punto triple del agua y el punto de fusión del galio. Dichas temperaturas están fijadas en 273.16K (0.01°C) y 302.9146K (29.7646°C) respectivamente.

En cualquier caso, las temperaturas están determinadas en términos del cociente $W(T_{90})$ entre la resistencia $R(T_{90})$ a la temperatura T_{90} y la resistencia a 273.16 K, a la temperatura del punto triple del agua:

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(T_{90}) \quad (3.3)$$

El valor de la resistencia en el punto de fusión del galio la obtenemos realizando la media en la zona plana y dio como resultado:

$$1115,533 \pm 0,001 \Omega$$

Análogamente se midió la resistencia del termómetro de platino para el punto triple del agua. En este caso el resultado fue

$$1000,143 \pm 0,001 \Omega$$

Con el valor de la resistencia de la sonda Pt-1000 en los dos puntos fijos y utilizando las ecuaciones de la ITS-90^(8,9) obtenemos el valor de la constante necesaria para transformar la resistencia medida en temperatura.

Todas las ecuaciones están implementadas en un programa de ordenador de forma que la resistencia media por el multímetro es leída por el ordenador y transformada directamente en temperatura.

III.5 Método de Medida

a) Preparación de la mezcla.

Para la preparación de las mezclas se utilizan celdas de vidrio en las que se introducen los componentes de la mezcla y se utiliza un vaso de precipitado como soporte para poder realizar las medidas. Los componentes se introducen mediante jeringas de cristal con volumen de 1 cm³ de capacidad. Para este trabajo se utilizó una balanza Sartorius NSU125p, que tiene una precisión en la medida de 10⁻⁸ Kg. Para la conversión de las masas a fracciones molares se utiliza la tabla de pesos atómicos relativos de 2015 publicada por la IUPAC⁽¹⁰⁾. El método de pesada proporciona un error en la fracción molar del orden de 0.0001, aunque debido a la posible volatilidad, se estima que este es de 0.0005.

La corrección de pesada debido al empuje del aire para este trabajo es irrelevante. Un cálculo elemental para la fracción molar con esta corrección nos da como resultado

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}\right)M_1}}{\frac{m_1}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_1}\right)M_1} + \frac{m_2}{\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_2}\right)M_2}} \quad (3.9)$$

donde m_i son las masas medidas por la balanza, M_i son sus masas moleculares y ρ_i las densidades de los líquidos y el aire.

Para evitar que los líquidos puros cojan humedad se ha usado como desecante tamiz molecular (molecular sieve unión carbide type 4 Å).

Las pesadas se realizan por diferencia, es decir, primero se pesa el soporte junto a la celda vacía, después se pesa con el primero de los componentes y finalmente con los dos. Para elegir que componente se introduce en primer lugar se recurre a la volatilidad relativa, de manera que se introduce primero el que tiene una presión de vapor menor. A continuación, se sella la celda con Parafilm® y teflón.

Una vez tomadas las medidas se procede a la limpieza del material utilizado. Primero se limpia con alcohol y después con acetona, finalmente se introducen en un horno para su secado.

b) Determinación de la Temperatura de Transición.

Primero la celda con la mezcla se introduce en el recipiente termostataado con agitación magnética y en caso de ser necesario se calienta hasta tener la mezcla en fase homogénea. A continuación, se disminuye la temperatura hasta que la mezcla se separa en dos fases para tener una temperatura aproximada a la que se produce la transición. La mezcla se vuelve a calentar hasta tener de nuevo una única fase y finalmente se enfría la mezcla lentamente (enfriamiento no superior a 1.2 K/h) hasta la aparición de la segunda fase. Durante todo el proceso el sistema se somete a agitación mediante un agitador magnético antes mencionado. La agitación es necesaria para evitar confusión con:

1. Estados metaestables comprendidos entre las curvas binodal y espinodal. Esto puede dar lugar a estados de aparente miscibilidad y transparencia pero que en realidad estarían por debajo de la curva de equilibrio de modo que si no se agita de manera adecuada se podría dar una temperatura inferior a la correcta.
2. En torno a las moléculas de agua (que se intenta que sean las menores posibles, pero es imposible llegar al 0%) se pueden producir microfases o micelas que producen una opalescencia que no se corresponde con un verdadero cambio de fase. La agitación destruye las micelas y microfases permitiendo obtener la temperatura correcta de transición.

Es importante señalar que la turbidez observada es mucho más pronunciada en el entorno del punto crítico. Por este motivo, las temperaturas obtenidas en esta región son más reproducibles (≈ 0.02 K).

c) Medidas Precisas Cerca del Punto Crítico.

Es necesario hacer medidas muy precisas en las inmediaciones de la zona crítica de la curva de coexistencia para así determinar las coordenadas críticas.

Se puede encontrar la temperatura crítica con gran precisión si se cubre la región crítica con abundantes puntos experimentales. Sin embargo, dada la dependencia suave de la composición crítica con la concentración es más difícil determinar la composición crítica.

Para determinar la composición crítica cuando varía la temperatura, un procedimiento, es seguir la posición de formación del menisco y su movimiento vertical para mezclas con varias composiciones. El menisco está en la mitad de la columna, a la composición crítica, y su posición no varía cuando se incrementa la temperatura con relación a la temperatura crítica. La medida de la posición del límite de las fases para mezclas de composición entorno a la composición crítica permite la determinación de esta.

También es posible determinar la composición crítica a través de la regla de Cailletet-Mathias que da la dependencia lineal del diámetro de la curva de coexistencia con la temperatura reducida τ :

$$\frac{x' + x''}{2} = x_c(1 + A_1\tau) \quad (3.9)$$

Otro criterio para poder determinar la composición crítica es la coincidencia de la densidad media de las fases conjugadas con la densidad de la mezcla en la fase homogénea.

III.6 Bibliografía

- [1] Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., “*Liquids and Liquids Mixtures*”, Third Ed., Butterworths, London, 1982.
- [2] Greer, S. C., “*Liquid-Liquid Critical Phenomena*”, *Acc. Chem. Rev.* 11[11](1978)427–432.
- [3] Novák, J. P.; Matouš, J.; Pick, J., “*Liquid-Liquid Equilibria*”. Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [4] Fabries, J. F.; Gustin J.-L.; Renon, H., “*Experimental measurements of phase equilibrium properties for systems containing n-heptane, benzene, N-methylpyrrolidone, and monoethanolamine. Representation by the NRTL equation*”, *J. Chem. Eng. Data.* 22[3](1977)303–308.
- [5] Nakata, M.; Kuwahara, N.; Kaneko, M., “*Coexistence curve for polystyrene–cyclohexane near the critical point*”, *J. Chem. Phys.* 62[11](1975)4278–4283.
- [6] Landau, L. D.; Lifshitz, E. M., “*Curso de Física Teórica. Vol 8. Electrodinámica de los medios continuos*”, Reverté, Barcelona 1975.
- [7] Arnauts, J., De Cooman, R., Vandeweerd, P., Koningsveld, R., Berghmans, H., “*Calorimetric analysis of liquid–liquid phase separation*”, *Thermochim. Acta*, 238(1994)1–16.
- [8] Preston–Thomas, H., “*The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*”, *Metrologia* 27[1](1990)3–10.
- [9] McGlashan, M.L., “*The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*”, *J. Chem. Thermodyn.* 22[7](1990)653–663.
- [10] [IUPAC]CIAAW. “*Atomic weights of the elements 2015*”, <https://ciaaw.org/atomic-weights.htm>, (Accessed 11–23–2017).

CAPITULO IV: SISTEMA TEST

IV.1 Medida del Sistema Test

Para que sea posible comparar las diferentes técnicas de medida es necesario un sistema que sea ampliamente conocido y que haya sido medido con suficiente exactitud. Uno de esos sistemas es el formado por metanol + *n*-heptano, que ha sido determinado por gran cantidad de autores. Entre los datos existentes en la literatura se ha elegido los datos obtenidos por Hradetzky y Brittrich,⁽¹⁻²⁾ y Mozo, I.⁽³⁾

		Metanol	<i>n</i> -Heptano
Este trabajo	procedencia	Fluka(>99.5%)	Fluka(>99.5%)
Hradetzky et al. ⁽¹⁻²⁾	procedencia	VEB(>99.9%)	Alfa(99.86%)
Mozo, I. ⁽³⁾	procedencia	Fluka(>99.5%)	Fluka(>99.5%)

Tabla 4-1: Procedencia de las sustancias empleadas en este trabajo y en la literatura.

sistema test	X _c		T _c /K	
	Este trabajo	Literatura	Este trabajo	Literatura
metanol+ <i>n</i> -heptano	0.605	0.601 ⁽³⁾ 0.61 ⁽¹⁻²⁾	324.22	324.57 ⁽³⁾ 324.06 ⁽¹⁻²⁾

Tabla 4-2: Comparación coordenadas del punto crítico en este trabajo y en la literatura.

x-MeOH	T/K
0.4875	324.26
0.4365	323.06
0.3877	321.55
0.363	320.96
0.7766	322.04
0.7044	323.98
0.6023	324.28
0.5077	324.04
0.6807	324.09
0.802	320.02
0.2395	309.27

Tabla 4-3: Datos experimentales del sistema test de este trabajo.

- a) Las incertidumbres estimadas, *u*, son: $u(x)=\pm 0.0005$; $u(T)=\pm 0.05$ K; $u(P)=\pm 0.01$ kPa;

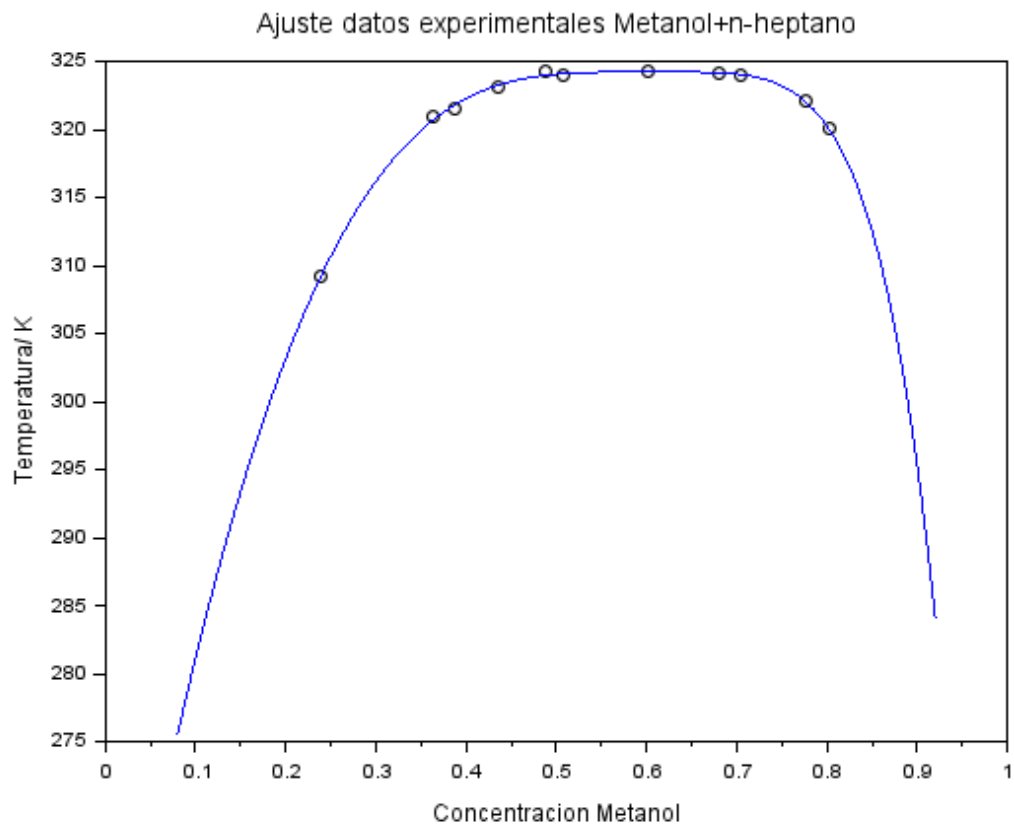


Figura 4-1: Datos experimentales del sistema test y curva de ajuste.

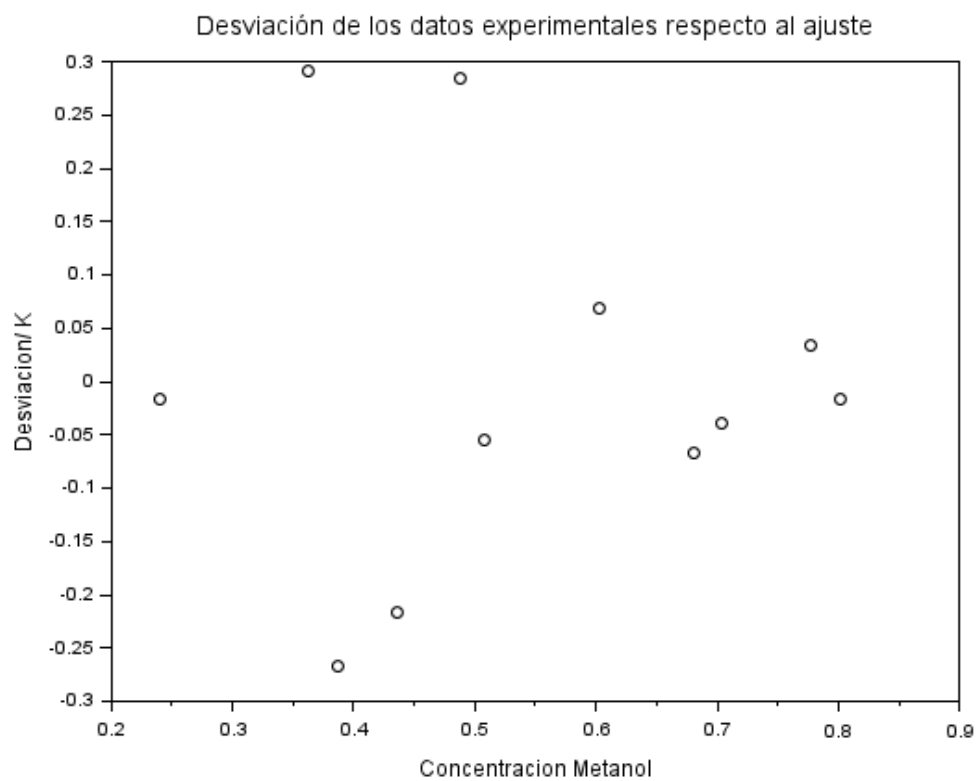


Figura 4-2: Desviación de los datos experimentales del sistema test respecto de la curva de ajuste.

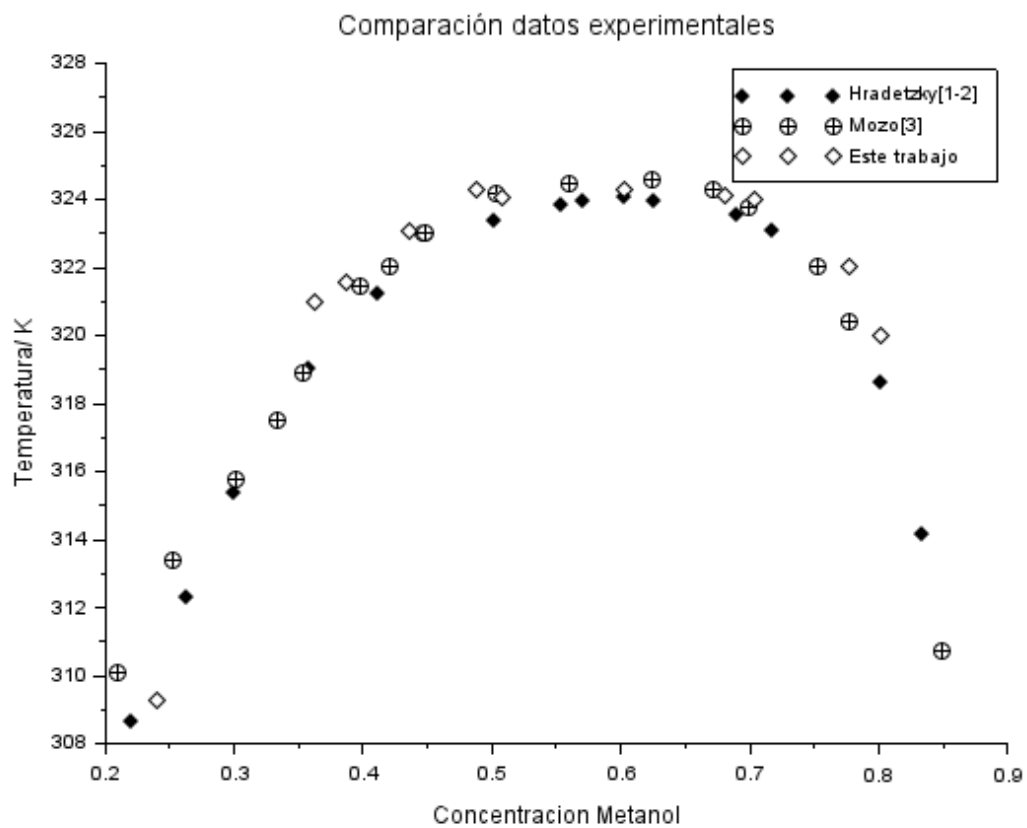


Figura 4-3: Comparación del sistema test de este trabajo con los datos de la literatura.

IV.2 Bibliografía

- [1] Hradetzky, G., Bittrich, H.-J., Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A., 3(1986)216–217.
 [2] Hradetzky, G., Lempe, D.A., Bittrich, H.-J., Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A., 4(1991)294
 [3] Mozo, I., *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Valladolid, 2003.

CAPITULO V: RESULTADOS EXPERIMENTALES

V.1 Introducción.

Como se ha indicado al comienzo de este trabajo, el objetivo de este trabajo de fin de grado es la determinación de las curvas de coexistencia del equilibrio líquido-líquido para los sistemas binarios 3-fenil-1-propanol + *n*-alcanos, continuando un trabajo que el grupo GETEF viene realizando desde los años 80 en el Departamento de Física Aplicada. El propósito es alcanzar un mayor conocimiento de las interacciones moleculares que se producen en las mezclas líquidas de no electrolitos.

La determinación de las curvas de equilibrio líquido-líquido ayuda en la comprensión de estas interacciones y como éstas se ven afectadas por la geometría y el grupo o los grupos funcionales de los compuestos que integran la mezcla.

V.2 Resultados Experimentales

La procedencia, contenido en agua, densidad, fracción molar inicial en % y el número de identificación CAS de los compuestos utilizados se exponen en la tabla 5-1. La densidad de los compuestos puros además de darnos información acerca de la pureza de los mismos, nos permite conocer el volumen aproximado de cada uno de los líquidos que tenemos que tomar para preparar una fracción molar próxima a la deseada. Aunque la fracción molar se calcula como es evidente por pesada.

Tabla 5-1:

Propiedades de los compuestos puros empleados a 298.15 K y presión atmosférica.

Compuesto	CAS	Fuente	Fracción molar Inicial	ρ /kgm ⁻³ Exp.	ρ /kgm ⁻³ Lit.	Contenido en agua ^b
3-fenil 1-propanol	122-97-4	Sigma-Aldrich	≥99%	997.780	1033 ⁽¹⁾	57 ppm
<i>n</i> -Octano	111-65-9	Sigma-Aldrich	≥99%	698.682	698.62 ⁽²⁾	38 ppm
<i>n</i> -Decano	24-18-5	Fluka	≥99%	726.347	726.28 ⁽²⁾	20 ppm
<i>n</i> -Dodecano	112-40-3	Fluka	≥98%	745.508	745.31 ⁽²⁾	25 ppm
<i>n</i> -Tetradecano	629-59-4	Fluka	≥99%	759.275	759.29 ⁽²⁾	25 ppm
<i>n</i> -Hexadecano	544-76-3	Fluka	≥99%	770.221	770.06 ⁽²⁾	33 ppm

Incertidumbre en la medida de la densidad $\Delta(\rho) = \pm 0.02 \text{ kgm}^{-3}$; $\Delta(T) = \pm 0.01 \text{ K}$; $\Delta(P) = \pm 0.01 \text{ kPa}$

V.3 Correlación y Ajuste de los Datos Experimentales

Normalmente,⁽³⁻⁷⁾ para ajustar los datos experimentales de las curvas de coexistencia Líquido-Líquido se hace por mínimos cuadrados empleando un algoritmo Marquardt,⁽⁸⁾ dando a todos los puntos el mismo peso estadístico, a la ecuación

$$T_{cal} = \sum_{i=0}^{n-2} a_i \left[\frac{x_1/x_1^c - x_2/x_2^c}{x_1/x_1^c + x_2/x_2^c} \right]^{2i}; \quad a_0 = T_c; \quad a_n = x_1^c \quad (5.1)$$

Donde *n* es el número de coeficientes ajustados, *a_i* y *N* el número de puntos experimentales.

La desviación estándar $\sigma(T)$ del ajuste se define mediante la ecuación

$$\sigma(T)/K = \left[\frac{\sum (T_i^{exp} - T_i^{cal})^2}{N-n} \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

Se ha demostrado⁽⁹⁾ que el resultado del ajuste para las sustancias empleadas en este estudio no es tan bueno como el que se obtiene normalmente al ajustar los datos del LLE, probablemente se debe a que

las zonas planas de las curvas de coexistencia son muy planas en la zona cercana al punto crítico, haciendo que la ecuación (5.1) no sea capaz de ajustar con precisión los datos experimentales. Por este motivo, los datos experimentales se ajustaron usando el mismo algoritmo Marquardt⁽⁸⁾ a la ecuación:

$$T/K = T_c/K + k|y - y_c|^m \quad (5.3)$$

Donde

$$y = \frac{\gamma x_1}{\{1+x_1(\gamma-1)\}} \quad (5.4)$$

$$y_c = \frac{\gamma x_{1c}}{\{1+x_{1c}(\gamma-1)\}} \quad (5.5)$$

En las ecuaciones (5.3) a (5.5), m , k , γ , T_c y x_{1c} son los coeficientes a determinar mediante el ajuste de los datos experimentales. En particular T_c y x_{1c} son la temperatura y composición crítica respectivamente. Esta ecuación se ha utilizado con excelentes resultados al aplicarla a sistemas de metanol con alcanos.⁽¹⁰⁻¹¹⁾

Cuando $\gamma=1$, la ecuación (5.3) se asemeja a la ecuación:⁽¹²⁻¹⁴⁾

$$\Delta x_1 = B\tau^\beta \quad (5.6)$$

Donde $\Delta x_1 = \bar{x}_1 - \overline{\bar{x}}_1$ es el parámetro de orden, el cual puede ser una diferencia de densidad o fracción molar en fases conjugadas, τ es la temperatura reducida, dada por la ecuación $(T_c-T)/T_c$; β es el exponente crítico correspondiente al parámetro de orden y B la amplitud.

El valor de β depende de la teoría aplicada para su determinación,⁽¹²⁻¹⁴⁾ pero generalmente su valor es próximo a 1/3.

Para las magnitudes que al expresarse en términos de ley de potencias divergen a infinito (ej: capacidad calorífica a presión constante, C_p , coeficiente de expansión térmico, α , ...) o convergen a cero (tensión superficial) en el punto crítico,⁽¹²⁻¹⁴⁾ es común la ecuación (5.6). Esto se debe a que las funciones termodinámicas no son analíticas en las cercanías del punto crítico y no se pueden desarrollar en serie de Taylor en dicha región (no se comportan clásicamente).

Cuando γ se desvía de la unidad, en la ecuación (5.3), desplaza la curva de coexistencia, pero cerca del punto crítico ($y-y_c$) se reduce a $(x-x_c)$.

V.4 Tablas y Figuras

Tabla 5-2: Datos experimentales^a del equilibrio líquido-líquido 3-fenil-1-propanol (1) + n -alcanos (2)

3-fenil-1-propanol (1) + n -octano (2)				3-fenil-1-propanol (1) + n -decano (2)			
x_1	T(K)	x_1	T(K)	x_1	T(K)	x_1	T(K)
0.0908	276.84	0.4604	297.66	0.1821	295.52	0.5395	306.44
0.1469	286.62	0.4894	297.56	0.2128	298.72	0.5609	306.26
0.1586	288.26	0.5123	297.41	0.2339	300.47	0.5841	306.19
0.1823	290.95	0.5444	296.92	0.2688	302.61	0.6144	305.47
0.2054	292.89	0.5769	296.01	0.2910	303.56	0.6460	304.12
0.2438	295.16	0.6102	294.69	0.3262	304.93	0.6801	302.48
0.2766	296.29	0.6389	293.31	0.3500	305.57	0.7062	300.87
0.3052	296.97	0.6720	291.01	0.3851	306.21	0.7349	298.93
0.3402	297.41	0.6990	288.96	0.4141	306.23	0.7607	296.39
0.3862	297.63	0.7347	285.76	0.4406	306.57	0.7893	293.31
0.3901	297.62	0.7604	282.95	0.4647	306.47	0.8219	288.87
0.4292	297.79	0.7888	279.55	0.5025	306.50	0.5395	306.44

^{a)} Las incertidumbres estimadas, u , son: $u(x)=\pm 0.0005$; $u(T)=\pm 0.05$ K; $u(P)=\pm 0.01$ kPa;

Tabla 5-2: (continuación) Datos experimentales^a del equilibrio líquido-líquido 3-fenil-1-propanol (1) + *n*-alcanos (2)

3-fenil-1-propanol (1) + <i>n</i> -dodecano (2)				3-fenil-1-propanol (1) + <i>n</i> -tetradecano (2)			
x_1	T(K)	x_1	T(K)	x_1	T(K)	x_1	T(K)
0.1516	296.08	0.5283	315.91	0.1917	308.22	0.5632	325.82
0.1792	300.34	0.5637	315.97	0.2133	310.63	0.5911	325.98
0.2147	304.40	0.5845	316.00	0.2416	313.03	0.6208	325.99
0.2411	307.12	0.6300	315.75	0.2694	315.50	0.6514	325.70
0.2628	309.09	0.6540	315.70	0.2974	317.86	0.6816	325.53
0.2916	310.70	0.6848	315.13	0.3335	320.37	0.7105	325.23
0.3262	312.78	0.7121	314.49	0.3574	321.52	0.7435	324.51
0.3610	313.88	0.7311	313.86	0.3832	322.71	0.7711	323.21
0.3822	314.43	0.7618	312.36	0.4147	323.95	0.8020	321.05
0.4116	315.09	0.7951	309.66	0.4453	324.55	0.8148	319.66
0.4420	315.54	0.8199	306.24	0.4751	325.14	0.8562	312.94
0.4761	315.79	0.8404	302.18	0.5141	325.81	0.8844	305.93
0.5046	315.90	0.8632	296.94	0.5374	325.72	0.9168	294.16

b) Las incertidumbres estimadas, u , son: $u(x)=\pm 0.0005$; $u(T)=\pm 0.05$ K; $u(P)=\pm 0.01$ kPa;

3-fenil-1-propanol (1) + <i>n</i> -hexadecano (2)			
x_1	T(K)	x_1	T(K)
0.2228	316.79	0.5934	334.04
0.2437	318.38	0.6251	334.21
0.2752	321.38	0.6501	334.25
0.3040	323.85	0.6861	334.19
0.3306	325.84	0.7097	333.89
0.3579	327.49	0.7385	333.71
0.3825	328.98	0.7673	333.23
0.4176	330.57	0.7992	331.81
0.4427	331.52	0.8296	329.55
0.4748	332.53	0.8576	325.88
0.5058	333.24	0.8854	319.78
0.5392	333.77	0.9152	311.08
0.5651	333.96		

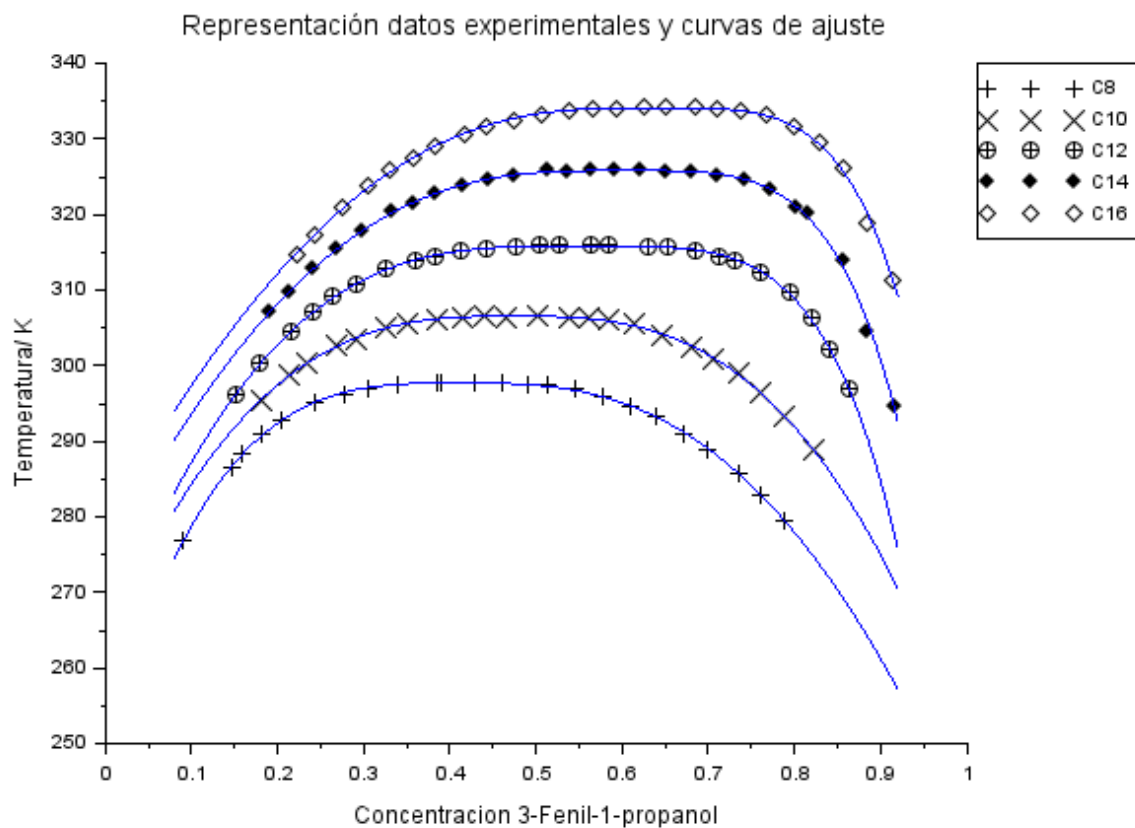


Figura 5-1: Curvas ELL de los sistemas 3-fenil-1propanol (1) + n -alcanos (2)

Tabla 5-3: Coeficientes en la ecuación (1) para el ajuste de los pares (x_i, T) de la Tabla 2 de los sistemas 3-fenil-1-propanol(1) + n -alcano(2);

N	m	K	α	$T_C(K)$	x_{1C}	$\sigma(T) (K)$
3-fenil-1-propanol (1) + Octano (2)						
24	3.028	-439	1.341	297.70	0.4113	0.08
3-fenil-1-propanol (1) + decano (2)						
26	2.870	-369	1.010	306.55	0.4747	0.11
3-fenil-1-propanol (1) + Dodecano (2)						
26	3.761	-991	0.661	315.80	0.5610	0.11
3-fenil-1-propanol (1) + tetradecano (2)						
26	3.357	-660	0.522	325.83	0.6078	0.09
3-fenil-1-propanol (1) + Hexadecano (2)						
26	3.307	-605	0.455	334.15	0.650	0.10

V.5 Bibliografía

- [1] Francesconi, R., A. Bigi, A., F. Comelli, F., “*Enthalpies of Mixing, Densities, and Refractive Indices for Binary Mixtures of (Anisole or Phenetole) + Three Aryl Alcohols at 308.15 K and at Atmospheric Pressure*”, J. Chem. Eng. Data. 50[4](2005)1404–1408.
- [2] Riddick, J. A., Bunger, W.B., Sakano. T.K., “*Organic Solvents: Techniques of Chemistry*” Vol II, Weissberger, A., Ed., Wiley, New York, 1986.
- [3] González, J. A., García, I., Cobos, J. C., Casanova, C., “*Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 4. Liquid-liquid equilibria of dimethyl carbonate + selected n-alkanes*”, J. Chem. Eng. Data. 36[2](1991)162–164.
- [4] Spinolo, G., Riccardi, R., “*Liquid-liquid equilibria in propanone and n-alkane mixtures*”, Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures, Ser.A, 2(1977)91–94.
- [5] Messow, U., Doye, U., Kuntzsch, S., Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A, 2(1980)156.
- [6] Malesinska, B., Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A, 3(1974)172.
- [7] Ferloni, P., Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures Ser. A, 3(1974)176.
- [8] Bevington, P. R. “*Data Reductions and Error Analysis for the Physical Sciences*”, McGraw-Hill Book Comp., 1969.
- [9] Rubio, M. A., “*Tesis de Licenciatura*”, Universidad de Valladolid, 1998.
- [10] Ott, J.B., Hölscher, I.F., Schneider, G.M., “*(Liquid + liquid) phase equilibria in (methanol + heptane) and (methanol + octane) at pressures from 0.1 to 150 MPa*”, J. Chem. Thermodyn. 18[9](1986)815–826.
- [11] Haarhaus, U., Schneider, G.M., “*(Liquid + liquid) phase equilibria in (methanol + butane) and (methanol + pentane) at pressures from 0.1 to 140 MPa*”, J. Chem. Thermodyn. 20[10](1988)1121–1129.
- [12] Stanley, H. E. “*Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*”, Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [13] Rowlinson, J. S., Swinton, F. L., “*Liquids and Liquids Mixtures*”, Third Ed., Butterworths, London, 1982.
- [14] Novák, J. P.; Matouš, J.; Pick, J., “*Liquid-Liquid Equilibria*”. Elsevier, Amsterdam, 1987.

CAPITULO VI: DISCUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES. CONCLUSIONES.

VI.1 Discusión de los Datos Experimentales

Los sistemas estudiados en este trabajo se eligieron de manera que además de profundizar en el conocimiento termodinámico del comportamiento de los sistemas en estado líquido, complementasen el trabajo realizado por el grupo de investigación GETEF. Para realizar una discusión de este trabajo experimental y obtener conclusiones, tengo que relacionar los datos experimentales obtenidos con los estudios ya realizados por el grupo de investigación GETEF sobre alcoholes aromáticos ya publicados en la literatura.⁽¹⁻³⁾

Como se puede observar de la Figura 6-1, la temperatura crítica para los sistemas 3-fenil-1-propanol + *n*-alcano, aumenta de forma prácticamente lineal al aumentar del número de átomos carbonos del *n*-alcano.

Como puede observarse hay un aumento de 4,6 K en la temperatura crítica por cada átomo de carbono que aumenta el *n*-alcano.

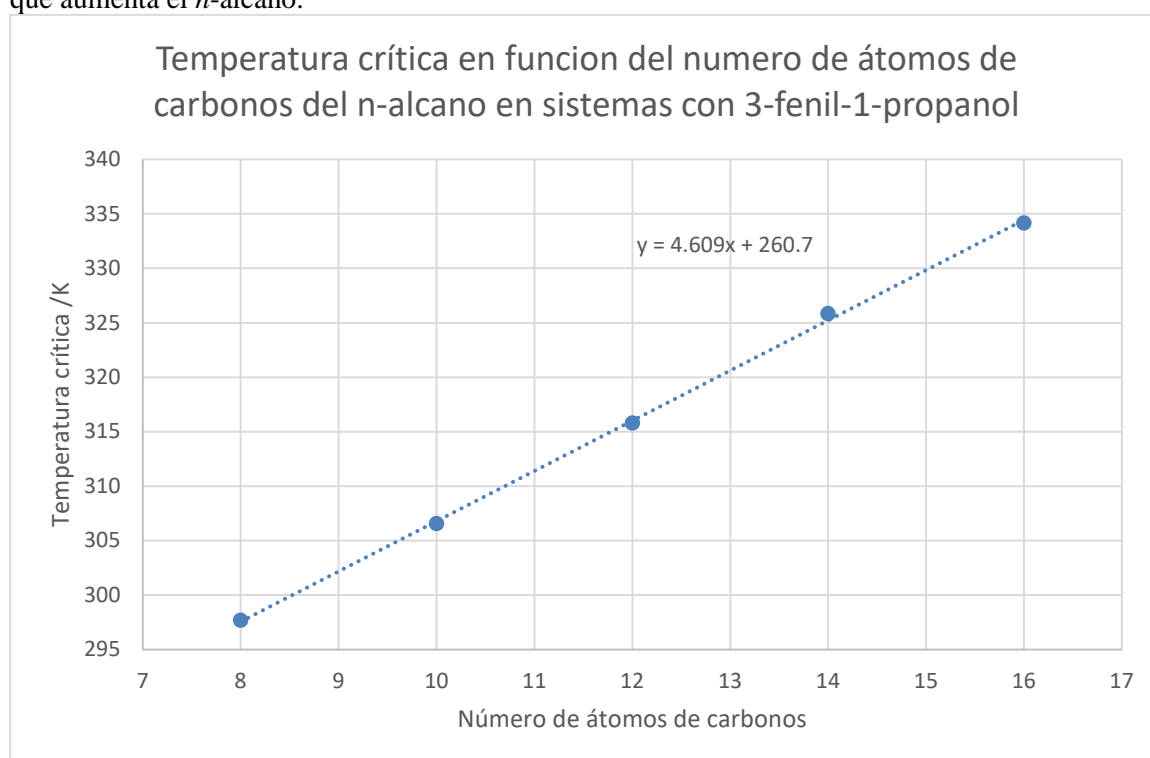


Figura 6-1: Representación de la temperatura crítica para los sistemas 3-fenil-1-propanol + *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano y *n*-hexadecano.

Además, como se ha mencionado, es necesario hacer una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo con los obtenidos para sistemas similares⁽¹⁻³⁾ donde también estén presentes en la misma molécula los mismos grupos funcional. En la Tabla 6-1 puede compararse la temperatura crítica para los sistemas fenol, fenilmetanol, 2-feniletanol 3-fenil-1-propanol + *n*-decano.

Compuesto	T_c /K	χ_c^{OH}	nº de átomos de carbono de la cadena alifática unida al anillo aromático
Fenol	347	0.610	0
Fenilmetanol	335	0.647	1
2-feniletanol	316	0.543	2
3-fenil-1-propanol	306	0.474	3

Tabla 6-1: Temperaturas críticas de los sistemas y concentración crítica

Los sistemas estudiados están formados por dos líquidos donde uno de ellos es un alcohol aromático formado por un anillo bencénico unido a un grupo OH a través de una cadena alifática formada por diferente número de átomos de carbono, el otro componente que forma el sistema es un alcano lineal (desde el punto de vista termodinámico los alcanos son moléculas prácticamente inertes).

Como puede observarse en la Figura 6-2, al aumentar un átomo de carbono la cadena alifática unida al anillo bencénico, la temperatura crítica, cuando se mezclan con un mismo n -alcano, disminuye 14,2 K.

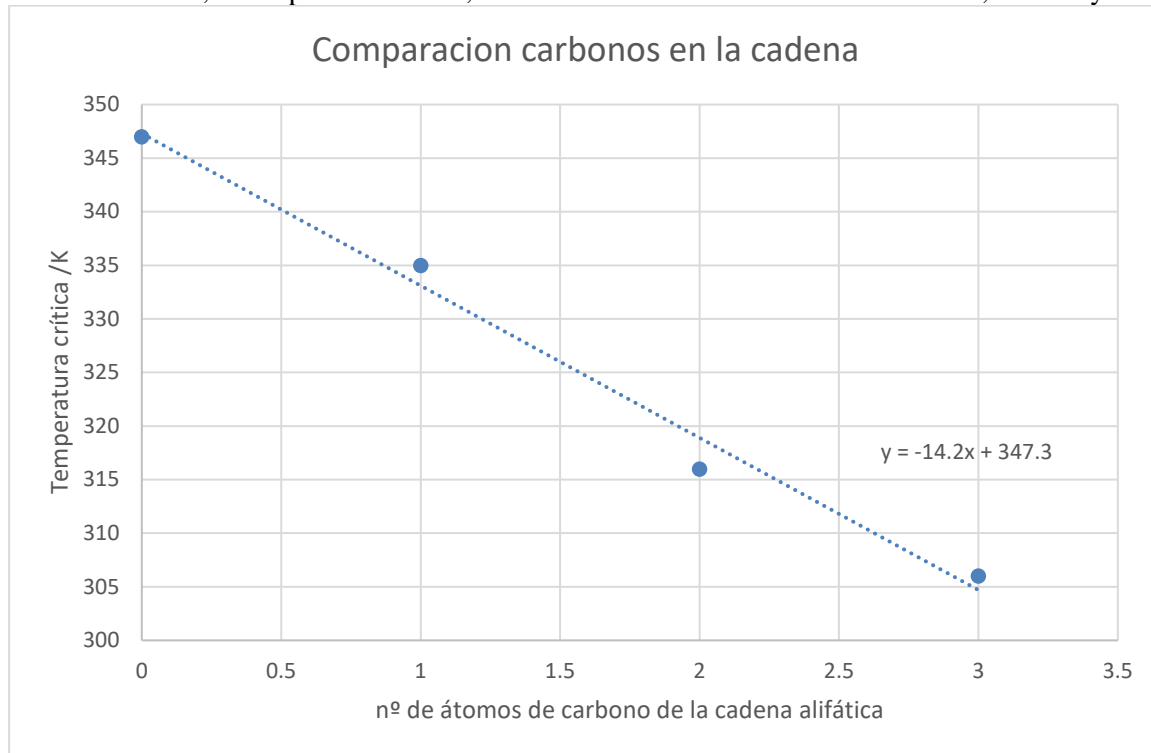


Figura 6-2: Representación de la T_c de los sistemas fenol, fenilmetanol, 2-feniletanol y 3-fenil-1-propanol + n -alcano.

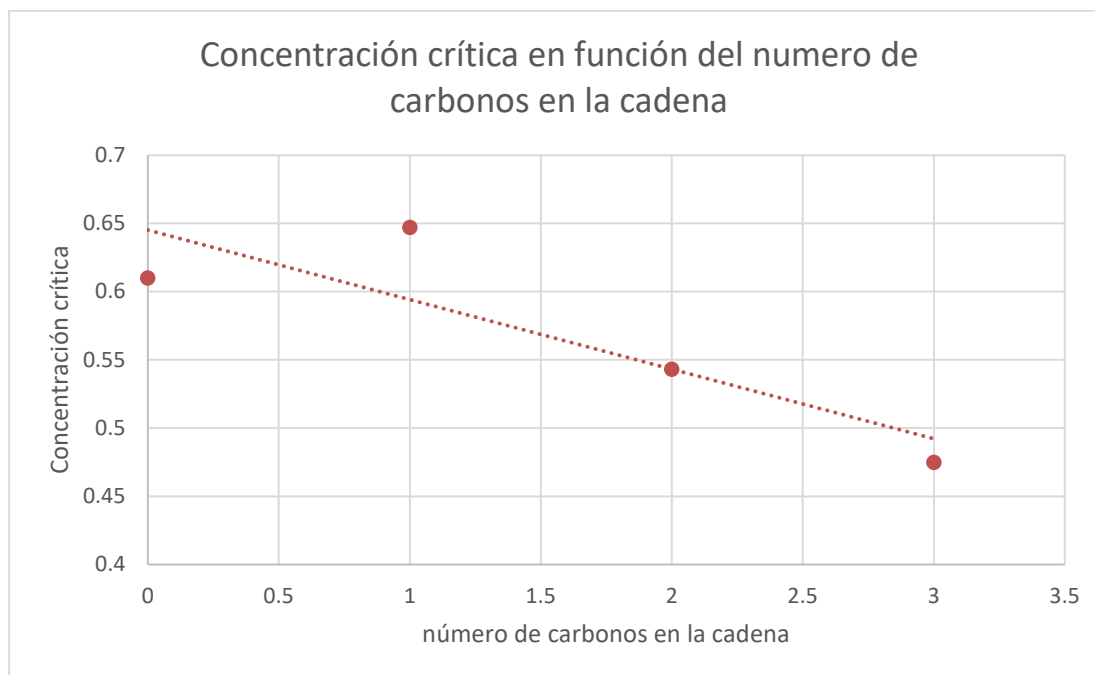


Figura 6-3: Representación de la x_c de los sistemas fenol, fenilmetanol, 2-feniletanol y 3-fenil-1-propanol + n -alcano.

	Anilina
	T_c
<i>n</i> -pentano	343.1
<i>n</i> -octano	345.1

Tabla 6-3: Temperaturas críticas de los sistemas formados por anilina+ *n*-heptano, +*n*-octano

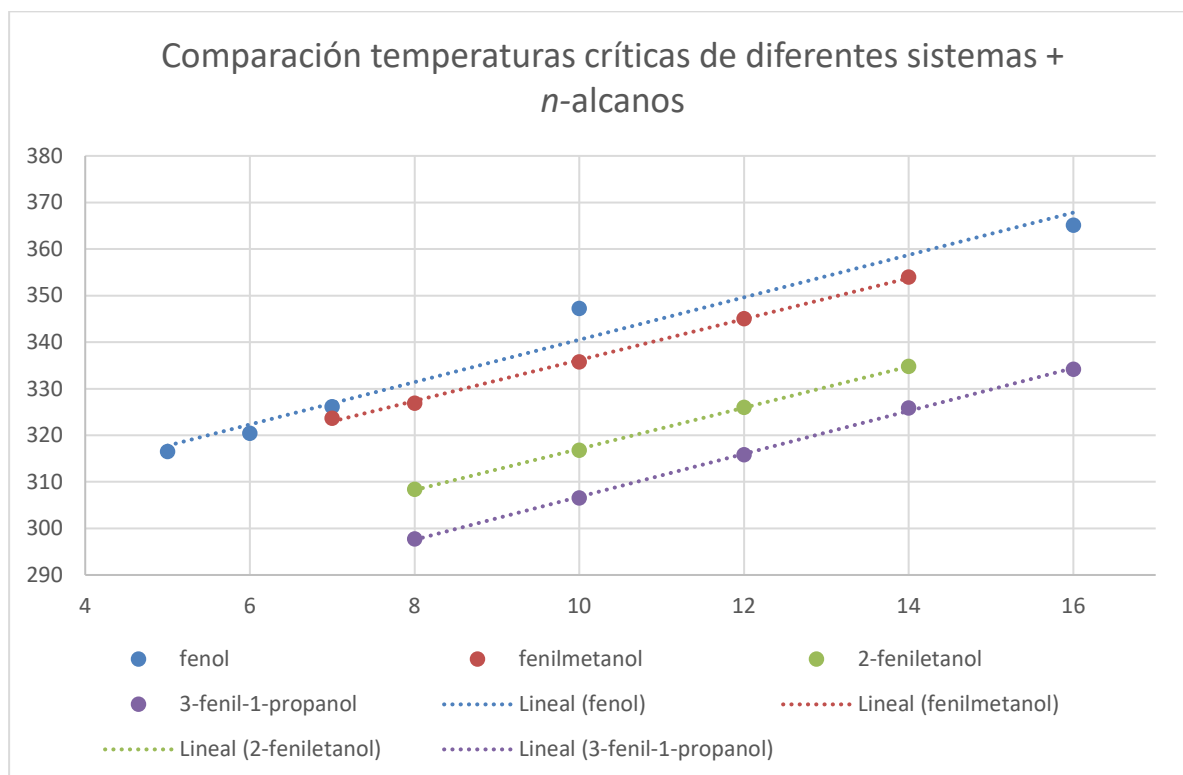


Figura 6-4: Representación de las T_c de los sistemas sistemas fenol, fenilmetanol, 2-feniletanol y 3-fenil-1-propanol con diferentes *n*-alcanos.

La variación de la temperatura crítica superior en función del *n*-alcano para sistemas $C_6H_5-(CH_2)_{u-1}-X$ + alcano, depende fuertemente del grupo funcional en consideración. Por ejemplo si $X=NH_2$, $T_c=345.1$ K (anilina + *n*-octano)⁽⁴⁾.

En mezclas formadas por un alcano determinado y un alcohol aromático del tipo $C_6H_5-(CH_2)_{u-1}-OH$, la temperatura crítica disminuye cuando *u* aumenta (Figura 6.4). Por ejemplo en sistemas con octano, $T_c/K = 329.5$ ($u = 1$)⁽⁹⁾ > 326.8 ($u = 2$)⁽⁵⁾ > 308.4 ($u = 3$)⁽⁶⁾ > 297.7 ($u = 4$) (este trabajo). Esta variación indica que las interacciones alcohol-alcohol se hacen más débiles cuando el tamaño del alcohol aumenta. Hay que reseñar que la variación de T_c con la separación entre el grupo polar y el anillo aromático en los sistemas $C_6H_5-(CH_2)_{u-1}-X$ + *n*-alcano depende del grupo polar que se considere. Por ejemplo, si $X = NH_2$, $T_c/K = 345.1$ (anilina + octano);⁽⁹⁾ y 280.1 (benzylamina + decano).⁽⁷⁾ En cambio, si $X = CN$, en mezclas con heptano tenemos $T_c/K = 281.1$ ($u = 1$)⁽¹⁰⁾ < 350.1 ($u = 2$)⁽⁸⁾ > 353.2 ($u = 3$).⁽⁸⁾

Hay que hacer notar que los sistemas, $CH_3-(CH_2)_{u-1}-OH$ ($u = 5,6,7,8$) (alcoholes lineales primarios) + heptano son completamente miscibles a 298.15 K. A composición equimolar, las entalpías molares de

exceso son $H_m^E/J.mol^{-1} = 527$ (hexan-1-ol);⁽¹¹⁾ 487 (heptan-1-ol);⁽¹²⁾ 462 (octan-1-ol);⁽¹³⁾ 445 (nonan-1-ol);⁽¹⁵⁾ 421 (decan-1-ol).⁽¹⁶⁾ Las correspondientes mezclas con alcoholes aromáticos con el mismo número de átomos de C presentan lagunas de inmiscibilidad. Esto quiere decir que el efecto de aromaticidad (es decir la presencia de un anillo aromático en el alcohol) da lugar a interacciones dipolares más intensas entre las moléculas de alcohol. Esta tendencia se observa en otras mezclas como las que contienen cetonas lineales o aromáticas, o nitrilos lineales o aromáticos

VI.2 Conclusiones

- Calibrado de la sonda PT1000 de acuerdo a la norma ITS90
- Medida del sistema test metanol + *n*-heptano para la comprobación de la fiabilidad del método.
- Se ha determinado el ELL de los sistemas 3-fenil-1-propanol + *n*-alcanos (*n*-octano, *n*-decano, *n*-docdecano, *n*-tetradecano y *n*-hexadecano)
- Las curvas de coexistencia del ELL de todos los sistemas estudiados presentan una temperatura crítica superior. Los valores de esta magnitud son elevados, lo que indica que las interacciones intramoleculares entre el anillo aromático y el grupo -OH son fuertes.
- Para sistemas con 3-fenil-1-propanol la T_c aumenta con la longitud de la cadena del *n*-alcano de manera prácticamente lineal.
- Para sistemas con un mismo *n*-alcano, la T_c disminuye de manera prácticamente lineal al aumentar la longitud de la cadena del alcohol unido al anillo aromático ($C_6H_5-(CH_2)_{u-1}-OH$, la T_c disminuye al aumentar u). Esto indica que las interacciones intramoleculares existentes entre el anillo aromático y el grupo funcional -OH se debilitan al aumentar la distancia entre el anillo aromático y el grupo OH.
- En los sistemas $(C_6H_5-(CH_2)_{u-1}-X) + n$ -alcano, con $(X=OH, NH_2)$ predominan las interacciones dipolares entre las moléculas de alcohol o de amina sobre las interacciones intermoleculares debidas a la formación puentes de hidrógeno.

VI.3 Bibliografía

- [1] González, J.A., García de la Fuente, I., Cobos, J.C., “*Application of a purely physical model (DISQUAC) to binary mixtures of phenol and organic solvents*”, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100[10](1996)1746-1751.
- [2] González, J.A., Alonso-Tristán, C., García de la Fuente, I., Cobos, J.C., “*Thermodynamics of Mixtures Containing Aromatic Alcohols. I. Liquid-Liquid Equilibria for (Phenylmethanol + Alkane) Systems*”, J. Chem. Eng. Data 57[4](2012)1186-1191.
- [3] Alonso Tristán, C., González, J.A., García De La Fuente, I., Sanz, L.F., Cobos, J.C., “*Liquid-Liquid Equilibria for 2-Phenylethan-1-ol + Alkane Systems*”, J. Chem. Eng. Data. 63[2](2018)429-435
- [4] Shepard, A.F., Henne, A.L., Midgley, T., “*Physical properties of the normal paraffin hydrocarbons, pentane to dodecane*”, J. Am. Chem. Soc. 53[5](1931)1948-1958.
- [5]González, J.A.; Alonso-Tristán, C.; García de la Fuente, I.; Cobos, J.C. “*Thermodynamics of mixtures containing aromatic alcohols. I. Liquid-liquid equilibria for (phenylmethanol + alkane) systems.*” J. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 1186-1191.
- [6]Alonso-Tristán, C.; González, J.A.; García de la Fuente, I.; Sanz, L.F.; Cobos, J.C. “*Liquid-liquid equilibria for systems containing 2-phenylethan-1-ol + alkane systems.*” J. Chem. Eng. Data 2018, 63, 429-435.
- [7]Alonso-Tristán, C.; González, J.A.; García de la Fuente, I.; Cobos, J.C. “*Thermodynamics of mixtures containing amines. XV. Liquid-liquid equilibria for benzylamine + $CH_3(CH_2)_nCH_3$ ($n = 8,9,10,12,14$)*”. J. Chem. Eng. Data 2014, 59, 2101-2105.
- [8]González, J.A.; Alonso-Tristán, C., Hevia, Fernando, García de la Fuente, I.; Sanz, L.F. “*Thermodynamics of mixtures containing aromatic nitriles.*” J. Chem. Thermodyn., 2017, 116, 259-262.
- [9]Shepard, A.F.; Henne, A.L.; Midgley, T. “*Physical properties of the normal paraffin hydrocarbons, pentane to dodecane*”. J. Am. Chem. Soc. 1931, 53 1948-1958.
- [10]Francis, A.W. “*Critical solution temperatures. Advances in chemistry Series*”, American Chemical Soc. Washington, D.C. 1961.
- [11]Siimer, E.; Kirss, H.; Kuus, M. Kudryavtseva, L. “*Excess enthalpies for the systems o-xylene + cyclohexanol, + nonane at 298.15 K and 318.15 K and 3-methylphenol + 1-hexanol + heptane at 298.15 and for the constituent binaries.*” J. Chem. Eng. Data, 1997, 42, 619-622.

- [12] Amigo, A.; Legido, J.L.; Bravo, R.; Paz Andrade, M.I. “*Excess molar enthalpies of (n-heptan-1-ol + an n-alkane) at 298.15 and 308.15 K*” J. Chem. Thermodyn., 1989, 21, 1207-1211.
- [13] Amigo, A.; Legido, J.L.; Bravo, R.; Paz Andrade, M.I. “*Excess molar enthalpies of (Excess molar enthalpies of (octan-1-ol + an n-alkane) at 298.15 K and 308.15 K. n-octan-1-ol + an n-alkane) at 298.15 K and 308.15 K*”. J. Chem. Thermodyn. 1990, 22, 633-638.
- [14] Amigo, A., Legido, J.L., Bravo, R., Paz-Andrade, M.I. “*Excess molar enthalpies of (n-nonan-1-ol + an n-alkane) at 298.15 K and 308.15 K*” J. Chem. Thermodyn. 1990, 22 1059-1065.
- [15] Kumaran, M.K.; Benson, G.C. “*Excess enthalpies of decan-1-ol + n-pentane, + n-hexane, + n-heptane, + n-octane, + n-nonane, + n-decane, and + n-undecane at 298.15 K*” J. Chem. Thermodyn. 1984, 16, 175-182.