

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA  
FACULTADE DE FÍSICA  
Departamento de Física Aplicada

Índice de refracción, volume libre e refracción molar:  
conceptos e correlacións.  
Análise termodinámica de mesturas {éter cíclico + cetona}

María Pilar Brocos Fernández

2005



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA  
FACULTADE DE FÍSICA  
Departamento de Física Aplicada

**Índice de refracción, volume libre e refracción molar: conceptos e correlacións.  
Análise termodinámica de mesturas {éter cíclico + cetona}**

Memoria presentada por  
MARÍA PILAR BROCOS FERNÁNDEZ  
para optar ao Grao de Doutor  
en Ciencias Físicas

**Santiago de Compostela, Xullo 2005**



RAMÓN BRAVO QUINTAS, catedrático de Universidade, e ALFREDO AMIGO POMBO, profesor titular do Departamento de Física Aplicada da Universidade de Santiago de Compostela,

INFORMAN:

Que a memoria titulada "*Índice de refracción, volume libre e refracción molar: conceptos e correlacións. Análise termodinámica de mesturas {éter cíclico + cetona}*", foi realizada por MARÍA PILAR BROCOS FERNÁNDEZ baixo a súa dirección, e constitúe a Tese para optar ao Grao de Doutor en Ciencias Físicas

Santiago de Compostela, 15 de Abril de 2005

Visto e prace dos codirectores da Tese

Asdo. Alfredo Amigo Pombo

Asdo. Ramón Bravo Quintas

Sinatura da doutoranda

María Pilar Brocos Fernández



## AGRADECEMENTOS

Próxima xa a fin desta etapa de tese, quero facer constar o meu agradecemento a aqueles que dunha ou outra forma contribuíron á chegada deste momento:

Aos meus directores Alfredo Amigo e Ramón Bravo quero agradecerlles especialmente o respecto que sempre amosaron polas miñas prioridades no traballo, aínda sen estar sempre de acordo con elas. Por moi longa que se lles fixese a espera da finalización desta memoria, debo admitir que nunca me sentín presionada por eles. Tamén lles agradezo que desde un principio me incentivasen para realizar estadias no estranxeiro, o que me enriqueceu en moitos sentidos e foi sen dúbida clave na posterior obtención dunha bolsa FPU. A pesar do tempo transcorrido, tampouco esquezo a súa valiosa axuda e apoio na procura de financiamento durante os primeiros anos.

En particular, síntome afortunada pola amizade que me une con Alfredo Amigo, con quen colaborei máis estreitamente en numerosos proxectos e que sempre fixo gala de enormes doses de comprensión e paciencia, sendo un incondicional apoio en momentos difíciles.

O acolledor ambiente que se respira neste grupo, que fai que me sinta aquí como nunha segunda casa, non tería sido posible sen a contribución de Mercedes Pintos e Encina Calvo. A esta quero expresarlle tamén a miña gratitude polo impagable don da súa amizade, pola súa xenerosidade e polos seus consellos ateigados de optimismo e sentido común, que tantas veces me remontaron a moral.

De Ángel Piñeiro teño que destacar a importancia que tivo para min contar cun amigo con quen traballar acotío cóbado a cóbado, incluso tamén nos últimos anos a pesar da distancia física. A complementariedade das nosas aptitudes e caracteres fixo que tal colaboración fose especialmente frutífera e gratificante, o que considero unha grande sorte.

A Alain e Geneviève Roux non podo deixar de agradecerlles a calorosa acollida que me dispensaron nas miñas tres estadias en Clermont-Ferrand, contribuíndo a facelas felices e inesquecibles. De Alain Roux valoro tanto a súa grande humanidade como a súa sabedoría, que se preocupou de compartir comigo no labor diario. Sería inxusto non recoñecer que unha parte importante do presente traballo foi inspirada nas súas ensinanzas, alén do feito de que a metade da parte experimental foi realizada no seu laboratorio e baixo a súa supervisión.

A Jesús Gracia, co que levo colaborando uns anos en proxectos alleos a esta tese, débolle parte da miña formación como investigadora e gustárame facerlle chegar a miña

gratidade pola súa xenerosidade, por unha amizade entrañable e pola fe que sempre tivo en min, contaxiándoma.

Teño que mencionar tamén aquí aos meus compañeiros da Escola Politécnica Superior de Lugo, e en especial a Diego Martínez, con quen tiveron a fortuna de compartir docencia nos últimos seis anos, despois de ter sido alumna súa no meu primeiro ano de licenciatura. Aínda que aquelas épocas de estudante quedan xa moi arredadas no tempo, non podo esquecer a influencia que a admiración despertada en min por este e outros profesores, como Salvador Bará, tivo na miña vocación e na decisión de tirar por este camiño un tanto incerto da investigación.

É sabido que detrás dos éxitos dunha persoa sempre están unha serie de achegados que co seu apoio e afecto contribúen a aqueles dun xeito talvez intanxible para un observador externo, pero non por iso menos significativo. Quero dar as grazas a Inés e Joaquín, que me abriron de par en par as portas da súa casa cada vez que necesitei desconectar uns días da tese e repousar as neuronas, así como a Nieves e Juan, a Cristina, aos dous Antonios... (onde os puntos suspensivos pretenden suplir as lagoas da miña memoria). Mención aparte merece a miña familia, nomeadamente a miña nai, que segue estando máis presente que nunca a pesar de non estar, que vela por min e me dá azos para seguir adiante.

Teño unha grande débeda con xente marabillosa que tiveron a sorte de coñecer e tratar durante as miñas estadias en Clermont-Ferrand, Coímbra e Marsella. Xente cuxo contacto me enriqueceu como persoa e/ou como investigadora, e que contribuíu a facer desas estadias algo irrepetible e único, pero que non ouso enumerar aquí polo risco de deixar numerosos nomes no tinteiro. Estas liñas pretenden ser unha pequena homenaxe a todos eles.

Non quero rematar sen amentar ao Ministerio de Educación e Ciencia, que a través dunha bolsa FPU me permitiu gozar durante case catro anos do privilexio e da satisfacción de vivir da investigación, así como ao Servizo de Normalización Lingüística da USC, pola rápida e eficiente revisión deste traballo.

*A mĩna kai*

## ÍTACA

Cando vaias facer a viaxe cara a Ítaca  
prega que sexa longo o teu camiño,  
cheo de peripecias, cheo de coñecementos.

Aos Lestrigóns e aos Ciclopes,  
ou ao entolecido Poseidón non lles teñas medo,  
 cousas semellantes nunca has topar no camiño  
se o teu pensamento se mantén ergueito, se unha senlleira  
emoción che bica o espírito e o corpo.

Cos Lestrigóns e cos Ciclopes,  
ou co furioso Poseidón non has topar,  
se non os levas xa dentro da túa alma,  
se non é a túa alma quen os pon diante túa.

Prega que sexa longo o teu camiño.  
que sexan numerosas as mañás estivais  
en que con pracer, felizmente  
arribes a baías nunca vistas;  
detente nos emporios de Fenicia  
para adquirir mercadorías fermosas,  
madreperla, coral, ébano e ámbar,  
perfumes deliciosos e diversos,  
canto poidas inviste en perfumes sensuais;  
vai e visita moitas cidades de Exipto  
e aprende, aprende con avidez dos seus sabios.

Ten sempre a Ítaca na túa mente.  
Chegar a ela é a túa meta.  
Mais non teñas presa na túa viaxe.  
Mellor que dure ben anos,  
e que, xa vello, arribes á illa  
rico, con canto gañaches no camiño,  
sen agardar que Ítaca te enriqueza.

Ítaca deuche unha fermosa viaxe.  
Sen ela non terías principiado o camiño.  
Pero xa non ten máis nada que che dar.

Aínda que a vexas pobre, Ítaca non te enganou.  
Rico en saber e vida como vés,  
xa caerías na conta do que significan as Ítacas.

# ÍNDICE

<b>1</b>	Introdución	1
	Bibliografía citada	6
<b>2</b>	Índice de refracción, volume molar e refracción molar en mesturas líquidas binarias: conceptos e correlacións	9
2.1	Introdución	11
2.2	Índice de refracción e refracción molar	13
2.3	Fraccións volúmicas	15
2.4	A función $\Delta R$ (ou refracción molar de exceso)	17
2.5	A función $\Delta(v/R)$	20
2.6	A función $\Delta n$	21
2.6.a.	Relación entre $\Delta n$ e $v^E$	23
2.6.b.	Rango de validez da aproximación $n_{id} = n_\phi$	28
2.6.c.	Aplicación práctica: proba de consistencia dos datos experimentais	29
2.6.d.	As fraccións volúmicas en $\Delta_\phi n$	30
@	Resumindo...	31
	Táboas	32
	Figuras	39
	Bibliografía citada	51
	Lista de símbolos	59
<b>3A</b>	Métodos experimentais	61
3A.1	Densidades	63
3A.1.a.	Densimetría de oscilación mecánica	66
3A.1.b.	Densímetro Anton Paar	67
	• Célula densimétrica DMA 602	68
	• Frecuencímetro DMA 60	69
	• Sistema de acondicionamento térmico	70
3A.1.c.	Método operativo	70
	• Procedemento experimental para a medida de densidades	71
	• Obtención de $v^E$ e análise de erros	73
	👍 e 👎	77
	Figuras	79
	Bibliografía citada	81
	Lista de símbolos	84

3A.2	Calores de mestura	86
3A.2.a.	Calorimetría de conducción térmica	87
3A.2.b.	Medida de entalpías de exceso por calorimetría de fluxo	90
3A.2.c.	Microcalorímetro dinámico LKB	94
	• Unidade microcalorimétrica LKB 2107-121	95
	• Sistema de inxección de líquidos	97
	• Equipo de termostatación e medida da temperatura	98
	• Dispositivo de ampliación do sinal	99
	• Módulo de control e adquisición de datos	100
3A.2.d.	Método operativo	100
	• Calibración	100
	• Ecuación de traballo	103
	• Procedemento experimental para a medida de calores de mestura	105
	• Análise dos distintos tipos de erros	111
	👍 e 👎	119
	Figuras	121
	Bibliografía citada	130
	Lista de símbolos	134
3A.3	Capacidades caloríficas	136
3A.3.a.	Principio de medida de capacidades caloríficas nun calorímetro tipo Picker	139
3A.3.b.	Microcalorímetro Setaram tipo Picker para a medida de calores específicas	144
	• Microcalorímetro	144
	• Módulo electrónico	144
	• Sistema de acondicionamento térmico	146
	• Sistema de circulación dos líquidos de traballo	146
3A.3.c.	Método operativo	148
	• Calibración	149
	• Procedemento experimental para a medida de capacidades caloríficas volúmicas	151
	• Obtención de $C_p^E$ e análise dos distintos tipos de erros	161
	👍 e 👎	168
	Figuras	170
	Bibliografía citada	175
	Lista de símbolos	179
3A.4	Índices de refracción	181
3A.4.a.	Refractometría de ángulo crítico	184
3A.4.b.	Refractómetro Mettler Toledo	185
3A.4.c.	Método operativo	187
	• Procedemento experimental para a medida de índices de refracción	188
	• Análise de erros	190
	👍 e 👎	191

	Figuras	193
	Bibliografía citada	196
	Lista de símbolos	198
<b>3B</b>	Presentación de resultados	199
	3B.1 O desenvolvemento Redlich-Kister	201
	3B.2 Magnitudes de exceso "reducidas"	202
	3B.3 Presentación e tratamento dos datos experimentais	205
	Táboas	210
	Figuras	234
	Bibliografía citada	263
	Lista de símbolos	267
<b>4A</b>	Discusión de resultados	269
	4A.1 Entalpías de exceso	271
	• Forzas de cohesión nos líquidos puros	272
	• Discusión da figura 4A.1	275
	• Series {éteres + <b>cetona</b> }	281
	• Discusión da figura 4A.2	282
	4A.1.a. Avaliación semicuantitativa da heteroasociación	284
	4A.1.b. Comparación con sistemas do tipo {éter linear + cetona}	289
	4A.2 Índices de refracción	290
	• Líquidos puros	290
	• Desviación de $n$ respecto á idealidade nas mesturas binarias	292
	• Refracción molar de exceso	294
	4A.3 Volumes de exceso	296
	• Series {éter + cetonas}	297
	• Series {éteres + <b>cetona</b> }	299
	• Volumes de exceso "reducidos"	301
	4A.4 Capacidades caloríficas de exceso	302
	• Líquidos puros	307
	Táboas	309
	Figuras	316
	Bibliografía citada	329
	Lista de símbolos	336
<b>4B</b>	Predición de volumes ou de índices empregando regras de mestura	339
	4B.1 Regras de mestura	341
	4B.2 Avaliación da bondade dunha predición	348
	4B.3 Predición de volumes de exceso	350
	4B.4 Predición de índices de refracción	356

@ Resumindo...	360
Figuras	361
Bibliografía citada	380
Lista de símbolos	383
<b>Apéndice I</b>	<b>385</b>
<b>Apéndice II</b>	<b>391</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>403</b>

# CAPÍTULO 1

*A sabiduría suprema é ter soños grandes dabondo  
para non perdelos de vista mentres se perseguen*

*William Faulkner*

Aínda que o estudo de propiedades termofísicas de mesturas líquidas é un campo de investigación básica cunha longa tradición que se remonta ao século XIX, o certo é que hoxe en día se segue enfrontando a retos novos e apaixonantes,<sup>(1)</sup> relacionados coa multitude de aplicacións que ten en eidos tan diversos como a automoción, a industria téxtil, a agricultura, pinturas e recubrimentos, produtos farmacéuticos e cosméticos, e en xeral na industria do petróleo e derivados, por non falar do esencial papel que xoga na investigación de procesos biolóxicos. Exemplos de empresas punteiras especializadas nesta vertente práctica son Eastman, Shell, Exxon, Aqualon ou Union Carbide. En particular, a termodinámica de mesturas é unha das pedras angulares da enxeñería química. Erros aparentemente pequenos nos datos ou predicións dunha determinada propiedade poden ter consecuencias importantes no deseño dun equipo de separación, e de aí o pertinaz interese dos investigadores en coleccionar datos de calidade e en poñer a proba novos modelos predictivos, ou tratar de mellorar os existentes.

Nesta liña, o noso grupo orientou inicialmente os seus esforzos ao estudo experimental e teórico de mesturas de 1-alcanos con *n*-alcanos;<sup>(2)</sup> máis adiante, e inspirándose nun proxecto da IUPAC que tiña como obxectivo os sistemas éter-alcol-alcano,<sup>(3)</sup> centrouse en mesturas ternarias<sup>(4)</sup> deste tipo así como nas binarias {éter + alcano ou 1-alcanol},<sup>(5,6)</sup> considerando sempre monoéteres ou diéteres cíclicos. Entre as magnitudes obxecto de interese nestes traballos figuran propiedades termodinámicas de exceso (capacidade calorífica, volumes, entalpías, enerxías de Gibbs) e outras propiedades termofísicas e de transporte, como o índice de refracción, a tensión superficial e a viscosidade. Algunhas das técnicas experimentais requiridas poden acharse no noso laboratorio, mentres que outras foron accesibles como froito da colaboración con diversos grupos.<sup>(7,8)</sup>

Concretamente, a medida de índices de refracción foi posible a partir de 1997, ano no que adquirimos un refractómetro. Tal compra veu acompañada dunha exhaustiva revisión da bibliografía existente sobre o tratamento e discusión dos datos de índice de refracción en mesturas líquidas, como é de recibo cando un se introduce nun tema novo e desexa poñerse ao día. Na devandita revisión atopamos con sorpresa substanciais discrepancias

---

<sup>1</sup> Arlt et al., 2004

<sup>2</sup> Amigo et al., (1989, 1990a, 1990b, 1991); Amigo, 1991; Bravo et al., 1991

<sup>3</sup> IUPAC, 1993-1999

<sup>4</sup> Pintos et al., 1994; Castro et al., 1995; Calvo et al., 1995

<sup>5</sup> Pintos et al., 1993; Castro et al., 1994; Bravo et al., 1995; Brocos, 1995; Brocos et al., (1996, 1998, 1999a); Pintos et al., 1997; Calvo, 1997; Calvo et al., (1998, 1999a); Piñeiro, (1998, 2001); Piñeiro et al., (1999, 2000, 2001); Penas et al., 2000

<sup>6</sup> Amigo et al., 1993; Alonso et al., 1994; Calvo, 1997; Calvo et al., (1999a, 1999b, 2001, 2002, 2004); Brocos et al., 1999b; Piñeiro et al., (2000, 2001, 2002); Piñeiro, 2001

<sup>7</sup> *Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique*, Univ. Blaise Pascal (Clermont-Ferrand 2), Francia

<sup>8</sup> Laboratorio de Química Física, Univ. de Zaragoza

entre uns autores e outros á hora de definir o comportamento ideal dos índices e da refracción molar, ademais dunha serie de erros conceptuais entre os que destaca a confusión entre falsas e verdadeiras fraccións volúmicas. Tamén constatamos o costume xeneralizado de omitir a interpretación ou discusión de resultados, alén dunha puramente descritiva; isto resulta especialmente rechamante cando índices de refracción e densidades aparecen publicados conxuntamente, xa que as tradicionais regras de mestura que interrelacionan ambas propiedades suxiren que estas non son totalmente independentes, e farían esperar polo tanto que o seu estudo combinado fose máis frutífero en canto a conclusións. Por outra banda, na literatura que trata especificamente das predicións realizadas con esas regras de mestura observamos importantes carencias: inexistencia dun método universal e unanimemente aceptado para avaliar a súa bondade, ausencia dunha explicación racional á variable capacidade predictiva dunha regra dependendo do sistema, e falta dunha análise da relación mutua entre as predicións de índices e as de volumes de exceso. Un dos obxectivos do presente traballo é o de clarificar conceptos e resolver discrepancias, outro non menos importante é o de cubrir as lagoas que vimos de amentar.

Retomando o tema dos sistemas éter-alcano e éter-alcól, diremos que os resultados obtidos no seu estudo convidaban a abordar un caso intermedio entre a mestura dun éter cun composto inerte e súa mestura cun líquido altamente autoasociado. Mentres que esta última se caracteriza pola formación de complexos por ponte de hidróxeno, na primeira chega a detectarse nalgúns casos (cos diéteres) un significativo grao de liofobicidade ou incompatibilidade entre compoñentes, que se traduce en curvas da capacidade calorífica de exceso fronte á fracción molar en forma de W. Os compostos escollidos co propósito de situarnos nalgún punto medio entre ambos extremos foron as cetonas, moléculas polares que se adoitan incluír no grupo dos chamados solventes apróticos ou aceptores de protóns. Así, consideramos os 12 sistemas binarios que resultan de combinar os cicloéteres

tetrahidrofurano (THF)

tetrahidropirano (THP)

1,3-dioxolano

1,4-dioxano

coas cetonas

ciclopentanona

2-pentanona

2-heptanona

e determinamos a 298.15 K e presión atmosférica, sobre todo o rango de concentracións, volumes molares de exceso, entalpías molares de exceso, capacidades caloríficas isobáricas de exceso, refraccións molares de exceso e desviacións do índice de refracción respecto á

idealidade. En ningún caso existían precedentes na literatura desas medidas. A particular selección de compostos permite observar o efecto da ciclización da cetona, comparar o comportamento dun monoéter co do seu diéter homeomorfo, ou ver como varían as propiedades de interese coa lonxitude da cadea hidrocarbonada do éter ou da cetona.

No capítulo 2 deste traballo faise unha revisión crítica da bibliografía relacionada con datos de índice de refracción en mesturas líquidas binarias, incidindo nos erros máis comúns, e analízase a estreita relación entre índices, volumes molares e refraccións molares. Desa análise xorde unha proposta para medir o grao de volume libre, e tamén as recomendacións para expresar o comportamento ideal de cada magnitude, e xa que logo as desviacións deste. Como aplicación práctica das correlacións atopadas propónse unha proba de consistencia dos datos experimentais de índices de refracción e volumes molares de exceso. O Apéndice I completa este capítulo con datos de índices para determinados sistemas, que foi preciso medir por esixencias do estudo.

As técnicas experimentais que empregamos son descritas no capítulo 3A, que dividimos en catro seccións totalmente independentes. Comeza cada unha cunha introdución sobre o interese da propiedade obxecto de estudo e realízase logo unha aproximación xenérica ao tipo de técnica utilizada, antes de abordar a descrición esmiuzada do equipo concreto e do método operativo. A sección remata sempre coa análise dos distintos tipos de erros, insistindo naqueles que se poden evitar ou tratar de minimizar. Como colofón, cítanse as principais calidades e defectos do equipo experimental.

A presentación e tratamento dos datos experimentais ocupa o capítulo 3B, que principia introducindo o desenvolvemento Redlich-Kister, detallando os métodos de axuste e xustificando o interese das chamadas magnitudes "reducidas".

A discusión de resultados ten lugar no capítulo 4A. Resultaron de utilidade con tal fin ferramentas como o momento dipolar reducido, ou a magnitude proposta para medir o grao de volume libre, así como métodos semicuantitativos para avaliar as forzas de cohesión nos líquidos puros ou as interaccións entre moléculas distintas nas mesturas. O manexo de información sobre sistemas homólogos aos nosos ou relacionados homeomorficamente con eles enriqueceu o exame das catro propiedades de exceso. Outro complemento esencial son os datos fornecidos no Apéndice II, que presenta as moléculas obxecto de interese; inclúese tamén a ciclohexanona pola súa reiterada aparición en estudos éter-cetona.

No capítulo 4B, a predición de índices de refracción ou de volumes de exceso para os nosos sistemas a partir das tradicionais regras de mestura, serve como escusa para tratar este tema en profundidade e tentar paliar as carencias na literatura ás que facíamos antes referencia.

## Bibliografía citada

- Alonso, V.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A. Thermodynamic properties of tetrahydropyran + 1-alkanol mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 926-928.
- Amigo, A.; Legido, J. L.; Bravo, R.; Paz-Andrade, M. I. Excess molar enthalpies of (heptan-1-ol + an *n*-alkane) at 298.15 and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 1207-1211.
- Amigo, A.; Legido, J. L.; Bravo, R.; Paz-Andrade, M. I. Excess molar enthalpies of (*n*-octan-1-ol + an *n*-alkane) at 298.15 K and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1990**, *22*, 633-638.
- 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.
- Amigo, A. *Contribución al estudio teórico-experimental de mezclas líquidas. Sistemas: 1-alcohol + n-alcano* -Tese de doutoramento-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Abril 1991.
- Amigo, A.; Bravo, R.; Paz-Andrade, M. I. Excess molar enthalpies of (*n*-decan-1-ol + an *n*-alkane) at 298.15 K and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, *23*, 679-686.
- Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M. Excess volumes of binary mixtures containing cyclic ethers + alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 141-142.
- Arlt, W.; Spuhl, O.; Klamt, A. Challenges in thermodynamics. *Chem. Eng. Process.* **2004**, *43*, 221-238.
- Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; García, M. Densities and viscosities of the binary mixtures decanol + some *n*-alkanes at 298.15 K. *Phys. Chem. Liq.* **1991**, *22*, 245-253.
- Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A. Dependence upon temperature of the excess molar volumes of tetrahydropyran + *n*-alkane mixtures. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 375-379.
- Brocos, P. *Análise experimental e teórica dos volumes de exceso en mesturas líquidas binarias. Sistemas: THF e THP con ciclohexano e tolueno* -Tese de licenciatura-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Maio 1995.
- Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Calvo, E.; Bravo, R. Application of the Prigogine-Flory-Patterson model to excess volumes of mixtures of tetrahydrofuran or tetrahydropyran with cyclohexane or toluene. *Thermochim. Acta* **1996**, *286*, 297-306.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 2. Binary systems 1,3-dioxolane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 112-116.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 3. Binary systems {tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, or 1,3-dioxolane + cyclohexane or toluene}. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 67-72.

- Brocos, P.; Calvo, E.; Piñeiro, Á.; Bravo, R.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 5. Binary systems 1,3-dioxolane + 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1341-1347.
- Calvo, E.; Castro, I.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Excess volumes for (tetrahydrofuran + heptane + heptan-1-ol or octan-1-ol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 1221-1226.
- Calvo, E. *Propiedades termodinámicas de los sistemas diéter cíclico + alcano o alcohol* - Tese de doutoramento-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Outubro 1997.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 1. Binary systems 1,4-dioxane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 105-111.
- Calvo, E.; Artal, M.; Muñoz Embid, J.; Velasco, I.; Otín, S. Isothermal vapor-liquid equilibria of 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane + hexane or + cyclohexane or + ethanol mixtures at  $T = 308.15$  K. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 193-196.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 4. Binary systems 1,4-dioxane + 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 948-954.
- Calvo, E.; Penas, A.; Pintos, M.; Bravo, R.; Amigo, A. Refractive indices and surface tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + 1-alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 692-695.
- Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Thermodynamic analysis of surface formation of {1,4-dioxane + 1-alkanol} mixtures. *J. Coll. Interface Sci.* **2002**, *253*, 203-210.
- Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Surface tension and density of mixtures of 1,3-dioxolane + alkanols at 298.15 K: analysis under the Extended Langmuir model. *J. Coll. Interface Sci.* **2004**, *272*, 438-443.
- Castro, I.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Paz-Andrade, M. I. Excess enthalpies of (tetrahydrofuran or tetrahydropyran + an *n*-alkane) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 29-33.
- Castro, I.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A. Excess volumes of ternary mixtures containing tetrahydropyran and decane with 1-alkanols at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 230-232.
- IUPAC Project number 121/16/93, Physical Chemistry Division, Commission on Thermodynamics, Subcommittee on thermodynamic data; *Vapour-liquid-equilibria and related properties in binary and ternary mixtures of ethers with 1-alkanols and n-alkanes* (Coordinador: Dymond, J. H.) 1993-1999; [http://www.iupac.org/projects/1993/121\\_16\\_93.html](http://www.iupac.org/projects/1993/121_16_93.html)
- Penas, A.; Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Refractive indices and surface

- tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + *n*-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 682-685.
- Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Effect of alkane chain-length on the excess volume of a binary mixture containing a cyclic ether. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, *25*, 337-341.
- Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Calvo, E. Excess volumes of (tetrahydropyran + heptane + heptan-1-ol or octan-1-ol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 803-807.
- Pintos, M.; Calvo, E.; Brocos, P.; Amigo, A.; Bravo, R. Viscometric study of binary mixtures of tetrahydrofuran or tetrahydropyran + cyclohexane or toluene. *High Temp. - High Press.* **1997**, *29*, 127-134.
- Piñeiro, Á. *Determinación de propiedades termofísicas de sistemas binarios a partir de medidas de índices de refracción* -Tese de licenciatura-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Xullo 1998.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + *n*-alkanes) at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 931-942.
- Piñeiro, Á.; Amigo, A.; Bravo, R.; Brocos, P. Re-examination and symmetrization of the adjustable parameters of the ERAS model. Review on its formulation and application. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *173*, 211-239.
- Piñeiro, Á. *Modelos termofísicos en mezclas líquidas: Re-formulación y simetrización de los modelos de Flory, RAS y ERAS. Extensión de la isoterma de Langmuir y estudio de aneótropos* -Tese de doutoramento-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Abril 2001.
- Piñeiro, Á.; Brocos, P.; Bravo, R.; Amigo, A. A comprehensive approach to the surface tension of binary liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *182*, 337-352.
- Piñeiro, Á.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25°C and temperature dependence of  $n$  and  $\rho$  for the pure liquids. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 369-380.

# CAPÍTULO 2

Obvio é aquilo que ninguén ve  
até que alguén o expresa de xeito simple

Khalil Gibran

## 2                   \*\* ÍNDICE DE REFRACCIÓN, VOLUME MOLAR E REFRACCIÓN MOLAR EN MESTURAS LÍQUIDAS BINARIAS: CONCEPTOS E CORRELACIONES \*\*

### 2.1                   Introducción

A obtención experimental do índice de refracción  $n$  dun líquido é doada, rápida e precisa (a incerteza típica non supera hoxe en día  $2 \cdot 10^{-5}$ ). Isto levou historicamente a un interese crecente na correlación de  $n$ , empírica ou teórica, con outras propiedades que son máis difíciles de medir directamente, sobre todo con magnitudes de exceso en mesturas binarias. Entre os numerosos esforzos realizados cómpre sinalar aqueles que buscan a conexión do índice de refracción coa densidade,<sup>(1,2)</sup> a permitividade relativa,<sup>(3)</sup> a tensión superficial,<sup>(4)</sup> ou a presión interna;<sup>(5)</sup> tamén houbo diversas tentativas<sup>(6)</sup> para calcular a composición molecular de heterocomplexos por ponte de hidróxeno empregando datos de  $n$ . En particular, no tocante á relación entre o índice de refracción e a densidade, gozan de relativa popularidade diversas regras de mestura<sup>(2)</sup> que permiten predicir o volume molar de exceso<sup>(7)</sup>  $v^E$  (ou viceversa,<sup>(8)</sup> facer a predición de  $n$  a partir de datos de  $\rho$ ) con fiabilidade variable.

Nunha revisión da literatura especializada no estudo termodinámico de mesturas líquidas obsérvase que é moi común publicar conxuntamente<sup>(9)</sup> datos experimentais de  $n$  e  $v^E$ , aínda que, sorprendentemente, non se adoita aproveitar tal circunstancia para interrelacionar ambas propiedades á hora de analizar os resultados. É máis, o usual é atoparse con análises puramente descritivas do comportamento dos índices de refracción. Porén, tendo en conta a existencia das devanditas regras de mestura parecería razoable esperar que a desviación de  $n$  verbo da idealidade se correlacionase ben con  $v^E$  e tivese ademais por si mesma unha interpretación física. Neste traballo amosaremos que isto é efectivamente así, sempre e cando tal desviación se defina correctamente. Na meirande parte dos casos, os datos de índices de refracción en mesturas son representados

---

<sup>1</sup> Partington, 1953; Zamvil et al., 1978

<sup>2</sup> Heller, 1965

<sup>3</sup> Fröhlich, 1948; Malecki e Dutkiewicz, 1999

<sup>4</sup> Tripathi, 1941; Acevedo et al., 1990; Piñeiro et al., 2000a

<sup>5</sup> Shukla et al., 1987

<sup>6</sup> Arshid et al., 1955; Buep e Barón, 1988

<sup>7</sup> Nakata e Sakurai, 1987; Arancibia e Katz, 1993; Piñeiro et al., 1999

<sup>8</sup> Shindo e Kusano, 1979; Tasic et al., 1992

<sup>9</sup> Yanes et al., 1989; Aznárez et al., 1998; Fermeglia e Torriano, 1999; Jiménez et al., 2000; Mascato et al., (2000, 2001a, 2001b); Díaz et al., 2001

empregando unha función incremento (ou función de mestura) construída en base a fraccións molares  $x$ :<sup>(10)</sup>

$$\Delta_x n = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (2.1)$$

En artigos relacionados coa investigación farmacéutica tamén podemos atopar a cantidade  $\Delta_w n$ , que toma como referencia para o cálculo da desviación as fraccións de peso  $w$ .<sup>(11)</sup>

Neste traballo pretendemos amosar que a función con claro significado físico, e que polo tanto debería ser utilizada no lugar das anteriores, é a construída a partir de fraccións volúmicas  $\phi$  (ver ec. (2.11)):<sup>(12)</sup>

$$\Delta_\phi n = n - (\phi_1 n_1 + \phi_2 n_2) \quad (2.2)$$

Veremos que  $\Delta_\phi n$  pode interpretarse como unha magnitude que reflicte os cambios no volume libre producidos durante o proceso de mestura, mentres que o significado físico de  $\Delta_x n$ , de habelo, é aínda descoñecido.

Por outra banda, xurdiu nos últimos anos unha confusión similar en relación á desviación da refracción molar  $R$  verbo da idealidade, como ben apuntaron recentemente Fermeglia e Torriano.<sup>(13)</sup> Algúns autores defínela tomando as fraccións molares como medida da concentración,<sup>(14)</sup>

$$\Delta_x R = R - (x_1 R_1 + x_2 R_2) \quad (2.3)$$

outros fan uso das fraccións volúmicas,<sup>(15)</sup>

$$\Delta_\phi R = R - (\phi_1 R_1 + \phi_2 R_2) \quad (2.4)$$

e non falta quen, para curarse en saúde, calcula ambas magnitudes<sup>(16)</sup> ou engade incluso unha terceira,<sup>(17)</sup>  $\Delta_w R$ , definida utilizando fraccións de peso. Para empeorar aínda máis as cousas, o termo "fracción volúmica" aplícase, non sempre de forma afortunada, a diferentes conceptos, de xeito que a ec. (2.4) presenta unha serie de variantes. No presente traballo daremos argumentos para demostrar que soamente a función  $\Delta_x R$  ten significado físico.

<sup>10</sup> Yanes et al., 1989; Nath e Mishra, 1998; Pereira et al., 1998; Piñeiro et al., 1999; Ritzoulis e Fidantsi, 2000; Kinart e Kinart, 2000; Jiménez et al., 2000; Mascato et al., (2000, 2001a, 2001b); Díaz et al., 2001; Bhatia et al., 2002; García et al., 2002; Aznárez et al., 2002; Ali et al., 2004; Resa et al., 2004; Ku e Tu, 2004

<sup>11</sup> Pineda et al., 2003; Belda et al., 2005

<sup>12</sup> Marchetti et al., 1999; Mosteiro et al., 2001; Kinart et al., 2003; Cases et al., 2003

<sup>13</sup> Fermeglia e Torriano, 1999

<sup>14</sup> Letcher e Bayles, 1971; Tojo e Díaz, 1995; Arce et al., 1998; Marchetti et al., 1999; Moumouzias e Ritzoulis, 2000; Fucaloro, 2002a

<sup>15</sup> Aralaguppi et al., 1991; Aminabhavi et al., 1994; Hawrylak et al., 1998; Tsierkezos e Molinou, 1998; Gupta et al., 2003; Lazarte et al., 2004; Ottani et al., 2004

<sup>16</sup> Fermeglia e Torriano, 1999; Moumouzias e Ritzoulis, 1999

<sup>17</sup> Barhala et al., 1997

Antes de entrar en materia paga a pena facer un inciso para comentar o desacordo que atopamos tamén, ao revisar a literatura, en canto ás formas de nomear e de denotar este tipo de magnitudes. É corrente que as desviacións  $\Delta n$  e  $\Delta R$  sexan denominadas índice de refracción de exceso<sup>(18)</sup> e refracción molar de exceso,<sup>(19,20)</sup> e aparezan denotadas por  $n^E$  e  $R^E$ , respectivamente. As propiedades de exceso xorden coma unha xeneralización da lei de Raoult e, como ben apuntou Missen e lembraron recentemente Douh ret e col.,<sup>(21)</sup> só se definen para variables termodinámicas. Polo tanto coidamos que non é recomendable o emprego da notación  $n^E$ , aínda que a expresión que tomemos como referencia para calcular a desviación reflita o comportamento dunha mestura ideal. Pola contra, o feito de que a refracción molar sexa unha propiedade volumétrica (e isomorfa a un volume molar) si que pode xustificar o uso de  $R^E$  no mesmo contexto. Por suposto, a identificación de  $\Delta R$  con  $R^E$  só   pertinente cando a referencia que se toma para calcular a desviación corresponde a unha mestura termodinamicamente ideal (ec. (2.3)), e non ten sentido algún nos demais casos.<sup>(20)</sup> Neste capítulo, por cuestións de simetría formal, optamos por manter unha notación homoxénea en todos os tipos de desviación que se poden definir para  $n$  e  $R$ , e así escribiremos sistematicamente  $\Delta_x R$ , mais no resto do traballo decant monos polo uso da forma  $R^E$ .

## 2.2  ndice de refracción e refracción molar

O  ndice de refracción dun material defínese como a razón  $c_0/c$ , onde  $c$  e  $c_0$  representan as velocidades da luz no material e no baleiro, respectivamente. Para un medio distinto do baleiro, este cociente é sempre maior que a unidade e depende da frecuencia da radiación incidente, feito que se coñece co nome de dispersión.

O  ndice de refracción a frecuencia cero (ou lonxitude de onda infinita),  $n_\infty$ , e mais a polarizabilidade molecular media,  $\alpha$ ,<sup>(22)</sup> están ligados -en medios non magnéticos e non polares- pola relación de Lorentz-Lorenz:<sup>(23)</sup>

$$\left[ \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \right] v = \frac{N_{Av} \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (2.5)$$

onde  $N_{Av}$  é o número de Avogadro e  $\epsilon_0$  a permitividade do baleiro. Esta igualdade é a base

<sup>18</sup> Nakata e Sakurai, 1987; Buep e Barón, 1988; Yanes et al., 1989; Aznárez et al., 1998; Piñeiro et al., (1999, 2000a); Franchini et al., 2001; Baraldi et al., 2002

<sup>19</sup> Letcher e Bayles, 1971; Marchetti et al., 1999; Fucaloro, 2002a

<sup>20</sup> Aralaguppi et al., 1991; Aminabhavi et al., 1993; Tsierkezos e Molinou, 1998

<sup>21</sup> Missen, 1969; Douh ret et al., 2001

<sup>22</sup> Prausnitz et al., 2000

<sup>23</sup> Hirschfelder et al., 1964; Glasstone, 1968; Born e Wolf, 1983

para a definición da refracción molar:<sup>(24)</sup>

$$R = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] v \quad (2.6)$$

Así,  $R_\infty$  sería unha medida da polarizabilidade molecular en compostos de momento dipolar nulo. Por outra banda, cálculos relativamente simples realizados partindo dun modelo de esferas duras conducen á seguinte relación entre  $\alpha$  e o radio desas esferas,  $r$ :<sup>(25)</sup>

$$\alpha = (4 \pi \epsilon_0) r^3 \quad (2.7)$$

A combinación desta ecuación con (2.5) pon de manifesto a posibilidade dunha segunda interpretación para  $R_\infty$ , a saber, medida do volume *hard-core* de 1 mol de moléculas.

$$R_\infty = N_{Av} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (2.8)$$

Podería argüírse que, en realidade, ambas as dúas formas de visualizar  $R_\infty$  carecen de interese na práctica, porque  $n$  adoita ser medido con radiación de frecuencia óptica, comunmente denominada luz visible. De feito, a meirande parte dos datos de índices de refracción para líquidos puros e mesturas líquidas que se poden achar na literatura foron medidos empregando a luz marela procedente da liña D do espectro do sodio. Se a substancia problema non ten ningunha banda de absorción preto da frecuencia da radiación incidente (o que se pode garantir en compostos saturados iluminados con  $\lambda_D$ ), entón os argumentos orixinais modifícanse como segue:<sup>(26)</sup>

- ▶ **Xa non é preciso restrinxir a discusión ao caso das moléculas apolares, posto que as frecuencias relativamente altas da luz visible non son quen de "detectar" a presenza de dipolos permanentes: As oscilacións do campo son tan rápidas que non dan tempo a que os dipolos se orienten con el.**
- ▶ **A refracción molar xa non é unha medida da polarizabilidade molecular media,  $\alpha$ , senón que mide a polarizabilidade electrónica media,  $\alpha^\circ$ . Isto débese a que os núcleos atómicos tampouco se ven afectados pola luz visible, que só é quen de desprazar electróns e non deixa tempo para que o fagan as partículas máis grandes do átomo. Así, se consideramos a polarizabilidade dunha molécula calquera dividida en tres compoñentes, a saber: dipolar, atómica (nuclear), e electrónica, acontece que a radiación de frecuencia óptica soamente pode detectar a compoñente electrónica. Deste xeito  $R$  convértese nun índice da capacidade de deformación dos orbitais electrónicos da**

<sup>24</sup> McNaught e Wilkinson, 1997

<sup>25</sup> Wangness, 1986

<sup>26</sup> Glasstone, 1968

molécula en presenza dun campo eléctrico:

$$\left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] v = \frac{N_{Av} \alpha^e}{3 \epsilon_0} \quad (2.9)$$

- D** A visualización de  $R$  coma un volume hard-core segue sendo unha aproximación satisfactoria. Isto explica que se trate dunha propiedade cun alto grao de aditividade e se teñan asociado valores de  $R$  a átomos e grupos atómicos. Non obstante, tamén se teñen establecido tales equivalencias con tipos de enlaces, porque se ben é certo que  $R$  é en grande parte aditiva tamén é en certo grao unha propiedade constitutiva.

A ecuación (2.6) pode reescribirse poñendo en relevo a dependencia mutua do índice de refracción e as magnitudes volumétricas:

$$n^2 - 1 = \frac{3}{\frac{v}{R} - 1} \quad (2.10)$$

Tendo en mente a interpretación de  $R$  coma un volume hard-core, a igualdade anterior amósanos que  $(n^2 - 1)$  é inversamente proporcional ao volume libre molar reducido,<sup>(27)</sup>  $(v - R)/R$ . Este cociente representa en efecto a parte non ocupada do volume molar, tomando  $R$  como unidade de normalización. Polo tanto, un aumento do volume libre molar reducido fai minguar o índice de refracción, ou o que é o mesmo, aumenta a velocidade da luz no medio.

## 2.3 Fraccións volúmicas

A IUPAC define a fracción volúmica do compoñente  $i$  nunha mestura,  $\phi_i$ , como unha función dos volumes anteriores ao proceso de mestura:<sup>(28)</sup>

$$\phi_i = \frac{V_i}{\sum_j V_j} = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (2.11)$$

onde  $V_i$  e  $V_j$  son os volumes que se mesturan dos líquidos  $i$  e  $j$ ,  $v_i$  e  $v_j$  son as correspondentes cantidades molares, e  $x_i$  e  $x_j$  son as fraccións molares deses compostos na disolución. Outras definicións de fracción volúmica atopadas na literatura, e que algúns

<sup>27</sup> O termo "volume libre" ten varias acepcións posibles: volume baleiro, volume debido á expansión desde 0 K, volume dispoñible... (Bondi, 1968). Entendémolo aquí (e ao longo deste traballo) como a totalidade do volume baleiro.

<sup>28</sup> McNaught e Wilkinson, 1997

autores consideran máis pertinentes en certos casos, fan uso dos volumes molares parciais, xa sexa tomando unha base variable coa concentración,

$$\Phi_i = \frac{x_i \bar{v}_i}{\sum_j x_j \bar{v}_j} \quad (2.12)$$

ou limitándose aos valores extrapolados a dilución infinita:

$$\Phi_i^0 = \frac{x_i \bar{v}_i^\infty}{\sum_j x_j \bar{v}_j^\infty} \quad (2.13)$$

Unha cuarta (aínda que falsa!) fracción volúmica xurdiu no contexto das regras de mestura para o índice de refracción. A meirande parte destas regras baséanse en supoñer a aditividade do cociente  $f(n)/\rho$  sempre que a composición se exprese en fraccións de peso:

$$\frac{f(n)}{\rho} = w_1 \frac{f(n_1)}{\rho_1} + w_2 \frac{f(n_2)}{\rho_2} \quad (2.14)$$

onde  $f(n)$  alude a algunha das funcións propostas, con maior ou menor fundamento teórico, para definir o concepto de refracción específica,  $f(n)/\rho$ . Entre elas cómpre citar a función de Lorentz-Lorenz,  $(n^2-1)/(n^2+2)$ , e outras asociadas cos nomes de Gladstone e Dale, Arago e Biot, Eykman, Oster, ou Newton. Tocante á primeira, nótese que as ecs. (2.14) e (2.18) resultan ser equivalentes cando  $f(n) = f_{L-L}$ . (O tema das regras de mestura trátase polo miúdo no capítulo 4B.) Nunha solución na que o volume se comporta idealmente, isto é, na que  $v = x_1 v_1 + x_2 v_2$ , é posible reescribir a ec. (2.14) do seguinte xeito:

$$f(n) = \phi_1 f(n_1) + \phi_2 f(n_2) \quad (2.15)$$

Por analogía, o caso máis xeral adoita presentarse con idéntico formalismo:

$$f(n) = \varphi_1 f(n_1) + \varphi_2 f(n_2) \quad (2.16)$$

onde

$$\varphi_i = \frac{w_i \rho}{\rho_i} = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j \bar{v}_j} \quad (2.17)$$

Tradicionalmente<sup>(29)</sup> denominouse "fraccións volúmicas" a estes coeficientes  $\varphi_i$ , a pesar de que  $\varphi_1 + \varphi_2 \neq 1$ . Esta desigualdade deixa de ser obvia a simple vista cando na ec. (2.17) se elimina o último termo, que curiosamente nunca aparece na literatura (que nós saibamos).

<sup>29</sup> Heller, 1965; Shindo e Kusano, 1979; Aminabhavi, 1984; Nakata e Sakurai, 1987; Bhatia et al., 2002

Isto provocou non poucos despistes que viñeron a dar en usos incorrectos tanto de  $\phi_i$  como de  $\phi_i$  en diferentes contextos, como veremos máis adiante.

## 2.4 A función $\Delta R$ (ou refracción molar de exceso)

Daremos a continuación unha serie de argumentos que nos permitirán concluír que a función  $\Delta_x R$  (ec. (2.3)) é un axeitado índice da desviación de  $R$  verbo do comportamento ideal, mentres que  $\Delta_\phi R$  (ec. (2.4)) non o é, carecendo ademais de sentido físico.

- D** A refracción molar non soamente é isomorfa a un volume molar, senón que se pode visualizar coma un volume hard-core (tal como explicamos na sección 2.2). Parece entón razoable esperar<sup>(30)</sup> que a refracción molar dunha mestura binaria ideal sexa aditiva en termos de fraccións molares, do mesmo xeito que o é o volume molar:

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 \quad (2.18)$$

Desde este punto de vista, a función  $\Delta_x R$  expresaría correctamente unha desviación do comportamento ideal en  $R$ .

- D** Os modelos para mesturas líquidas que usan o concepto de volume hard-core, xa sexa de forma directa como a teoría de Flory,<sup>(31)</sup> ou de xeito indirecto porque o volume libre é ignorado, como acontece no modelo RAS (*Real Associated Solution model*),<sup>(32)</sup> supoñen que nas mesturas reais tal propiedade é aditiva en termos de  $x$ . Neste tipo de modelos a non idealidade afectaría soamente ao volume libre. Entón, se  $R$  se pode assimilar a un volume hard-core esperamos observar:  $|\Delta_x R| \ll |v^E|$ , é dicir, esperamos que practicamente todo o volume de exceso nunha mestura real se deba ao cambio de volume libre. A elección da función  $\Delta_x R$  queda xustificada, e a utilidade de interpretar a refracción molar como un volume hard-core faise patente, ao constatar que en efecto a devandita desigualdade se cumpre (no cap. 4A, figura 4A.8, realízase a comparación para os sistemas analizados neste traballo). Así, os valores típicos<sup>(33)</sup> de  $|\Delta_x R|$  atópanse no intervalo  $[10^{-3}, 10^{-1}] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , mentres que os de  $|\Delta_\phi R|$  son normalmente moito maiores, chegando a exceder en non poucas ocasións aos de  $|v^E|$ . Isto último pode comprobarse en varias referencias seleccionadas da literatura<sup>(34)</sup> e tamén examinando as figuras 2.1 e 2.3-2.6. Por outra banda, os traballos nos que se determinan ambos tipos de

<sup>30</sup> Fialkov, 1967; Fialkov e Fenerli, 1964

<sup>31</sup> Flory, 1965

<sup>32</sup> Kretschmer e Wiebe, 1954; Renon e Prausnitz, 1967; Piñeiro et al., 2000b

<sup>33</sup> Letcher e Bayles, 1971

<sup>34</sup> Aminabhavi et al., (1993, 1994); Aminabhavi e Gopalakrishna, 1995; Tsierkezos e Molinou, 1998; Fermeiglia e Torriano, 1999; Lazarte et al., 2004; Ottani et al., 2004

desviacións<sup>(35)</sup> son bos exemplos para comparar as ordes de magnitude de  $|\Delta_x R|$  e  $|\Delta_\phi R|$ . Cómpre sinalar que o resultado de tal comparación é independente da definición que se tome para a fracción volúmica. Tanto ten determinar  $\Delta R$  en termos de  $\phi$ ,<sup>(36)</sup>  $\Phi$ ,  $\Phi^0$ ,<sup>(37)</sup> ou incluso de  $\varphi$ ,<sup>(38)</sup> aínda que isto último careza totalmente de sentido por non tratarse dunha verdadeira fracción volúmica. A análise sistemática dun grande número de sistemas amosounos que os valores destas desviacións adoitan ser nos catro casos moi similares, e moito maiores que os calculados con  $x$ .

- Desde outro punto de vista, se interpretamos a refracción molar como unha medida da polarizabilidade electrónica, a función  $\Delta R$  representaría a perturbación electrónica debida á mestura dos orbitais dos dous compoñentes. Supoñer a aditividade da refracción molar (como fai a ec. (2.18)) implica asumir que a polarizabilidade electrónica de cada compoñente na disolución non depende da composición desta e é a mesma que no estado puro. Así pois, esperamos que  $\Delta R$  mida o cambio global que se produce en  $\alpha^e$  durante o proceso de mestura, debido á desaparición duns tipos de contactos e á aparición doutros. A magnitude de tal cambio dependerá presumiblemente da natureza química dos átomos ou grupos que están en contacto,<sup>(39)</sup> así como do tipo de interaccións implicadas. Para verificar tal dependencia elaboramos o seguinte test: consideramos as mesturas binarias de varios compostos de similar tamaño pero distinta natureza con outro compoñente común, e comparamos as secuencias dos valores de  $\Delta_x R$  e  $\Delta_\phi R$  a fracción equimolar. Detallamos a continuación un par de exemplos.

Sexa unha serie de sistemas  $\{A+B\}$  na que A (THF ou 1,4-dioxano) é o compoñente común, e se escolle sucesivamente como compoñente B un alcano, un alcohol e unha cetona linear co mesmo número de átomos de carbono. Atendendo ao razoamento anterior esperaríamos que os valores de  $\Delta R$  para os tres sistemas diferisen entre si de forma significativa, en termos relativos. Na táboa 2.1 obsérvase que efectivamente isto é así no caso de  $\Delta_x R$ , pero non no de  $\Delta_\phi R$ . Mentres que a magnitude  $\Delta_x R$  experimenta un cambio importante, en termos relativos, ao pasar dun sistema da serie a outro,  $\Delta_\phi R$  non o fai; isto último plásmase de forma gráfica na figura 2.1(a-f).

Nunha serie de sistemas binarios na que o compoñente común é inerte, esperaríamos observar as menores desviacións de  $R$  verbo do comportamento ideal cando o segundo compoñente fose tamén inerte. En efecto, ao mesturar dous líquidos inertes as interaccións A-A e B-B que se rompen son substituídas por outras, A-B, de similar natureza, o que debería afectar minimamente á estrutura electrónica das moléculas, isto

<sup>35</sup> Fermeglia e Torriano, 1999; Moumouzias e Ritzoulis, 1999

<sup>36</sup> Aminabhavi et al., 1994

<sup>37</sup> Hawrylak et al., 1998

<sup>38</sup> Moumouzias e Ritzoulis, 1999

<sup>39</sup> Aminabhavi e Munk, 1979

é, o cambio global na polarizabilidade electrónica durante o proceso de mestura debería ser mínimo en relación a outro tipo de sistemas. Na última serie da táboa 2.1, considéranse as mesturas equimolares de ciclohexano (líquido inerte) con hexano, benceno, e tolueno. A magnitude  $\Delta_x R$  compórtase tal como presumíamos, acadando un mínimo (en valor absoluto) no caso do hexano, pero non así  $\Delta_\phi R$ .

- O feito de que moi a miúdo se verifique a relación  $|\Delta_x R| \ll |\Delta_\phi R|$ , sendo a diferenza de entre unha e tres ordes de magnitude, implica que

$$\Delta_\phi R \approx \Delta_\phi R - \Delta_x R = \frac{x_1 x_2 (v_2 - v_1)(R_1 - R_2)}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)} \quad (2.19)$$

Na figura 2.1 vese que a diferenza entre  $\Delta_\phi R$  e  $(\Delta_\phi R - \Delta_x R)$  é en efecto desprezable en case todos os exemplos seleccionados. Nótese que o último termo da ec. (2.19) depende soamente de propiedades dos líquidos puros e é negativo na meirande parte dos casos. Así pois,  $\Delta_\phi R$  amósase coma unha desviación doadamente predicible: en moitos sistemas o seu cálculo podería realizarse na práctica a partir dos volumes e refraccións molares dos compoñentes puros. Isto é debido a que a contribución da mestura a  $\Delta_\phi R$  se ve esmagada polas fraccións volúmicas, o que fai desta magnitude un índice sumamente basto dos cambios producidos nas interaccións ao mesturar. De feito, posto que non é razoable esperar que estes cambios dependan exclusivamente de  $x_i$ ,  $v_i$  e  $R_i$ , pode afirmarse que a ec. (2.19) baleira á función  $\Delta_\phi R$  de sentido físico.

En resumo, tanto a observación empírica como a interpretación dos datos desde un punto de vista teórico indican que a función  $\Delta_\phi R$  carece de sentido físico. Pola contra, hai argumentos abondo para inferir que  $\Delta_x R$  mide a desviación verbo da idealidade da refracción molar, e posto que a refracción como tal é unha función homoxénea de grao 1 no número de moles podemos denominar a esa desviación refracción molar de exceso, e incluso definir as refraccións molares parciais. Foi facendo uso deste concepto como Fucaloro<sup>(40)</sup> chegou de forma independente e simultánea á mesma conclusión ca nós, con argumentos distintos pero igualmente válidos.

Unha posible explicación ao emprego de  $\Delta_\phi R$  por algúns autores, e á conseguinte confusión xerada, reside na elevada sensibilidade de  $\Delta_x R$  a erros por redondeo<sup>(41)</sup> na fracción molar. Isto ocasiona unha grande dispersión nas curvas  $\Delta_x R - x$ , e erros relativos que poden superar incluso o 50%. (Véxanse por exemplo no capítulo 3B as figuras 3B.23-25, relativas aos sistemas analizados neste traballo, nas que se pode apreciar a dispersión dos datos así como a barra de erro que acompaña a cada punto.) O problema desaparece

<sup>40</sup> Fucaloro, 2002b

<sup>41</sup> Fermeglia e Torriano, 1999

cando se miden os índices de refracción e as densidades a concentracións idénticas,<sup>(42)</sup> evitando a interpolación dunha das dúas magnitudes na determinación de  $R$ .<sup>(43)</sup> (No presente traballo non foi posible tomar tal precaución, porque na época na que realizamos as medidas de densidade non dispoñiamos aínda de financiamento para a compra do refractómetro, que adquirimos un ano máis tarde.) Fucaloro<sup>(44)</sup> incide tamén na necesidade de medir  $n$  e  $\rho$  con grande precisión para conseguir datos de  $\Delta_x R$  con menor dispersión. Resulta obvio que a representación de  $\Delta_\phi R$  é unha forma sutil de fuxir do problema no canto de enfrontalo, porque as fraccións volúmicas teñen un peso relativo tan grande que atenúan enormemente o *scattering*.

## 2.5 A función $\Delta(v/R)$

Aceptar que  $\Delta_x R$  é a función axeitada para describir a desviación da refracción molar verbo da idealidade implica aceptar que a ec. (2.18) reflite correctamente o comportamento das mesturas ideais, así como admitir a utilidade dun modelo de esferas duras no que todo o volume de exceso é debido á non idealidade do volume libre. Deste xeito xorde o interese polo estudo desta última propiedade en sistemas reais. Non obstante, máis que o volume libre en si interesaranos o volume libre molar reducido,  $v/R-1$ , que de acordo coa ec. (2.10) varía de forma inversa a como o fai  $n$ . É razoable esperar que tal tendencia se manteña ao comparar as desviacións da idealidade en ambas magnitudes. A función  $\Delta n$ , da que pretendemos clarificar definición e significado, deberá estar estreitamente relacionada coa desviación da idealidade do volume libre molar reducido,  $\Delta(v/R-1)$ , que se calcularía como segue:

$$\Delta\left(\frac{v-R}{R}\right) = \left(\frac{v}{R} - 1\right) - \left(\frac{v}{R} - 1\right)_{\text{id}} = \left(\frac{v}{R}\right) - \left(\frac{v}{R}\right)_{\text{id}} = \Delta\left(\frac{v}{R}\right) \quad (2.20)$$

$$\Delta\left(\frac{v}{R}\right) = \frac{v}{R} - \frac{v_{\text{id}}}{R_{\text{id}}} = \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} - \frac{x_1 v_1 + x_2 v_2}{x_1 R_1 + x_2 R_2} \quad (2.21)$$

onde o subíndice "id" denota idealidade. Denominamos grao de volume libre ao cociente  $v/R$ . Nótese que se pode obter a súa desviación da idealidade, e polo tanto a do volume libre molar reducido, sen necesidade de coñecer a densidade da mestura!

Se a refracción molar se comportase idealmente, verificaríase a igualdade  $\Delta(v/R) = v^E/R$ . No caso máis xeral, dado que  $|\Delta_x R| \ll |v^E|$  podemos escribir:  $\Delta(v/R) \approx v^E/R$ , expresión que dá pé a esperar unha boa correlación entre  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$ , porque  $R$  varía proporcionalmente

<sup>42</sup> Arce et al., 1998; Moumouzias e Ritzoulis, (1999, 2000); Baraldi et al., 2002

<sup>43</sup> Letcher e Bayles, 1971

<sup>44</sup> Fucaloro, 2002b

moito menos que  $v^E$ . A táboa 2.2, na que se recollen datos seleccionados de  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$  a fracción equimolar para 65 sistemas, confirma de xeito cualitativo esa estreita relación, mentres que a figura 2.2a vai máis alá e incluso fornece un factor de correlación linear. Na devandita táboa os sistemas agrúpanse en series heteroxéneas cun compoñente común (de aí que algúns sistemas aparezan en dúas series), e dentro de cada unha están ordenados por valores crecentes de  $v^E$ . Obsérvase que estas secuencias se corresponden tamén con  $\Delta(v/R)$  crecentes, coincidindo os signos de ambas magnitudes. O único caso (sinalado cun asterisco) no que o signo de  $\Delta(v/R)$  é oposto ao de  $v^E$  está no medio dunha serie hexano + alcohol na que tanto  $\Delta(v/R)$  como  $v^E$  cambian de signo (ver tamén fig. 2.5c). Os poucos valores de  $\Delta(v/R)$  que rompen a secuencia dentro da súa serie, sen respectar a orde definida polos correspondentes valores de  $v^E$ , foron postos de relevo co formato de negraña-cursiva.

No canto de fixar a nosa atención no grao de volume libre,  $v/R$ , tamén poderíamos ternos interesado na fracción de volume ocupado,  $R/v$ , que non é máis que a función de Lorentz-Lorenz,  $f_{L-L}(n)$ . A súa desviación defínese a partir da ec. (2.15),

$$\Delta[f(n)] = f(n) - [\phi_1 f(n_1) + \phi_2 f(n_2)] \quad (2.22)$$

e facendo  $f(n) = f_{L-L}$  reescríbese do seguinte xeito:

$$\Delta\left(\frac{R}{v}\right) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{x_1 R_1 + x_2 R_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (2.23)$$

$\Delta(R/v)$  correlaciónase negativamente con  $v^E$ . Grolier e colaboradores<sup>(45)</sup> propuxeron expresar a refracción molar de exceso como unha función de  $\Delta[f(n)]$  e  $v^E$ :

$$R^E = \Delta[f(n)] v_{id} + [f(n)]_{id} v^E + \Delta[f(n)] v^E \quad (2.24)$$

Cómpre sinalar que estes tres sumandos non son linearmente independentes, polo que a ec. (2.24) é tan elegante coma enganosa e inútil, xa que induce a pensar que  $R^E$  é función de  $v^E$ , cando non é así (e non hai máis que analizar a ec. (2.9) para eliminar toda dúbida ao respecto). Aínda que é certo que os propios autores recoñecen isto nun principio, tamén o é que logo tentan analizar os seus resultados en función das tres devanditas contribucións, o que carece de sentido.

## 2.6 A función $\Delta n$

O feito de que  $|\Delta_x R| \ll |v^E|$  conduce á seguinte implicación: se o volume dunha mestura

<sup>45</sup> Dusart et al., 1977

é ideal tamén debe selo a refracción molar. En consecuencia, a ec. (2.15) (que se transforma na (2.18) cando  $f(n) = f_{L-L}$ ) pode tomarse como a definición do comportamento ideal de  $f(n)$ , como xa indicamos no apartado anterior, e a partir de aí xorde o correspondente concepto de idealidade para o índice de refracción:

$$n_{id,f} = f^{-1}[\phi_1 f(n_1) + \phi_2 f(n_2)] \quad (2.25)$$

Isto é, trátase simplemente de particularizar a regra de mestura das refraccións específicas para o caso  $v = v_{id}$  e de despxear  $n$  da igualdade resultante. Tomando  $f(n) = f_{L-L}$  obtense

$$(n_{id,L-L})^2 = \frac{n_1^2 n_2^2 + 2\phi_1 n_1^2 + 2\phi_2 n_2^2}{2 + \phi_1 n_2^2 + \phi_2 n_1^2} \quad (2.26)$$

(que por suposto tamén se pode deducir directamente da ec. (2.10)). A primeira orde en  $(n_2^2 - n_1^2)$  a expresión anterior simplifícase:

$$(n_{id,L-L})^2 = \phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2 = (n_{id,f_2})^2 \quad (2.27)$$

onde  $f_2(n) = an^2 + b$ , para calquera  $a$  e  $b$ . A introdución de  $f_2(n)$  ten a seguinte lectura: A ec. (2.27) fornécenos a expresión exacta de  $n_{id}$  cando a función  $f(n)$  que verifica a ec. (2.15) (de existir) é cuadrática entre  $n_1$  e  $n_2$ . Por outra banda, se visualizamos o índice de refracción medido coa liña D do sodio como unha permitividade a alta frecuencia (ver a introdución da sección 3A.4 para máis detalles), a ecuación anterior implica que

$$\varepsilon_{id} = \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2 \quad (2.28)$$

Na teoría xeneralizada de Onsager-Kirkwood esta é a definición dun sistema ideal desde un punto de vista dieléctrico.<sup>(46)</sup> A aditividade de  $n^2$  en fraccións volúmicas foi tomada por Buep e Barón<sup>(47)</sup> como o comportamento ideal do índice de refracción, debido xustamente ao paralelismo existente entre  $n^2$  e  $\varepsilon$ . Así, estes autores calcularon  $\Delta(n^2)$  e  $\Delta\varepsilon$  como  $[n^2 - (\phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2)]$  e  $[\varepsilon - (\phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2)]$ , respectivamente.

A primeira orde en  $(n_2 - n_1)$ , a ec. (2.27) é equivalente a:

$$n_{id,L-L} = n_{id,f_2} = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2 = n_{id,f_1} \quad (2.29)$$

onde  $f_1(n) = an + b$ , para calquera  $a$  e  $b$ . A introdución de  $f_1(n)$  ten a seguinte lectura: A ec. (2.29) fornécenos a expresión exacta de  $n_{id}$  cando a función  $f(n)$  que verifica a ec. (2.15) (de existir) é linear entre  $n_1$  e  $n_2$ . Se a devandita  $f(n)$  é a función de Lorentz-Lorenz, esta

<sup>46</sup> Decroocq, 1964

<sup>47</sup> Buep e Barón, 1988

definición de  $n_{id}$  é en principio aproximada, pero será tanto máis exacta canto máis linear sexa o comportamento de  $f_{L-L}$  entre  $n_1$  e  $n_2$ , isto é, canto máis se parezan ambos índices. (De agora en adiante denotaremos  $n_{id,f1}$  por  $n_\phi$ .) No pasado, autores como Fialkov ou Missen suxeriron<sup>(48)</sup> a ec. (2.29) para caracterizar o índice de refracción de mesturas ideais, argumentando que se aproximaba ao comportamento experimental dalgúns sistemas reais. Esta ecuación, así como a súa dedución, son a base para elixir  $\Delta_\phi n$  (e non  $\Delta_x n$ ) como medida da desviación do índice de refracción verbo da idealidade.

### 2.6.a. Relación entre $\Delta n$ e $v^E$

As regras de mestura para o índice de refracción permiten predicir densidades, e particularmente volumes de exceso. Así, supoñer que a ec. (2.14) se verifica para unha determinada  $f(n)$  implica afirmar que<sup>(49)</sup>

$$(v^E)_f = x_1 v_1 \left( \frac{f(n_1)}{f(n)} - 1 \right) + x_2 v_2 \left( \frac{f(n_2)}{f(n)} - 1 \right) \quad (2.30)$$

onde o subíndice  $f$  que acompaña a  $v^E$  ten a misión de lembrarnos a devandita suposición. Agrupando termos, isto pode reescribirse dun xeito moito máis simple:

$$\frac{(v^E)_f}{v_{id}} = - \frac{\Delta[f(n)]}{f(n)} \quad (2.31)$$

Cando  $f(n) = f_{L-L}$ , representando polo tanto a fracción de volume ocupado, a anterior igualdade transfórmase poñendo de manifesto a correlación negativa entre  $\Delta(R/v)$  e  $v^E$  á que facíamos referencia no apartado anterior:<sup>(50)</sup>

$$\frac{(v^E)_f}{v_{id}} = - \frac{\Delta\left(\frac{R}{v}\right)}{\frac{R}{v}} \quad (2.32)$$

Considerando  $(v^E)_f$  como unha función de  $n$ , e expandindo a primeira orde ao redor de  $n_\phi$ , Nakata e Sakurai obtiveron:<sup>(51)</sup>

$$(v^E)_f = \sum_{i=1}^2 x_i v_i \left( \frac{f(n_i)}{f(n_\phi)} - 1 \right) - \Delta_\phi n \left[ \frac{f'(n_\phi)}{f^2(n_\phi)} \sum_{i=1}^2 x_i v_i f(n_i) \right] \quad (2.33)$$

<sup>48</sup> Fialkov, 1967; Missen, 1969

<sup>49</sup> Arancibia e Katz, 1993

<sup>50</sup> Dusart et al., 1977; Urbanczyk e VanHook, 1996

<sup>51</sup> Nakata e Sakurai, 1987

Estes autores foron os primeiros en conectar explicitamente os índices de refracción cos volumes molares de exceso, xa que até entón as regras de mestura só eran usadas para relacionar índices con densidades, predicindo unha das dúas magnitudes a partir da outra. Non obstante, xa algúns anos atrás Fucaloro e col.<sup>(52)</sup> tiñan comentado a posibilidade de empregar a función de Lorentz-Lorenz para a determinación de volumes molares parciais, indicando superficialmente o procedemento a seguir. Ao analizar a ecuación aproximada (2.33), Nakata e Sakurai anotaron que o primeiro termo no membro da dereita, que se corresponde co valor de  $(v^E)_f$  para  $n = n_\phi$ , era debido á diferenza  $(n_2 - n_1)$ . Isto non é estritamente certo, porque tal diferenza tamén contribúe ao segundo termo. En realidade,  $v^E_f(n_\phi)$  é debido á non linearidade de  $f$ , isto é, xorde da diferenza entre  $n_{id,f}$  e  $n_\phi$ . En efecto,  $v^E_f(n_\phi)$  anúlase...

- i) cando  $f = f_1$
- ii) a primeira orde en  $(n_2 - n_1)$
- iii) cando  $n_2 = n_1$  (porque en tal caso  $n_{id,f} = n_\phi$ .)

O segundo termo no membro da dereita na ec. (2.33) débese á desviación de  $n$  respecto a  $n_\phi$ . Simplifícase cando  $n_2 = n_1$ ,

$$-\Delta_\phi n \left[ \frac{f'(n_1)}{f(n_1)} (x_1 v_1 + x_2 v_2) \right]$$

amosando -como xa avanzábase- que a diferenza  $(n_2 - n_1)$  ten unha certa contribución ao seu valor.

A análise anterior permite decatarnos da interesante información que nos fornece a ecuación deducida por Nakata e Sakurai: O signo de  $\Delta_\phi n$  é oposto ao de  $(v^E)_f$

- i) se  $(n_2 - n_1)$  é pequeno,

ou, impondo unha condición menos restritiva,

- ii) se  $f$  non se arreda moito da linearidade entre  $n_1$  e  $n_2$ .

Isto conséntase ao facer  $f = f_1$  na ec. exacta (2.31), tendo en conta que  $\Delta[f_1(n)] = -a \Delta_\phi n$ :

$$\frac{(v^E)_{f_1}}{v_{id}} = -\frac{a \Delta_\phi n}{f_1(n)} \quad (2.34)$$

Chegados a este punto cómpre lembrar que a cantidade  $(v^E)_f$  non é un volume de exceso experimental, senón predito supoñendo que unha función  $f(n)$  dada verifica a ecuación (2.14). Aínda así, o carácter xeral dos anteriores argumentos fai prever a súa vixencia para os volumes reais. Por outra banda, a derivación a primeira orde da ec. (2.10)

---

<sup>52</sup> Fucaloro et al., 1978

$$\Delta n = - \left[ \frac{(n^2 - 1)^2}{6n} \right] \Delta \left( \frac{v}{R} \right) \quad (2.35)$$

indica que os signos de  $\Delta n$  e  $\Delta(v/R)$  deberán ser tamén opostos, sempre que ambas as dúas desviacións estean definidas de xeito coherente. E dado que  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$  se correlacionan positivamente, é de esperar entón que  $\Delta n$  e  $v^E$  o fagan negativamente (e agora si falamos de volumes experimentais). Nas figuras 2.2(b-c) e 2.3-2.6, así como na táboa 2.2, vese que efectivamente o signo de  $\Delta_{\phi}n$  é en xeral oposto aos de  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$ . Ademais, cando consideramos series de sistemas cun compoñente común, as tendencias das curvas  $\Delta(v/R) - x$  e  $v^E - x$  son as mesmas que seguen as curvas  $\Delta_{\phi}n - x$  pero co signo cambiado.

A base de datos empregada para construír a táboa 2.2 é grande dabondo para reflectir con claridade estes comportamentos, pero límitase á comparación de diferentes sistemas baixo idénticas condicións, sen introducir no estudo a variación doutros parámetros, como pode ser a temperatura. Na revisión feita da literatura atopamos varios exemplos de traballos nos que se determinan volumes de exceso e índices de refracción de mesturas binarias a diferentes temperaturas: Marchetti e col. estudaron  $\{N,N$ -dimetilformamida + 1,2-dimetoxietano $\}$  entre 273.15 e 343.15 K,<sup>(53)</sup> así como  $\{2$ -butanona + hexano $\}$  entre 263.15 e 348.15 K,<sup>(54)</sup> mentres Kinart et al. mesturaron 2-metoxietanol cunha serie de butilaminas a varias temperaturas entre 291.15 e 313.15 K,<sup>(55)</sup> e Cases e col. fixeron o propio con formamida e ácidos carboxílicos a catro temperaturas.<sup>(56)</sup> En todos estes traballos, os correspondentes autores coinciden en calcular  $\Delta_{\phi}n$  (en contra da tendencia maioritaria), representándoo fronte a  $\phi$ . A pesar de que a representación dos volumes de exceso a fan en función da fracción molar, da comparación de ambas figuras en cada caso resulta evidente a estreita correlación negativa existente entre  $\Delta_{\phi}n$  e  $v^E$ , tanto no que se refire á variación coa temperatura como no relativo á variación coa cadea hidrocarbonada, cando é pertinente. Curiosamente, isto non é recollido en ningún caso na correspondente discusión de resultados.

Un exame superficial das figs. 2.3-2.6 amosa que a correlación entre  $\Delta_{\phi}n$  e  $\Delta(v/R)$  é sempre mellor que a existente entre  $\Delta_{\phi}n$  e  $v^E$ : As curvas  $\Delta(v/R) - x$  parecen moitas veces imaxes especulares de  $\Delta_{\phi}n - x$ . Isto que se observa en series de sistemas cun compoñente común tamén é válido cando consideramos globalmente todos os datos da táboa 2.2, e así o coeficiente de regresión  $r$  do axuste aumenta e a desviación estándar  $s$  mingua cando cambiamos  $v^E$  por  $\Delta(v/R)$ , como se indica na figura 2.2(b-c) e na táboa 2.3(a). Todo o anterior nos leva a interpretar a cantidade  $\Delta_{\phi}n$  coma unha medida (co signo cambiado) da

<sup>53</sup> Franchini et al., 2001; Corradini et al., 1994

<sup>54</sup> Baraldi et al., 2002

<sup>55</sup> Kinart et al., (2003, 2004)

<sup>56</sup> Cases et al., 2003

desviación respecto á idealidade do grao de volume libre, ou o que é o mesmo, unha medida da desviación do volume libre reducido, xa que  $\Delta(v/R) = \Delta[(v-R)/R]$ .

Pola contra, non se achou até o de agora unha interpretación física para a cantidade  $\Delta_x n$ , que reflite con moita menos fidelidade que  $\Delta_\phi n$  os comportamentos de  $v^E$  e  $\Delta(v/R)$ . Nas figs. 2.3-2.6 pode verse que algunhas veces  $\Delta_x n$  é do mesmo signo que  $v^E$  mentres que outras é de signo oposto; tamén se observa que  $\Delta_x n$  pode cambiar de signo no medio dunha serie, sen que  $v^E$  o faga. Parece evidente que a correlación entre ambas magnitudes se limita a series particulares de mesturas, como a considerada na figura 2.6a, e que en modo algún pode ser xeneralizada. Cómpre anotar que precisamente os tres sistemas analizados nesa figura teñen a característica de seren isorrefractivos ( $n_1 \cong n_2$ ), o que fai que as desviacións  $\Delta_x n$  e  $\Delta_\phi n$  sexan moi similares. Así pois, podemos concluír que se  $\Delta_x n$  ten algún significado útil, é polo de agora descoñecido. Algúns autores<sup>(57)</sup> afirman que existe unha estreita relación entre  $\Delta_x n$  e a magnitude das interaccións entre moléculas distintas, de tal xeito que esta minguaría a medida que a desviación se fai máis positiva. Para chegar a tal conclusión baséanse en correlacións de distintas propiedades termofísicas con  $\Delta_x n$ , atopadas nun conxunto reducido de sistemas (catro no mellor dos casos). O argumento cae polo seu propio peso cando se consideran conxuntos maiores, polo que non é nin moito menos xeneralizable. Na secc. 4A.2 coméntase xustamente este particular para as mesturas {cicloéter + cetona}.

Co gallo de facilitar o exame da táboa 2.2, os poucos valores de  $\Delta_\phi n$  que presentan un signo distinto ao esperado, isto é, desacorde co de  $v^E$ , aparecen marcados cun asterisco. Por outra banda, aqueles que rompen a secuencia dentro dunha serie sen respectar a orde definida polos correspondentes valores de  $v^E$ , puxémolos de relevo co formato de negriña-cursiva. Dous dos tres casos nos que o signo de  $\Delta_\phi n$  coincide inesperadamente co de  $v^E$  acontecen precisamente nun punto da serie no que ambas as dúas magnitudes cambian de signo. O outro caso (primeiro sistema na súa serie) precisaría só dunha corrección de  $1 \cdot 10^{-4}$  para que o signo coincidise co esperado. Se admitimos a validez da ec. (2.33), tales irregularidades serían debidas a un peso relativamente importante de  $v^E_f(n_\phi)$ , o primeiro termo no membro da dereita. Noutras palabras, serían imputables á non linearidade entre  $n_1$  e  $n_2$  da hipotética función  $f(n)$  que verificase a regra de mestura (ec. (2.14)). Nestas circunstancias, a cantidade  $\Delta_\phi n$  tampouco sería unha boa medida da desviación do índice de refracción respecto á idealidade, tendo en conta o proceso seguido para a súa dedución. Agora ben, cómpre lembrar que a ec. (2.33) se deriva da suposta existencia dunha  $f(n)$  que verifica a regra de mestura e, se tal función non existise, tampouco tería por que haber unha boa correlación entre  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$ . Estes casos son doadamente recoñecibles porque a correlación entre  $v^E$  e  $\Delta(v/R)$  adoita ser mala tamén, o que acontece cando a refracción

<sup>57</sup> Bhatia et al., 2002; Ali et al., 2004

molar de exceso non pode ser desprezada fronte ao volume molar de exceso. A efectos prácticos, todo o anterior se traduce nunha sinxela norma: É previsible achar unha deficiente correlación entre  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$  cando:

- i) a diferenza entre os índices de refracción dos líquidos puros,  $|n_1 - n_2|$ , é moi grande (ver exemplo<sup>(58)</sup> na figura 2.7a)

e/ou

- ii) as ordes de magnitude de  $|\Delta_x R|$  e  $|v^E|$  son comparables, especialmente se  $\Delta_x R$  cambia de signo no medio dunha serie sen que  $v^E$  o faga (ver exemplo<sup>(59)</sup> na figura 2.7b).

Non obstante, na busca dunha explicación para as eventuais discrepancias entre os comportamentos de  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$  non se pode descartar un factor de peso como é a existencia de erros experimentais, aos cales  $\Delta_\phi n$  é moi sensible (a miúdo máis que  $\Delta_x n$ ). As figuras 2.8 e 2.9 ilustran até que punto a elección da fonte de datos pode alterar a curva  $\Delta_\phi n - x$ , e incluso a de  $v^E$  versus  $x$  cando os volumes de exceso son pequenos. Así mesmo, a táboa 2.2 permite constatar como aqueles sistemas para os que se tomaron datos de dúas ou tres fontes independentes tenden a romper as secuencias, porque entre valores similares os erros experimentais adquiren máis importancia relativa. En 5 dos 6 casos analizados nas figs. 2.8-2.9 achegamos os nosos propios datos para os índices de refracción, que foron medidos especificamente para tal propósito e se presentan no Apéndice I. (A descrición do equipo empregado e mais do procedemento experimental poden consultarse na sección 3A.4.) Nótase que a cantidade presentada nas táboas e figuras dese apéndice non é  $\Delta_\phi n$ , senón  $\Delta_x n$ . A razón é que a desviación dos índices calculada en termos de  $x$  está máis preto das medidas directas que a calculada en termos de  $\phi$  (que precisa dos volumes dos puros), tendo a vantaxe de acusar os erros de carácter aleatorio moito mellor que o simple valor de  $n$ . A este respecto pode conseguirse unha sensibilidade aínda maior representando o cociente  $\Delta_x n/x_1 x_2$ , que incluímos nas figuras acompañado da barra de erro correspondente.

Como dato curioso cómpre sinalar que as curvas  $\Delta_\phi n - x$  que mellor se correlacionan coas de volumes, de entre todas as representadas nas figuras 2.3-2.9, son as da figura 2.6a, que corresponden a índices medidos cun refractómetro diferencial de grande precisión ( $1 \cdot 10^{-6}$ , cando para os outros sistemas non se fornecen valores de  $n$  con máis de 5 decimais). É unha desafortunada coincidencia que as mesturas implicadas sexan isorrefractivas, o que empece coñecer se o seu magnífico comportamento en canto a correlación de volumes e índices se debe á alta calidade dos datos experimentais ou ao feito de que a diferenza  $|n_1 - n_2|$  é moi pequena.

<sup>58</sup> Arce et al., 1998

<sup>59</sup> Marcheselli et al., 1992; Franchini et al., 2001

### 2.6.b. Rango de validez da aproximación $n_{id} = n_\phi$

Diciamos que  $n_\phi$  (ec. (2.29)) coincide exactamente con  $n_{id}$  (ec. (2.26)) cando a hipotética función  $f(n)$  que verifica a regra de mestura é linear entre  $n_1$  e  $n_2$ . Isto será menos probable canto maior sexa a diferenza entre os índices de refracción dos líquidos puros. Cabe preguntarse entón cando deixa de ser válida a aproximación  $n_{id} = n_\phi$ , isto é, en que condicións é incorrecto identificar  $\Delta_\phi n$  coa desviación de  $n$  verbo da idealidade. Para responder a tal cuestión representamos  $(n_\phi - n_{id})$  fronte a  $|n_1 - n_2|$ , a fracción equimolar e 298.15 K, para 78 sistemas binarios (figura 2.10). Estes datos foron axustados a un polinomio de segundo grao sen termo independente, coa finalidade de obter unha relación analítica entre ambos os dous parámetros. Na táboa 2.3(b) vese que a desviación estándar deste axuste é menor que  $1 \cdot 10^{-5}$ , a incerteza experimental típica. Así pois, a relación atopada permítenos establecer con grande precisión o erro cometido ao equiparar  $\Delta_\phi n$  con  $(n - n_{id})$ , para  $x = 0.5$ . Este erro é...

- ▶ menor que  $1 \cdot 10^{-5}$  cando  $|n_1 - n_2| \leq 0.011$
- ▶ menor que  $5 \cdot 10^{-5}$  cando  $|n_1 - n_2| \leq 0.024$
- ▶ menor que  $1 \cdot 10^{-4}$  cando  $|n_1 - n_2| \leq 0.034$

Claramente non é recomendable empregar a ec. (2.2) para calcular a desviación dos índices de refracción do comportamento ideal se a diferenza de índices dos puros supera 0.034, e debe facerse con certa precaución no intervalo  $0.024 \leq |n_1 - n_2| \leq 0.034$ .

Como era previsible, a magnitude  $(n - n_{id})$  correlaciónase coa desviación do grao de volume libre (e polo tanto co volume molar de exceso) mellor do que o fai a función  $\Delta_\phi n$ . Na figura 2.2(d-e) represéntase a correlación linear entre ambos pares de magnitudes a fracción equimolar e 298.15 K, para os 65 sistemas da táboa 2.2. Na táboa 2.3(a) pode observarse que os erros dos coeficientes de axuste, así como as desviacións estándar, mingúan ao substituír  $\Delta_\phi n$  por  $(n - n_{id})$ , nomeadamente no caso de  $\Delta(v/R)$ .

O grao de correlación entre  $(n - n_{id})$  e  $v^E$  está limitado pola importancia relativa da refracción molar de exceso fronte ao volume molar de exceso, como se exemplifica na figura 2.7, que amosa dous casos paradigmáticos. En (a) considérase o sistema {dibutil éter + metanol}, para o cal  $|n_1 - n_2| = 0.070$ ; esta elevada diferenza fai que  $\Delta_\phi n$  non sexa unha boa medida da desviación de  $n$  verbo da idealidade, e por iso a súa correlación con  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$  é deficiente, mentres que  $(n - n_{id})$  se correlaciona moi ben con ambas as dúas magnitudes. Na figura 2.7b analízase a tres temperaturas distintas o sistema {N,N-dimetilformamida + 2-metoxietanol}. Como  $|n_1 - n_2|$  non excede 0.030 en ningún caso,

$\Delta_\phi n$  aproxímase moito a  $(n - n_{id})$  e a súa correlación con  $\Delta(v/R)$  é excelente. Porén, isto non se aplica aos volumes molares de exceso. A razón é que  $\Delta_x R$  cambia de signo no medio da serie, mentres que  $v^E$  non o fai, e ademais as súas ordes de magnitude son comparables a baixas temperaturas. De aí que o cambio de  $\Delta_\phi n$  por  $(n - n_{id})$  non supoña unha mellora cualitativa na correlación con  $v^E$ . Evidentemente tamén se dá nestes sistemas unha mala correlación entre  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$ , que seguen tendencias opostas ao variar a temperatura.

Cómpre anotar por último que o valor de  $(n - n_{id})$  é sempre máis positivo que o de  $\Delta_\phi n$  (cando non son iguais), debido a que  $n_\phi \geq n_{id}$ . Esta conclusión, que se fundamenta nun principio na observación das figuras 2.2(b-e), 2.7 e 2.10, e semella polo tanto puramente empírica, ten en realidade unha base matemática: O índice de refracción ideal é unha función cóncava da fracción volúmica, mentres que  $n_\phi$  é linear. En efecto, expresemos  $n_{id}$  en función de  $\phi_1$

$$n_{id} = \sqrt{\frac{(n_1^2 n_2^2 + 2 n_2^2) + 2(n_1^2 - n_2^2)\phi_1}{(2 + n_1^2) - (n_1^2 - n_2^2)\phi_1}} \equiv \sqrt{\frac{p}{q}} \quad (p > q > 0) \quad (2.36)$$

e calculemos a súa segunda derivada:

$$n_{id}'' = \frac{q^2(p + 2q)(3p - 2q)(n_1^2 - n_2^2)^2}{4(pq^3)^{3/2}} > 0, \quad \forall \phi_1 \quad (2.37)$$

### 2.6.c.

#### Aplicación práctica: proba de consistencia dos datos experimentais

O feito de que  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$  se correlacionen negativamente pode empregarse como un práctico e rápido banco de probas dos datos experimentais, co gallo de analizar a consistencia destes. Por suposto, esa proba de consistencia só se poderá aplicar a sistemas que verifiquen a priori as condicións necesarias para unha boa correlación entre aquelas magnitudes, a saber:  $|n_1 - n_2| < 0.034$  e  $|\Delta_x R| \ll |v^E|$ . Cando a diferenza entre os índices de refracción dos puros é elevada, compararemos directamente  $v^E$  con  $(n - n_{id})$ . En calquera caso, sempre será imprescindible que a refracción molar de exceso se poida desprezar fronte ao volume molar de exceso.

Na figura 2.11(a-b) amosamos un exemplo de aplicación do test. Consideramos os datos de índice de refracción e volume de exceso a 298.15 K publicados recentemente por Legido e col.<sup>(60)</sup> para mesturas binarias de {ciclohexano + 1-butanol, + 1-hexanol, ou + 1-octanol}. Estes sistemas cumpren as condicións requiridas:  $|n_1 - n_2| < 0.026$ , mentres que

<sup>60</sup> Mascato et al., (2000, 2001a, 2001b)

$|\Delta_x R|$  é aproximadamente unhas 50 veces menor que  $|v^E|$ . Porén, non se observa a esperada correlación negativa entre  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$ : aínda que os seus signos son opostos, as secuencias non están invertidas. Esta inconsistencia conduce á sospeita de que ou ben os índices de refracción ou ben os volumes de exceso teñen un erro importante. Nunha revisión da literatura non atopamos datos de índices cos que poder realizar comparacións, pero si achamos volumes obtidos por distintos autores e diferentes métodos á mesma temperatura ou moi próxima. En concreto, Janssens e Ruel<sup>(61)</sup> mediron directamente  $v^E$  por dilatometría para as mesturas con 1-butanol e 1-octanol, mentres que Oswal e Prajapati<sup>(62)</sup> estudaron os tres sistemas a 303.15 K empregando un densímetro de oscilación mecánica. Os resultados procedentes desas dúas fontes independentes preséntanse na figura 2.11c. A coincidencia entre eles, así como a boa correlación negativa que presentan cos datos de  $\Delta_\phi n$  publicados por Legido e col., inducen á conclusión de que os volumes de exceso determinados por estes (tamén cun densímetro de oscilación mecánica) son erróneos.

#### 2.6.d. As fraccións volúmicas en $\Delta_\phi n$

Tendo en conta a demostración que nos levou a equiparar  $n_{id}$  con  $n_\phi$ , con punto de partida na ec. (2.15), parece evidente que as fraccións volúmicas que se empreguen para calcular  $\Delta_\phi n$  deben ser as definidas en función dos volumes previos á mestura (ec. (2.11)). Carecendo da devandita información, un podería talvez soste<sup>(63)</sup> que a desviación da idealidade dos índices de refracción se debería determinar recorrendo ás fraccións volúmicas construídas con volumes molares parciais, ben  $\Phi_i$  ou  $\Phi_i^0$ . Isto non suporía un erro importante, porque na meirande parte dos casos as tres curvas  $\Delta n - x$  calculadas en base a  $\phi_i$ ,  $\Phi_i$  ou  $\Phi_i^0$  atópanse case superpostas, como se pode apreciar na figura 2.12, onde se fai a comparación entre  $\Delta_\phi n$  e  $\Delta_\phi n$  para os 12 sistemas {cicloéter + cetona} analizados neste traballo. Paga a pena facer notar, non obstante, que os graos de correlación xeral entre  $\Delta n$  e  $\Delta(v/R)$  (ou  $v^E$ ) empeoran lixeiramente cando utilizamos  $\Phi_i$  ou  $\Phi_i^0$  no canto de  $\phi_i$ .

Agora ben, si sería inadmisibile o emprego das que denominamos "falsas fraccións volúmicas"  $\phi_i$  (ec. (2.17)). O desafortunado nome que se lles deu tradicionalmente a estes coeficientes provocou (e segue provocando) non poucas confusións e graves erros. Así, resulta abraiante constatar a aparición na literatura de funcións incremento tales como  $\Delta_\phi n$ ,  $\Delta_\phi R$  ou  $\Delta_\phi \varepsilon$ , calculadas a partir desas supostas fraccións.<sup>(64)</sup> No mesmo traballo  $\Delta_\phi n$  é comparado con  $\Delta_x n$ , como se tal comparación tivese algún sentido. No extremo do

<sup>61</sup> Janssens e Ruel, 1972

<sup>62</sup> Oswal e Prajapati, 1998

<sup>63</sup> Baraldi et al., 2002

<sup>64</sup> Moumouziás e Ritzoulis, 1999

absurdo, outros autores<sup>(65)</sup> tentan correlacionar  $\Delta_{\phi}n$  con  $v^E$ ... Aínda que as diferenzas entre  $\Delta_{\phi}R$  e  $\Delta_{\phi}R$ , ou entre  $\Delta_{\phi}\varepsilon$  e  $\Delta_{\phi}\varepsilon$ , son apreciables pero non excesivamente significativas, as consecuencias do importante erro conceptual que supón considerar as  $\phi_i$  como verdadeiras fraccións volúmicas si que son graves no caso do índice de refracción: a diferenza entre  $\Delta_{\phi}n$  e  $\Delta_{\phi}n$  é abismal, até o punto de que os seus signos adoitan ser opostos (ver fig. 2.12).

A confusión existente entre as verdadeiras e falsas fraccións volúmicas chegou a tal extremo que xa se detecta o fenómeno inverso, a saber, o emprego inadvertido das verdadeiras fraccións volúmicas  $\phi_i$  (e incluso das  $\Phi_i$ ) no contexto das regras de mestura, cando se pretenden predicir índices de refracción a partir de densidades experimentais (é dicir, a ec. (2.15) é usada no canto da (2.16)).<sup>(66)</sup> Isto supón ignorar a densidade da mestura e basear as predicións soamente nas propiedades dos líquidos puros, o que repercute moi negativamente na súa bondade. Tamén elimina na práctica a diferenza entre unhas regras de mestura e outras, de xeito que todas elas ofrecen predicións moi similares, como era de esperar segundo a esmiuzada análise teórica feita no pasado por Heller.<sup>(67)</sup>

## @ Resumindo...

Como principais achegas deste capítulo podemos citar a convicción acadada de que a función  $\Delta R$  debe calcularse en termos de fraccións molares mentres que  $\Delta n$  debe definirse empregando fraccións volúmicas, en contra da tendencia xeneralizada. Ademais, descubrimos que a función  $\Delta_{\phi}n$  se correlaciona negativamente con  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$ , o que nos leva a interpretala coma unha medida directa da desviación do volume libre reducido verbo da idealidade. A aplicación que se deriva naturalmente deste achado é unha rápida e práctica proba de consistencia dos datos experimentais de densidade e índice de refracción.

---

<sup>65</sup> Shindo e Kusano, 1979

<sup>66</sup> Aminabhavi et al., 1994; Franchini et al., (1991, 2001); Aznárez et al., 2002

<sup>67</sup> Heller, 1965

Táboa 2.1 Comparación de  $\Delta_x R$  (ec. (2.3)) e  $\Delta_\phi R$  (ec. (2.4)) para varias mesturas binarias a 298.15 K e fracción equimolar.<sup>(1)</sup>

Sistema	$\Delta_x R$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_\phi R$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
THF + hexano	0.0179	-1.14
1-hexanol	0.0008	-1.20
heptano	0.0157	-2.07
1-heptanol	0.0057	-2.16
2-heptanona	0.0012	-1.94
octano	0.0144	-3.18
1-octanol	0.0088	-3.30
nonano	0.0246	-4.44
1-nonanol	0.0102	-4.60
decano	0.0313	-5.82
1-decanol	0.0162	-6.01
1,4-dioxano + hexano	0.0276	-0.84
1-hexanol	0.0080	-0.91
heptano	0.0247	-1.68
1-heptanol	0.0130	-1.77
2-heptanona	0.0071	-1.57
octano	0.0276	-2.71
1-octanol	0.0179	-2.82
nonano	0.0353	-3.89
1-nonanol	0.0194	-4.04

<sup>1</sup> As referencias danse na Táboa 2.2, se non se indica outra cousa.

decano	0.0379	-5.21
1-decanol	0.0323	-5.38
ciclohexano + hexano <sup>(2)</sup>	0.0038	-0.101
benceno <sup>(3)</sup>	0.0142	-0.059
tolueno <sup>(3)</sup>	0.0199	0.035

---

---

<sup>2</sup> Piñeiro et al., 2000a; Letcher, 1975

<sup>3</sup> Piñeiro et al., 2000a; Watson et al., 1965

Táboa 2.2 Valores de  $\Delta_{\phi}n$ ,  $v^E$  e  $\Delta(v/R)$  a fracción equimolar para algunhas series de mesturas<sup>(1)</sup> líquidas binarias con compoñente común.<sup>(2,3)</sup>

	Sistema	$\Delta_{\phi}n$	$v^E$	$10^3 \cdot \Delta(v/R)$
			$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
1	THF + ciclopentanona <sup>(4)</sup>	0.00048	-0.1185	-4.65
1	2-pentanona <sup>(4)</sup>	0.00021	-0.0677	-2.15
1	2-heptanona <sup>(4)</sup>	0.00014	-0.0291	-1.25
1	1-hexanol <sup>(5)</sup>	-0.00018	0.0402	1.44
1	1-heptanol <sup>(5)</sup>	-0.00027	0.0806	2.06
1	1-octanol <sup>(5)</sup>	-0.00037	0.1186	2.76
1	hexano <sup>(6)</sup>	-0.00041	0.1567	3.20
1	1-nonanol <sup>(5)</sup>	-0.00050	0.1580	3.60
1	1-decanol <sup>(7)</sup>	-0.00060	0.2108	4.21
1	heptano <sup>(6)</sup>	-0.00101	0.3203	9.31
1	octano <sup>(6)</sup>	-0.00133	0.4213	12.20
1	nonano <sup>(6)</sup>	-0.00142	0.5078	12.73
1	decano <sup>(8)</sup>	-0.00153	0.5865	13.40

<sup>1</sup>  $T = 298.15$  K, se non se indica outra cousa.

<sup>2</sup> En cada serie, a orde é a de  $v^E$  crecente. Os datos de  $\Delta_{\phi}n$  e  $\Delta(v/R)$  que interrompen as correspondentes secuencias decrecentes en  $\Delta_{\phi}n$  e crecentes en  $\Delta(v/R)$  aparecen impresos en negriña cursiva (agás cando se trata de datos duplicados procedentes de fontes independentes). Os valores de  $\Delta_{\phi}n$  ou  $\Delta(V/R)$  con signo distinto do agardado aparecen marcados cun asterisco.

<sup>3</sup> Os números na primeira columna son códigos para a identificación dos símbolos na Figura 2.2. Omítense cando o sistema xa apareceu (coa orde invertida) nunha serie anterior.

<sup>4</sup> Capítulo 3B

<sup>5</sup> Piñeiro et al., 2002; Amigo et al., 1993

<sup>6</sup> Piñeiro et al., 1999; Pintos et al., 1993

<sup>7</sup> Piñeiro et al., 2002

<sup>8</sup> Piñeiro et al., 1999

2	1,4-dioxano + 2-pentanona <sup>(4)</sup>	0.00003	-0.0237	-1.05
2	ciclopentanona <sup>(4)</sup>	-0.00048	0.0645	3.70
2	2-heptanona <sup>(4)</sup>	-0.00066	0.1846	5.53
2	hexano <sup>(9)</sup>	-0.00158	0.4618	13.37
2	1-hexanol <sup>(10)</sup>	-0.00202	0.4820	16.94
2	1-heptanol <sup>(10)</sup>	-0.00224	0.5843	18.44
2	1-octanol <sup>(10)</sup>	-0.00239	0.6733	19.31
2	heptano <sup>(11)</sup>	-0.00250	0.7283	22.23
2	1-nonanol <sup>(10)</sup>	-0.00257	0.7613	<b>20.43</b>
2	1-decanol <sup>(10)</sup>	-0.00261	0.8578	<b>20.42</b>
2	octano <sup>(11)</sup>	-0.00293	0.9043	25.96
2	nonano <sup>(11)</sup>	-0.00311	1.0328	27.12
2	decano <sup>(11)</sup>	-0.00332	1.1543	28.52
3	THP + ciclopentanona <sup>(4)</sup>	0.00009	-0.0600	-0.90
3	2-pentanona <sup>(4)</sup>	<b>-0.00027</b>	0.0114	1.73
3	2-heptanona <sup>(4)</sup>	-0.00027	0.0437	2.18
4	1,3-dioxolano + 2-pentanona <sup>(4)</sup>	0.00046	-0.0831	-4.48
4	ciclopentanona <sup>(4)</sup>	* -0.00012	-0.0010	-0.01
4	2-heptanona <sup>(4)</sup>	-0.00039	0.1374	3.43
5	diclorometano + acetonitrilo <sup>(12)</sup>	* -0.00009	-0.0344	-4.44
5	1-hexanol <sup>(12)</sup>	-0.00198	0.4786	16.58
6	dibutil éter + metanol <sup>(13)</sup>	0.00039	-0.1696	-6.49
6	etanol <sup>(13)</sup>	0.00022	-0.0972	-3.05
7	1-clorobutano + 2-metoxietanol <sup>(14)</sup>	-0.00146	0.3628	13.20
7	2-butanol <sup>(14)</sup>	-0.00216	0.5324	19.84

<sup>9</sup> Penas et al., 2000; Andrews e Morcom, 1971

<sup>10</sup> Calvo et al., 2001; Calvo et al., 1999

<sup>11</sup> Penas et al., 2000; Calvo et al., 1998

<sup>12</sup> Aznárez et al., 1998

<sup>13</sup> Arce et al., 1998

<sup>14</sup> Nakata e Sakurai, 1987;  $T = 313.15$  K. Índices de refracción medidos a 435.8 nm (línea do mercurio).

8	$\gamma$ -butirolactona + <i>p</i> -xileno <sup>(15)</sup>	0.00278	-0.6291	-19.82
8	<i>m</i> -xileno <sup>(16)</sup>	0.00271	-0.5649	-19.41
8	<i>o</i> -xileno <sup>(16)</sup>	0.00184	-0.4647	-14.12
9	hexano + 1-octanol <sup>(17)</sup>	0.00217	-0.4508	-21.80
9	1-hexanol <sup>(18)</sup>	0.00176	-0.2275	-18.01
9	1-butanol <sup>(19)</sup>	* 0.00032	0.0473	-3.67 *
9	ciclohexano <sup>(19)</sup>	-0.00055	0.1255	3.05
9	ciclohexano <sup>(20)</sup>	-0.00068	0.1386	4.25
	THF <sup>(6)</sup>	<b>-0.00041</b>	0.1567	<b>3.20</b>
9	ciclohexano <sup>(21)</sup>	-0.00120	0.1738	9.05
9	etanol <sup>(22)</sup>	-0.00186	0.3906	20.05
9	etanol <sup>(23)</sup>	-0.00184	0.4316	19.84
9	etanol <sup>(24)</sup>	-0.00162	0.4460	17.45
	1,4-dioxano <sup>(9)</sup>	<b>-0.00158</b>	0.4618	<b>13.37</b>
	1-hexanol + hexano <sup>(18)</sup>	0.00176	-0.2275	-18.01
	THF <sup>(5)</sup>	-0.00018	0.0402	1.44
10	acetonitrilo <sup>(12)</sup>	-0.00079	0.1968	3.69
	diclorometano <sup>(12)</sup>	-0.00198	0.4786	16.58
	1,4-dioxano <sup>(10)</sup>	-0.00202	0.4820	16.94
	1-octanol + hexano <sup>(17)</sup>	0.00217	-0.4508	-21.80
	THF <sup>(5)</sup>	-0.00037	0.1186	2.76
	ciclohexano <sup>(25)</sup>	-0.00157	0.3371	12.60
	1,4-dioxano <sup>(10)</sup>	-0.00239	0.6733	19.31

---

<sup>15</sup> Avraam et al., 1998

<sup>16</sup> Moumouzias e Ritzoulis, 1999

<sup>17</sup> Mascato et al., 2000

<sup>18</sup> Mascato et al., 2001b

<sup>19</sup> Mascato et al., 2001a

<sup>20</sup> Apéndice I; Letcher, 1975

<sup>21</sup> Aminabhavi et al., 1996

<sup>22</sup> Jiménez et al., 2000

<sup>23</sup> Orge et al., 1997

<sup>24</sup> Apéndice I; Ruel, 1973

<sup>25</sup> Mascato et al., 2000; Janssens e Ruel, 1972

	etanol + dibutil éter <sup>(13)</sup>	0.00022	-0.0972	-3.05
	hexano <sup>(22)</sup>	-0.00186	0.3906	20.05
	hexano <sup>(23)</sup>	-0.00184	0.4316	19.84
	hexano <sup>(24)</sup>	-0.00162	0.4460	17.45
11	heptano <sup>(23)</sup>	-0.00188	0.4648	18.87
11	heptano <sup>(26)</sup>	-0.00182	0.4714	18.26
	ciclohexano + hexano <sup>(19)</sup>	-0.00055	0.1255	3.05
	hexano <sup>(20)</sup>	-0.00068	0.1386	4.25
	hexano <sup>(21)</sup>	-0.00120	0.1738	9.05
12	1-octanol <sup>(25)</sup>	-0.00157	0.3371	12.60
12	1-butanol <sup>(27)</sup>	-0.00199	0.3926	16.67
12	etilbenceno <sup>(28)</sup>	<b>-0.00147</b>	0.5231	<b>7.16</b>
12	tolueno <sup>(29)</sup>	-0.00289	0.5695	16.87
12	tolueno <sup>(30)</sup>	-0.00235	0.5757	13.13
12	<i>o</i> -xileno <sup>(28)</sup>	-0.00256	0.5969	13.50
12	<i>p</i> -xileno <sup>(28)</sup>	-0.00261	0.6151	15.03
12	benceno <sup>(29)</sup>	-0.00361	0.6393	21.76
12	benceno <sup>(31)</sup>	-0.00390	0.6438	23.80
12	benceno <sup>(32)</sup>	-0.00353	0.6439	21.34
12	<i>m</i> -xileno <sup>(28)</sup>	<b>-0.00253</b>	0.6743	<b>14.30</b>
	<i>o</i> -xileno + $\gamma$ -butirolactona <sup>(16)</sup>	0.00184	-0.4647	-14.12
13	benceno <sup>(33)</sup>	-0.00108	0.2491	6.21
	ciclohexano <sup>(28)</sup>	-0.00256	0.5969	13.50

---

<sup>26</sup> Apéndice I; Treszczanowicz e Benson, 1977

<sup>27</sup> Mascato et al., 2001b; Janssens e Ruel, 1972

<sup>28</sup> Díaz et al., 2001

<sup>29</sup> Apéndice I; Watson et al., 1965

<sup>30</sup> Gama e Tojo, 1992

<sup>31</sup> Tasic et al., 1992

<sup>32</sup> Iglesias et al., 1994

<sup>33</sup> Piñeiro et al., 2000a; Singh et al., 1968

Táboa 2.3

(a) Correlacións lineares da forma  $y = bx$  atopadas entre diversas magnitudes a fracción equimolar e 298.15 K, empregando os datos da táboa 2.2.<sup>(1)</sup>

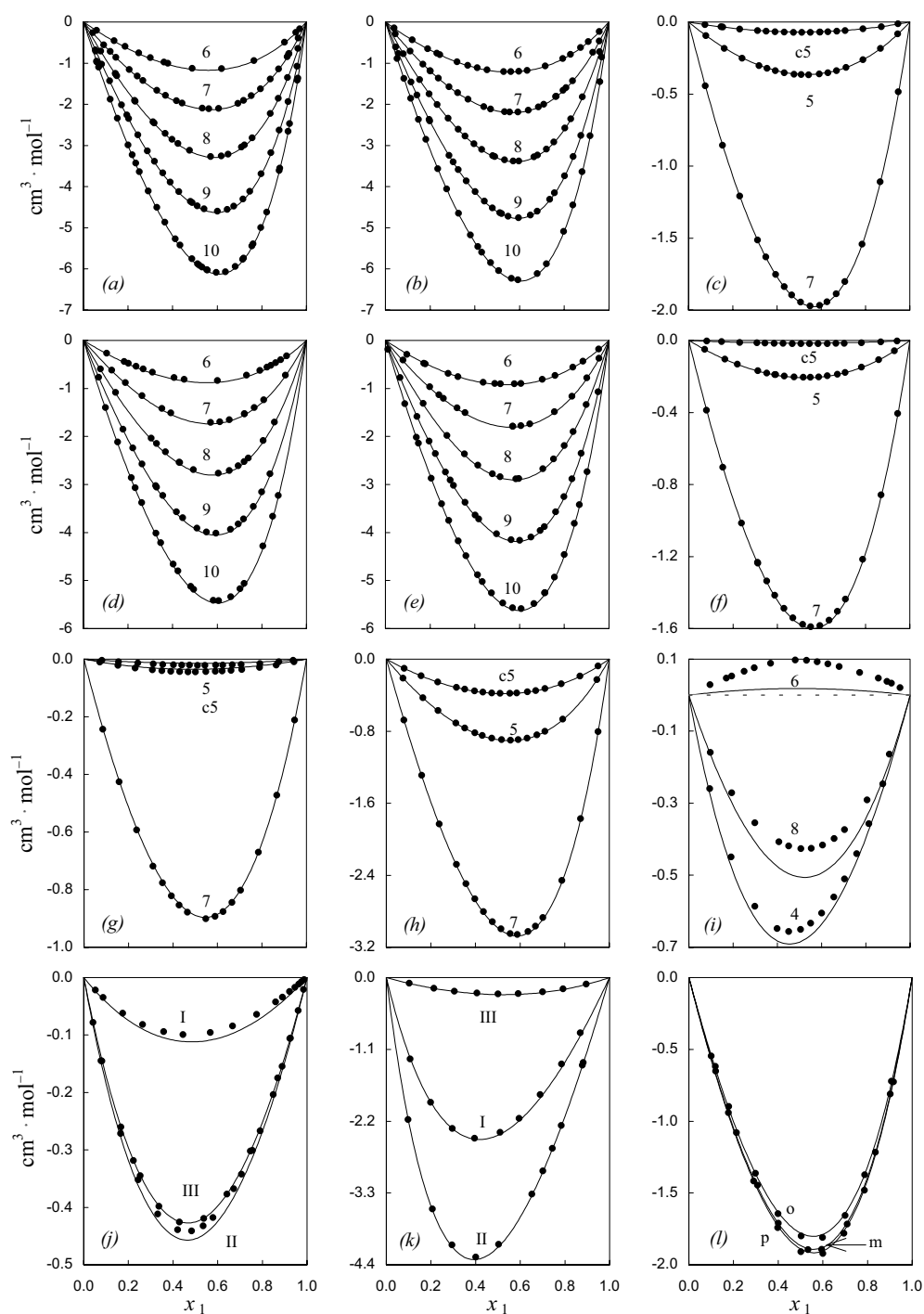
$y$	$x$	$b$ [s(b)]	$s$
$\Delta(v/R)$	$v^E$	0.02968 [0.00096]	0.0036
$\Delta_\phi n$	$v^E$	-0.00381 [0.00012]	0.00044
$\Delta_\phi n$	$\Delta(v/R)$	-0.1253 [0.0034]	0.00039
$n - n_{id}$	$v^E$	-0.00364 [0.00011]	0.00042
$n - n_{id}$	$\Delta(v/R)$	-0.1209 [0.0023]	0.00027

(b) Correlación cuadrática da forma  $y = ax^2 + bx$  entre as cantidades  $(n_\phi - n_{id})$  e  $|n_1 - n_2|$  atopada analizando 78 sistemas binarios a fracción equimolar e 298.15 K.<sup>(2)</sup>

$y$	$x$	$a$ [s(a)]	$b$ [s(b)]	$10^6 \cdot s$
$n_\phi - n_{id}$	$ n_1 - n_2 $	0.09088 [0.00064]	-0.000196 [0.000051]	7.2

<sup>1</sup> As correspondentes representacións amósanse na Figura 2.2

<sup>2</sup> A representación correspondente pode verse na Figura 2.10



**Figura 2.1**

Comparación de  $\Delta_{\phi}R$  [puntos, ec. (2.4)] e  $(\Delta_{\phi}R - \Delta_x R)$  [liñas, ec. (2.19)] a 298.15 K para os seguintes sistemas binarios:

(a), {THF + alcanos}; (b), {THF + 1-alcanois}; (c), {THF + cetonas};

(d), {1,4-dioxano + alcanos}; (e), {1,4-dioxano + 1-alcanois};

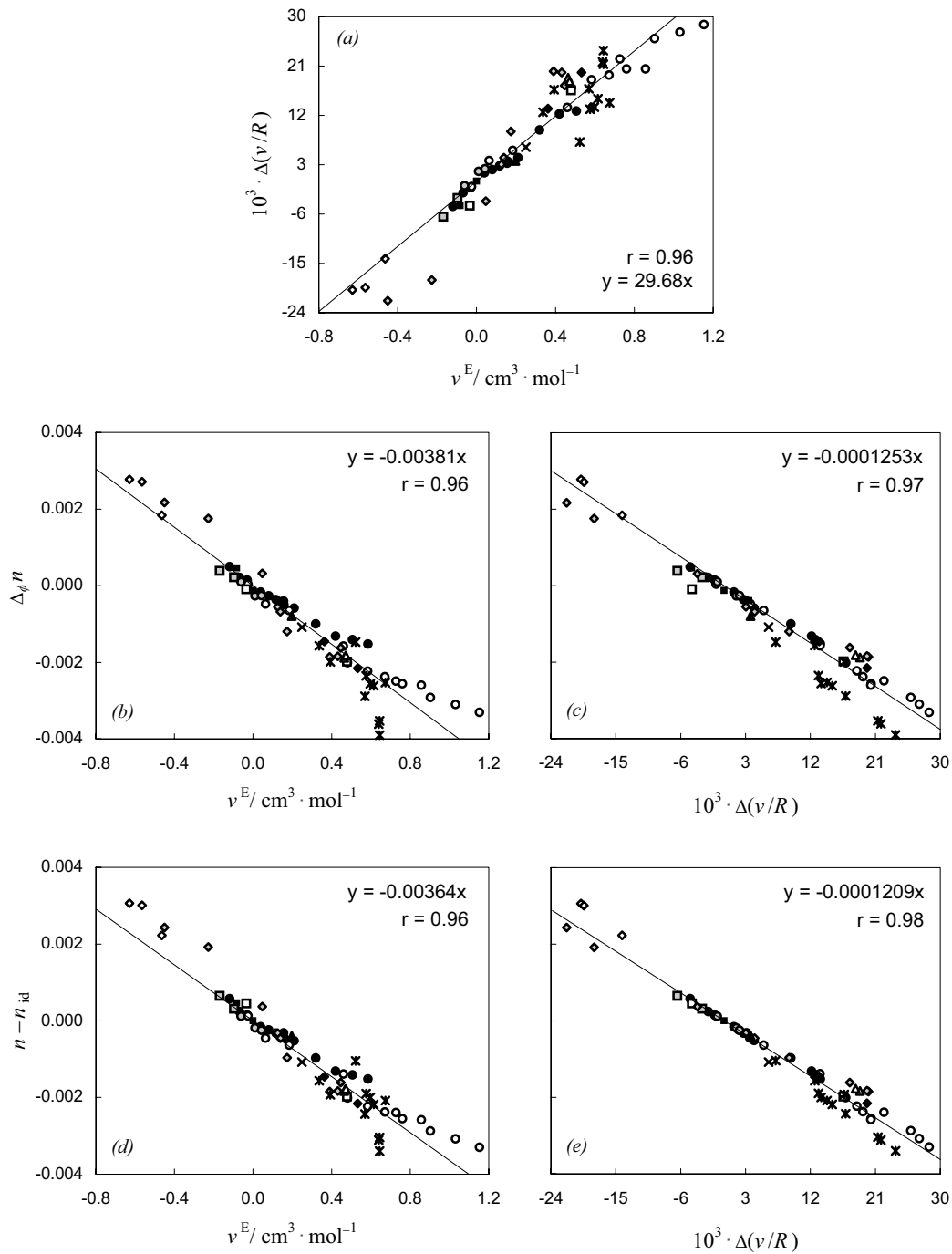
(f), {1,4-dioxano + cetonas}; (g), {THP + cetonas}; (h), {1,3-dioxolano + cetonas};

(i), {hexano + 1-alcanois}; (j), {1-clorobutano + 2-butanol ou + 2-metoxietanol} e {isopropilo acetato + 2-butanona};

(k), {1-hexanol + diclorometano ou + acetonitrilo} e {acetonitrilo + diclorometano};

e (l), { $\gamma$ -butirolactona + *m*-xileno ou + *o*-xileno ou + *p*-xileno}.

Ver significado das etiquetas nas Figs. 2.3-2.6 e referencias na Táboa 2.2.



**Figura 2.2**

Correlación a fracción equimolar entre

(a)  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$

(b)  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$

(d)  $(n - n_{id})$  e  $v^E$

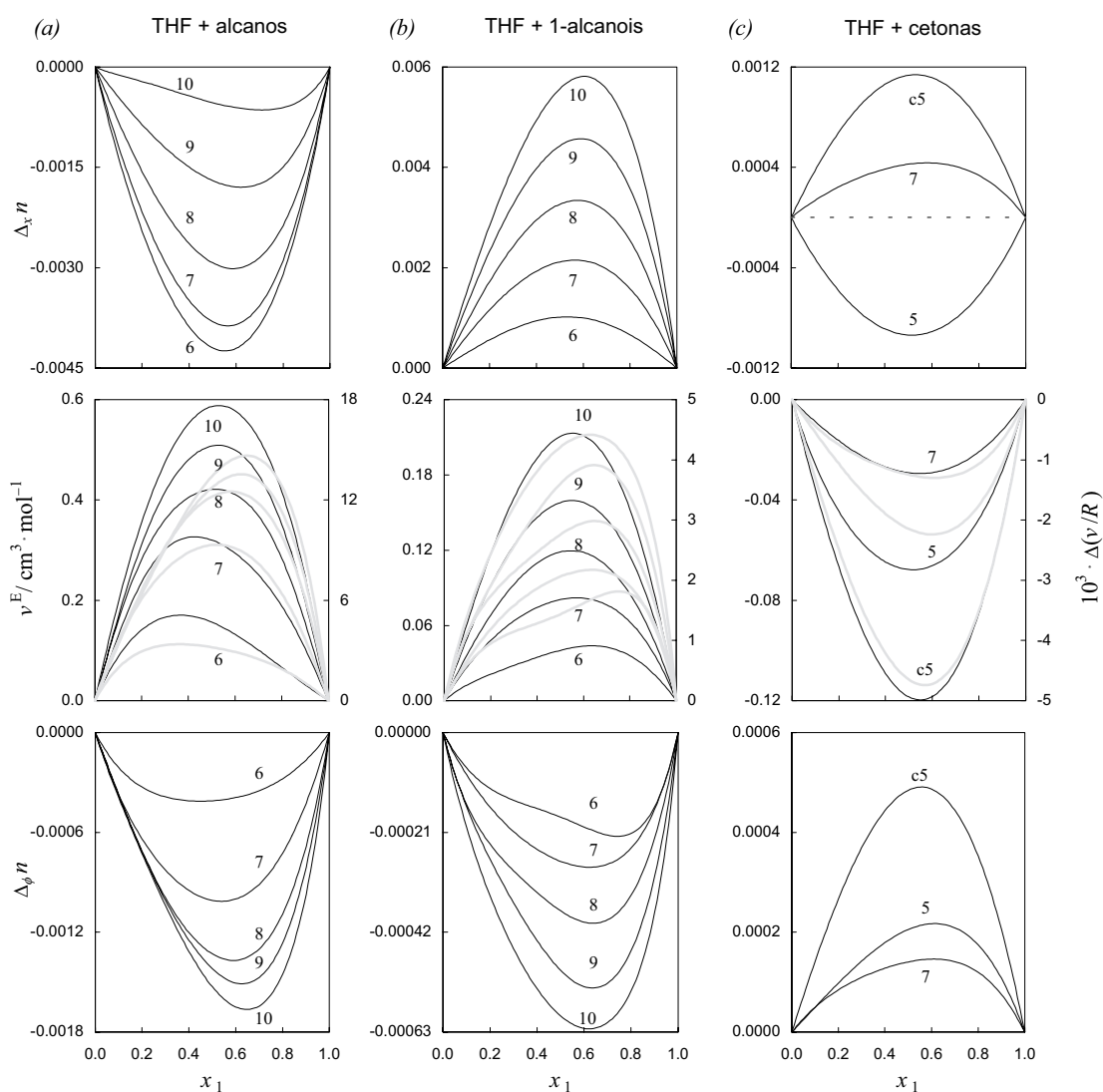
(c)  $\Delta_\phi n$  e  $\Delta(v/R)$

(e)  $(n - n_{id})$  e  $\Delta(v/R)$

para todos os sistemas binarios que aparecen na Tábua 2.2.

Estabeleceuse a seguinte correspondencia entre os símbolos da figura e as etiquetas na primeira columna da devandita táboa:

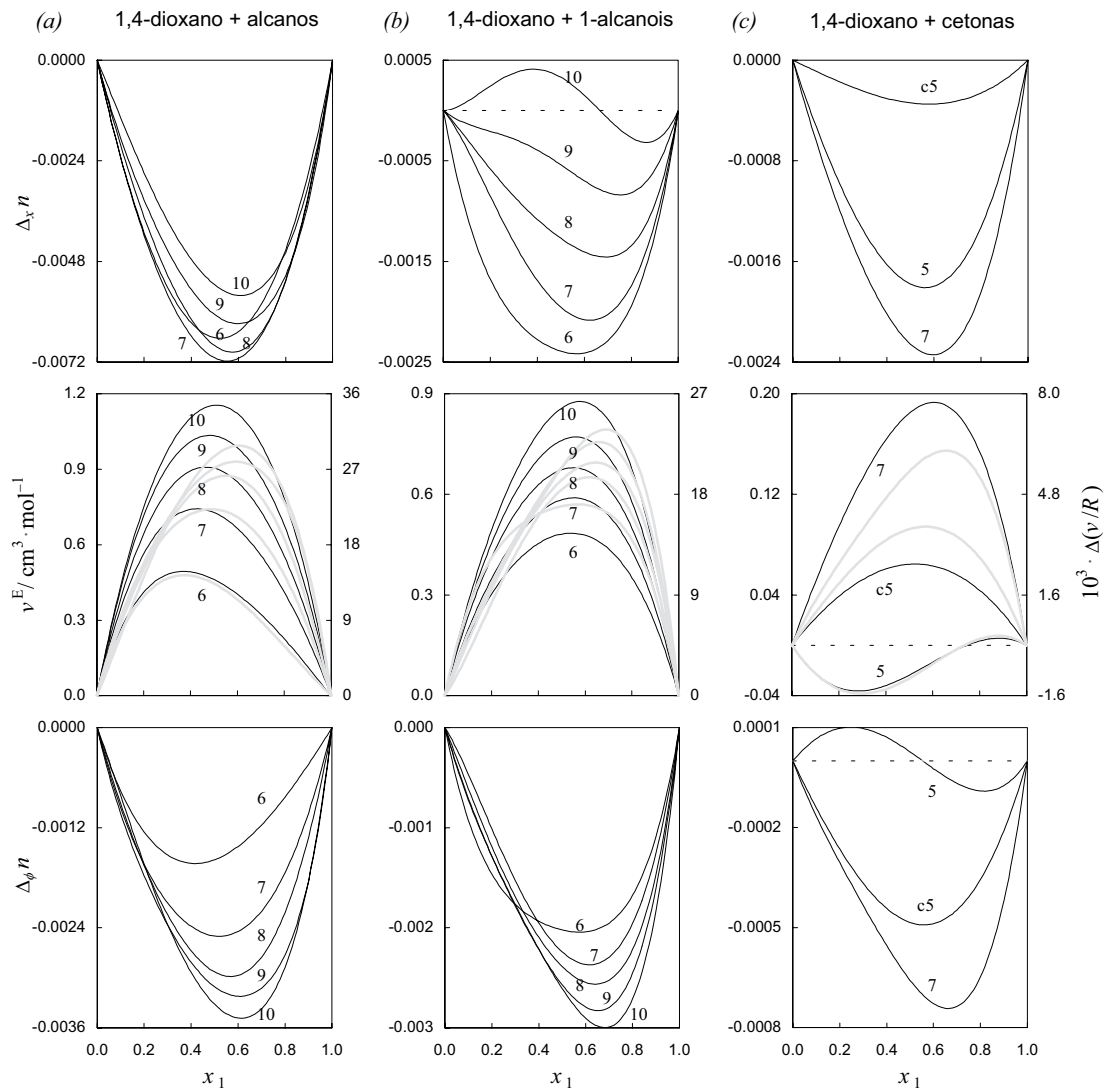
- 1, círculo negro; 2, círculo branco; 3, círculo gris; 4, cadrado negro; 5, cadrado branco;
- 6, cadrado gris; 7, rombo negro; 8, rombo branco; 9, rombo gris; 10, triángulo negro;
- 11, triángulo branco; 12, estrela; 13, cruz.



**Figura 2.3**

Representación de  $\Delta_x n$  (ec. (2.1)),  $\nu^E$ , e  $\Delta_\phi n$  (ec. (2.2)) a 298.15 K para tres series de sistemas binarios.

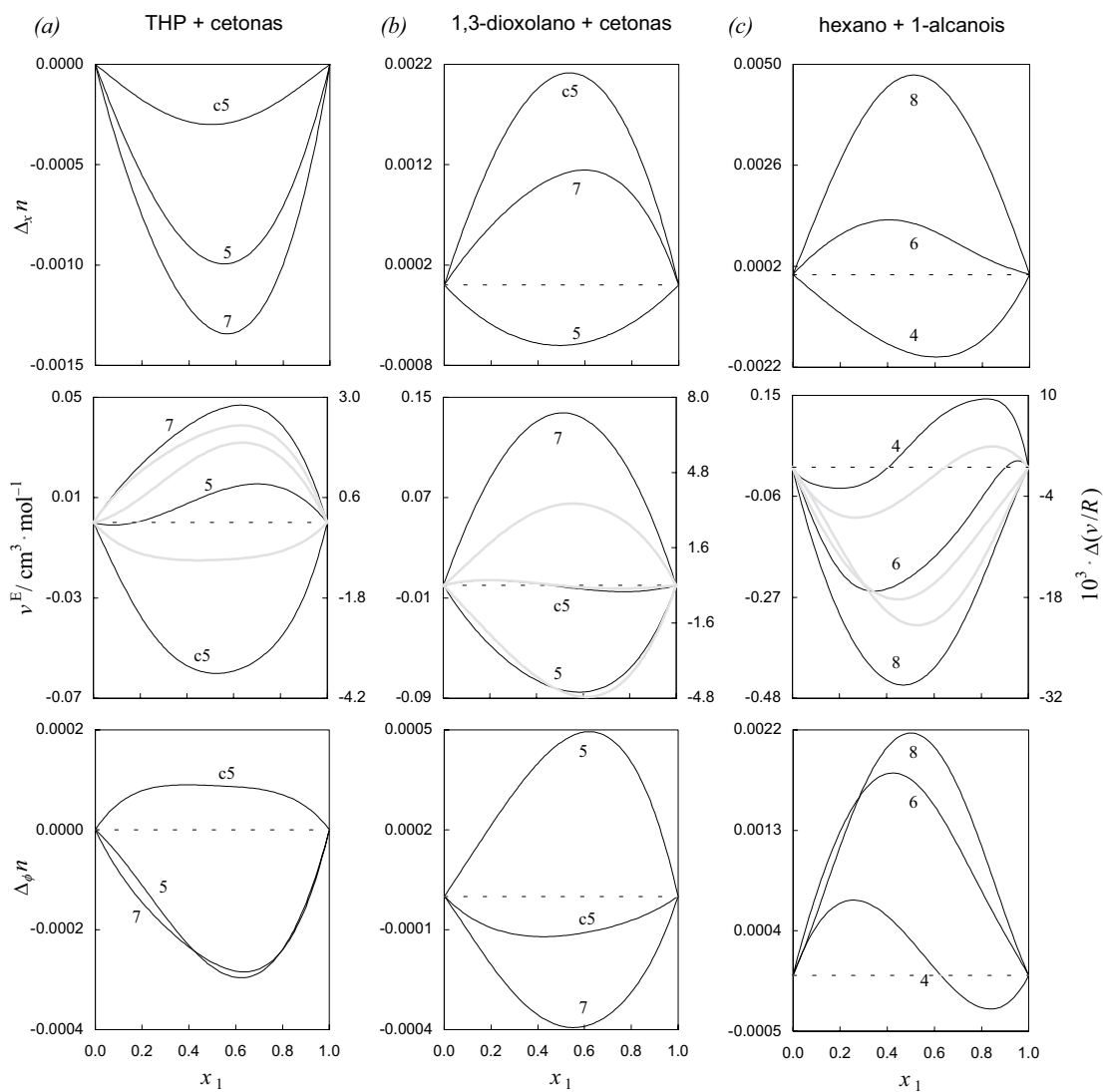
As liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  (ec. (2.21)) e están referidas en cada caso ao eixo da dereita. As etiquetas fan referencia ao número de átomos de carbono do segundo compoñente da mestura. Ver referencias na Táboa 2.2.



**Figura 2.4**

Representación de  $\Delta_x n$  (ec. (2.1)),  $v^E$ , e  $\Delta_\phi n$  (ec. (2.2)) a 298.15 K para tres series de sistemas binarios.

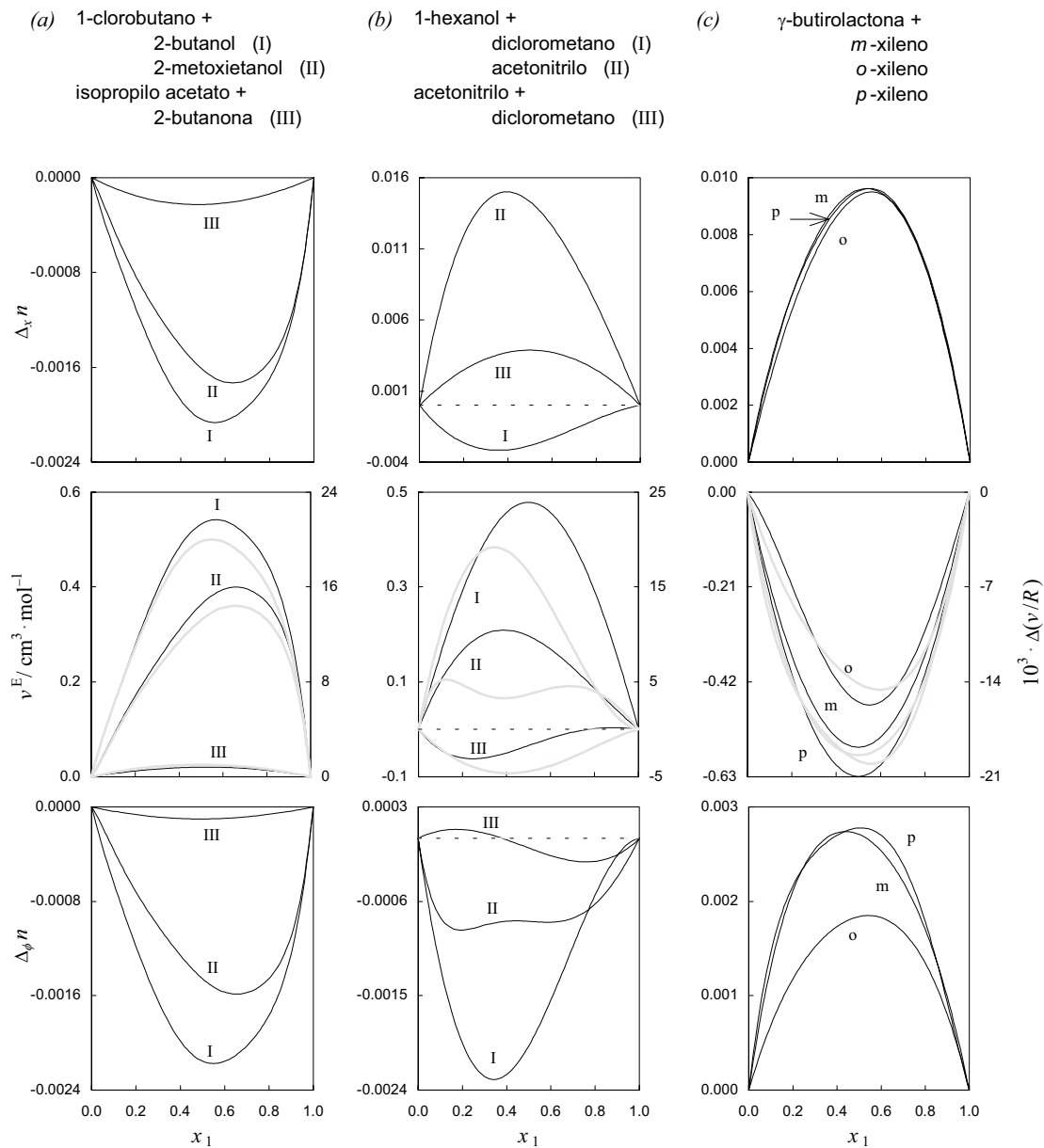
As liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  (ec. (2.21)) e están referidas en cada caso ao eixo da dereita. As etiquetas fan referencia ao número de átomos de carbono do segundo compoñente da mestura. Ver referencias na Táboa 2.2.



**Figura 2.5**

Representación de  $\Delta_x n$  (ec. (2.1)),  $v^E$ , e  $\Delta_\phi n$  (ec. (2.2)) a 298.15 K para tres series de sistemas binarios.

As liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  (ec. (2.21)) e están referidas en cada caso ao eixo da dereita. As etiquetas fan referencia ao número de átomos de carbono do segundo compoñente da mestura. Ver referencias na Táboa 2.2.



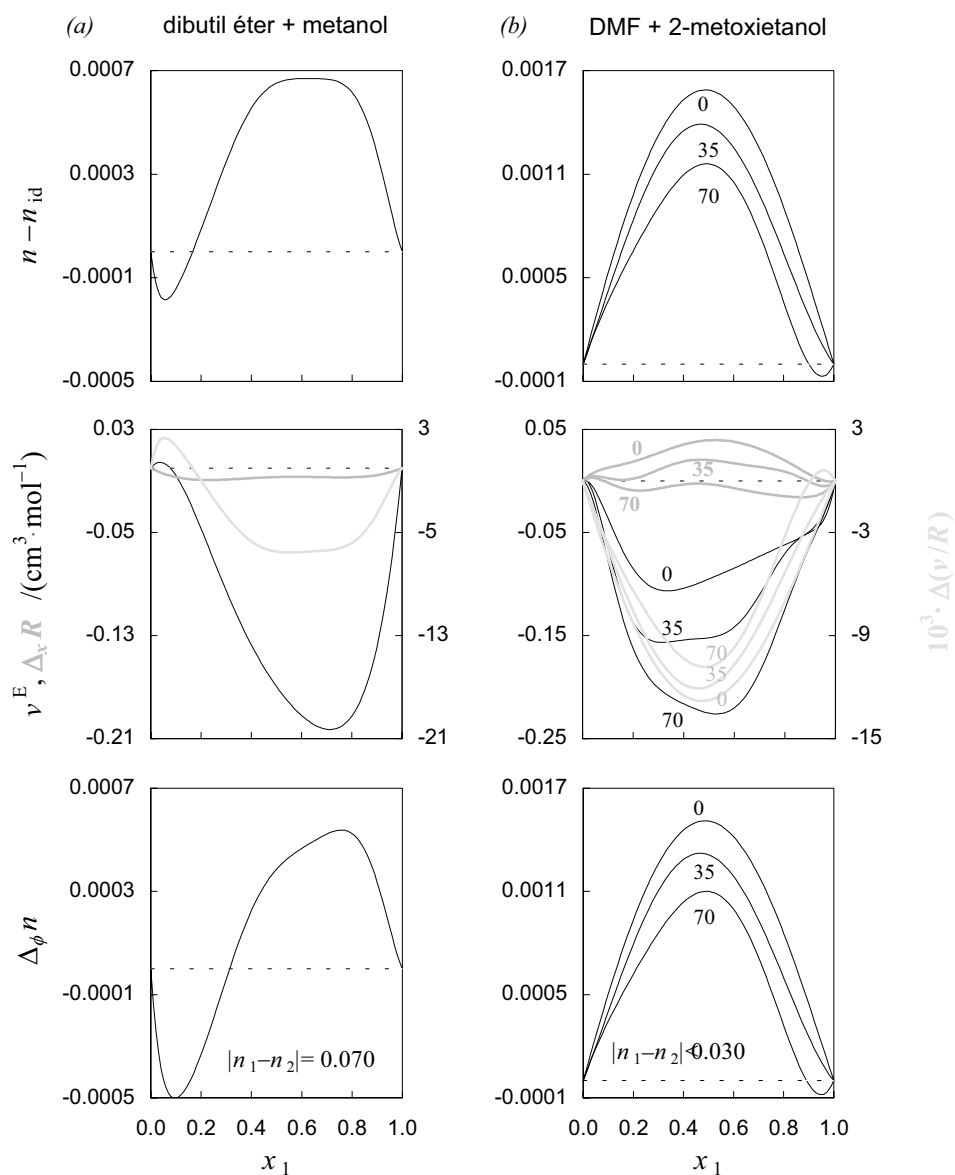
**Figura 2.6**

Representación de  $\Delta_x n$  (ec. (2.1)),  $v^E$ , e  $\Delta_\phi n$  (ec. (2.2)) para tres series de sistemas binarios.

$T = 313.15$  K en (a)-I, -II;  $T = 303.15$  K en (a)-III;

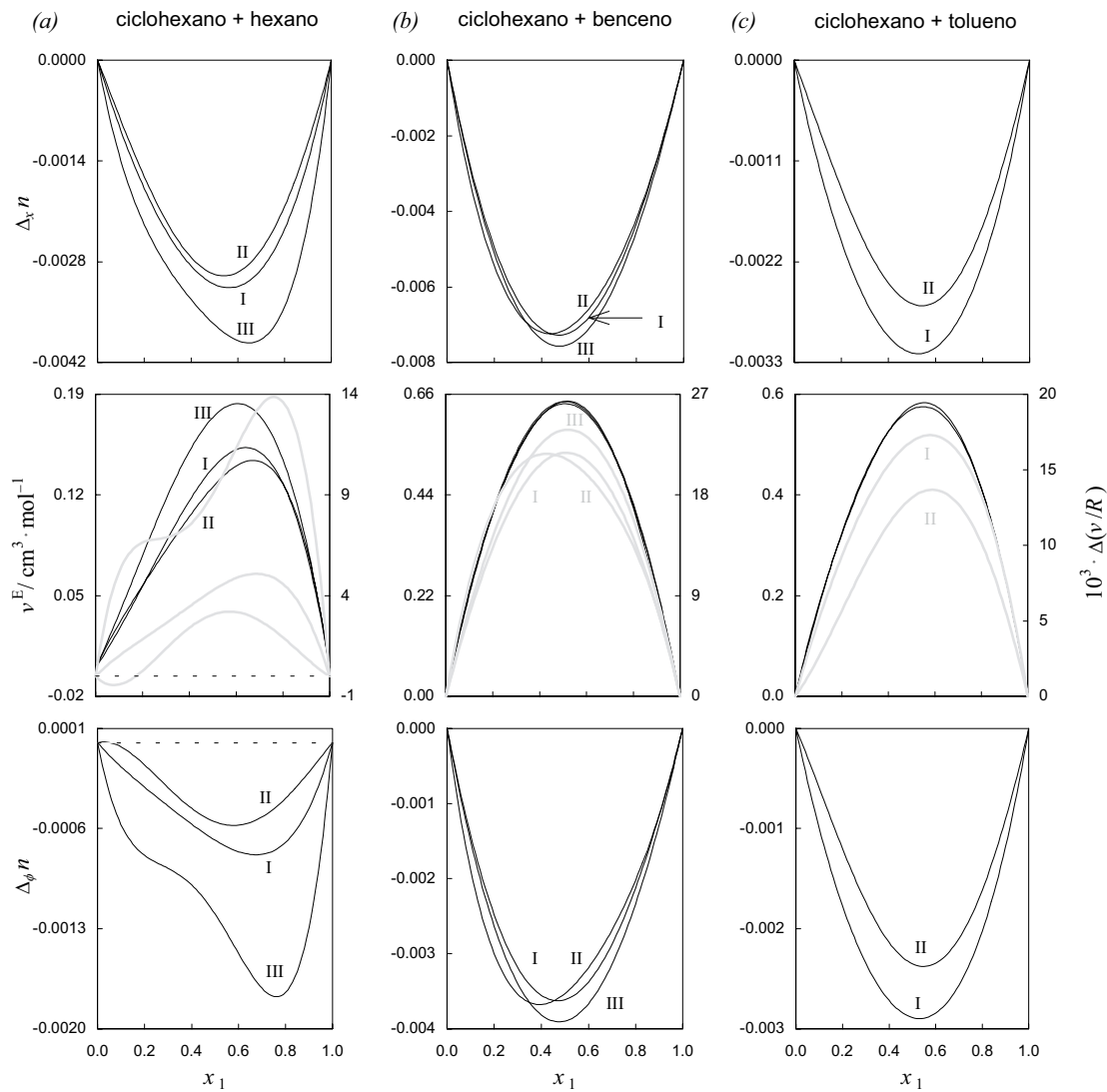
e  $T = 298.15$  K nos restantes casos.

As liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  (ec. (2.21)) e están referidas aos eixos da dereita. Ver referencias na Táboa 2.2.



**Figura 2.7**

Exemplos de correlación deficiente entre  $\Delta_\phi n$  e  $v^E$ , imputables ben á grande diferenza entre  $n_1$  e  $n_2$  (a), ben á importancia relativa de  $\Delta_x R$  fronte a  $v^E$  (b). A magnitude  $(n - n_{id})$  só se correlaciona ben con  $v^E$  no primeiro caso. As etiquetas en (b) indican a temperatura en °C.



**Figura 2.8**

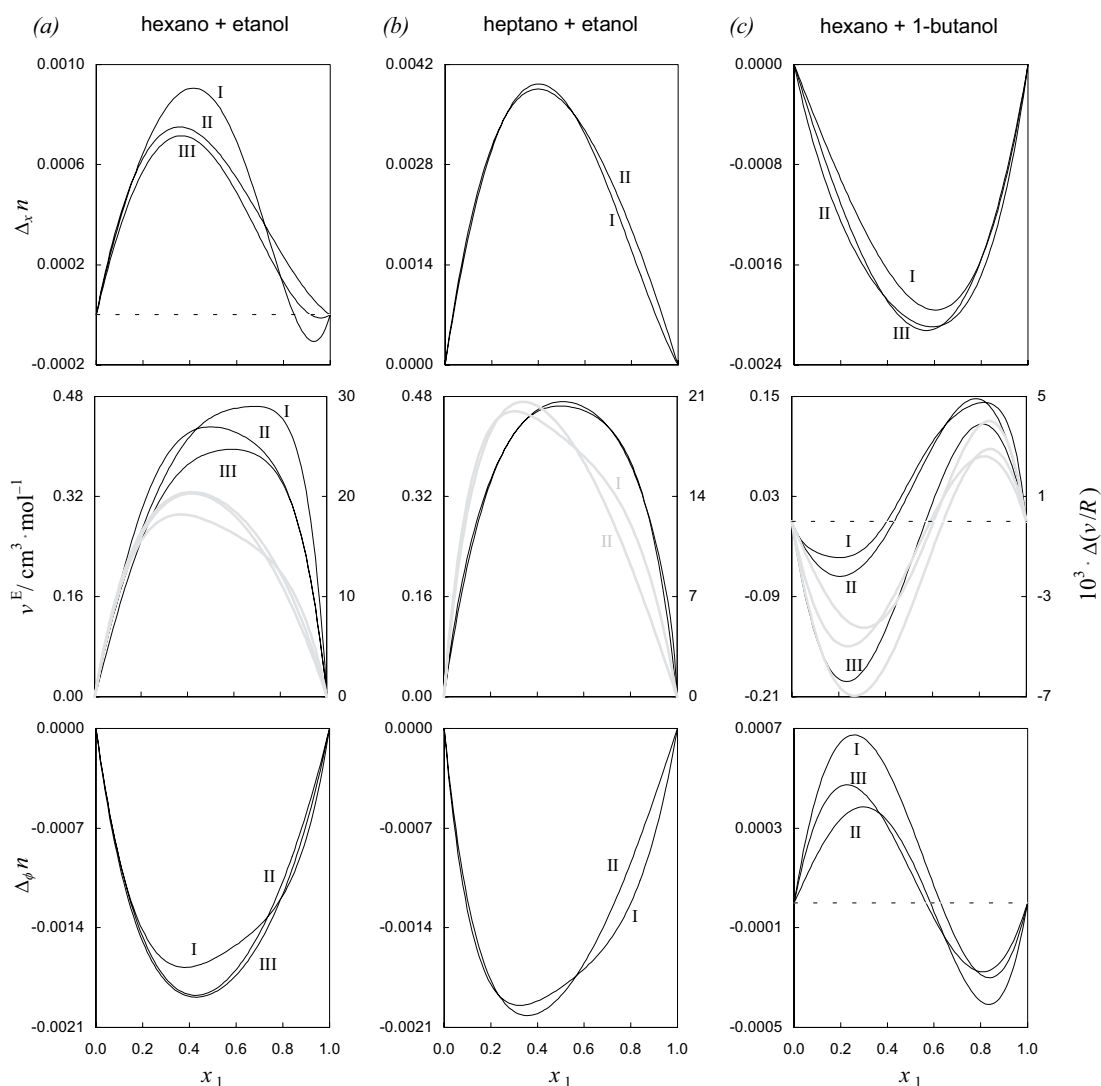
Representación de  $\Delta_x n$  (ec. (2.1)),  $v^E$ , e  $\Delta_\phi n$  (ec. (2.2)) para tres sistemas binarios usando distintas fontes da literatura e datos obtidos por nós (Apéndice I).

As liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  (ec. (2.21)) e están referidas en cada caso ao eixo da dereita.

(a): I [ $n$ : nós;  $v^E$ : Letcher, 1975], II [Mascato et al., 2001a], III [Aminabhavi et al., 1996].

(b): I [ $n$ : nós;  $v^E$ : Watson et al., 1965], II [Iglesias et al., 1994], III [Tasic et al., 1992].

(c): I [ $n$ : nós;  $v^E$ : Watson et al., 1965], II [Gama e Topç, 1992].



**Figura 2.9**

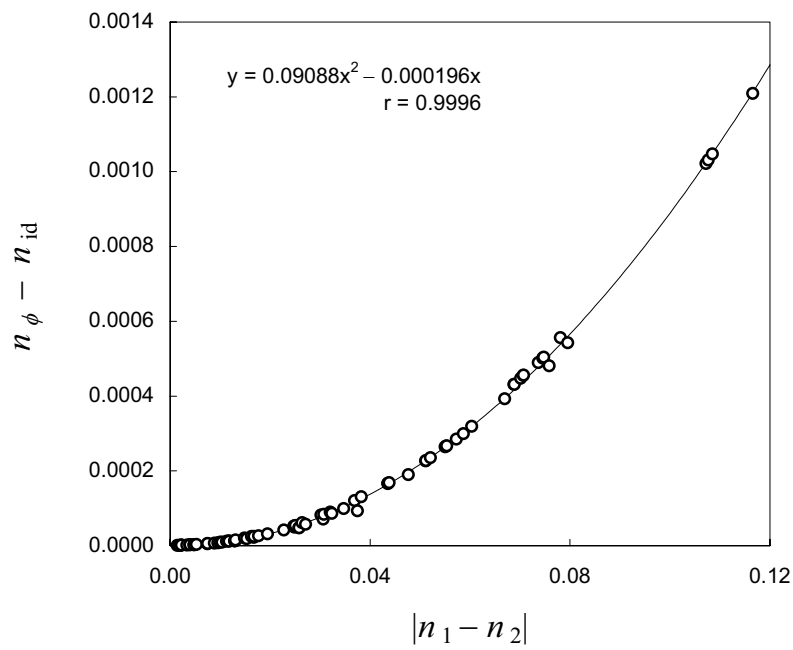
Representación de  $\Delta_x n$  (ec. (2.1)),  $v^E$ , e  $\Delta_\phi n$  (ec. (2.2)) para tres sistemas binarios usando distintas fontes da literatura e tamén (nas figs. *a*, *b*) datos obtidos por nós (Apéndice I).

As liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  (ec. (2.21)) e están referidas en cada caso ao eixo da dereita.

(*a*): I [*n*: nós;  $v^E$ : Ruel, 1973], II [Orge et al., 1997], III [Jiménez et al., 2000].

(*b*): I [*n*: nós;  $v^E$ : Treszczanowicz e Benson, 1977], II [Orge et al., 1997].

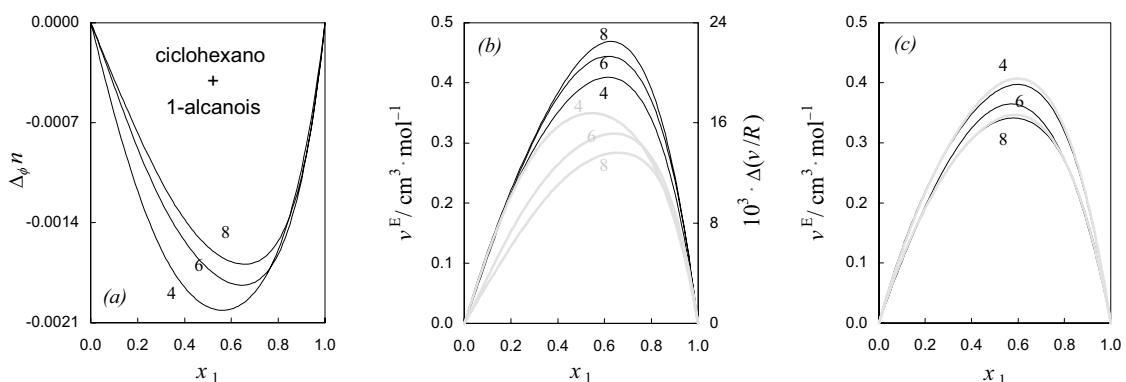
(*c*): I [Mascato et al., 2001a], II [*n*: Cominges et al., 1998;  $v^E$ : Iglesias et al., 1993], III [*n*: Jiménez et al., 2000;  $v^E$ : Franþ et al., 1995].



**Figura 2.10**

Relación analítica entre  $(n_\phi - n_{id})$  e  $|n_1 - n_2|$

A correlación para 78 sistemas binarios foi realizada a fracción equimolar e 298.15 K.



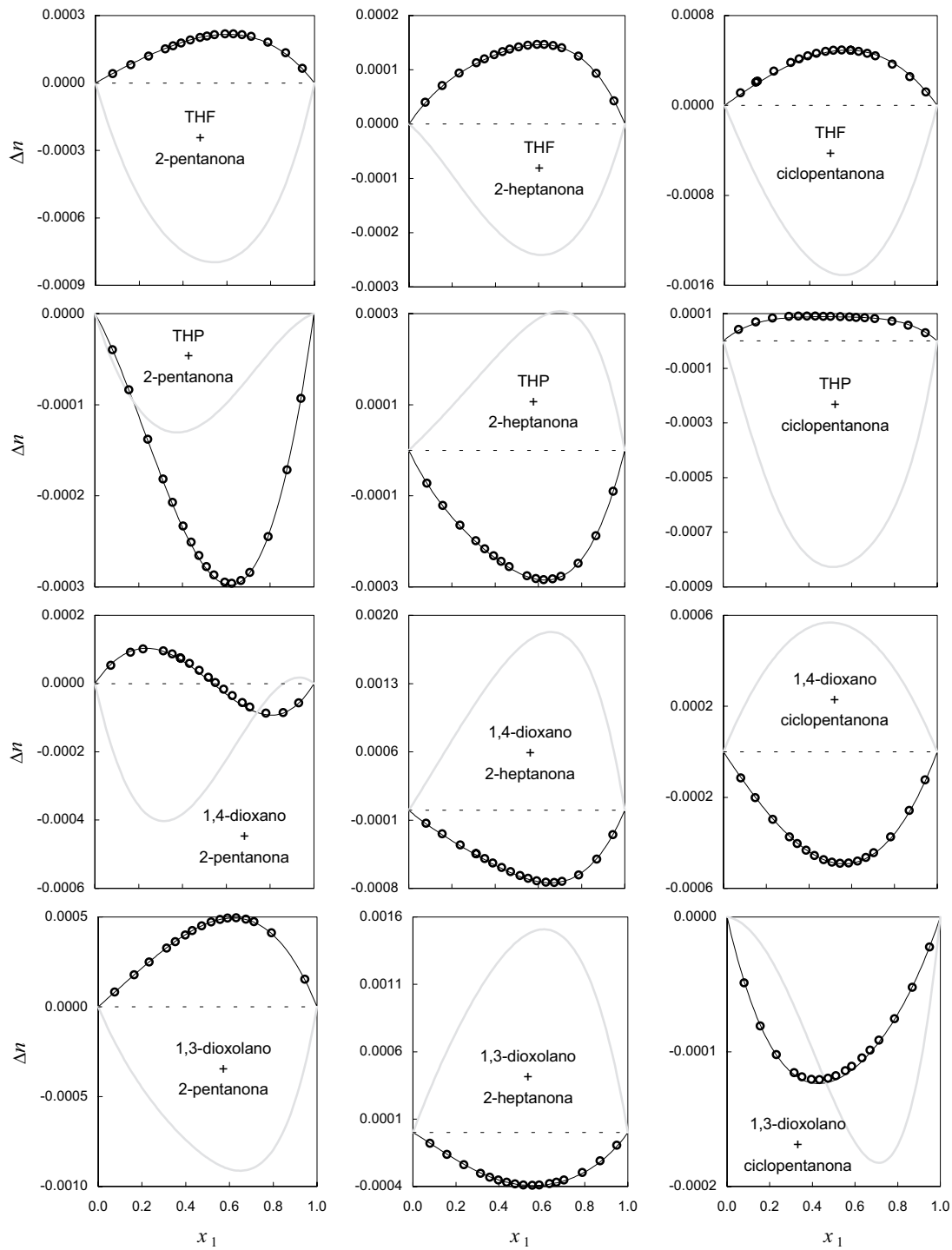
**Figura 2.11**

Representación de  $\Delta\phi n$  (a) e  $v^E$  (b) a 298.15 K a partir de datos de Mascato et al. (2000-2001).

En (b) as liñas grises representan  $10^3 \cdot \Delta(v/R)$  e están referidas ao eixo da dereita.

En (c) amósanse os volumes de exceso publicados por outros autores a 298.15 K (liñas grises; Janssens e Ruel, 1972) e 303.15 K (liñas negras; Oswal e Prajapati, 1998). As etiquetas fan referencia ao número de átomos de carbono do alcol.

(Nótese que as figuras (b) e (c) teñen a mesma escala, para facilitar as comparacións)



**Figura 2.12**

Comparación de  $\Delta_{\phi} n$  (puntos),  $\Delta_{\phi} n$  (liña negra) e  $\Delta_{\phi} n$  (liña gris) a 298.15 K para os sistemas estudados neste traballo, onde  $\phi_i$ ,  $\Phi_i$  e  $\varphi_i$  veñen definidos polas ecs. (2.11), (2.12) e (2.17), respectivamente.

## Bibliografía citada

- Acevedo, I. L.; Pedrosa, G. C.; Katz, M. Relationship between surface tension and refractive index in binary non-electrolyte mixtures. *Anal. Asoc. Quím. Argent.* **1990**, *78*, 161-167.
- Ali, A.; Nain, A. K.; Lal, B.; Chand, D. Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures of benzene with isomeric butanols at 30°C. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 1835-1847.
- Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M. Excess volumes of binary mixtures containing cyclic ethers + alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 141-142.
- Aminabhavi, T. M.; Munk, P. Excess polarizability and volume of mixing and their effect on the partial specific volume and the refractive increment of polymers in mixed solvents. *Macromolecules* **1979**, *12*, 1186-1194.
- Aminabhavi, T. M. Use of mixing rules in the analysis of data for binary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 54-55.
- Aminabhavi, T. M.; Aralaguppi, M. I.; Harogoppad, S. B.; Balundgi, R. H. Densities, viscosities, refractive indices, and speeds of sound for methyl acetoacetate + aliphatic alcohols (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>). *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 31-39.
- Aminabhavi, T. M.; Phayde, H. T. S.; Khinnavar, R. S.; Gopalakrishna, B.; Hansen, K. C. Densities, refractive indices, speeds of sound, and shear viscosities of diethylene glycol dimethyl ether with ethyl acetate, methyl benzoate, ethyl benzoate, and diethyl succinate in the temperature range from 298.15 to 318.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 251-260.
- Aminabhavi, T. M.; Gopalakrishna, B. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of 2-ethoxyethanol with *n*-alkanes (C<sub>6</sub> to C<sub>12</sub>), 2,2,4-trimethylpentane, and cyclohexane in the temperature interval 298.15-313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 632-641.
- Aminabhavi, T. M.; Patil, V. B.; Aralaguppi, M. I.; Phayde, H. T. S. Density, viscosity, and refractive index of the binary mixtures of cyclohexane with hexane, heptane, octane, nonane, and decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 521-525.
- Andrews, A. W.; Morcom, K. W. Thermodynamic properties of some hydrocarbon + cyclic ether mixtures. 1. Volumes of mixing. *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 513-518.
- Aralaguppi, M. I.; Aminabhavi, T. M.; Balundgi, R. H.; Joshi, S. S. Thermodynamic interactions in mixtures of bromoform with hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5299-5308.
- Arancibia, E. L.; Katz, M. Relationship between excess molar volume and refractive index in binary non-electrolyte mixtures. *Phys. Chem. Liq.* **1993**, *26*, 107-112.
- Arce, A.; Rodil, E.; Soto, A. Molar volume, molar refraction, and isentropic compress-

- sibility changes of mixing at 25°C for the system ethanol + methanol + dibutyl ether. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 911-923.
- Arshid, F. M.; Giles, C. H.; McLure, E. C.; Ogilvie, A.; Rose, T. J.; Eaton, J. C. Studies in hydrogen-bond formation. II. The use of refractive-index measurements to detect intermolecular complex formation in solution. *J. Chem. Soc., Abstracts* **1955**, 67-79.
- Avraam, T.; Moumouzias, G.; Ritzoulis, G. A study on excess volumes and dielectric properties in the  $\gamma$ -butyrolactone + *p*-xylene system at various temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 51-54.
- Aznárez, S.; Postigo, M. A.; Pedrosa, G. C.; Acevedo, I. L.; Katz, M. Densities, refractive indexes, and excess properties of mixing of the *n*-hexanol + ethanenitrile + dichloromethane ternary system at 25°C. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 949-964.
- Aznárez, S.; Katz, M.; Arancibia, E. L. Thermophysical properties of the ternary system 2-methoxyethanol + acetonitrile + 1,2-dichloroethane, and the binary systems at 25°C. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 639-651.
- Baraldi, P.; Giorgini, M. G.; Manzini, D.; Marchetti, A.; Tassi, L. Density, refractive index, and related properties for 2-butanone + *n*-hexane binary mixtures at various temperatures. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 873-893.
- Barhala, A.; Dragoescu, D.; Crisciu, A. V. Relationship between refractive index and excess volume in binary non-electrolyte systems. *Rev. Roum. Chim.* **1997**, *42*, 55-62.
- Belda, R.; Herráez, J. V.; Díez, O. A study of the refractive index and surface tension synergy of the binary water/ethanol: influence of concentration. *Phys. Chem. Liq.* **2005**, *43*, 91-101.
- Bhatia, S. C.; Tripathi, N.; Dubey, G. P. Refractive indices of binary liquid mixtures of (decane + benzene) and (hexadecane + benzene, or + hexane) at 303.15, 308.15 and 313.15 K. *Indian J. Chem.* **2002**, *41A*, 266-269.
- Bondi, A. *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*; Wiley: New York, 1968, páxs. 255-256.
- Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics*; Pergamon: Oxford, 1983, Cap. 2.
- Buep, A. H.; Barón, M. Dielectric properties of binary systems. 7. Carbon tetrachloride with benzene, with toluene, and with *p*-xylene at 298.15 and 308.15 K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 840-843.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 1. Binary systems 1,4-dioxane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 105-111.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 4. Binary systems 1,4-dioxane + 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 948-954.

- Calvo, E.; Penas, A.; Pintos, M.; Bravo, R.; Amigo, A. Refractive indices and surface tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + 1-alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 692-695.
- Cases, A. M.; Gómez Marigliano, A. C.; Sólamo, H. N. Excess molar volume, viscosity and refractive index deviations for mixtures of formamide + some carboxylic acids at several temperatures. *Phys. Chem. Liq.* **2003**, *41*, 503-508.
- Cominges, B. E.; Piñeiro, M. M.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L.; Paz-Andrade, M. I. Refractive indices and speeds of sound of binary mixtures of *n*-hexane with 1-alkanol at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 1147-1157.
- Corradini, F.; Franchini, G. C.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G. Densities and excess molar volumes for binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide + 1,2-dimethoxyethane. *J. Solution Chem.* **1994**, *23*, 777-785.
- Decroocq, D. La constante diélectrique statique des mélanges liquides. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 127-136.
- Díaz, C.; Orge, B.; Marino, G.; Tojo, J. Densities, refractive indices, and derived properties of (cyclohexane, or *n*-heptane + an aromatic hydrocarbon) at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 1015-1026.
- Douhéret, G.; Davis, M. I.; Reis, J. C. R.; Blandamer, M. J. Isentropic compressibilities- Experimental origin and the quest for their rigorous estimation in thermodynamically ideal liquid mixtures. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 148-161.
- Dusart, O.; Grolier, J. P. E.; Viallard, A. Volumes d'excès, enthalpies d'excès et étude réfractométrique des mélanges binaires acétate d'éthyle + *n*-hexane, + cyclohexane et + tétrachlorure de carbone. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 7-8, 587-592.
- Fermeglia, M.; Torriano, G. Density, viscosity, and refractive index for binary systems of *n*-C16 and four nonlinear alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 965-969.
- Fialkov, Yu. Ya.; Fenerli, G. N. Use of volume properties in the physicochemical analysis of binary liquid systems. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, *9*, 1205-1209.
- Fialkov, Yu. Ya. Molar-additive properties in the physicochemical analysis of binary liquid systems. *Russ. J. Phys. Chem.* **1967**, *41*, 398-400.
- Flory, P. J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1833-1838.
- Franchini, G. C.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G. Ethane-1,2-diol-2-methoxyethanol solvent system: Dependence of the relative permittivity and refractive index on the temperature and composition of the binary mixture. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2583-2588.
- Franchini, G.; Marchetti, A.; Seeber, R.; Tassi, L.; Zannini, P. Refractive properties of binary mixtures containing *N,N*-dimethylformamide + 2-methoxyethanol or 1,2-dimethoxyethane. *Phys. Chem. Liq.* **2001**, *39*, 277-300.

- Franjo, C.; Jiménez, E.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L.; Paz-Andrade, M. I. Viscosities and densities of hexane + butan-1-ol, + hexan-1-ol, and + octan-1-ol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 68-70.
- Fröhlich, H. General theory of the static dielectric constant. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 238-243.
- Fucaloro, A. F.; Billington, C.; Varnavas, M. Relating partial molar volumes to molar refractivities. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 793.
- Fucaloro, A. F. Partial molar volumes from refractive index measurements. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 865-868.
- Fucaloro, A. F. Reporting molar refractions. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 601-605.
- Gama, L.; Tojo, J. Densities, refractive indexes, and isobaric vapor-liquid equilibria for the ternary system cyclohexane + 2-butanol + toluene. *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 20-23.
- García, B.; Alcalde, R.; Aparicio, S.; Leal, J. M. Volumetric properties, viscosities and refractive indices of binary mixed solvents containing methyl benzoate. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5833-5840.
- Glasstone, S. *Tratado de Química Física*; Aguilar: Madrid, 1968, Cap. 8.
- Gupta, M.; Vibhu, I.; Shukla, J. P. Optical and volumetric study of molecular interactions in binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-propanol and 2-propanol. *Phys. Chem. Liq.* **2003**, *41*, 575-582.
- Hawrylak, B.; Andrecyk, S.; Gabriel, C.-E.; Gracie, K.; Palepu, R. Viscosity, surface tension, and refractive index measurements of mixtures of isomeric butanediols with water. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 827-841.
- Heller, W. Remarks on refractive index mixture rules. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1123-1129.
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular theory of gases and liquids*; Wiley: Londres, 1964, Cap. 12
- Iglesias, T. P.; Legido, J. L.; Romani, L.; Paz-Andrade, M. I. Excess dielectric permittivity and excess molar volumes of binary mixtures of *n*-hexane with 1-alkanol at the temperature 298.15 K. *Phys. Chem. Liq.* **1993**, *25*, 135-143.
- Iglesias, M.; Orge, B.; Tojo, J. Speeds of sound, densities, refractive indices, and isentropic compressibilities of  $\{x_1\text{C}_6\text{H}_6 + x_2\text{C}_6\text{H}_{12} + (1-x_1-x_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\}$  at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 1179-1185.
- Janssens, J.-M.; Ruel, M. A new semi-continuous dilatometer. *Can. J. Chem. Eng.* **1972**, *50*, 591-594.
- Jiménez, E.; Casas, H.; Segade, L.; Franjo, C. Surface tensions, refractive indexes and excess molar volumes of hexane + 1-alkanol mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 862-866.

- Kinart, C. M.; Kinart, W. J. Physicochemical methods used to study internal structures of liquid binary mixtures. *Phys. Chem. Liq.* **2000**, *38*, 155-180.
- Kinart, C. M.; Kinart, W. J.; Checinska-Majak, D.; Cwiklinska, A. Refractive properties of binary mixtures containing 2-methoxyethanol and *n*-butylamine, isobutylamine, *sec*-butylamine and *tert*-butylamine. *Phys. Chem. Liq.* **2003**, *41*, 383-389.
- Kinart, C. M.; Kinart, W. J.; Checinska-Majak, D.; Cwiklinska, A. Volumetric behaviour of binary liquid mixtures of 2-methoxyethanol with *n*-butylamine, *sec*-butylamine and *tert*-butylamine. *J. Mol. Liq.* **2004**, *109*, 19-22.
- Kretschmer, C. B.; Wiebe, R. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures. *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1697-1701.
- Ku, S.-C.; Tu, C.-H. Liquid densities and refractive indices of binary mixtures for the dimethyl ether of a glycol + ethanol from  $T = 288.15$  K to 318.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 357-362.
- Lazarte, M.; Gómez-Marigliano, A. C.; Sólamo, H. N. Excess molar volume, viscosity, and molar refraction deviations, and liquid-vapor equilibrium at 303.15 K for chloroform + acetonitrile binary mixture. An infrared study. *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 1549-1563.
- Letcher, T. M.; Bayles, J. W. Thermodynamics of some binary liquid mixtures containing aliphatic amines. *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 266-271.
- Letcher, T. M. The excess volumes of some mixtures of saturated and unsaturated C<sub>6</sub> hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **1975**, *7*, 205-209.
- Malecki, J.; Dutkiewicz, M. Nonlinear dielectric effect study of tetrahydrofuran association in benzene and cyclohexane solutions. *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 101-116.
- Marcheselli, L.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G. *N,N*-dimethylformamide-2-methoxyethanol solvent system: densities and excess molar volumes at various temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3159-3163.
- Marchetti, A.; Tassi, L.; Ulrici, A.; Vaccari, G.; Sanna, G. Refractive indices of binary mixtures of (1,2-dichloroethane + 2-chloroethanol) at various temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 647-660.
- Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M. M.; García, J.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L. Thermodynamic properties on mixing for hexane + cyclohexane + 1-octanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 1154-1159.
- Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M. M.; García, J.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L. Thermodynamic properties of mixing for (1-alkanol + a *n*-alkane + a cyclic alkane) at  $T = 298.15$  K. I. (*n*-Hexane + cyclohexane + 1-butanol). *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 269-286.
- Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M. M.; García, J.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L. Density, speed of sound and refractive index of (*n*-hexane + cyclohexane + 1-hexanol) at 298.15

- K. *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 1081-1096.
- McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC compendium of chemical terminology*; Blackwell Science: 1997.
- Missen, R. W. Use of the term "excess function". *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1969**, *8*, 81-84.
- Mosteiro, L.; Mascato, E.; de Cominges, B. E.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L. Density, speed of sound, refractive index and dielectric permittivity of (diethyl carbonate + *n*-decane) at several temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 787-801.
- Moumouzias, G.; Ritzoulis, G. Relative permittivities and refractive indices of  $\gamma$ -butyrolactone with *o*-xylene and *m*-xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1273-1278.
- Moumouzias, G.; Ritzoulis, G. Densities, relative permittivities, and refractive indices of the binary systems propylene carbonate + *o*-xylene and propylene carbonate + *m*-xylene at (15, 20, 25, 30, and 35) °C. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 202-206.
- Nakata, M.; Sakurai, M. Refractive index and excess volume for binary liquid mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2449-2457.
- Nath, J.; Mishra, S. K. Relative permittivities and refractive indices of binary mixtures of cyclohexanone with dichloromethane, trichloromethane, 1,2-dichloroethane, trichloroethene and cyclohexane at  $T = 303.15$  K. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *145*, 89-97.
- Orge, B.; Iglesias, M.; Rodríguez, A.; Canosa, J. M.; Tojo, J. Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (*n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane and *n*-octane) at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *133*, 213-227.
- Oswal, S. L.; Prajapati, K. D. Speeds of Sound, isentropic compressibilities, and excess molar volumes of an alkanol + cycloalkane at 303.15 K. 1. Results for alkan-1-ols + cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 367-372.
- Ottani, S.; Vitalini, D.; Comelli, F.; Castellari, C. Densities, viscosities, and refractive indices of new mixtures of poly(ethylene glycols) + dialkyl carbonates at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 148-154.
- Partington, J. R. *An advanced treatise on Physical Chemistry*, vol. 4; Longmans & Green: Londres, 1953, Sección X.
- Penas, A.; Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Refractive indices and surface tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + *n*-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 682-685.
- Pereira, S. M.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L.; Rodríguez, L.; Vijande, J. Changes of refractive index on mixing for the binary mixtures  $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCH}_3\}$  and  $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OCH}_3\}$  ( $n = 3-9$ ) at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 1279-1287.
- Pineda, L. M.; Teatino, R. E.; Martínez, F. Propiedades fisicoquímicas de mezclas ternarias formadas por agua, alcohol, propilenoglicol y glicerín formal a 25.0°C. *Rev. Col.*

- Cienc. Quím. Farm.* **2003**, *32*, 13-22.
- Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Effect of alkane chain-length on the excess volume of a binary mixture containing a cyclic ether. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, *25*, 337-341.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + *n*-alkanes) at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 931-942.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Prediction of excess volumes and excess surface tensions from experimental refractive indices. *Phys. Chem. Liq.* **2000**, *38*, 251-260.
- Piñeiro, A.; Amigo, A.; Bravo, R.; Brocos, P. Re-examination and symmetrization of the adjustable parameters of the ERAS model. Review on its formulation and application. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *173*, 211-239.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25°C and temperature dependence of  $n$  and  $\rho$  for the pure liquids. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 369-380.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*; Prentice Hall: Madrid, 2000, pág. 52.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions. *Chem. Eng. Sci.* **1967**, *22*, 299-307; ERRATA: p. 1891.
- Resa, J. M.; González, C.; Goenaga, J. M.; Iglesias, M. Density, refractive index, and speed of sound at 298.15 K and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of ethyl acetate + 1-pentanol and ethanol + 2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 804-808.
- Ritzoulis, G.; Fidantsi, A. Relative permittivities, refractive indices, and densities for the binary mixtures *N,N'*-dimethylacetamide with methanol, ethanol, 1-butanol, and 2-propanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 207-209.
- Ruel, M. Volumes of mixing for systems of ethanol and *n*-alkanes. *An. Quím.* **1973**, *69*, 821-824.
- Shindo, Y.; Kusano, K. Densities and refractive indices of aqueous mixtures of alkoxy alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 106-110.
- Shukla, B. P.; Dubey, S. N.; Rai, H. K. Internal pressure and molar refraction of binary liquid mixtures. *Z. Phys. Chemie (Leipzig)* **1987**, *268*, 142-148.
- Singh, J.; Pflug, H. D.; Benson, G. C. Molar excess enthalpies and volumes of benzene-isomeric xylene systems at 25°C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1939-1944.
- Tasic, A. Z.; Djordjevic, B. D.; Grozdanic, D. K.; Radojkovic, N. Use of mixing rules in predicting refractive indices and specific refractivities for some binary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 310-313.
- Tojo, J.; Díaz, C. Densities and refractive indices for 1-hexene + *o*-xylene, + *m*-xylene, +

- p*-xylene, and + ethylbenzene. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 96-98.
- Treszczanowicz, A. J.; Benson, G. C. Excess volumes for *n*-alkanols + *n*-alkanes. I. Binary mixtures of methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol + *n*-heptane. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 1189-1197.
- Tripathi, R. C. On a relationship between refractive index and surface tension. *J. Indian Chem. Soc.* **1941**, *18*, 411-414.
- Tsierkezos, N. G.; Molinou, I. E. Thermodynamic properties of water + ethylene glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 989-993.
- Urbanczyk, A.; Van Hook, W. A. The correlation of excess molar refraction and excess volume for some binary solutions; a new approach. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 975-986.
- Wangsness, R. K. *Electromagnetic fields*; Wiley: New York, 1986, Cap. B.
- Watson, A. E. P.; McLure, I. A.; Bennett, J. E.; Benson, G. C. Excess properties of some aromatic-alicyclic systems. I. Measurements of enthalpies and volumes of mixing. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2753-2758.
- Yanes, C.; Pérez-Tejeda, P.; Maestre, A. Excess molar volumes and excess refractive indices of (*cis*-9-octadecenoic acid + *n*-hexane or cyclohexane or benzene or trichloroethene or tetrachloroethene) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 1217-1222.
- Zamvil, S.; Pludow, R.; Fucaloro, A. F. A simple method for measuring crystal densities. *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 163.

## Lista de símbolos

$c$	velocidade da luz nun medio material
$c_0$	velocidade da luz no baleiro
$f_{L-L}$	función de Lorentz-Lorenz
$f(n)$	función do índice de refracción definida no contexto das regras de mestura, co propósito de que o cociente $f(n)/\rho$ represente a refracción específica
$f_1(n)$	función linear do índice de refracción
$f_2(n)$	función cuadrática do índice de refracción
$n$	índice de refracción
$N_{Av}$	número de Avogadro
$n_{id,f}$	índice de refracción que tería a disolución ideal se a función $f(n)$ verificase a regra de mestura (ec. (2.14))
$n_{id,L-L}$	índice de refracción que tería a disolución ideal se a refracción molar tamén se comportase idealmente (isto é, se a función $f_{L-L}(n)$ verificase a regra de mestura)
$n_\phi$	$n_{id,f1}$ : índice de refracción que tería a disolución ideal se houberse unha función linear de $n$ verificando a regra de mestura (ec. (2.14))
$n_\infty$	hipotético índice de refracción medido con radiación de lonxitude onda infinita
$r$	coeficiente de regresión
$r$	radio dunha esfera no modelo de esferas duras
$R$	refracción molar
$R_\infty$	refracción molar correspondente a radiación de lonxitude onda infinita
$R/v$	fracción de volume ocupado
$s$	desviación estándar
$T$	temperatura Kelvin
$v$	volume molar
$(v^E)_f$	volume de exceso predito supoñendo que a función $f(n)$ verifica a regra de mestura (ec. (2.14))
$v_i$	volume molar do líquido $i$ antes da mestura
$V_i$	volume do líquido $i$ antes da mestura
$\bar{v}_i$	volume molar parcial do compoñente $i$
$\bar{v}_i^\infty$	volume molar parcial do compoñente $i$ a dilución infinita
$v/R$	grao de volume libre
$w$	fracción de peso
$x$	fracción molar

### Letras gregas

$\alpha$	polarizabilidade molecular media
$\alpha^e$	polarizabilidade electrónica media

$\Delta$	función incremento ou función de mestura ( $\Delta n$ , $\Delta R$ , $\Delta(v/R)$ , $\Delta\varepsilon$ , etc.)
$\Delta_w F$	función de mestura construída con fraccións de peso ( $F = n, R$ )
$\Delta_x F$	función de mestura construída con fraccións molares ( $F = n, R$ )
$\Delta_\phi F$	función de mestura construída con fraccións volúmicas ( $F = n, R, \varepsilon$ )
$\Delta_\varphi F$	función de mestura construída con falsas fraccións volúmicas ( $F = n, R, \varepsilon$ )
$\varepsilon$	permitividade relativa
$\varepsilon_0$	permitividade do baleiro
$\phi$	fracción volúmica definida en termos dos volumes dos líquidos puros
$\Phi$	fracción volúmica definida en termos dos volumes molares parciais
$\Phi^0$	fracción volúmica definida en termos dos volumes molares parciais a dilución infinita
$\varphi$	falsa fracción volúmica (ec. (2.17))
$\lambda$	lonxitude de onda
$\rho$	densidade

### *Superíndices*

E	magnitude de exceso
---	---------------------

### *Subíndices*

D	relativo á luz procedente da liña D do espectro do sodio
$i$	compoñente dunha mestura ( $i = 1, 2$ )
id	ideal
1	1º compoñente dunha mestura (solvente)
2	2º compoñente dunha mestura (soluto)

# **CAPÍTULO 3A**

*Navegar é preciso,  
viver não é preciso*

*Fernando Pessoa*

## 3A.1

## Densidades

O volume de exceso cadra co volume de mestura a presión constante:

$$v^E = v - (x_1 v_1 + x_2 v_2) \quad (3A.1)$$

e pode xurdir por mor de moitos factores, que podemos dividir en dous grandes grupos atendendo aos signos das correspondentes contribucións.<sup>(1)</sup> Os factores que conducen a unha contracción ao mesturar son:

- ▶ Heteroasociación: englobamos baixo esta denominación xenérica todas as posibles interaccións A-B de tipo atractivo, xa sexan físicas como a dipolo-dipolo e dipolo-dipolo inducido, ou químicas como a complexación por transferencia de carga ou a formación de pontes de hidróxeno.
- ▶ Un axuste xeométrico no seo da mestura favorable ao empacamento e derivado dunha diferenza de forma entre as moléculas A e B.
- ▶ Ocupación por un compoñente dos espazos baleiros deixados polo outro, debido a diferenzas de tamaño molecular e/ou de volume libre entre compoñentes: canto maiores sexan estas diferenzas máis doado será que unhas moléculas se acomoden nos intersticios das outras, e maior será a contribución negativa a  $v^E$  por esta vía.
- ▶ Creación de estrutura ao mesturar. (O exemplo clásico é a solvatación de especies hidrofóbicas en medio acuoso, durante a cal o soluto se ve rodeado por unha rede de moléculas de auga extraordinariamente ordenadas.)

Os factores que orixinan unha expansión ao mesturar son:

- ▶ Ruptura de interaccións entre moléculas iguais durante o proceso de mestura, incluíndo a disociación química.
- ▶ Destrucción de estrutura en líquidos puros relativamente ordenados.
- ▶ Interaccións desfavorables entre grupos, como as que se dan por exemplo entre os grupos hidrofóbicos e apolares dunha especie e os polares da outra. Como consecuencia

<sup>1</sup> Handa e Benson, 1979; Prolongo et al., 1984; Marcheselli et al., 1992; Saleh et al., 2002

pode producirse un certo grao de microheteroxeneidade a nivel molecular.<sup>(2)</sup>

- ▶ Un desaxuste xeométrico entre moléculas distintas que dificulta o empacamento.
- ▶ Impedimentos estéricos, que se poñen de manifesto ao mesturar especies con diferentes graos de liberdade internos. Aparecen tipicamente cando interveñen moléculas moi ramificadas.

Normalmente os cambios de volume acontecen a raíz da combinación de varios destes factores. Por conseguinte, a complexidade asociada coa orixe do volume de exceso, unida á facilidade coa cal se pode obter este experimentalmente e con boa precisión, fan del unha ferramenta susceptible de contrastar as teorías de disolucións. Se ben é certo que esta ferramenta por si soa non pode fornecer información ningunha sobre as interaccións moleculares, si que é posible chegar a unha comprensión cualitativa e intuitiva delas a través dunha investigación sistemática de  $v^E$ . De todos os xeitos, sempre é desexable que tales especulacións se vexan apoiadas por outras evidencias, tanto termodinámicas coma non termodinámicas.

O interese da determinación dos volumes molares de mestura ten tamén estoutras xustificacións:

- ▶ O propósito práctico de determinar a composición de disolucións a partir de medidas de densidade ( $\rho$ ). Unha das aplicacións analíticas máis coñecidas é o control de calidade no fraccionamento de produtos derivados do petróleo. A precisión desta determinación está directamente relacionada coa diferenza de densidades entre os líquidos puros:<sup>(3)</sup> así, a unha diferenza de  $0.1 \text{ g/cm}^3$  correspóndelle un erro de  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  na fracción molar se a incerteza na medida de  $\rho$  é  $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ .
- ▶ Permiten obter máis funcións termodinámicas de exceso; por exemplo, a ecuación que segue é empregada a miúdo como proba de consistencia de experiencias calorimétricas, baseada en datos volumétricos coñecidos, e viceversa:

$$\left(\frac{\partial h^E}{\partial P}\right)_T = v^E - T \left(\frac{\partial v^E}{\partial T}\right)_P \quad (3A.2)$$

Tamén son útiles na conversión<sup>(4)</sup> de magnitudes termodinámicas de exceso medidas a presión constante (que é o adoito para a meirande parte delas) en propiedades de exceso a volume constante (sobre as cales se propoñen expresións en moitas teorías de

<sup>2</sup> Takigawa et al., 1995

<sup>3</sup> Battino, 1971

<sup>4</sup> Scott, 1960; Hildebrand e Scott, 1964 (cap. 8)

mesturas).

- O coñecemento da función  $v^E(x)$ , ou equivalentemente  $\rho(x)$ , é preciso noutros estudos fisicoquímicos, tales como a transformación das capacidades caloríficas volúmicas determinadas experimentalmente (que denotaremos por  $\sigma$ ) en capacidades caloríficas molares,

$$C_p = \sigma \left( v^E + \sum_i x_i v_i \right) = \sigma \frac{M}{\rho} \quad (3A.3)$$

o cálculo das viscosidades dinámicas a partir das cinemáticas medidas no laboratorio,

$$\eta = \nu \rho \quad (3A.4)$$

e a obtención da compresibilidade adiabática cando se dispón da velocidade do son:

$$k_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (3A.5)$$

- En mesturas gasosas,  $v^E$  está directamente relacionado<sup>(5)</sup> co segundo coeficiente do virial cruzado,  $B_{12}$ ,

$$v^E = x_1 x_2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) = 2 x_1 x_2 \varepsilon \quad (3A.6)$$

que ten unidades de  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , caracteriza as interaccións entre distintas especies, e aparece microscopicamente ligado aos conceptos de volume libre e volume *hard-core*. Na anterior igualdade,  $B_{11}$  e  $B_{22}$  son os segundos coeficientes do virial das substancias puras, mentres que  $\varepsilon$  denota o segundo coeficiente do virial de exceso.<sup>(6)</sup>

O volume de exceso pode ser determinado experimentalmente ben de forma directa con medidas da diferenza entre os volumes real e ideal da disolución, ou ben indirectamente medindo as densidades dos líquidos puros e da mestura, de composición coñecida. Para a súa determinación directa empréganse dilatómetros;<sup>(7)</sup> mentres que para a súa obtención indirecta, vía densidades, existe unha ampla variedade de técnicas:<sup>(8)</sup> pesada hidrostática, picnometría, método de flutuación, densimetría de boia magnética e densimetría de oscilación mecánica son talvez as máis estendidas. Os volumes molares de exceso dos sistemas binarios estudados neste traballo obtivéronse experimentalmente de forma indirecta, medindo as densidades dos líquidos puros e das súas mesturas cun densímetro de oscilación mecánica.

<sup>5</sup> Ott e Wormald, 1994

<sup>6</sup> Singh e Knobler, 1979

<sup>7</sup> Battino, 1971

<sup>8</sup> Marsh, 1987 (cap. 2)

### 3A.1.a. Densimetría de oscilación mecánica

A densimetría de oscilación mecánica, unha elegante técnica densimétrica ideada por Kratky e colaboradores,<sup>(9)</sup> é a máis sinxela e a que mellores resultados dá. O cerne do método operativo é a medida -a unha temperatura determinada- da frecuencia de resonancia dun oscilador mecánico que excitamos electronicamente e que contén no seu interior unha mostra do fluído-problema. Este oscilador non é máis que un tubo de material inerte en forma de diapasón; tal xeometría facilita os procedementos de enchido e de lavado, ademais permite a adaptación do sistema para realizar medidas de líquidos circulantes.

O principio de funcionamento baséase nas leis que rexen o movemento harmónico simple: un densímetro de oscilación mecánica pode representarse por un sistema equivalente composto por un corpo oco de masa  $m_0$  e volume interior  $V$ , pendurado dun resorte con constante recuperadora  $k$ . Se o tubo se enche cun fluído homoxéneo de densidade  $\rho$ , a masa total  $m$  do sistema será

$$m = m_0 + \rho V \quad (3A.7)$$

Nótese que  $k$  é a constante elástica do conxunto 'corpo oco + mostra', englobando o módulo de Young e o módulo de rixidez do tubo, e mais o módulo de compresibilidade do fluído.

Se excitamos o oscilador en resonancia coa súa frecuencia natural  $\omega_0$ , a enerxía do sistema é constante. Supoñendo<sup>(10)</sup> que a contramasa do oscilador é infinitamente maior que  $m$ , a frecuencia de resonancia pode ser expresada como

$$\omega_r = \omega_0 = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{k}{m_0 + \rho V}} \quad (3A.8)$$

Despexando  $T$ , período de resonancia do sistema, obtemos:

$$T^2 = k' \rho + k'' \quad (3A.9)$$

sendo  $k' = \frac{4\pi^2 V}{k}$  e  $k'' = \frac{4\pi^2 m_0}{k}$

<sup>9</sup> Kratky et al, 1969

<sup>10</sup> Laznickova e Huemer, 1998

$k'$  e  $k''$  son constantes propias do tubo vibrante se supoñemos que  $k$  é independente<sup>(11)</sup> da mostra obxecto de estudo; determínanse seguindo un método de comparación, mediante a calibración previa do densímetro empregando dous fluídos de densidades perfectamente coñecidas á presión e á temperatura de traballo. Sexan  $\rho_1$  e  $\rho_2$  tales densidades e sexan  $T_1$  e  $T_2$  os correspondentes períodos de resonancia no densímetro; para calcular  $k'$  e  $k''$  abonda con resolver o sistema:

$$\begin{aligned} T_1^2 &= k' \rho_1 + k'' \\ T_2^2 &= k' \rho_2 + k'' \end{aligned}$$

A súa solución define na ec. (3A.9) unha interpolación linear<sup>(12)</sup> entre os puntos  $(T_1^2, \rho_1)$  e  $(T_2^2, \rho_2)$ . Deste xeito, a  $\rho$  dun líquido problema obtense como unha medida relativa verbo de dous materiais de referencia. As constantes de calibración deben comprobarse periódica e sistematicamente posto que existen múltiples circunstancias que poden facer variar o seu valor (fenómenos de adsorción na superficie interna do tubo, derivas da resonancia, relaxación mecánica,...), e isto introduciría erros sistemáticos nas medidas se non for detectado. Por outra banda, cómpre ter en conta que os cambios de temperatura ou de presión causan deformacións e modifican as propiedades mecánicas dos tubos vibrantes, polo que calquera variación nas condicións experimentais obriga a recalibrar o densímetro.

### 3A.1.b. Densímetro Anton Paar

Para o presente traballo utilizamos un densímetro comercializado pola casa Anton Paar (Graz, Austria), modelo DMA 60/602, operando cunha precisión de  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> e en réxime estático. O equipo consta de tres módulos, como se pode apreciar na figura 3A.1:

- ① A célula densimétrica, onde radica o tubo vibrante xunto co sistema electrónico que o excita.<sup>(13)</sup>
- ② O frecuencímetro ou unidade de lectura de datos, tamén denominada unidade de proceso.<sup>(14)</sup>
- ③ Sistema termostático formado por un termóstato e mais un termómetro, de sensibilidade 0.01 K.<sup>(15)</sup>

O principio de medida baséase no cambio da frecuencia natural dun oscilador oco cando se enche con diferentes fluídos. A masa da mostra -e polo tanto a súa densidade- é a causante desta variación. Como xa fixemos notar, nós traballamos en réxime estático (o

<sup>11</sup> Cobos, 1987

<sup>12</sup> Bouchot e Richon, 2001

<sup>13</sup> Anton Paar K. G. (a)

<sup>14</sup> Anton Paar K. G. (b)

<sup>15</sup> Anton Paar K. G. (c); Heto Lab Equipment A/S

fluido é inxectado dentro do tubo), pero existe ademais a posibilidade de operar en modo dinámico (o líquido ou gas flúe a través do tubo continuamente) se engadimos ao equipo un sistema de circulación de líquidos. Debe admitirse non obstante que para medir densidades en réxime dinámico estaría máis indicado un densímetro tipo Picker, que acada o equilibrio térmico máis rapidamente por ter un tubo de aceiro.<sup>(16)</sup>

Dado que o procedemento operativo se reduce á medida electrónica dun período temporal, a súa interpretación depende só da unidade de proceso, que indica dixitalmente ben o seu valor, ben un múltiplo deste, dependendo da sensibilidade elixida.

A separación física -e polo tanto térmica- existente entre o densímetro propiamente dito e a unidade de lectura, permite unha mellor termostatación da célula e fornece unha maior flexibilidade na configuración do sistema, xa que ofrece a posibilidade de empregar diferentes células externas dependendo das condicións de traballo (resolución desexada, volume da mostra, temperatura de medida, modo estático ou dinámico...), así como de medir diferenzas de densidade, conectando dúas células ao mesmo frecuencímetro.

#### *Célula densimétrica DMA 602*

A figura 3A.2 é un esquema da célula de medida propiamente dita, isto é, o oscilador oco e a veciñanza inmediata. O tubo en U, receptáculo da mostra, atópase rixidamente montado nun bloque de metal pesado que representa a contramasa do oscilador. Ten un volume interno de  $0.7 \text{ cm}^3$  e o material que o conforma é vidro borosilicatado (5% de óxido de boro) Duran 50. Localízase no interior dun cilindro de vidro de parede dobre, ao cal está soldado por ambos os extremos. No espazo comprendido entre a parede interior e o oscilador hai un gas de alta condutividade térmica que facilita o equilibrio térmico co líquido termostático, o cal flúe a través da dobre parede do cilindro. Hai tamén neste espazo un capilar, máis curto que o tubo vibrante e cun diámetro interno de aproximadamente 2 mm; a súa función é o aloxamento dun sensor que nos determine exactamente a temperatura da mostra. O grosor da parede do capilar é moi pequeno (ao redor de 0.2 mm) para asegurar unha boa transferencia de calor. O tubo en U conecta co exterior mediante prolongamentos en teflón, que se oclúen con tapóns de idéntico material. Tales extensións xustifican a necesidade de contar cun volume de líquido aproximado de  $1.5 \text{ cm}^3$ , pois aínda que a frecuencia do oscilador só se ve influenciada por aquela fracción de líquido que está realmente dentro do oscilador -parte do tubo que vibra-, é esencial asegurarse de que este se atopa completamente cheo (ausencia de burbullas).

Outro elemento ben diferenciado da célula densimétrica é o sistema electrónico que

---

<sup>16</sup> Picker et al., 1974

excita o oscilador de xeito ininterrompido nun modo harmónico, idealmente non amortecido, e cunha vibración de flexión. Non obstante, na práctica hai evidencias que apuntan<sup>(17)</sup> a un amortecemento das vibracións cando se opera con fluídos relativamente viscosos, aspecto no que afondaremos no apartado dedicado á análise de erros. A dirección de oscilación é perpendicular ao plano do tubo en U: deste xeito elimínanse as posibles vibracións elípticas, con frecuencias de resonancia ambiguas.

Completan o módulo DMA 602 unha ventá na parte frontal con iluminación interior para poder observar o proceso de enchido ou detectar posibles burbullas, unha bomba de aire incorporada (seca o interior do tubo tras o proceso de lavado), e a necesaria electrónica que asegure unha transmisión limpa á unidade de proceso do sinal procedente do oscilador, que non é máis que unha onda cadrada con frecuencia no rango [200, 400] Hz, dependendo da densidade da mostra.

### *Frecuencímetro DMA 60*

O módulo DMA 60 interpreta o sinal de saída da célula de medida, á cal está conectada por cables coaxiais. Incorpora unha base de tempos en cristal de seixo, altamente estable, que dá pulsos de reloxo cada  $10^{-5}$  s (denotemos esta constante por  $t_0$ ). Por esixencias de precisión o frecuencímetro vén deseñado para operar ciclicamente: cada lectura en pantalla é o resultado de medir o tempo que suman un número de períodos do oscilador predeterminado e calcular despois a media. Ese tempo mídese contando os pulsos emitidos pola base. Sexan  $P$  e  $p$ , respectivamente, o número de períodos que define o tamaño do ciclo, e a conta dos pulsos de reloxo emitidos no transcurso daquel. Entón o período medio do oscilador nese ciclo vén dado por:

$$T = \frac{p t_0}{P} \quad (3A.10)$$

En pantalla recóllese invariablemente a cantidade  $p \cdot 10^{-6}$ , que a igualdade anterior nos permite expresar como

$$p \cdot 10^{-6} = a(P) T \quad (3A.11)$$

onde  $a$  é unha constante que depende unicamente da posición do conmutador selector do número de períodos. Os valores que pode tomar  $a$  no módulo DMA 60 son -expresando  $T$  en ms-:  $0.1$ ,  $0.2$ ,  $0.5$ ,  $1$ ,  $2$  e  $5$ . Nós operamos no modo  $a = 1$  ( $P = 10^4$ ), o que implica medir o período cunha resolución de  $1 \cdot 10^{-6}$  ms e consecuentemente (aplicando as leis de transmisión de erros) ter unha incerteza máxima na densidade de  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>.

<sup>17</sup> Bernhardt e Pauly, 1980; Ashcroft et al., 1990

$a(P)$  determina o compromiso entre precisión e duración dunha medida, pero a primeira depende ademais da estabilidade da temperatura. Dado que o sistema termostático non nos permite controlar esta en máis alá de 0.01 K, traballar con  $a = 2$  ou  $a = 5$  pretendendo aumentar a precisión sería pecar de inxenuidade. Só tería senso se contásenos cun termóstato que nos asegurase a temperatura até a milésima,<sup>(18)</sup> xa que o coeficiente de expansión térmica dos líquidos orgánicos é relativamente alto. Se non se quere introducir variacións no sistema de acondicionamento térmico, unha segunda posibilidade<sup>(19)</sup> sería conectar á unidade de proceso unha segunda célula densimétrica contendo un líquido de referencia, e tomar a súa frecuencia como base temporal prescindindo do oscilador de seixo incorporado ao módulo; de tal xeito que mediríamos diferenzas de densidade e compensaríanse así automaticamente as variacións na temperatura ou na presión.

No modo  $a = 1$  os ciclos teñen unha duración aproximada de 30 s (entre 26 e 37 s dependendo do fluído considerado). Dous díxitos no extremo dereito da pantalla informan ao experimentador en cada momento da porcentaxe de tempo transcorrido dentro do ciclo de contaxe vixente.

#### *Sistema de acondicionamento térmico*

Mediante un baño refrixerante Hetofrig CB7, controlado por unha unidade calefactora Hetotherm 04PT623, mantense constante a temperatura da célula nun intervalo de  $\pm 0.01$  K. O módulo DMA 602 e o termóstato están interconectados en circuíto pechado por tubos curtos e termicamente illados, a través dunha válvula de presión constante. A conexión debe realizarse a contracorrente para un mellor aproveitamento térmico.<sup>(20)</sup> O conxunto opera cun volume de líquido próximo aos 12 l.

A temperatura é controlada por un termómetro dixital Anton Paar DT 100 que aprecia centésimas. A el conéctase un sensor térmico aloxado na célula densimétrica, no interior do capilar disposto para tal fin. Para acadar un contacto óptimo é aconsellable impregnar o sensor (un termistor de platino YSI 44031) cunha pasta termicamente condutora e electricamente illante.

### **3A.1.c.**

#### **Método operativo**

Para cada un dos sistemas binarios estudados mediuse a 298.15 K e presión atmosférica

---

<sup>18</sup> Ashcroft et al., 1990

<sup>19</sup> Wagner e Heintz, 1986; Heintz et al., 1986

<sup>20</sup> Vian e Ocón, 1972 (cap. 7)

a densidade dos líquidos puros e dunha serie de mesturas a distintas concentracións, co obxecto de obter unha boa representación do volume de exceso.

Os produtos puros mantéñense en recipientes pechados e cando é pertinente -caso do 1,4-dioxano e 1,3-dioxolano- na escuridade. Todos eles deben almacenarse con criba molecular (tipo 4Å) a fin de que non disolvan auga, o que representaría unha fonte importante de erro. O desgaseado das cetonas inmediatamente antes do seu uso amosouse aconsellable. As disolucións (de aproximadamente 2 cm<sup>3</sup>) prepáranse por pesada nunha balanza analítica (Mettler AT201) de sensibilidade 1·10<sup>-5</sup> g, sendo o erro estimado na fracción molar menor que ±1·10<sup>-4</sup>. Empréganse pequenos frascos de vidro Pyrex (de 5 cm<sup>3</sup>) co fin de que o espazo de vapor en contacto coa mestura sexa o menor posible; tales frascos dispoñen de rollas de rosca en plástico con xunta de peche de teflón. No proceso de elaboración das mesturas cómpre asignar o rol de soluto (compoñente que se pesa en segundo lugar) ao líquido de maior presión de vapor, de xeito que se minimize o erro causado por evaporación.

#### *Procedemento experimental para a medida de densidades*

Antes de empezar unha sesión de traballo o termóstato deberá levar en funcionamento un tempo suficiente para asegurar un bo equilibrio térmico no interior da célula densimétrica, así como para disipar calquera tensión interna no tubo. Isto último pode tomar varios días se o equipo leva inactivo moito tempo.<sup>(21)</sup> Cómpre subliñar que a frecuencia natural do oscilador, e polo tanto o período de resonancia  $T$ , depende da posición do sensor térmico no capilar respecto ao tubo en  $U$ , polo que debe evitarse movelo unha vez que se empezou a medir. A vibración dá comezo nada máis acender o módulo DMA 602, e prosegue ininterrompidamente mentres a iluminación interior da célula permanece apagada. (Cando se prende a luz, desactívase automaticamente o sistema electrónico que excita o oscilador, reactivándose novamente cando aquela se apaga.)

Como padróns de calibración empregáronse aire e auga bidestilada, desionizada e desgaseada, debido a que as densidades de ambos os dous fluídos abranguen un amplo rango e son ben coñecidas.<sup>(22)</sup> A correspondente ao aire foi calculada empregando a seguinte expresión:

$$\rho_{\text{aire}} = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 t} \frac{h}{76} \quad (3A.12)$$

onde  $t$  é a temperatura en °C e  $h$  é a presión atmosférica en cm Hg. Posto que as constantes

<sup>21</sup> Ashcroft et al., 1990

<sup>22</sup> Wagenbreth e Blanke, 1971; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1981

$k'$  e  $k''$  na ecuación (3A.9) son determinadas simplemente a partir da suma e da diferenza de densidades das dúas substancias de calibración,<sup>(23)</sup> non necesitamos coñecer a ínfima densidade do aire con tantas cifras significativas coma no caso da auga, e así a ecuación anterior fai bo xeito. A adopción da auga como material de referencia na determinación de densidades está xeneralizada na comunidade científica,<sup>(24)</sup> a causa da súa dispoñibilidade e da facilidade coa cal pode ser purificada; pola contra, a crecente contaminación da atmosfera está propiciando un retroceso na utilización do aire,<sup>(25)</sup> en favor de produtos dificilmente alterables como azote, ciclohexano, heptano, isooctano ou nonano; por outra banda só se pode calibrar con aire cando a temperatura de traballo é superior ao punto de orballo  $t_{\text{dew}}$ . A validez da calibración debe ser comprobada periodicamente volvendo medir o período do aire. Unha serie de medidas típica segue a secuencia:

aire - auga - aire - puro 1 - aire - puro 2 - aire - mestura 1 - aire - mestura 2 - ...  
- aire - mestura n - aire

Empregando os devanditos padróns, o equipo fornece<sup>(26)</sup> unha precisión de  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> dentro do rango [0.5, 1.5] g/cm<sup>3</sup>, o cal cobre en todo intre o noso intervalo de traballo. Non obstante, dado que as dúas substancias de referencia teñen densidades moi dispares, é recomendable verificar a calibración determinando a  $\rho$  dun líquido altamente estable e profusamente medido a 298.15 K, como pode ser o heptano.<sup>(27)</sup> Cómpre notar que se ben o uso dun gas é axeitado para a calibración do densímetro, este non sería quen de medir densidades gasosas cunha precisión e exactitude aceptables,<sup>(28)</sup> polo que o deseño do equipo está orientado ao manexo de mostras líquidas.

Os líquidos-problema son introducidos no interior do tubo vibrante cunha xiringa hipodérmica de 2 cm<sup>3</sup> de capacidade e coa axuda dun dispositivo que posúe un pequeno paso de rosca para empuxar o émbolo lenta e regularmente; deste xeito tense a seguridade de que a mostra molla perfectamente as paredes da cavidade. A inxección realízase polo extremo inferior do tubo en U e finaliza cando no outro extremo o menisco é cóncavo, precaución que se toma para empecer que se agarren dentro microburbullas de aire. Chegados a este punto, colócase a rolla da boca superior, retírase a xiringa, e péchase coa outra rolla a boca inferior. Antes de medir o período é preciso agardar uns intres a que estabilice novamente a temperatura. Co gallo de minguar no posible a incidencia das flutuacións térmicas sobre a precisión do experimento, debe realizarse en cada un destes un seguimento temporal suficientemente longo.

---

<sup>23</sup> Goates et al., 1977

<sup>24</sup> Brown e Lane, 1976; Kell, 1977

<sup>25</sup> Ambrosone et al., 1996

<sup>26</sup> Anton Paar K. G. (a)

<sup>27</sup> Organic Solvents, 1986

<sup>28</sup> Laznickova e Huemer, 1998

Tras a extracción dun líquido, a célula sofre dous lavados: o primeiro con alcol, miscible cos líquidos de traballo, e o segundo con acetona, que ademais de ter tamén funcións de limpeza presenta un baixo punto de evaporación, o cal acelera o posterior labor de secado coa bomba de aire filtrado. Unha vez que o tubo se acha limpo, seco e reestabilizado á temperatura de traballo, compróbase que o período do aire non variou apreciablemente; en tal caso a célula xa estará lista para unha nova medida.

A miúdo pode observarse unha deriva ascendente ao longo do día nos períodos do aire, sen que isto veña xustificado por un aumento da presión atmosférica: trátase polo tanto dunha alteración continua das constantes do aparello (deriva da resonancia). Pensamos que este fenómeno, tamén observado por outros autores en diferentes densímetros de oscilación,<sup>(29)</sup> está estreitamente ligado ao avellentamento do oscilador, sen desprezar a conxunción deste factor con outros axentes: por unha banda as vibracións parasitas da bomba do termóstato e da propia electrónica que excita o tubo, e pola outra a adsorción de produtos na súa superficie interna. A experiencia indícanos que o mantemento dunha temperatura constante no laboratorio, e particularmente nos arredores do equipo, suaviza en grande medida a deriva. En concreto vímonos obrigados a prescindir da axuda da iluminación interior da célula durante os procesos de enchido e/ou limpeza do tubo en U, de xeito que as diversas manipulacións se fixeron sempre "a cegas", evitando someter ao oscilador a esforzos térmicos innecesarios. A luz só se acendeu ocasionalmente para confirmar a presenza de burbullas cando se tiñan dúbidas ao respecto. Cando a deriva é acusada faise preciso recalibrar o aparello unha ou máis veces ao longo da sesión de traballo. Tocante á influencia dunha presión atmosférica variable sobre o comportamento do densímetro, foi descartada no pasado por Kiyohara e Benson,<sup>(30)</sup> quen investigaron o posible efecto nun modelo Anton Paar máis primitivo (DMA 02C). Máis recentemente, Ashcroft et al.<sup>(31)</sup> chegaron a similares conclusións operando cun DMA 602: Para valores típicos do módulo de compresibilidade en líquidos orgánicos, unha variación ordinaria de presión durante a xornada afectaría no peor dos casos á 6ª cifra decimal das densidades (avaliadas en  $\text{g/cm}^3$ ) se calibrásemos de novo o densímetro. Dada a precisión das nosas determinacións de  $\rho$ , o efecto é desprezable.

### *Obtención de $v^E$ e análise de erros*

Obtidas as densidades dos produtos puros e das súas mesturas por medio da ecuación (3A.9), a magnitude de exceso  $v^E$  calcúlase de forma inmediata recorrendo á expresión:

<sup>29</sup> Picker et al., 1974; Kiyohara et al., 1978; Takenaka et al., 1980; Marsh, 1987 (cap. 2); Cobos, 1987; Holcomb e Outcalt, 1998; Laznickova e Huemer, 1998

<sup>30</sup> Kiyohara e Benson, 1973

<sup>31</sup> Ashcroft et al., 1990

$$v^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (3A.13)$$

onde  $x_1$  e  $x_2$  son as fraccións molares,  $M_1$  e  $M_2$  as masas molares dos compoñentes puros,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  as súas densidades, e  $\rho$  a densidade da mestura binaria correspondente.

Empregando fórmulas de propagación estimamos que a incerteza no volume molar de exceso dos sistemas estudados varía no intervalo  $\pm [0.001, 0.004]$  cm<sup>3</sup>/mol, dependendo da concentración das mesturas e do sistema particular. Distinguiremos na análise que segue dous tipos de erros: sistemáticos e aleatorios.

### Erros sistemáticos

Aínda que hoxe en día xa existen no mercado densímetros de oscilación mecánica que acadan unha precisión de  $1 \cdot 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>, a exactitude dos datos que se obteñen con eles nun laboratorio de fisicoquímica adoita estar moi lonxe dese valor,<sup>(32)</sup> debido á presenza de erros sistemáticos de difícil eliminación. Estes xorden usualmente das seguintes fontes:

- ▶ Inexactitude nos valores das constantes  $k'$  e  $k''$  do aparello. Depende, obviamente, da medida en que se coñecen as densidades das dúas substancias elixidas como referencia, pero tamén da idoneidade desa elección. Veremos deseguida como ambos os dous condicionantes nos conducen a requirimentos incompatibles entre si.

En primeiro lugar cabe sinalar que hai realmente moi poucos materiais que poidan ser empregados con absoluta fiabilidade como estándares: aire, azote, auga, mercurio, e poucos máis.<sup>(33)</sup> As densidades dos líquidos orgánicos dependen significativamente do procedemento de purificación e da cantidade de aire disolta. Un repaso da literatura fornécenos un amplo abano de valores de  $\rho$  a unha temperatura dada para estándares típicos como o ciclohexano ou o heptano, chegando as discrepancias até o cuarto decimal (en g/cm<sup>3</sup>). Ademais, a miúdo nin sequera se indica na fonte do dato se este se refire á mostra saturada de aire ou desgaseada. Cando se pretende tomar un líquido orgánico como referencia para a calibración dun densímetro de oscilación, a densidade da mostra que se vai utilizar debe ser determinada independentemente e en idénticas condicións por un método absoluto, como pode ser a picnometría de alta precisión. Se non existe tal posibilidade, como foi o noso caso, é preferible optar por substancias menos sensibles (no que á densidade se refire) ás diferenzas que poida haber entre distintas mostras. Por exemplo, o efecto do aire disolto na auga sobre o seu valor de  $\rho$  a temperatura ambiente é desprezable,<sup>(33)</sup> e o sistema de purificación empregado tamén resulta ser irrelevante.<sup>(34)</sup> E xa explicamos anteriormente que o uso do aire como padrón

<sup>32</sup> Marczak, 1999

<sup>33</sup> Ashcroft et al., 1990

<sup>34</sup> Eusébio, 1995

de calibración ten a grande vantaxe de que non se precisa coñecer a súa densidade con moitas cifras significativas, por ser tan pequena.

En segundo lugar, non é estritamente certo que a constante elástica  $k$  na ec. (3A.9) sexa independente do fluído contido no tubo. Si que depende nunha pequena medida do módulo de compresibilidade do mesmo. Isto fai que as características do oscilador queden mellor determinadas e descritas cando a calibración se realiza con dúas substancias que engloban estreitamente o intervalo de densidade no que se moverán as mostras problema. Por outra banda, este modo de proceder reduciría o erro derivado da propagación das incertezas asociadas ás densidades de referencia,<sup>(35)</sup> xa que se acurtaría o rango de interpolación na calibración. Benson e col.<sup>(36)</sup> recomendan dispoñer de varios líquidos con valores de  $\rho$  ben coñecidos e regularmente espazados, de xeito que sempre sexa posible calibrar o aparello con materiais de densidades próximas ás que se pretenden medir. Insisten en que a exactitude que se obtén cunha calibración típica auga-aire (ou auga-azote) é significativamente menor. A devandita recomendación tivo pouco éxito, como puidemos observar na revisión feita da literatura, porque é obvio que choca<sup>(37)</sup> co atranco imposto pola necesidade de coñecer ben a verdadeira densidade das mostras concretas que se van usar para calibrar, á presión e á temperatura de operación. De todos os xeitos, o problema só adquire proporcións preocupantes a densidades intermedias entre os puntos de calibración e suficientemente lonxe de ambos.<sup>(35)</sup>

Á inexactitude de  $k'$  e  $k''$  poden contribuír ademais outros factores extrínsecos, como por exemplo que o tubo non estea perfectamente limpo antes da calibración.

- Amortecemento das oscilacións debido á viscosidade da mostra. Este efecto, que resta validez á ec. (3A.8) e introduce un erro sistemático non desprezable no período de vibración do oscilador, foi descuberto por Bernhardt e Pauly<sup>(38)</sup> nun Anton Paar DMA 02C. Holcomb e Outcalt<sup>(39)</sup> relacionárono posteriormente coa delgadeza das paredes do tubo vibrante. O certo é que ao comparar os valores de  $\rho$  obtidos cun densímetro de oscilación e cun picnómetro de alta precisión, constátase que os primeiros son sistematicamente maiores a partir dun certo valor da viscosidade. Representando esas discrepancias fronte a  $\eta$  obtense unha función monotonamente crecente, de xeito que a manipulación de líquidos viscosos na orde das decenas de cp pode supoñer xa un erro na densidade de varias unidades no cuarto decimal. A magnitude deste erro demostrou ser distinta para diferentes modelos comerciais.<sup>(40)</sup> Ashcroft et al. determinaron que a partir de 1 cp era preciso inserir un factor corrector dependente de  $\eta$  na ecuación do seu densímetro Anton Paar DMA 602, mentres que no aparello de Bernhardt e Pauly o

<sup>35</sup> Bouchot e Richon, 2001

<sup>36</sup> Kiyohara e Benson, 1973; Handa e Benson, 1979

<sup>37</sup> Ashcroft et al., 1990

<sup>38</sup> Bernhardt e Pauly, 1980

<sup>39</sup> Holcomb e Outcalt, 1998

<sup>40</sup> Bernhardt e Pauly, 1980; Ashcroft et al., 1990

límite de bo comportamento estaba en 2 cp. Outros autores<sup>(41)</sup> suxiren obviar o problema seleccionando padróns de calibración con viscosidade similar á das mostras que se van manipular. Os produtos de interese neste traballo presentan a 298.15 K valores de  $\eta$  no rango [0.4, 1.2] cp. Non aplicamos factor corrector ningún á ec. (3A.8).

- ▀ Fenómenos de adsorción na parede do tubo, que dificultan a súa limpeza. A súa incidencia depende do tipo de mostras que se están a manipular, xa que non todas as moléculas son adsorbidas coa mesma facilidade.
- ▀ Deriva da resonancia do oscilador. Este problema, que afecta tamén aos tubos vibrantes metálicos, foi analizado en profundidade por Laznickova e Huemer,<sup>(42)</sup> quen probaron sen lugar a dúbidas a existencia de axentes causais alleos á adsorción.
- ▀ Presenza asintomática dalgunha microburbulla no seo do líquido problema. Porén, a experiencia indica que tal inhomoxeneidade é doadamente detectable cando se toma a precaución de realizar un seguimento temporal suficientemente longo dos períodos de cada mostra líquida, rexistrando un mínimo de 8-10 ciclos. En efecto, pasado un certo tempo a burbulla adoita moverse provocando unha variación do período de vibración, que en función da súa localización dentro do tubo pode ser ascendente ou descendente, e ter un carácter brusco ou de deriva uniforme. Evidentemente, unha burbulla grandeponse de manifesto moito máis rápido, ocasionando sinais erráticos.

Outras fontes de erros sistemáticos non ligados directamente á instrumentación son:

- ▀ A variación que sofre a composición dunha mestura durante a súa manipulación, debido á evaporación preferente do líquido de maior presión de vapor. Este efecto foi analizado cuantitativamente por Goates et al.,<sup>(43)</sup> e máis recentemente por Heintz e col.<sup>(44)</sup>
- ▀ Impurezas nas mostras.<sup>(45)</sup>

Tocante á importancia relativa de cada unha das anteriores fontes de erro, téñase en conta que a exactitude dos valores de  $v^E$  vén determinada máis pola reproducibilidade nas medidas de  $\rho$  que pola propia exactitude destas.<sup>(46)</sup> Iso determina que o control da deriva da resonancia sexa fundamental para conseguir unha incerteza relativa entre puntos aceptable, mentres que factores tales como a pureza dos líquidos puros non amosan seren

---

<sup>41</sup> Albert e Wood, 1984

<sup>42</sup> Laznickova e Huemer, 1998

<sup>43</sup> Goates et al., 1979

<sup>44</sup> Heintz et al., 1986

<sup>45</sup> Marcheselli et al., 1992

<sup>46</sup> Takenaka et al., 1980

excesivamente críticos.<sup>(47)</sup> Tampouco o feito de realizar unha calibración auga-aire afecta a  $v^E$  se os compoñentes da mestura teñen densidades próximas (cubriendo un intervalo menor de  $0.2 \text{ g/cm}^3$ , os volumes de exceso non se ven afectados en absoluto<sup>(48)</sup>). Idéntica observación se aplica ao erro derivado da viscosidade das mostras.

### Erros aleatorios

A sensibilidade do frecuencímetro, que na escala por nós empregada é de 1 ns, determina a cota inferior para a imprecisión das medidas. A cota superior vén dada polo ruído que provocan as fluctuacións de temperatura na célula, ruído derivado fundamentalmente do coeficiente de expansión térmica da mostra, que no caso de líquidos orgánicos adoita ser elevado e en todo caso é sempre moito maior que o do tubo de vidro. Esta é a fonte máis importante de erros aleatorios, e a súa eliminación pasa por facer unha análise esmiuzada da dependencia dos períodos coa temperatura media rexistrada en cada ciclo, o que nos leva novamente á necesidade dun seguimento temporal das lecturas de  $T$  longo dabondo para poder acadar tal fin.



Indícanse a continuación as calidades máis relevantes do equipo empregado para determinar volumes de exceso, para centrarnos logo nos seus defectos:

- O seu manexo, facilitado por unha unidade dixital de saída, é relativamente sinxelo.
- A cantidade de mostra que se precisa para medidas en modo estático é moi pequena: algo menos de  $1.5 \text{ cm}^3$ .
- Permite traballar nun amplo rango de temperaturas con grande precisión, aínda que os *scannings* térmicos están desaconsellados. Primeiro porque obrigarían a determinar a dependencia coa temperatura de  $k'$  e  $k''$  en varridos separados, o que restaría fiabilidade á calibración.<sup>(49)</sup> Segundo porque o tempo de adaptación da célula densimétrica a cambios de temperatura é moi alto: con incrementos de 1 K hai que agardar tipicamente 2 horas<sup>(50)</sup> até acadar un período de vibración estable para o aire; isto non se debe ao tempo de reacción do oscilador, que é ínfimo, senón á súa elevada inercia térmica.

Porén, o defecto máis importante do equipo é a acusada tendencia á deriva que presentan as constantes do oscilador. Xa comentamos que, segundo a nosa experiencia, a estabilidade da temperatura nos arredores é crucial para demorar tal proceso. Xa que logo,

<sup>47</sup> Battino, 1971

<sup>48</sup> Ashcroft et al., 1990

<sup>49</sup> Bouchot e Richon, 2001

<sup>50</sup> Piñeiro et al., 2002

coidamos que o problema perdería entidade se puidésemos controlar a temperatura do laboratorio e/ou contásemos cun sistema de termostatación da célula densimétrica máis eficaz (cun atraso menor). Por exemplo, Tassi e col.<sup>(51)</sup> encerraron o sistema nunha cámara de plexiglás termostatada á mesma temperatura que a célula. Non obstante, iso non evitaría que a célula fose sometida a esforzos térmicos cada vez que se fixese uso da iluminación interior, que estaría igualmente vetada.

Por outra banda, a técnica experimental en si mesma presenta pois dous salientables inconvenientes, que poderían obviarse operando en modo dinámico:

- ▶ O proceso de enchido require un gran tino e delicadeza (non soamente para que as condicións experimentais sexan óptimas senón tamén para evitar a rotura da célula).
- ▶ Os períodos de lavado e secado alongan considerablemente as sesións de traballo. Cun réxime dinámico o experimentador podería permitirse o luxo de actualizar as constantes de calibración cada pouco tempo<sup>(52)</sup> e aínda así remataría antes.

Non obstante, fronte aos densímetros dinámicos ten a vantaxe de evitar o contacto coa atmosfera e a presenza de fase vapor unha vez que se iniciou a medida, o que confire estabilidade a esta,<sup>(53)</sup> sen esquecer que a cantidade de líquido necesaria para levar a termo un experimento é moito menor.

---

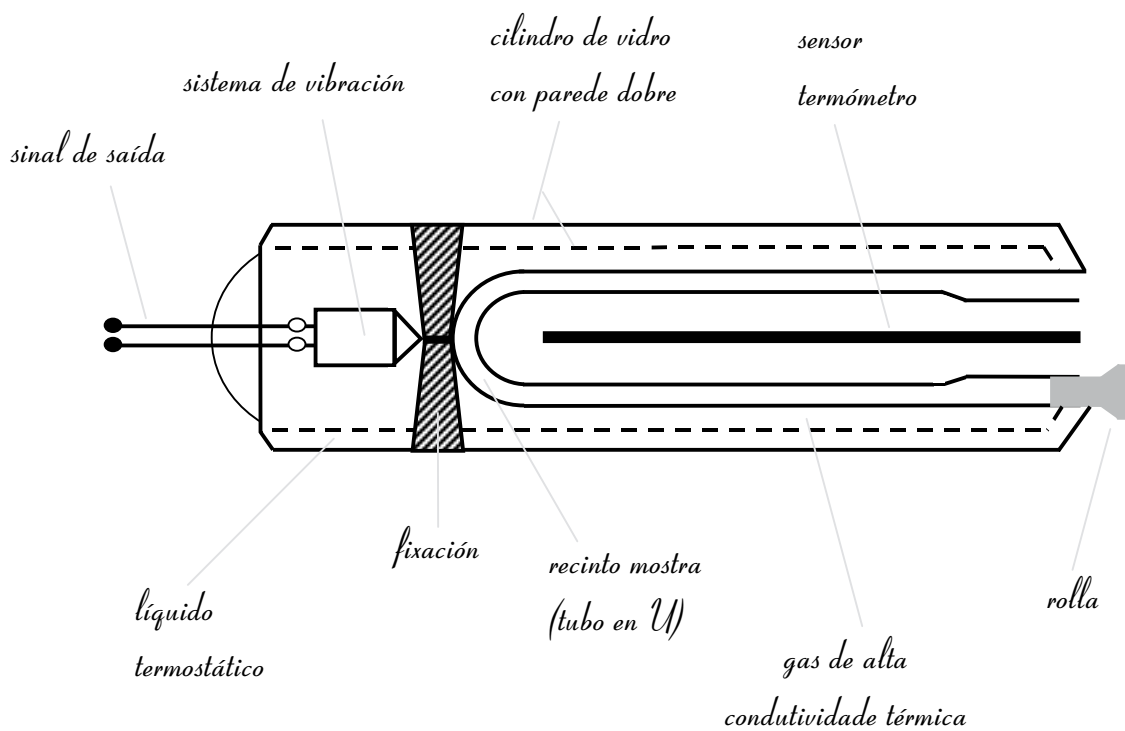
<sup>51</sup> Corradini et al., 1994

<sup>52</sup> Goates et al., 1979

<sup>53</sup> Tasker et al., 1983



**Figura 3A.1**  
Montaxe experimental para a determinación de volumes de exceso cun densímetro Anton Paar



**Figura 3A.2**  
Esquema da célula densimétrica Anton Paar

## Bibliografía citada

- Albert, H. J.; Wood, R. H. High-precision flow densimeter for fluids at temperatures to 700 K and pressures to 40 MPa. *Rev. Sci. Instrum.* **1984**, *55*, 589-593.
- Ambrosone, L.; Constantino, L.; D'Errico, G.; Vitagliano, V. Density and viscosity studies of poly(ethylene-oxide) alkyl alcohols. *J. Solution Chem.* **1996**, *25*, 757-772.
- Anton Paar K. G. (a) *DMA External Measuring Cells, Instruction Manual.*
- Anton Paar K. G. (b) *DMA 60 Processing Unit, Instruction Manual.*
- Anton Paar K. G. (c) *DT 100 Digital Precision Thermometer, Operating Manual.*
- Ashcroft, S. J.; Booker, D. R.; Turner, J. C. R. Density measurement by oscillating tube. Effects of viscosity, temperature, calibration and signal processing. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 145-149.
- Battino, R. Volume changes on mixing for binary mixtures of liquids. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 5-45.
- Bernhardt, J.; Pauly, H. Pycnometric versus densimetric measurements of highly viscous protein solutions. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 158-162.
- Bouchot, C.; Richon, D. An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *191*, 189-208.
- Brown, I.; Lane, J. E. Recommended reference materials for realization of physico-chemical properties. Section: Density. *Pure Appl. Chem.* **1976**, *45*, 1-9.
- Cobos, J. C. *Estudio termodinámico de mezclas líquidas de alcoxietales con disolventes orgánicos* -Tese de doutoramento-; Univ. de Valladolid: Valladolid, Decembro 1987.
- Corradini, F.; Franchini, G. C.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G. Densities and excess molar volumes for binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide + 1,2-dimethoxyethane. *J. Solution Chem.* **1994**, *23*, 777-785.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed.: Weast, R. C.; Astle, M. J.; CRC: Boca Raton, Florida, 1981.
- Eusébio, M. E. *Interpretação das propriedades volumétricas e da viscosidade de soluções de não-electrólitos* -Tese de doutoramento-; Univ. de Coimbra: Coimbra, 1995.
- Goates, J. R.; Ott, J. B.; Moellmer, J. F. Determination of excess volumes in cyclohexane + benzene and + *n*-hexane with a vibrating-tube densimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 249-257.
- Goates, J. R.; Ott, J. B.; Grigg, R. B. Excess volumes of cyclohexane + *n*-hexane, + *n*-heptane, + *n*-octane, + *n*-nonane, and + *n*-decane. *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 497-506.
- Handa, Y. P.; Benson, G. C. Volume changes on mixing two liquids: a review of the experimental techniques and the literature data. *Fluid Phase Equilib.* **1979**, *3*, 185-249.
- Heintz, A.; Schmittecker, B.; Wagner, D.; Lichtenthaler, N. Excess volumes of binary 1-alkanol/hexane mixtures at temperatures between 283.15 and 323.15 K. *J. Chem. Eng.*

- Data* **1986**, 31, 487-492.
- Heto Lab. Equipment A/S *PT/PG Thermostats, User's Handbook*.
- Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The solubility of nonelectrolytes*; Dover: New York, 1964.
- Holcomb, C. D.; Outcalt, S. L. A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, 150-151, 815-827.
- Kell, G. S. Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, 6, 1109-1131.
- Kiyohara, O.; Benson, G. C. Determination of excess volumes of cyclohexane + benzene mixtures with a mechanical oscillator densimeter. *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 2489-2491.
- Kiyohara, O.; D'Arcy, P. J.; Benson, G. C. Thermal expansivities of water + tetrahydrofuran mixtures at 298.15 K. *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2803-2807.
- Kratky, O.; Leopold, H.; Stabinger, H. Dichtemessungen an flüssigkeiten und gasen auf  $10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> bei 0,6 cm<sup>3</sup> präparatvolumen. *Angew. Physik* **1969**, 27, 273-277.
- Laznickova, R.; Huemer, H. Investigations on the limits of uncertainty of gas density measurements with vibrating tube densimeters. *Meas. Sci. Technol.* **1998**, 9, 719-733.
- Marcheselli, L.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G. *N,N*-dimethylformamide-2-methoxyethanol solvent system: densities and excess molar volumes at various temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3159-3163.
- Marczak, W. Speed of ultrasound, density, and adiabatic compressibility for 2-methylpyridine + heavy water in the temperature range 293 K to 313 K. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 621-625.
- Marsh, K. N. *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*; Blackwell: Oxford, 1987.
- Organic Solvents*, ed.: Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (*Techniques of Chemistry*, ed. Arnold Weissberger, vol. II); Wiley: New-York, 1986.
- Ott, J. B.; Wormald, C. J. Excess enthalpy by flow calorimetry. *Solution Calorimetry*, ed.: Marsh, K. N.; O'Hare, P. A. G. (*Experimental Thermodynamics*, vol. IV, en IUPAC Chemical Data Series, 39); Blackwell: Oxford, 1994. Cap. 4.
- Picker, P.; Tremblay, E.; Jolicoeur, C. A high-precision digital readout flow densimeter for liquids. *J. Solution Chem.* **1974**, 3, 377-384.
- Piñeiro, Á.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25°C and temperature dependence of *n* and  $\rho$  for the pure liquids. *J. Solution Chem.* **2002**, 31, 369-380.
- Prolongo, M. G.; Masegosa, R. M.; Hernández-Fuentes, I.; Horta, A. Viscosities and excess volumes of binary mixtures formed by the liquids acetonitrile, pentyl acetate, 1-chlorobutane, and carbon tetrachloride at 25°C. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2163-2167.
- Saleh, M. A.; Akhtar, S.; Ahmed, M. S.; Uddin, M. H. Excess molar volumes and thermal expansivities of aqueous solutions of dimethylsulfoxide, tetrahydrofuran and 1,4-

- dioxane. *Phys. Chem. Liq.* **2002**, *40*, 621-635.
- Scott, R. L. Thermodynamic functions for mixing at "constant volume". *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1241-1247.
- Singh, R. P.; Knobler, C. M. Relation between calorimetric and volumetric studies of methane + *n*-alkane (Comment on a paper by D. J. Hutchings, E. J. Lewis, and C. J. Wormald). *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 907-909.
- Takenaka, M.; Tanaka, R.; Murakami, S. Determination of the excess volumes of (cyclohexane + benzene) between 293.15 and 303.15 K by use of a vibrating densimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1980**, *12*, 849-855.
- Takigawa, T.; Ogawa, H.; Nakamura, M.; Tamura, K.; Murakami, S. Thermodynamic properties ( $H_m^E$ ,  $C_{P,m}^E$ ,  $V_m^E$ ,  $\kappa_T^E$ ) of binary mixtures {*x*1,3-dioxane + (1-*x*)cyclohexane} at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *110*, 267-281.
- Tasker, I. R.; Spitzer, J. J.; Suri, S. K.; Wood, R. H. Volumetric properties of some aqueous nonelectrolyte solutions. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 266-275.
- Vian, A.; Ocón, J. *Elementos de ingeniería química (Operaciones básicas)*; Aguilar: Madrid, 1972.
- Wagenbreth, H.; Blanke, W. Die dichte des wassers im internationalen einheitensystem und in der internationalen praktischen temperaturskala von 1968. *PTB Mitteilungen* **1971**, *81*, 412-415.
- Wagner, D.; Heintz, A. Excess volumes of binary 1-alkanol/nonane mixtures at temperatures between 293.15 and 333.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 483-487.

## Lista de símbolos

$a$	constante que relaciona o período de vibración do oscilador co número $p$ , e que depende da escala de medida seleccionada no frecuencímetro
$A, B$	líquidos que conforman unha mestura binaria: $\{A + B\}$
$A-B$	relativo á interacción entre moléculas distintas
$B_{ij}$	segundos coeficientes do virial ( $i, j = 1, 2$ )
$C_p$	capacidade calorífica molar isobárica
$h$	presión atmosférica en cm Hg
$h$	entalpía molar
$k$	constante elástica do tubo vibrante, que na práctica se pode supoñer independente da mostra que o enche
$k', k''$	constantes características do tubo vibrante, determinadas durante a calibración
$m$	masa do tubo en U contendo unha mostra
$M$	masa molar
$m_0$	masa do tubo en U totalmente baleiro
$p$	número de pulsos de reloxo emitidos pola base de tempos do frecuencímetro durante un ciclo
$P$	número de períodos do oscilador que define o tamaño do ciclo en cada un dos modos de medida (escalas) do frecuencímetro
$P$	presión
$t$	temperatura Celsius
$T$	temperatura Kelvin
$T$	período de resonancia do sistema [tubo vibrante + mostra]
$t_{\text{dew}}$	punto de orballo
$t_0$	período do reloxo incorporado ao frecuencímetro: emprégase como referencia para a medida de tempos
$u$	velocidade do son
$v$	volume molar
$V$	volume interior do tubo en U
$x$	fracción molar

### Letras gregas

$\varepsilon$	segundo coeficiente do virial de exceso
$\eta$	viscosidade dinámica
$\kappa_s$	coeficiente de compresibilidade isoentrópica
$\nu$	viscosidade cinemática
$\rho$	densidade
$\sigma$	capacidade calorífica volúmica: $C_p/\nu$

$\omega_0$  frecuencia natural do oscilador que representa ao sistema [tubo vibrante + mostra]  
 $\omega_r$  frecuencia de resonancia

*Superíndices*

E magnitude de exceso

## 3A.2 Calores de mestura

A entalpía molar de exceso  $h^E$  defínese como a diferenza entre a entalpía dun mol da disolución real e a dun mol da correspondente disolución ideal á mesma temperatura, presión e composición:

$$h^E = h(T, P, x_i) - h^{id}(T, P, x_i) \quad (3A.14)$$

e cadra coa entalpía de mestura (ou calor de mestura, termo máis usado no ámbito da enxeñería), que é a calor absorbida ou desprendida cando se forma un mol de disolución a partir dos compoñentes puros a presión e temperatura dados:

$$h^E = h^M = h(T, P, x_i) - \sum_i x_i h_i(T, P) \quad (3A.15)$$

onde  $h_i$  ( $i = 1, 2$ ) denota as entalpías molares dos líquidos puros. Este proceso denomínase endotérmico ou exotérmico segundo que o signo de  $h^E$  sexa positivo ou negativo, respectivamente. A coincidencia entre magnitudes de exceso e de mestura tamén se dá no caso dos volumes, no das capacidades caloríficas isobáricas, e en xeral cada vez que a magnitude de mestura é idealmente nula.

A entalpía de exceso é importante desde varios puntos de vista:<sup>(1)</sup>

- ▶ Tecnoloxicamente, coma unha medida do efecto térmico que acompaña á formación dunha mestura.
- ▶ En investigación fundamental, coma unha desviación do comportamento ideal, o que require unha explicación teórica. Os efectos térmicos asociados coa mestura de non electrólitos adoitan ser menores que uns poucos kJ/mol, e resultan esencialmente dun balance de contribucións positivas asociadas á ruptura de interaccións nos líquidos puros e contribucións negativas debidas a interaccións A-B de tipo atractivo. Que a formación dunha mestura sexa endotérmica ou exotérmica depende do peso relativo de cada unha desas achegas.
- ▶ É unha peza clave nas fases de deseño e/ou test de modelos encamiñados a describir e predicir o comportamento de mesturas líquidas. Así, unha boa base de datos de  $h^E$  é fundamental para o desenvolvemento e mellora de teorías de contribución de grupos como UNIFAC, UNIQUAC, ou Nitta-Chao. Por outra banda, cando un novo modelo fornece unha expresión para a enerxía de Gibbs molar de exceso  $g^E$ , pode comprobarse (ou establecerse) a súa dependencia coa temperatura a través da ecuación de Gibbs-

<sup>1</sup> Christensen et al., 1984

Helmholtz, se se dispón de datos de  $h^E$ :

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g^E}{T} \right)_P = h^E \quad (3A.16)$$

- Posibilita a obtención indirecta doutras magnitudes de exceso. Por exemplo, a calor de mestura de dous gases a baixa presión pode relacionarse<sup>(2)</sup> co segundo coeficiente do virial de exceso  $\varepsilon$  (xa introducido na sección 3A.1):

$$\frac{h^E}{x_1 x_2} = 2 \left( \varepsilon - T \frac{d\varepsilon}{dT} \right) P \quad (3A.17)$$

- O coñecemento das funcións  $h^E(x)$  e  $v^E(x)$  para un sistema dado permite probar a consistencia dos datos experimentais de equilibrio líquido-vapor a través da ecuación de Gibbs-Duhem,

$$-(h^E/RT^2)dT + (v^E/RT)dP = \sum_i x_i d(\ln \gamma_i) \quad (3A.18)$$

que se pode visualizar coma unha ligadura imposta á variación dos coeficientes de actividade  $\gamma_i$  coa temperatura, a presión e maila composición.

A entalpía molar de exceso pode determinarse directamente con medidas calorimétricas, ou ben indirectamente a partir de datos de equilibrio líquido-vapor, facendo uso da ec. (3A.16). Porén, os valores de  $h^E$  obtidos por este último método están suxeitos a erros relativamente grandes, ao procederem dunha derivación. En xeral o método calorimétrico é superior, non só en exactitude senón tamén en rapidez. A medida das calores de mestura neste traballo realizouse cun calorímetro dinámico de conducción térmica.

### 3A.2.a. Calorimetría de conducción térmica

Nun calorímetro de conducción térmica a calor posta en xogo na reacción é transferida desde a célula de medida a un foco circundante (ou viceversa), que ten na práctica<sup>(3)</sup> unha capacidade calorífica  $\approx 10^3$  veces maior. O foco non é máis que un baño termostático de grande capacidade ou un bloque metálico. O que se mide nestes calorímetros é unha propiedade proporcional ao fluxo térmico total entre foco e célula. En moitos casos esta aparece emparedada por unha termopila, e a diferenza de temperatura entre o interior e o exterior dese "sandwich" dá lugar a unha voltaxe  $U$  (figura 3A.3) proporcional ao fluxo de

<sup>2</sup> Wilhelm, 1983

<sup>3</sup> Martin e Marini, 1979

calor, seguindo a liña do microcalorímetro Tian-Calvet.<sup>(4)</sup> Nos deseños máis modernos a termopila está formada por un grande número de empalmes de láminas termoeléctricas semiconductoras, conectados en serie, con coeficientes Seebeck (f.e.m.) altos e condutividades térmicas relativamente grandes. Así a diferenza de temperatura entre a célula e o foco é tipicamente da orde de  $10^{-3}$  K para un proceso de  $100 \mu\text{W}$  de potencia.<sup>(5)</sup> A meirande parte dos calorímetros de condución presentan unha montaxe diferencial,<sup>(6)</sup> o que garante unha correcta estabilidade a longo termo.

O fluxo de calor  $dq_i/dt$  a través dun termopar é proporcional á diferenza de temperatura  $\Delta T_i$  entre as súas soldaduras:

$$dq_i/dt = g_i \Delta T_i \quad (3A.19)$$

onde  $g_i$  é a condutancia térmica efectiva do termopar.<sup>(7)</sup> Para unha termopila composta por  $n$  termopares temos

$$dq/dt = n g \Delta T \quad (3A.20)$$

sendo  $dq/dt$  o fluxo total,  $g$  o valor medio das  $g_i$ , e  $\Delta T$  o de  $\Delta T_i$ . Se denotamos por  $e$  o coeficiente Seebeck dun termopar, a diferenza de potencial  $u_i$  entre os seus extremos escríbese como

$$u_i = e \Delta T_i \quad (3A.21)$$

e a termopila xera entón unha voltaxe

$$U = \sum_i e \Delta T_i = n e \Delta T \quad (3A.22)$$

Na práctica acontece que só unha parte da superficie da célula (ou do seu receptáculo) está cuberto pola termopila: unha fracción significativa da calor desenvolvida, tipicamente un 20% ou máis, escapa aos arredores vía aire, conexións eléctricas ou soportes mecánicos, sen atravesar a termopila. Non obstante, isto non ten por que inducir erros sistemáticos, sempre que a calibración se realice correctamente.<sup>(8)</sup> De feito, e redundando nisto, é frecuente achar na literatura a denominación "calorímetros de fugas térmicas" en referencia aos de condución, precisamente porque o experimentador non se preocupa por minimizar as perdas de calor senón que simplemente as determina. No caso ideal (cando a totalidade da calor de reacción atravesa a termopila) defínese a sensibilidade do calorímetro de condución como

$$S_o = \frac{U}{dq/dt}, \quad \text{isto é,} \quad S_o = \frac{e}{g} \quad (3A.23)$$

<sup>4</sup> Calvet, 1966

<sup>5</sup> Wadsö, 1995

<sup>6</sup> Rouquerol e Zielenkiewicz, 1986

<sup>7</sup> Incropera e DeWitt, 1990 (cap. 2); Bejan, 1993 (cap. 2)

<sup>8</sup> Briggner e Wadsö, 1991; Wadsö, 1994

Nestas condicións, para un par dado de materiais termoeléctricos, isto é, un coeficiente Seebeck dado, a sensibilidade do aparello depende unicamente da condutancia térmica dos termopares, sen ter en conta o seu número.<sup>(9)</sup>

Consideremos a ecuación de balanço térmico dun calorímetro de conducción:

$$W = \frac{dQ}{dt} + C \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (3A.24)$$

Denotamos por  $W$  a potencia calorífica posta en xogo na reacción obxecto de estudo, unha pequena parte da cal se inviste en modificar a temperatura do recinto interno (segundo sumando), mentres a restante é transmitida como fluxo de calor cara/desde o foco.  $C$  é a capacidade calorífica da célula de medida co seu contido, cantidade á que se adoita chamar equivalente enerxético do calorímetro e que inclúe tamén a capacidade calorífica da metade interna da termopila. Analicemos os dous sumandos por separado: Se non existen gradientes de temperatura no interior da célula podemos escribir, de acordo coa ec. (3A.22),

$$C \frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{C}{n e} \frac{dU}{dt} \quad (3A.25)$$

Por outra banda, como nunca se consegue canalizar todo o fluxo de calor a través da termopila, é preciso termos en conta a condutancia térmica efectiva total,  $G$ , da capa que separa foco e célula. Así,

$$\frac{dQ}{dt} = G \Delta T = \beta \frac{dq}{dt} = \beta n g \Delta T, \quad (3A.26)$$

con

$$\beta = \frac{G}{n g} > 1 \quad (3A.27)$$

e xa que logo, tendo en conta (3A.23),

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\beta}{S_o} U \quad (3A.28)$$

Combinando (3A.25) e (3A.28) e agrupando constantes obtense finalmente a expresión coñecida como ecuación de Tian:

$$W = k_c \left( U + \tau \frac{dU}{dt} \right) \quad (3A.29)$$

onde

$$k_c = \frac{G}{n e} = \beta S_o^{-1} \quad \text{e} \quad \tau = \frac{C}{G}, \quad (3A.30), (3A.31)$$

---

<sup>9</sup> Spink, 1980

Resolvendo esta ecuación diferencial para  $W = 0$  descóbrese que  $\tau$  pode ser asimilado ao tempo de resposta do aparello (tempo que o potencial tardaría en decaer até o 63% do seu valor inicial). Nótese que non se trata estritamente dunha constante característica daquel xa que tamén depende, a través de  $C$ , do contido da célula. Un calorímetro de condución é operativo cando  $t_x \gg \tau$ , sendo  $t_x$  a duración dun experimento. Polo tanto a optimización do deseño pasa pola minimización do tempo de resposta,<sup>(10)</sup> que se acada minimizando a capacidade calorífica da célula e buscando un compromiso entre unha condutancia térmica das termopilas relativamente grande e unha alta sensibilidade.  $k_c$  non é máis que a constante de calibración do instrumento e resulta ser independente das capacidades caloríficas da célula e da mostra nela contida, ao contrario do que acontece nos calorímetros adiabáticos.<sup>(11)</sup>

En condicións estacionarias, o recinto interno non modifica a súa temperatura (ou distribución desta). Así, a voltaxe xerada nas termopilas é constante e directamente proporcional á potencia posta en xogo na reacción, convertida integramente en fluxo térmico:

$$W = k_c U \quad (3A.32)$$

Supoñamos que nun intre dado  $t = 0$  se inicia no calorímetro unha reacción onde a potencia térmica desenvolvida é constante. Tería interese coñecer canto tempo se tarda en acadar condicións estacionarias. A solución da ecuación (3A.29) para este caso particular, impondo a condición de contorno  $U(0) = U_0$ , vén dada por

$$U(t) = \frac{W}{k_c} (1 - e^{-t/\tau}) + U_0 e^{-t/\tau} \quad (3A.33)$$

e para  $t = 7\tau$ ,  $U = 0.9991(W/k_c) + 0.0009U_0$ . Vemos pois que no período  $7\tau$  a voltaxe adquire un valor moi próximo (99.9%) ao asíntótico.

### 3A.2.b. Medida de entalpías de exceso por calorimetría de fluxo

Nun calorímetro de mestura dinámico dúas correntes de fluídos converxen nunha célula de medida e o cambio de entalpía resultante do proceso de mestura é obtido directamente baixo condicións estacionarias a presión, composición e caudal constantes. As condicións estacionarias de operación restan importancia a posibles efectos transitorios iniciais.<sup>(12)</sup> Neste sentido os calorímetros de fluxo difiren considerablemente dos *batch*, e dos

<sup>10</sup> Bäckman et al., 1994

<sup>11</sup> Wadsö, 1993

<sup>12</sup> Tanaka et al., 1975

calorímetros de valoración e de desprazamento, nos cales un dos fluídos é engadido, ben continuamente ben de forma incremental, a unha cámara que contén unha cantidade determinada do segundo compoñente.

Posto que a materia nunha rexión determinada do espazo é continuamente renovada polo fluxo, a magnitude obxecto de interese tamén o é, sendo esta a característica fundamental da calorimetría dinámica: Aduciuse<sup>(13)</sup> que unha medida en réxime dinámico representa n efectuadas en modo estático. Outra grande vantaxe dos calorímetros de fluxo é a completa ocupación da célula de medida: non existe contacto coa atmosfera e, no caso de que a mestura se realice completamente, só está presente unha fase. A ausencia de fase vapor suprime unha importante fonte de erro presente noutros tipos de aparellos durante a mestura de líquidos volátiles. Ademais a técnica dinámica reduce os problemas de adsorción nas paredes, posibilita un rápido varrido en todo o rango de concentracións cambiando simplemente os caudais relativos dos fluídos inxectados, e fai innecesario desmontar o calorímetro para introducir os reactivos, o que acurta bastante o tempo de termostatación destes porque se evitan perturbacións térmicas na rexión da célula. Cómpre subliñar tamén a facilidade coa cal se poden realizar medidas tanto de líquidos como de gases baixo condicións extremas de presión e temperatura, xa que o tamaño normalmente pequeno da célula elimina o problema da contención.

O experimentador encóntrase con que un calorímetro de fluxo se presta doadamente á automatización, potencialidade que non é tan evidente nun instrumento *batch*. Secundariamente, o método dinámico é especialmente cómodo para medir entalpías en sistemas con volumes de exceso pequenos, pola posibilidade de controlar directamente as fraccións volúmicas dos compoñentes.<sup>(14)</sup>

Calquera calorímetro de fluxo que poida operar en condicións estacionarias é en principio axeitado para os *composition scanning* ou varridos rápidos na concentración, sumamente útiles na investigación de sistemas fluídos. A única condición é que o período de tempo  $\delta t$  que se inviste nun cambio incremental  $\delta x$  sexa igual ou maior que o tempo de resposta do instrumento,  $\tau$ . Rigorosamente<sup>(15)</sup> debería terse  $\tau \rightarrow 0$  ou  $\delta t \rightarrow \infty$ ; na práctica, non obstante, abonda con que a razón de tempos sexa tal que a atenuación e o desprazamento do sinal provocados polo arredamento desas condicións ideais estean dentro da banda de erro experimental. Por suposto, o sentido común indica que este tipo de medidas só se poden levar a cabo con instrumentos de resposta rápida se non se quere desperdiciar tempo e produtos. Ao aforro destes últimos contribúen por outra banda os deseños usuais, orientados á operación con caudais baixos. Porén, non debe esquecerse que a filosofía dun

---

<sup>13</sup> Picker, 1972

<sup>14</sup> Sturtevant e Lyons, 1969

<sup>15</sup> Picker et al., 1969

*composition scanning* é o sacrificio da exactitude en aras da velocidade.<sup>(16)</sup> Unha curva  $h^E(x)$  obtida cun varrido continuo sempre será máis inexacta que a determinada a partir de medidas punto a punto,<sup>(17)</sup> nas cales a variación da razón de caudais co tempo é unha función en esqueira.

A mestura de líquidos nos calorímetros de fluxo é favorecida con axitadores ou mediante células de mestura tubulares. A axitación mecánica é interesante no traballo con fluídos parcialmente miscibles ou difíciles de mesturar porque a eficiencia de mestura é moi alta calquera que sexa o caudal, densidade ou viscosidade dos reactivos. Ademais ten a vantaxe de manter unha temperatura uniforme na cámara, xa que a perturbación creada elimina os gradientes de temperatura que xorden na zona de mestura e reduce as perdas térmicas. Ten non obstante a desvantaxe da necesidade de realizar correccións para subtraer a calor producida pola axitación; por outra banda o tamaño do axitador imposibilita a construción de calorímetros de pequeno tamaño, e isto orixina tempos de resposta grandes (15-60 minutos) e un considerable gasto de líquido en cada experimento.

O tipo máis simple de célula de mestura tubular consiste nunha peza en forma de T na cal son obrigados a encontrarse os dous fluídos, seguida por unha extensión de tubo onde se completa a disolución. Cando se opera con líquidos este tubo ten normalmente un diámetro interno pequeno (ao redor de 1 mm) e a súa lonxitude varía desde uns cantos centímetros até varios metros, sendo a eficiencia de mestura maior para as conducións máis longas pero aumentando tamén o tempo de resposta proporcionalmente. Co gallo de reducir as fugas térmicas e o tamaño, o tubo aparece enrolado espiralmente ou ao redor dun cilindro. Ademais é práctica adoita empregar unha montaxe diferencial con dúas células xémeas (idénticas ou lixeiramente diferentes) para obter sinais máis estables e con menos ruído,<sup>(18)</sup> ou incluso nalgúns casos co propósito adicional de paliar os efectos das devanditas fugas térmicas,<sup>(19)</sup> entendendo como tales todo defecto de recubrimento da calor desenvolvida nunha reacción. Por outra banda, para un caudal típico en calorimetría (<10 cm<sup>3</sup>/min) o número de Reynolds (Re) nun capilar cilíndrico é da orde da unidade, valor indicativo dun réxime laminar (Re << 2300);<sup>(20)</sup> non obstante unha mestura rápida e eficiente require un réxime turbulento, polo que a maioría das células de mestura tubulares incorporan dispositivos estáticos para romper o fluxo laminar e espaxar fisicamente os líquidos. É de recoñecida eficacia o método consistente en ateigar parte do percorrido na célula con arame rizado (en aceiro inoxidable).<sup>(21)</sup>

---

<sup>16</sup> Tanaka et al., 1975

<sup>17</sup> Grolier et al., 1975; Christensen et al., 1981

<sup>18</sup> Nilsson e Wadsö, 1984

<sup>19</sup> Stoesser e Gill, 1967

<sup>20</sup> Rabinóvich, 1994 (cap. 4)

<sup>21</sup> Christensen et al., 1976; Siddiqi e Lucas, 1982

O principal factor limitativo da precisión en calorimetría dinámica xorde da dificultade en manter un caudal constante e reproducible; neste sentido amosouse moi útil -na operación con líquidos- a adopción de bombas inicialmente concibidas para cromatografía líquida de alta presión (HPLC), tanto alternativas como de xiringa. Favoreceron o desenvolvemento da calorimetría de fluxo porque son quen de fornecer caudais febles con grande exactitude e xeran disolucións a calquera concentración, en ausencia de fase vapor e sen necesidade de prever o aloxamento dos volumes de exceso.

Erros sistemáticos considerables aparecen doadamente nos modelos tubulares por mor dunha incompleta mestura dos compoñentes na célula.<sup>(22)</sup> Sexa cal sexa o calorímetro empregado, o valor correcto de  $h^E$  non pode ser acadado até que se chega a unha composición uniforme, polo menos a unha escala submicroscópica (molecular ou case molecular). A magnitude que dá conta do grao de heteroxeneidade nun intre dado do proceso de mestura denomínase intensidade de segregación,  $I_S$ . Nun calorímetro de fluxo debe lograrse a completa homoxeneidade,  $I_S = 0$ , como mínimo antes de que a corrente abandone a unidade de medida, e isto debe acontecer calquera que sexa a razón de velocidades dos fluídos converxentes, de xeito que sexa posible un varrido en todo o rango de concentracións. Idealmente (deseño óptimo) a eficiencia de mestura sería independente do caudal total empregado e das densidades, viscosidades e difusividades moleculares dos produtos de traballo. Na realidade o investigador vese obrigado a buscar en cada caso o caudal máis acorde coas propiedades daqueles, tendo en conta a lonxitude da célula tubular e o comportamento dos elementos indutores da turbulencia.

Unha adicional fonte de problemas nas células tubulares constitúena os efectos debidos á fricción, para os cales non sempre é doado establecer correccións. Deterémonos neles máis adiante cando tratemos da análise de erros no noso caso particular (apartado 3A.2.d.).

Outro aspecto importante a examinar para evitar o falseamento de resultados é a precisa termorregulación dos fluídos entrantes. Un deseño coidadoso permitirá que estes acaden a temperatura de traballo antes de accederen ao punto de encontro, independentemente da súa condutividade térmica e da velocidade de fluxo. A meirande parte dos calorímetros dinámicos empregan intercambiadores pasivos de calor precedendo á cámara de mestura, xa sexan bobinas inmersas nun baño termostático, xa canalizacións soldadas aos condutos saíntes ou ao propio calorímetro. Desgraciadamente a termorregulación pasiva non permite o campo ilimitado de operación ao que nos referíamos e o rango de velocidades debe determinarse en función do tipo de fluídos investigados.<sup>(23)</sup> Os intercambiadores de calor activos, con control automático da temperatura, son moito máis eficaces<sup>(24)</sup> pero

---

<sup>22</sup> Raal e Webley, 1987

<sup>23</sup> Heintz e Lichtenthaler, 1979; Christensen et al., 1981

<sup>24</sup> Randzio e Tomaszkiwicz, 1980

enormemente custosos. A magnitude do erro procedente dunha imperfecta termostatación pasiva e a súa dependencia co caudal foron avaliadas por Raal e Webley<sup>(25)</sup> para líquidos de propiedades moi diferentes. Tipicamente a cobertura do rango de fraccións molares dun extremo a outro supón un factor 10 na variación das velocidades de fluxo parciais, e polo tanto un erro que, de existir, sería variable coa concentración e relativamente máis importante nas fraccións molares extremas. O problema agrávase cando se pretende medir  $h^E$  ao longo dun amplo intervalo de temperaturas, porque pode acontecer que nuns experimentos o fluído deba ser quentado e noutros arrefriado, co cal unha mala termorregulación producirá erros en distinto senso; por exemplo, se un sistema é endotérmico ( $h^E > 0$ ) e os líquidos chegan á célula demasiado fríos mediremos un valor maior que o real, mentres que se chegan demasiado quentes o erro producirase por defecto.

Paga a pena facer notar que a invariancia co caudal da entalpía molar de exceso observada, non significa necesariamente que nos atopemos ante un calorímetro funcionando correctamente. Supoñamos un aparello no cal mellorase a eficiencia de mestura cun aumento da velocidade de fluxo, debido á maior turbulencia, o que debería provocar paralelamente un aumento da calor medida; non obstante este efecto podería verse compensado por exemplo, para un sistema endotérmico, por un crecente empeoramento na termostatación de fluídos inicialmente máis quentes que o calorímetro.

### 3A.2.c. Microcalorímetro dinámico LKB

Para o presente traballo empregamos un microcalorímetro dinámico de condución térmica da firma LKB Produkter (Bromma, Suecia), modelo 2107-020, modificado polo Dr. Alain H. Roux. O aparello pode usarse indistintamente para o estudo de procesos exotérmicos ou endotérmicos a presión atmosférica e permite medir directamente entalpías de exceso coñecendo só o caudal e a densidade de cada líquido. Aínda que a idea orixinal do deseño hai que atribuírllela ao Dr. Ingemar Wadsö e colaboradores<sup>(26)</sup> no Laboratorio de Termoquímica da Universidade de Lund (Suecia), adopta características que denotan influencias posteriores, especialmente no que se refire á forma da célula.<sup>(27)</sup> A especificación "microcalorímetro" fai normalmente referencia a instrumentos concibidos para a medida de efectos térmicos relativamente pequenos (limiar de detección da orde do  $\mu\text{W}$ ) nun reducido volume<sup>(28)</sup> ( $< 1$  ml); no que segue usaremos o devandito termo e mais o carente de prefixo coma se de sinónimos se tratase.

---

<sup>25</sup> Raal e Webley, 1987

<sup>26</sup> Wadsö, 1968; Monk e Wadsö, 1968

<sup>27</sup> Goodwin e Newsham, 1971

<sup>28</sup> Martin e Marini, 1979

A combinación dun modo dinámico cun sistema de detección por conducción térmica engade certas singularidades específicas ás características comentadas nos dous apartados anteriores. Así por exemplo, ao 20% de fluxo calorífico que escapaba tipicamente á canalización por termopila -vía aire, conexións eléctricas ou soportes mecánicos- hai que sumar unha cantidade nada desprezable que se perde por conducción ao longo dos tubos de entrada e outra fracción que abandona a célula co fluxo líquido. Deste xeito a ecuación (3A.26) vese alterada por un novo coeficiente  $\beta' > 1$ ,

$$\frac{dQ}{dt} = \beta' G \Delta T \quad (3A.34)$$

que como veremos depende do caudal. Así mesmo se modifica a constante de calibración (ec. (3A.30)):  $k_c = \beta' \beta S_0^{-1}$ . Ademais, o uso de termopilas en calorimetría de fluxo está suxeito a algunhas limitacións: a súa condutividade térmica intrínseca determina o tempo necesario para unha completa transferencia da calor, e isto limita a velocidade máxima que se pode imprimir aos fluídos; por outra banda, Picker et al.<sup>(29)</sup> aducen que as capacidades caloríficas relativamente grandes das termopilas poden alongar considerablemente o tempo de espera para acadar condicións estacionarias, anulando unha das grandes vantaxes da calorimetría de fluxo. Ambos os dous factores dan conta da grande inercia térmica dos calorímetros de conducción, que se ve reflectida no tempo de resposta e enlentece os experimentos.

O sistema calorimétrico (figura 3A.4) consta de 5 módulos claramente diferenciados:

- ① Unidade microcalorimétrica propiamente dita
- ② Sistema de inxección de líquidos
- ③ Equipo de termostatación e medida da temperatura
- ④ Dispositivo de ampliación do sinal
- ⑤ Módulo de control e adquisición de datos

#### *Unidade microcalorimétrica LKB 2107-121*

Constitúena dúas células xémeas (figuras 3A.5 e 3A.6), unha de mestura (0.5 ml) e outra de circulación simple (0.7 ml), cada unha das cales está en contacto térmico cun par de termopilas e dous focos primarios nunha montaxe tipo sandwich, tal como se aprecia na figura 3A.7. O conxunto atópase aloxado no interior dun bloque de aluminio convenientemente illado, que actúa como foco principal.

---

<sup>29</sup> Picker et al., 1969

Os líquidos calorimétricos son bombeados por separado a través de intercambiadores de calor até a célula de mestura e desde alí a disolución é enviada directamente a un recipiente no exterior do aparello. A calor desenvolvida ou absorbida nunha reacción no interior da célula de medida é conducida a/desde o foco a través das dúas termopilas que a emparedan e que actúan como xeradores en virtude do efecto Seebeck, convertendo esta calor en voltaxe. O tempo de resposta  $\tau$  oscila ao redor dos 75 segundos, dependendo da capacidade calorífica dos fluídos de traballo. Polo tanto o modo de operación pode cualificarse como case isoterma no calorímetro propiamente dito (célula) e isoterma na súa veciñanza (o que se adoita chamar camisa calorimétrica, que sería neste caso o foco). Dicimos case isoterma porque as termopilas non son infinitamente condutoras, o cal non sería en modo algún interesante xa que sensibilidade e condutividade van aquí en sentido inverso, como indicaba a ecuación (3A.23). Seguindo a clasificación suxerida por Rouquerol e Zielenkiewicz,<sup>(30)</sup> estamos perante un calorímetro isoterma de condución situado na subclase daqueles deseñados para operar unicamente a temperatura constante (sen posibilidade de realizar *scannings* térmicos). Para estes autores o adxectivo "isoterma" significa que no espazo de tempos a temperatura da célula é en todo intre unha función *a posteriori* da temperatura da camisa calorimétrica.

As células, confeccionadas con ouro de 24 quilates, son tubulares e aparecen enroladas nunha dobre espiral plana. As dúas termopilas de cada elemento están interconectadas en serie, mentres que ambos pares se conectan entre si en oposición, de xeito que o sinal resultante representa a diferenza do fluxo térmico detectado en ambas células. Esta montaxe diferencial permite usar unha delas como referencia: así anuláanse as alteracións térmicas externas e elimínase a voltaxe residual proveniente de defectos de construción. A operación en diferencial é imprescindible cando os efectos caloríficos obxecto de estudo son moi pequenos e ten especial importancia en experimentos longos, como garante de estabilidade.

A célula de circulación, que só se diferencia da de mestura pola ausencia da peza en T, foi desconectada do circuíto de fluxo polo Dr. Roux e contén unicamente aire no seu interior. Orixinariamente era percorrida pola solución, tendo a función adicional de compensar parcialmente os efectos caloríficos debidos á fricción dos líquidos coas paredes (só parcialmente, porque non se podían ter en conta as diferenzas de viscosidade dos puros). Con disolucións acuosas ou produtos isomorfos pode ter interese explotar esa posibilidade, así como para o estudo de entalpías a dilución infinita, pero no traballo con mesturas orgánicas xenéricas a perturbación creada pola fronte de dilución entre dúas composicións sucesivas ao seu paso pola célula de circulación é demasiado importante. Isto unido ao cambio de saturación das paredes aumenta considerablemente o tempo de espera

---

<sup>30</sup> Rouquerol e Zielenkiewicz, 1986

para a estabilización do sinal, co conseguente gasto de produto. Sturtevant e Lyons<sup>(31)</sup> ofrecen un exemplo gráfico desta problemática na presentación dun calorímetro baseado no mesmo principio. Tanaka et al.<sup>(32)</sup> refiren tamén resultados insatisfactorios co emprego simultáneo das dúas células nunha versión anterior (10700-1) do LKB, decidindo consecuentemente que a circulación de líquidos se limitase á célula de mestura. Téñase en conta por outra banda que nun desafortunado caso en que os fluídos se mesturasen mal, o erro cometido sería moitísimo maior empregando as dúas células, porque a segunda subtraería parte da calor de reacción.

Unha resistencia adherida ao longo de cada célula, nas entradas, permite a calibración do calorímetro por efecto Joule. Co gallo de coñecer con exactitude o seu valor, o Dr. Roux fixo unha montaxe de 4 fíos que compensase as impedancias de conexión. A posición da resistencia no tramo inicial da espiral vén motivado polo feito de que a evolución do fluxo calorífico durante o proceso de calibración e nun experimento calquera deben ser comparables, e esta localización é a que mellor simula unha reacción. A calibración realízase sempre con circulación de líquido para que as condicións sexan o máis próximas posible ás experimentais (mesmo tipo de perdas térmicas por conducción).

#### *Sistema de inxección de líquidos*

Eliximos traballar con elementos alternativos -aspirantes e impelentes- porque permiten un funcionamento ininterrompido. Empregáronse dúas bombas HPLC Gilson (Francia), modelos 305 e 306; aínda que mecanicamente idénticas, a primeira é programable mentres que a segunda está subordinada a aquela por intermediación dun ordenador que as controla a ambas. Estas bombas están formadas por un corpo en aceiro inoxidable e un émbolo ou pistón de zafiro, de efecto simple. Teñen unha capacidade de 5 mm<sup>3</sup> e o volume desprazado en cada impulsión é moi pequeno, de xeito que a duración de interrupción do fluxo en cada aspiración é só de 65 ms, moi inferior ao tempo de resposta do calorímetro. Evítase así que o impulso debido ao enchido produza unha perturbación sensible no sinal calorimétrico.

A calibración independente de cada bomba foi realizada polo Dr. Roux e col.<sup>(33)</sup> empregando auga, etanol (volátil e moi fluído) e dodecano (pouco volátil e máis viscoso). Así non soamente obtiveron os parámetros de calibración intrínsecos nun amplo rango de caudais, senón que foi posible programar o sistema de inxección para realizar automaticamente correccións que teñen en conta a densidade do líquido cando se quere

---

<sup>31</sup> Sturtevant e Lyons, 1969

<sup>32</sup> Tanaka et al., 1975

<sup>33</sup> Aucouturier, 1994

xerar unha velocidade de fluxo determinada. Para verificar a vixencia desa calibración abonda con comprobar mediante pesada o caudal fornecido despois dun tempo suficiente de funcionamento da bomba en solitario.

Os enlaces entre os distintos elementos do sistema de circulación son de teflón (figura 3A.8). Na embocadura de cada conduto de admisión, un filtro metálico impide a introdución de partículas sólidas. Unha tripla conexión antes da entrada a cada bomba facilita a purga manual do filtro mais o tramo inicial de liña mediante unha xiringa, co fin de non contaminar as mostras. Outras dúas unións triplas, onde as vías laterais verquen sobre cadanseus frascos, permiten a purga mecánica dos segundos tramos, nos que se inclúen as bombas e mais a parte das liñas de entrada ao calorímetro non suxeita a termostatación. A saída do calorímetro foi elevada a uns 70 cm por enriba do nivel das bombas coa finalidade de que a columna de líquido exercese unha lixeira presión de carga sobre as súas válvulas, que non son perfectamente estancas a presión atmosférica. Isto reduce o risco de formación de burbullas na liña de fluxo, que perturbarían seriamente o sinal calorimétrico. Na literatura tamén aparece constancia deste tipo de subterfuxios na operación con outros tipos de bombas.<sup>(34)</sup>

Nestas condicións é posible obter caudais variando desde algúns  $\mu\text{l}/\text{min}$  até  $5 \text{ ml}/\text{min}$ , cunha estabilidade da orde do 0.1%, o que se traduce nunha precisión na fracción molar da mestura mellor que  $1 \cdot 10^{-3}$ .

#### *Equipo de termostatación e medida da temperatura*

A unidade microcalorimétrica atópase aloxada no interior dun baño termostático de aire altamente estable (LKB 2107-210) que pode operar no rango 273-323 K, e onde ten lugar a pre-termostatación dos fluídos en longas bobinas metálicas antes de seren mesturados. Unha turbina situada nunha cámara externa move o aire nun circuíto pechado entre esta e o baño, poñéndoo en contacto cun serpentín de auga refrixerante. Para a medida da temperatura no seo do termóstato emprégase unha sonda de platino ( $100 \Omega$  nominais a 273 K) mentres que o control e regulación corren a cargo dun termistor, conectado electronicamente a unha resistencia próxima á turbina. Esta resistencia fornece cando é preciso unha potencia de saída proporcional á diferenza entre a temperatura real e a desexada, que se selecciona normalmente 0.1 K inferior á de traballo. A razón é que a segunda fase de termostatación, dentro do bloque calorimétrico propiamente dito, só contempla a posibilidade de quentamento. Cando os efectos caloríficos durante a mestura son moi importantes (neutralización ácido-base concentrados, p. ex.) é aconsellable que a

---

<sup>34</sup> Tanaka et al., 1975; Hallén et al., 1989

pre-termorregulación se faga a un valor aínda menor, a causa das fugas térmicas "cara a atrás" por conduction.

O comportamento do baño termostático orixinal, que tiña unha estabilidade de  $\pm 0.02$  K sobre 24 h, foi mellorado polo Dr. Roux reforzando o seu illamento e optimizando a posición da sonda de temperatura para reducir o tempo de resposta da regulación térmica. Ademais o modelo comercial non contaba con bobinas metálicas para a pre-termorregulación dos líquidos, realizándose esta en tubos de teflón.

Un dispositivo anexo ao bloque calorimétrico encárgase de quentalo lixeiramente cando é necesario, de xeito que a súa temperatura está sempre desfasada con respecto á do aire que rodea á unidade. A condición isoterma do foco é verificada por un termistor, conectado a un polímetro dixital Metrix MX 592 e non necesariamente calibrado. As vantaxes do uso de termistores en calorimetría son a súa grande sensibilidade, baixo prezo e pequeno tamaño (aloxar unha sonda de platino no corazón do calorímetro sería tecnicamente dificultoso); porén, necesitan ser recalibrados cada certo tempo. Pola contra, as resistencias de Pt ofrecen menos sensibilidade pero son moi estables. De aí a súa elección para sondas con funcións de medida, mentres que os termistores se incorporan en dispositivos de control e regulación, onde importa máis detectar con precisión as desviacións ao redor dun valor que a exactitude deste.

Antes de penetrar na célula cada líquido atravesa un novo intercambiador de calor, co fin de acadar exactamente a temperatura de traballo:  $(298.15 \pm 0.01)$  K. Trátase de longos bucles de ouro adheridos ao bloque de forma que no perturban ás termopilas. Conforman a segunda zona de termostatación, onde a resistencia á transferencia de calor é menor.<sup>(35)</sup> Grazas ao método diferencial é doado detectar efectos térmicos moito menos importantes que a propia deriva do bloque durante o período de tempo que dura a medida.

#### *Dispositivo de ampliación do sinal*

A forza electromotriz xerada polas termopilas nun experimento é tipicamente da orde de varias centenas de  $\mu\text{V}$ . O limiar de detección do calorímetro está por debaixo de  $1 \mu\text{W}$  e a sensibilidade proclamada polo fabricante é de  $0.05 \mu\text{V}/\mu\text{W}$ . Co gallo de aumentar a precisión nas medidas, a saída das termopilas é conectada a un amplificador operacional de ganancia variable ( $10^2$ - $10^3$ ) AD 624 C.

Un multímetro Metrix Micro MX-580 (Alta Saboya) fornece a lectura do sinal amplificado a tempo real.

---

<sup>35</sup> Raal e Webley, 1987

### *Módulo de control e adquisición de datos*

Tanto o dispositivo de inxección dos líquidos como o polímetro que recolle a voltaxe amplificada están ligados a un PC. A conversión analóxico-dixital do sinal procedente do multímetro é realizada via unha tarxeta interface multifuncional (Metrabyte-DAS8P6A, Keithley). Un programa ideado polo Dr. Roux e col. controla as bombas ao mesmo tempo que rexistra o sinal, calculando posteriormente o valor medio da tensión para cada *plateau* de medida. Deste xeito é posible levar a termo un experimento de mestura con puntos varrendo todo o rango de concentracións, de forma totalmente automática.

#### **3A.2.d. Método operativo**

Medíronse a 298.15 K as calores de mestura dos sistemas obxecto de análise neste traballo, facendo un varrido na fracción molar desde 0.05 até 0.95.

No almacenamento dos líquidos puros mantivéronse as mesmas precaucións que as descritas no apartado 3A.1.c., referentes ao método de medida de densidades. No que á manipulación se refire, neste caso foi preciso realizar un desgaseado parcial (por axitación a baixa presión) tanto do éter como da cetona inmediatamente antes do comezo de cada serie de medidas, xa que nun aparello de fluxo aumenta considerablemente a probabilidade de formación de burbullas, que resultarían catastróficas nos experimentos. A devandita tendencia é especialmente acentuada cando a temperatura do calorímetro é bastante máis alta que a dos fluídos entrantes, sobre todo se as conexións son de teflón,<sup>(36)</sup> como é o caso. Ao problema da adsorción de osíxeno polo teflón, con efecto boomerang, engádese o feito de que en xeral a solubilidade do aire a unha temperatura dada é menor na mestura que nos líquidos puros. Así, por exemplo, Letcher e Scoones<sup>(37)</sup> reportan a formación de burbullas ao mesturar líquidos que non foran previamente desgaseados. Como medida preventiva, Gustin e Renon<sup>(38)</sup> recomendan reducir a concentración do aire por debaixo da súa solubilidade nas disolucións.

### *Calibración*

A calibración eléctrica do microcalorímetro só é necesaria cando este se usa por vez

---

<sup>36</sup> Tanaka et al., 1975; Suurkuusk e Wadsö, 1982

<sup>37</sup> Letcher e Scoones, 1982

<sup>38</sup> Gustin e Renon, 1973

primeira e cada vez que varían as condicións experimentais (temperatura de traballo, ganancia de amplificación,...), porque as termopilas son moi estables no tempo. Debe efectuarse cun líquido circulando a través da célula e accedendo ao mesmo tempo polas dúas entradas. Faise pasar entón unha corrente eléctrica coñecida a través da resistencia disposta para tal fin, de valor ben definido tamén, e detéctase o sinal que orixina nas termopilas a potencia térmica disipada por efecto Joule. A localización do elemento calefactor na entrada da célula fai que a curva voltaxe-tempo obtida sexa moi similar á dun experimento real e unha consecuencia diso é a minimización dos erros procedentes da amplificación e da unidade de rexistro.

Posto que a referencia é unha resistencia, o proceso só se pode facer nun sentido, isto é, en principio estaría destinado unicamente aos efectos exotérmicos. Para unha calibración endotérmica podería escollerse un par de líquidos onde a mestura ao 50% fose endotérmica e compensar coa corrente de calibración a calor absorbida. Na práctica isto non ten interese porque a fiabilidade e estabilidade das bombas son insuficientes para garantir unha precisión aceptable; ademais, como as termopilas son lineares no rango de temperaturas de traballo, a constante de calibración non depende do signo nin da magnitude do efecto térmico.

Si é lixeiramente dependente non obstante da velocidade de fluxo utilizada. A medida que aumenta o caudal,  $c$ , unha fracción crecente da calor xerada pola resistencia abandona a célula co fluído, sen ter tempo de ser conducida ao exterior a través das termopilas. O resultado é, para unha potencia calorífica dada, un gradiente de temperaturas menor nas termopilas e un aumento feble da constante de calibración. Empiricamente tense establecido<sup>(39)</sup> (nun LKB 10700-1) unha dependencia linear co caudal do factor corrector  $\beta'$ :

$$k_c = \beta' \beta S_o^{-1} = (1 + \text{cte } c) \beta S_o^{-1} \quad (3A.35)$$

Nesta expresión o segundo sumando é proporcional á fracción de potencia perdida co fluxo líquido. A constante  $k_c$  pode verse coma o inverso da sensibilidade efectiva:

$$S = \frac{S_o}{\beta \beta'} \quad (3A.36)$$

onde  $S < S_o$ . Un aumento de caudal mingua xa que logo a precisión das medidas. Suurkuusk e Wadsö<sup>(40)</sup> analizaron con detalle a dependencia de  $k_c$  coa velocidade de fluxo nun calorímetro de deseño similar ao que nos ocupa. Obtiveron unha función crecente de forma linear, agás na rexión de baixas velocidades ( $< 0.35 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) onde observaron unha

<sup>39</sup> Harsted e Thomsen, 1974

<sup>40</sup> Suurkuusk e Wadsö, 1982

marcada curvatura e incluso a presenza dun mínimo. Substituíndo a célula de ouro por outra idéntica en aceiro (metal de condutividade térmica menor) a curvatura era menos pronunciada e o mínimo desaparecía. Un novo cambio para un material aínda menos condutor, como o teflón, reducía á mínima expresión a rexión non linear. A razón deste comportamento hai que buscala, como demostraron estes autores, nas perdas térmicas por conduction "cara a atrás" ao longo das liñas de entrada á célula. As devanditas fugas son máis importantes canto menor é o caudal, sendo neutralizadas polos caudais elevados.

Comentamos no seu momento que unha das vantaxes dos calorímetros de conduction térmica é a independencia da constante de calibración verbo do líquido, en particular verbo da súa capacidade calorífica. Varios autores<sup>(41)</sup> teñen demostrado non obstante que esta calidade se perde ao operar en réxime dinámico, posto que o novo factor  $\beta'$  que se introduce en  $k_c$  si depende da capacidade calorífica volúmica da mostra: cando esta aumenta, tamén o fan as perdas térmicas a través do fluxo líquido, sendo o fenómeno máis acusado con caudais maiores.

Tendo en conta que case todos os procesos físicos ou químicos van acompañados por efectos caloríficos, é doado decatarse de que calquera tipo de calorímetro que se deseñe será moi vulnerable aos erros sistemáticos. De feito, a calorimetría é a técnica experimental que máis se presta a unha errónea interpretación das medidas. Unha das principais fontes destes erros é a calibración eléctrica,<sup>(42)</sup> universalmente usada en calorimetría por tratarse dun método conveniente e moi preciso, xa que a potencia eléctrica pode ser facilmente medida coa sensibilidade e exactitude esixidas en calquera experiencia calorimétrica. Non obstante, a comparación espazo-temporal entre a calor liberada nun experimento de calibración e noutro real non é moi satisfactoria, sobre todo nos calorímetros de fluxo.<sup>(43)</sup> Este feito pásase a miúdo por alto, especialmente nos aparellos comerciais. E será tanto menos satisfactoria tal comparación canto máis flexible sexa o instrumento, no senso máis amplo da palabra (rango de operación, tipo de procesos potencialmente monitorizables, etc.) No modelo que nos ocupa hai cinco factores relacionados coa calibración eléctrica que contribúen á existencia dun erro sistemático nas medidas:

- ▶ A propia incerteza na determinación de  $k_c$ .
- ▶ Perdas térmicas durante a calibración derivadas dunha diferenza de calor superficial respecto ao caso dunha medida real: Cando se calibra, a resistencia quenta as paredes do tubo e este á súa vez quenta o líquido no interior; mentres que cando se mide, a fonte de calor é o propio líquido (teríamos o caso extremo se o fluído fose un gas).

<sup>41</sup> Tanaka et al., 1975; Álvarez et al., 2000

<sup>42</sup> Suurkuusk e Wadsö, 1982

<sup>43</sup> Wadsö, 1984; Wadsö, 1993

- Aínda que nos cálculos que seguen a unha experiencia calquera se incorpora en  $k_c$  unha corrección empírica dependente do caudal empregado, en realidade non se coñece con exactitude esa lei de funcionalidade, xa que habería que incluír á súa vez a dependencia da devandita corrección coa capacidade calorífica volúmica da mostra.
- Un proceso de disolución relativamente lento, que acontece cando os líquidos non se mesturan doadamente, non se completa nas proximidades da entrada á célula, preto da resistencia que leva incorporada, co cal as distribucións de fluxo calorífico nese experimento e na calibración non son comparables.<sup>(44)</sup>
- Durante a calibración un único líquido entra polas dúas vías: as impulsións das bombas non teñen, xa que logo, ningún efecto sobre o resultado do proceso (por non existir unha calor de mestura). Neste sentido as condicións están moi afastadas das reais.

Un calorímetro dinámico debe dar idealmente resultados correctos calquera que sexa o caudal elixido e a composición das mesturas, para líquidos de similares ou diferentes propiedades. Por todo isto é recomendable realizar posteriormente á calibración eléctrica unha calibración química,<sup>(45)</sup> que consiste na medida dunha serie de sistemas perfectamente coñecidos, escollidos de tal forma que os pares teñan distintas razóns de densidade, viscosidade, condutividade térmica,... e abranguendo un extenso rango de calores de mestura. É este un bo test para podermos dar un intervalo de confianza tocante aos erros sistemáticos. O Dr. Roux empregou con tal fin numerosos sistemas orgánicos e hidroorgánicos, achando sempre un excelente acordo cos mellores datos da literatura, a miúdo 0.5% ou mellor. En condicións normais, entendendo como tales efectos térmicos grandes e operación con produtos convenientes (que non presentan especiais dificultades), o erro sistemático no LKB é proporcional ao efecto térmico e pode ser expresado polo tanto coma un erro relativo. Como resultado da calibración química pódese afirmar que, en condicións normais, a exactitude das entalpías de exceso na concentración que fornece o máximo efecto térmico (onde os erros aleatorios e de reproducibilidade teñen un peso menor) é dun 0.5%. Isto é o que denominamos erro estándar de base. No modelo orixinal non modificado o seu valor ascende ao 1%.<sup>(46)</sup>

### *Ecuación de traballo*

Estamos interesados na medida de calores de mestura en condicións estacionarias. No

---

<sup>44</sup> Socorro et al., 2001; Socorro e Rodríguez de Rivera, 2003

<sup>45</sup> Marsh, 1987 (cap. 9)

<sup>46</sup> Bhardwaj et al., 1998; Francesconi e Comelli, 1998

rango de operación as termopilas responden linearmente á potencia calorífica, segundo a ec. (3A.32):  $W = k_c U$ . Pero a disolución de dous líquidos non é responsable do valor total desta magnitude: unha pequena parte, que orixina un sinal  $U^0$ , é achacable á fricción dos fluídos coas paredes. O efecto calorífico debido estritamente á mestura,  $\Delta W$ , vén dado por

$$\Delta W = W - W^0 = k_c (U - U^0) \quad (3A.37)$$

$U^0$  é a denominada liña de base ou de efecto cero. Antes de comezar a experiencia faise circular cada un dos puros por separado para medir as súas liñas de base,  $U_i^0$ . Estas dependen fundamentalmente da viscosidade dos líquidos, pero tamén da súa densidade, capacidade calorífica e condutividade térmica, así como da xeometría dos condutos de entrada á célula, que nunca son absolutamente idénticos; de feito, os valores obtidos para  $U_i^0$  variarán apreciablemente se intercambiamos os produtos nas vías de admisión. As liñas de base presentan ademais como é lóxico unha importante dependencia co caudal, xa que as variacións neste modifican os efectos de roce e consecuentemente a calor de fricción. Na literatura atópanse exemplos gráficos da relación do efecto cero coa viscosidade e coa velocidade de fluxo, en calorímetros similares ao que aquí se describe.<sup>(47)</sup> Para o cálculo de  $U^0$ , correspondente a unha mestura de dous líquidos que acceden á célula con velocidades de fluxo  $c_1$  e  $c_2$ , supoñemos a calor de fricción proporcional ao caudal,<sup>(48)</sup>

$$U^0 = \phi_1 U_1^0 + \phi_2 U_2^0 \quad (3A.38)$$

onde  $\phi_i$  é a fracción volúmica do compoñente  $i$  antes da mestura, isto é,

$$\phi_i = c_i / (c_1 + c_2) = c_i / c \quad (3A.39)$$

A entalpía molar de exceso escríbese entón como

$$h^E = \frac{\Delta W}{\dot{n}} = \frac{k_c (U - \phi_1 U_1^0 - \phi_2 U_2^0)}{\frac{\rho_1 c_1}{M_1} + \frac{\rho_2 c_2}{M_2}} = \frac{\left[ \frac{k_c}{c} (U - \phi_1 U_1^0 - \phi_2 U_2^0) \right] v_1 v_2}{\phi_1 v_2 + \phi_2 v_1} \quad (3A.40)$$

Esta expresión resulta non obstante pouco práctica cando se queren comparar os datos experimentais cos da literatura, que se presentan maioritariamente como función da fracción molar. A relación entre esta e os caudais parciais

<sup>47</sup> Monk e Wadsö1968; Suurkuusk e Wadsö1982

<sup>48</sup> Tanaka et al., 1975

$$x_1 = \frac{\frac{\rho_1 c_1}{M_1}}{\frac{\rho_1 c_1}{M_1} + \frac{\rho_2 c_2}{M_2}} \quad (3A.41)$$

fornéenos, ao combinala coa ecuación (3A.40), a desexada dependencia explícita:

$$h^E = \frac{k_c}{c} \left( U - \frac{\rho_2 M_1 x_1 U_1^o + \rho_1 M_2 x_2 U_2^o}{\rho_2 M_1 x_1 + \rho_1 M_2 x_2} \right) \left( \frac{M_1 x_1}{\rho_1} + \frac{M_2 x_2}{\rho_2} \right) \quad (3A.42)$$

Nótese que operamos a un caudal total constante,  $c$ , só desde o punto de vista dos compoñentes puros. Así, o termo entre corchetes na ecuación (3A.40) representa a entalpía de exceso por unidade de volume anterior á reacción. É evidente que debido ao volume de exceso e dependendo da fracción molar considerada, o caudal total real diferirá en maior ou menor medida do teórico, variacións que normalmente non introducen un erro significativo no resultado final, sempre e cando as medidas de  $c_1$  e  $c_2$  sexan independentes.<sup>(49)</sup>

#### *Procedemento experimental para a medida de calores de mestura*

Unha vez posto en marcha o calorímetro, é preciso moito tempo para acadar a estabilización da temperatura a nivel das células, polo que se achou conveniente mantelo permanentemente aceso agás durante longos períodos de inactividade. Entre un experimento e outro só cesa no seu funcionamento o sistema de inxección de líquidos. A liña de circulación fica completamente chea cun líquido inerte ou ben, se o paro é relativamente longo, con metanol, produto ideal por outra banda para a eliminación de burbullas que se encontren atrapadas nalgunha parte do sistema.

A primeira operación antes do comezo dunha serie de medidas consistirá, xa que logo, na purga ou lavado do calorímetro cos líquidos de traballo. O proceso consta de tres fases: purga manual (con xiringas) dos primeiros sectores, anteriores ás bombas, purga mecánica (coas bombas) dos segundos tramos, até o comezo da zona de pre-termostatación, e finalmente lavado tamén mecánico da parte de liña suxeita a termostatación, na cal se inclúe por suposto a célula de medida. Para ter a seguridade de non contaminar os produtos, emprégase nas dúas primeiras etapas unha pequena cantidade de cada un deles previamente apartada nuns frascuíños, de xeito que cando os filtros de admisión son mergullados nas grandes botellas que se usarán até o final da experiencia, encóntranse exentos de calquera residuo dos líquidos que ocupaban inicialmente o circuito. Un risco inherente a esta precaución é a posible introdución de burbullas no intre de realizar o troco

<sup>49</sup> Christensen e Izatt, 1984

de botellas, burbullas que deberán ser evacuadas manualmente antes de que abandonen o primeiro tramo. De non facerse isto ficarían atrapadas con facilidade nas bombas ou en calquera outra parte do circuíto e serían posteriormente detectadas coma un evento térmico, ben porque alterarían o caudal, ben porque minguarían a eficiencia de mestura no caso de estaren atascadas na propia célula. Na terceira fase de lavado alternanse períodos de caudal constante con cortas aceleracións, que fan a purga máis eficaz.

É aconsellable levar a cabo unha serie de testes previos ao experimento co gallo de obter unha idea aproximada da magnitude do máximo e da fracción volúmica onde se produce, así como para decidir que caudal se debe empregar. Estes pre-experimentos serven ao mesmo tempo para resolver se se pode dar por finalizada a purga ou non (sinais estables ou erráticos). A estimación a priori do efecto térmico máximo permite seleccionar en consecuencia a maior ganancia de amplificación posible, tendo en conta que o sistema satura a 10 V. As calores de mestura determinadas no presente traballo son relativamente pequenas ( $< 500$  J/mol) e incluso ínfimas nalgúns casos. Un aumento da precisión esixía por unha banda o uso dunha alta ganancia de amplificación e pola outra traballar con velocidades de fluxo elevadas, xa que nun calorímetro de conducción térmica a voltaxe xerada nas termopilas aumenta coa potencia calorífica total producida na célula, sendo función directa xa que logo da cantidade de líquido involucrada por unidade de tempo.

Seleccionouse en todos os sistemas operar na gama  $10^3$ , que se acha no límite de bo comportamento do amplificador operacional; por esta razón conectamos tamén un multímetro (Hewlett Packard 34401A) á fonte (saída directa das termopilas), o que nos permitía comprobar en cada intre que a amplificación se realizase correctamente.

A elección do caudal non é trivial e precisa da consideración dunha serie de factores tales como a viscosidade dos produtos e o seu grao de compatibilidade, a posibilidade de retrodifusión, a importancia do efecto térmico, o tempo de residencia e a estabilización en temperatura, entre outros. Observemos como a súa análise pormenorizada revela intereses contrapostos:

- A retrodifusión non é máis que a mestura parcial que ten lugar nun brazo da peza en T - isto é, antes de accederen os líquidos á célula- por mor da baixa velocidade de fluxo e alta fluidez da corrente entrante por ese brazo. Anteriores versións do LKB xa adoeían deste defecto.<sup>(50)</sup> Resultados sintomáticos do fenómeno aparecen incluso en calorímetros onde a peza que conecta os dous fluídos ten forma de Y, como o de Sturtevant e Lyons.<sup>(51)</sup> A retrodifusión conduce evidentemente a un erro sistemático por perdas

---

<sup>50</sup> Tanaka et al., 1975

<sup>51</sup> Sturtevant e Lyons, 1969

térmicas. A probabilidade de que se manifeste mingua aumentando a velocidade de fluxo total e operando con líquidos viscosos.

- Os caudais altos tamén son interesantes, como xa se indicou, na determinación de calores de mestura moi pequenas, co gallo de mellorar a precisión.
- O LKB é un calorímetro moi lento, no sentido de que a consecución dunha mestura homoxénea é debida máis á grande lonxitude da dobre espiral (aprox. medio metro) que á eficacia dos dispositivos que favorecen a disolución. Os inxectores, de mala calidade, non son quen de enxendrar unha óptima superficie de contacto entre compoñentes, o que conduciría a unha mestura rápida. Por esta razón é conveniente traballar con tempos de permanencia na célula o máis altos posible, sendo esta recomendación unha esixencia na operación con produtos moi viscosos, pouco compatibles (grandes diferenzas en  $\eta$  ou en  $\rho$ ) ou en condicións próximas á segregación, todo o cal se engloba nas xenericamente denominadas reaccións lentas. Os caudais altos non permiten nestes casos que se acade unha completa homoxeneización antes da saída da espiral, provocando perdas térmicas e polo tanto un erro sistemático. É máis, rigorosamente sería desexable que o tempo de reacción fose pequeno comparado co de residencia, tal como xa comentamos na análise dos erros procedentes da calibración; neste senso Monk e Wadsö<sup>(52)</sup> recomendan como mínimo unha razón de 1:5.
- A condutividade térmica dos fluídos, así como a diferenza entre a temperatura do baño termostático e a do laboratorio, son dous parámetros a ter en conta tamén para a elección do caudal, porque este podería ser o suficientemente elevado como para impedir unha correcta estabilización en temperatura das correntes antes do seu acceso á célula. A anulación de tales condicionantes pasaría por dispor de aire acondicionado na habitación co gallo de que a temperatura das mostras entrantes estivese próxima á do baño.

Deste xeito, dependendo do sistema binario estudado é importante verificar, ben que o tempo de residencia sexa longo dabondo como para asegurar a completa mestura dos compoñentes antes de abandonaren a célula (particularmente en procesos de disolución lentos, como acontece con líquidos viscosos), ben que a velocidade de fluxo sexa o bastante elevada como para evitar a retrodifusión (principalmente nas fraccións volúmicas extremas). Desafortunadamente, ambas condicións se contraponen á hora de fixar o valor do caudal e a procura do mellor compromiso esixe moitos testes.

A figura 3A.9 describe a dependencia co caudal total da calor de mestura detectada por mol, para unha composición dada, analizando tres supostos: 1) os produtos son

---

<sup>52</sup> Monk e Wadsö, 1968

extremadamente viscosos; 2) son moi fluídos e con velocidade de disolución infinita; 3) condicións típicas (viscosidades medias). Para simplificar suponse que a entalpía de exceso nas tres disolucións examinadas é a mesma. No primeiro caso a totalidade da calor producida na reacción é detectada usando caudais baixos porque a enorme viscosidade das correntes impide a retrodifusión; non obstante, a medida que a velocidade aumenta chégase a un punto no que comeza a haber perdas térmicas por non ser suficiente o tempo de residencia, e a situación empeora a partir de aí cada vez máis. No segundo caso obsérvase o comportamento inverso: unha ausencia de perdas térmicas cos caudais altos e problemas de retrodifusión cando  $c \rightarrow 0$ . Nunha mestura xenérica a situación é intermedia entre as dúas anteriores e normalmente os testes refliten a existencia dunha meseta, que deixa unha certa marxe á escolla.

As medidas estarán practicamente exentas de erros sistemáticos provenientes de perdas térmicas se o caudal elixido se atopa dentro do intervalo definido pola meseta, onde a variación da calor detectada por mol é menor do 1%.<sup>(53)</sup> O problema xorde cando realizamos un idéntico exame con outra fracción molar e constatamos que hai un desprazamento das curvas, e xa que logo da meseta. As condicións que son óptimas a unha concentración non teñen por que selo a concentracións diferentes. A figura 3A.10 ofrece un nítido exemplo desta problemática: As entalpías de exceso dos sistemas {1,4-dioxano + heptano} e {1,4-dioxano + octano} foron medidas empregando tres velocidades de fluxo diferentes no primeiro caso e dúas no segundo;<sup>(54)</sup> logo representouse a cantidade  $h^E/x(1-x)$  co obxecto de amplificar e visualizar mellor as discrepancias. Na rexión de mesturas ricas en alcano, a viscosidade relativamente alta do dioxano impedía a retrodifusión daquel, co cal a utilización de caudais baixos non representaba un problema; por outra banda estes eran claramente favorecidos, como indican os maiores valores de  $h^E/x(1-x)$  encontrados. Isto débese á lenta disolución dos compoñentes, que presentan un certo grao de incompatibilidade, traducido nunha microheteroxeneidade na mestura.<sup>(55)</sup> A devandita preferencia segue observándose a fracción molar 0.5. Na zona rica en dioxano é evidente a transcendencia da retrodifusión, sendo privilexiadas as altas velocidades; o efecto é máis marcado no sistema {1,4-dioxano + heptano} por ser maior a diferenza de viscosidades entre os puros.

Normalmente, na determinación das entalpías de exceso dun sistema binario cunha serie de puntos varrendo todo o rango de concentracións, o caudal empregado é o mesmo para todos eles, xa que en caso contrario o gasto de produtos sería inxente. O que se fai entón é buscar un compromiso tratando de asegurar unha mellor exactitude na medida do máximo,

---

<sup>53</sup> Ott e Wormald, 1994

<sup>54</sup> Roux et al., 1996

<sup>55</sup> Calvo et al., 1998; Brocos et al., 1999

sabendo que os demais puntos levarán inherente un erro sistemático. En xeral son preferidas as condicións que fornecen un tempo de residencia suficiente a  $x = 0.5$ , seleccionándose unha velocidade de fluxo na meseta correspondente á disolución equimolar; en consecuencia, os valores das entalpías de exceso para as fraccións molares extremas non son moi fiables, incluso se a estabilidade do sinal é excelente. Este é un dos motivos polos que desbotamos os datos a  $x = 0.05$  e  $x = 0.95$  que, como se verá máis adiante, non aparecen nin en táboas nin en gráficas. Non obstante, si foron medidos en todos os casos co gallo de aumentar a precisión, dado que é importante perturbar o calorímetro o menos posible cando se muda a concentración. O erro que se comete nas fraccións molares conservadas ( $0.10 \leq x \leq 0.90$ ) é xa aceptable.

A meseta que se observa na figura 3A.9 tradúcese nunha recta de pendente positiva cando se representa a voltaxe en función do caudal, o que resulta máis práctico para o experimentador por tratarse de datos directos. Amósase un exemplo na figura 3A.11, resultado dun pre-experimento con {1,4-dioxano + 2-heptanona} a fracción volúmica 0.5. Estábamos interesados nas altas velocidades por mor dos pequenos efectos térmicos, razón pola que centramos os nosos esforzos en delimitar o extremo dereito da rexión linear. O valor finalmente escollido para a medida de todos os sistemas foi de  $0.6 \text{ cm}^3/\text{min}$ , que equivale a un tempo de permanencia na célula de 50 segundos. Tocante á figura 3A.11, ten interese facer notar que se ben a voltaxe se desvía cada vez máis da recta ideal a partir de 0.6, como era de esperar, semella non obstante querer achegarse de novo a ela en  $c = 1$ . Isto pode parecer contradictorio co comportamento antes descrito (fig. 3A.9): conforme aumenta o caudal, tras abandonar a meseta, as perdas térmicas van medrando tamén. A resolución deste paradoxo reside no feito de non termos tido en conta naquel paradigma o factor temperatura. En efecto, se os líquidos circulan tan rápido que non teñen tempo a equilibrarse termicamente co foco antes da súa mestura, os resultados son imprevisibles e tanto podemos obter entalpías de exceso máis altas como máis baixas que as reais. É máis, nesa rexión xa non se pode asegurar o valor da constante de calibración, porque depende da temperatura á cal estivese o laboratorio no intre en que se calibrou! Por iso é precisa cautela cando se afirma que os valores máis exactos de  $h^E$  nos testes para a elección do caudal son os maximais, aserto en xeral correcto.

Chegado a este punto, o experimentador está en condicións de programar a medida automática do sistema binario. A figura 3A.12 amosa un diagrama de operación típico, no cal  $|x(i) - x(i-1)| = 0.05$ ,  $i = 4, 5, \dots, 23$ . O cero eléctrico,  $U^{\text{elec}}$ , non é máis que a voltaxe xerada nas termopilas cando o calorímetro está aparentemente en equilibrio, con caudal nulo. Por regra xeral non se fai cero nin sequera despois dun tempo de equilibrado extremadamente longo. A súa determinación non só permite situar a orixe de coordenadas de xeito que, por exemplo,

$$W^o = k_c(U^o - U^{\text{elec}}) \quad (3A.43)$$

senón que ten como principal propósito a comparación do valor inicial co final. Este control complementéntase coa repetición dunha das liñas de base, tal como se indica no diagrama. Unha sensible variación respecto á liña orixinal obrigaría a corrixir os últimos puntos da serie.

As liñas de base deben ser rexistradas durante un tempo suficientemente longo para verificar a estabilidade do sinal e coutar a banda de ruído. Tanto unha como outra dependen do caudal empregado. Ademais o desgaseado dos líquidos inmediatamente antes do comezo da experiencia favorece a estabilidade a corto termo<sup>(56)</sup> (mingúan as fluctuacións), mentres que a longo termo o principal factor desencadeante das derivas é o cambio de temperatura da habitación.<sup>(57)</sup> En procesos de mestura de líquidos a presión constante, o efecto sobre  $h^E$  dunha lixeira variación na temperatura de medida é a miúdo desprezable, pero pode chegar a ser significativo cando están presentes interaccións específicas, tales como pontes de hidróxeno; tamén adquire importancia relativa con solucións que son practicamente atérmicas e ao mesmo tempo altamente non ideais.<sup>(58)</sup> Utilizamos un termómetro dixital para vixiar rutineiramente a temperatura da veciñanza do calorímetro e procuramos evitar perturbacións térmicas sensibles no interior do recinto. No transcurso das experiencias non foron detectadas derivas importantes na liña de base obxecto de revisión ao final de cada serie.

A determinación do cero eléctrico realízase sen circulación de líquidos. A liña de base correspondente a cada un dos puros,  $U_i^o$ , obtense co funcionamento en solitario da bomba correspondente, que fornecerá o caudal elixido como resultado dos testes previos. Esta velocidade de fluxo cadrará tamén coa total,  $(c_1 + c_2)$ , durante todo o varrido no rango de concentracións. Cada un dos cambios de composición esixe que as bombas, interconectadas e controladas por ordenador, varíen simultaneamente os seus caudais de forma que mentres o dunha aumenta o da outra decrece permanecendo constante a suma de ambos.

O experimentador pode facer a programación das mesturas desexadas en termos de fracción molar, sen máis que introducir as masas moleculares dos compoñentes e as súas densidades interpoladas á temperatura do laboratorio. Unha interpolación linear é máis que suficiente neste caso, pois a densidade ten en xeral unha dependencia con  $T$  relativamente feble fronte á precisión fornecida polo sistema de inxección. A partir destes datos e tendo en conta os parámetros de calibración das bombas, o ordenador calcula cales deben ser en

---

<sup>56</sup> Suurkuusk e Wadsö, 1982

<sup>57</sup> Wadsö, 1968

<sup>58</sup> Francesconi e Comelli, 1986

cada intre as velocidades de fluxo relativas.

Cada cambio de composición precisa dun tempo de lavado do circuío e de espera para volver a acadar condicións estacionarias. A magnitude deste intervalo depende do gradiente de concentración entre dous puntos consecutivos e da viscosidade dos produtos, que poden facer o labor de limpeza máis ou menos doado; ademais un gradiente menor perturba menos o aparello, favorecendo a volta ao réxime estacionario. Seleccioneuse en todas as experiencias un tempo de espera de 18 minutos ( $\approx 14\tau$ ), suficientemente longo para non correr riscos sen prescindir das vantaxes da automatización.

Unha vez que o sinal se estabiliza chegando ao denominado *plateau*, dá comezo o seu rexistro. Co gallo de minimizar os efectos das impulsións das bombas, que provocan pequenos picos, o tempo de integración debe ser longo dabondo para que a media sexa significativa, tendo en conta que o número de impulsións dunha bomba alternativa é directamente proporcional ao caudal. Nas nosas medidas, cada punto na gráfica  $U(x)$  (figura 3A.12) ten detrás un tempo de integración de 8 minutos e medio ( $\approx 7\tau$ ).

Nestas condicións, un sistema binario de 19 puntos (varrendo desde a fracción molar 0.05 até 0.95 con incrementos de 0.05) pode ser estudado en algo menos de 12 horas, sendo necesaria a presenza do experimentador soamente durante unha fracción inicial dese tempo para a purga, testes previos e programación da experiencia. A operación cun caudal de 0.6 cm<sup>3</sup>/min conduce a un gasto total mínimo de 400 cm<sup>3</sup> de líquido. A única fase na que se pode aforrar produto é a de purga, planeando a orde de medida dos sistemas previstos de forma que dous consecutivos teñan un reactivo en común sempre que sexa posible.

#### *Análise dos distintos tipos de erros*

Para obter resultados precisos en calorimetría é esencial que todos os efectos que contribúen ao cambio total de enerxía da célula calorimétrica e do seu contido estean ben definidos.

Non hai indicio ningún que faga pensar nun comportamento irregular das termopilas como factor limitativo da precisión, dada a súa alta reproducibilidade.<sup>(59)</sup>

A determinación de calores de mestura co LKB seguindo o método operativo que vimos de describir ten asociados tres tipos de erros: sistemáticos, de carácter aleatorio e de reproducibilidade. Os erros sistemáticos poden ser á súa vez de dúas clases: proporcionais ao efecto térmico e aparentemente aleatorios. Os primeiros están directamente vinculados á

---

<sup>59</sup> Sunner, 1972

constante de calibración e foron xa analizados no apartado correspondente. Os segundos, que denominamos aparentemente aleatorios porque non son sistematicamente iguais, proveñen de tres fontes: a aproximación  $U^o = \phi_1 U_1^o + \phi_2 U_2^o$  para dar conta do binomio calor de fricción - efecto Joule-Thompson, a elección do caudal, e perdas a nivel das bombas.

### A aproximación $U^o = \phi_1 U_1^o + \phi_2 U_2^o$ : calor de fricción e efecto Joule-Thompson

Nun calorímetro de fluxo tubular como o que nos ocupa, a caída de presión ao longo da célula non é desprezable. En efecto, ao non dispormos de elementos mesturadores dinámicos acontece que a enerxía que se precisa para levar unha mestura a termo é directamente fornecida polas bombas e dissipada en forma de calor ao longo do percorrido. A caída de presión é directamente proporcional ao caudal e á viscosidade dos fluídos, aínda que unha alta densidade destes minimiza os seus efectos; por suposto depende tamén da xeometría da traxectoria. Consideremos como exemplo o caso máis simple posible: tubo cilíndrico de lonxitude  $L$  e radio  $r$  polo cal circula en réxime laminar e con velocidade de fluxo  $c$  un líquido de viscosidade  $\eta$  e densidade  $\rho$ . A enerxía mecánica específica transformada irreversiblemente en calor como consecuencia da fricción<sup>(60)</sup> viría dada pola lei de Poiseuille:

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{8 \eta L}{\rho \pi r^4} c \quad (3A.44)$$

onde  $\Delta P$  é a chamada perda de carga ou caída de presión entre os extremos da conducción. Nun réxime turbulento as expresións complícanse e dependendo do número de Reynolds a dependencia co caudal pode chegar a ser cuadrática.<sup>(61)</sup>

Por outra banda non debe esquecerse que tal caída de presión debe conducir necesariamente a unha variación da entalpía de exceso medida ao longo do percorrido, o que en Calorimetría se coñece como efecto Joule-Thompson, denominación produto dunha metonimia co coeficiente do mesmo nome. Tal efecto é en xeral pequeno (de feito, raramente se reporta o dato da presión<sup>(62)</sup> cando se publican medidas de  $h^E$ ), pero non se pode desprezar cando se mesturan gases, ou ben líquidos na veciñanza do punto crítico. Deste xeito, a eliminación de ambos os dous "ruídos", calor de fricción e efecto Joule-Thompson, na determinación experimental da entalpía de exceso non se presenta a priori coma un labor doado.

Referíndose á calor de fricción, Raal e Webley<sup>(63)</sup> afirman que esta fonte de erro por si

<sup>60</sup> Levenspiel, 1993 (caps. 1, 2)

<sup>61</sup> Harsted e Thomsen, 1974; Rabinóvich, 1994 (cap. 4)

<sup>62</sup> Christensen et al., 1984

<sup>63</sup> Raal e Webley, 1987

soa abonda para explicar as significativas discrepancias entre uns autores e outros (até un 25%) atopadas na literatura, ofrecendo exemplos de casos extremos. Os mesmos autores fan fincapé na dificultade engadida que xorde cando a viscosidade  $\eta$  varía moi rapidamente coa concentración e o cociente  $\eta^E/\eta$  é elevado. Wadsöuxire que en tal caso se considere a posibilidade de operar con caudais moi baixos,<sup>(64)</sup> pero admite que é unha solución pouco práctica porque interfere a miúdo con outros intereses.

Tocante á estimación do efecto Joule-Thompson atopamos abertas discrepancias na literatura. Ott e Wormald<sup>(65)</sup> afirman que se trata sempre dunha contribución exotérmica á medida da calor de mestura de dous líquidos, dado que a derivada

$$(\partial h/\partial P)_T = v(1 - \alpha T) \tag{3A.45}$$

é positiva (e entón a unha caída de presión correspondería un decremento da entalpía). Un exemplo de aplicación desta ecuación atópase nun traballo anterior de Wormald e col.,<sup>(66)</sup> onde  $h$ ,  $v$ , e  $\alpha$  se refiren á mestura e onde se parte da suposición:  $v = x_1v_1 + x_2v_2$  e  $\alpha = x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2$ , isto é,  $v^E = 0$  e  $\alpha^E \cong 0$ .<sup>(67)</sup> Pola contra, para Raal e Webley<sup>(68)</sup> non soamente estas magnitudes de exceso non deben ser desprezadas senón que constitúen o cerne da expresión aproximada proposta por eles para o cálculo da corrección,

$$(\partial h^E/\partial P)_T = v^E (1 - \alpha^E T) \tag{3A.46}$$

que sería de signo oposto ao do volume de exceso, anulándose cando este o fixese. Ambas proposicións son claramente contrapostas. Ademais a primeira necesita supoñer que os fluídos se mesturan instantaneamente no punto en que as dúas correntes se encontran, é dicir, unha mestura completa isobárica e isoterma ten lugar antes de que os efectos de fricción se manifesten. En canto á segunda, a fórmula exacta á que obedece o efecto Joule-Thompson deduciríase directamente da ecuación calórica  $h = h(T, P)$  e viría dada por

$$(\partial h^E/\partial P)_T = v^E - T(\partial v^E/\partial T)_P \tag{3A.47}$$

Nótese que esta igualdade tamén pode ser escrita en función do coeficiente de expansión térmica:  $(\partial h^E/\partial P)_T = v^E - T(\alpha v)^E$ , de forma que contrastada coa de Raal e Webley evidencia a suposición implicitamente realizada por eses autores, isto é,  $(\alpha v)^E = \alpha^E v^E$ . De todos os xeitos, independentemente da ecuación elixida a validez do cálculo é discutible desde o momento en que se ignora en cada experimento particular qué porcentaxe da

---

<sup>64</sup> Wadsö1984

<sup>65</sup> Ott e Wormald, 1994

<sup>66</sup> Elliot e Wormald, 1976

<sup>67</sup> Benson e Kiyohara, 1979

<sup>68</sup> Raal e Webley, 1987

traxectoria é percorrida por dúas fases e qué porcentaxe é percorrida pola mestura homoxénea. Por outra banda precisaríamos en calquera caso da medida da caída de presión, eventualidade non prevista na nosa montaxe experimental. Nun traballo máis recente Wormald<sup>(69)</sup> propón como método máis fiable de avaliación do efecto Joule-Thompson en mesturas de gases a medida directa da liña de base correspondente a cada disolución nun experimento separado.

Como xa temos dito, as nosas medidas parten da estimación  $U^o = \phi_1 U_1^o + \phi_2 U_2^o$  para a liña de base dunha mestura, coa pretensión de englobar nela tanto a calor de fricción (exotérmica) coma o efecto Joule-Thompson (endotérmico cando  $[v^E - T(\partial v^E/\partial T)_p] > 0$ , e exotérmico en caso contrario, se adoptamos a proposta de Raal e Webley pero optando pola ecuación exacta (3A.47)). Tal aproximación linear leva implícita a suposición:  $\eta^E/\eta \ll 1$ , dada a forte dependencia da calor de fricción coa viscosidade. Tamén presupón que a temperatura de traballo está moi por debaixo da temperatura crítica de calquera dos dous líquidos, xa que estes se volverían máis compresibles conforme nos aproximásemos a  $T_c$  e o efecto da caída de presión sobre  $h^E$  sería transcendente.<sup>(70)</sup>

Se as anteriores condicións se verifican, o erro que se arrastra ao supoñer para a liña de base das sucesivas mesturas unha lei de comportamento linear co caudal é normalmente desprezable, pero adquire importancia relativa cando os efectos térmicos que se pretende medir son moi pequenos (por debaixo de 100 J/mol).<sup>(71)</sup> Para algúns dos sistemas binarios obxecto de exame neste traballo, as calores de mestura encontradas están por debaixo dos 5 J/mol en todo o rango de concentracións. A cuestión que xorde entón é: con solucións practicamente atérmicas, ¿até que punto podemos afirmar que o sinal que detectamos non é 100% debido á propia circulación dos líquidos? Unha forma de responder a esta pregunta sería medir un sistema equivalente (mesmos valores de densidade, capacidade calorífica, viscosidade e condutividade térmica) pero rigorosamente atérmico. Tal sistema é inexistente, porque desde o momento en que as viscosidades de dous líquidos son distintas de cero, espérase que haxa interaccións particulares ao mesturalos e polo tanto efectos térmicos. Outra posibilidade sería chegar a coñecer a verdadeira función  $U^o(\phi_1, \phi_2, c)$ : Se para un caudal  $c$  determinado facemos que o fluído entrante no calorímetro sexa o mesmo nas dúas vías e realizamos un varrido en  $\phi_i$  coma se dun experimento de mestura se tratase, obteremos información referente a posibles disimetrías nos condutos de entrada á célula, información que xa estará reflectida por exemplo, sen ir máis lonxe, en  $|U_1^o - U_2^o|$ . Repetindo esta experiencia {A+A} con máis líquidos, de propiedades moi diferentes, poderíamos deducir unha lei para a liña de base das solucións con velocidade de fluxo  $c$

<sup>69</sup> Wormald, 1997

<sup>70</sup> Ott e Wormald, 1994

<sup>71</sup> Tanaka et al., 1975; Ott e Wormald, 1994

que tivese en conta ademais das devanditas disimetrías a densidade, viscosidade, capacidade calorífica, condutividade térmica,... dos reactivos. Desgraciadamente o experimento non é viable porque o ruído de fondo do aparello empecería a obtención de resultados satisfactorios: razón ruído eléctrico/sinal demasiado alta e polo tanto baixa resolución. Unha terceira solución sería contar con dúas células de circulación no canto de unha, que se farían operativas e se situarían ao mesmo nivel antes dos accesos á célula de mestura; tal montaxe axudaría a controlar e compensar debidamente os efectos debidos á fricción.

O descoñecemento da verdadeira liña de base correspondente a unha disolución ten máis transcendencia naqueles calorímetros dinámicos onde a calor de fricción é grande por mor da acusada estreiteza dos condutos e constricións que favorecen a mestura, como é o caso do Picker para a medida de entalpías.<sup>(72)</sup> Agora ben, é obvio que nun aparello que presenta problemas de retrodifusión, como o LKB, o diámetro dos accesos á célula non destaca por minúsculo e os efectos de fricción non son tan relevantes como os que poden darse noutros instrumentos; de aí que a aproximación linear sexa perfectamente válida na meirande parte dos casos. Nas situacións puntuais nas que o experimentador topa con calores de mestura ínfimas, o único que pode facer para probar a consistencia dos seus datos é comparar o comportamento do sistema en cuestión con outros da mesma serie, variando por exemplo a lonxitude da cadea hidrocarbonada dun dos compoñentes, se estes son orgánicos.

### **A elección do caudal**

As perdas térmicas (e conseguíntes erros sistemáticos) derivadas da elección do caudal total poden minimizarse pero non anularse, como xa foi explicado anteriormente, porque as condicións que son óptimas a  $x = 0.5$  non o son normalmente nos extremos.

### **Perdas a nivel das bombas**

Incluso cando se exerce sobre as bombas unha presión de carga axeitada elevando a saída do calorímetro a un determinado nivel sobre a entrada, poden existir, dependendo dos líquidos manexados, pequenas perdas que non poden ser corrixidas de modo algún e que se deben a defectos de estanquidade das válvulas. As devanditas fugas soamente producen un erro significativo nos extremos das curvas de exceso, onde unha das bombas funciona a baixo caudal. Esta é a segunda razón que nos levou a eliminar os puntos a  $x = 0.05$  e  $0.95$  na exposición de resultados.

Cando se observa que as perdas son realmente importantes (grandes fluctuacións térmicas durante un período teoricamente estacionario) debe procederse inmediatamente a unha coidadosa limpeza e verificación do estado das válvulas, nas cales fican doadamente

---

<sup>72</sup> Picker et al., 1969

atascados pequenos lixos e burbullas.

### Erros de carácter aleatorio: dispersión

Os erros de carácter aleatorio, englobados xenericamente baixo o termo dispersión, son debidos ao ruído eléctrico e ao ruído de fondo que se orixina pola flutuación de diversos parámetros (caudal das bombas, perdas térmicas por convección,...). Tamén contribúen á dispersión as perturbacións creadas polo propio sistema investigado, como pode ser por exemplo o fenómeno da adsorción, que xoga un papel determinante na operación con algúns tipos de solucións acuosas; non obstante son normalmente máis importantes os trastornos producidos polos gradientes de concentración entre dous puntos consecutivos en sistemas orgánicos. A dispersión está directamente relacionada coa sensibilidade, polo que o limiar de detección depende en boa parte do grao de perturbación creado polos fluídos en cada caso particular; así, o límite de  $1 \mu\text{W}$  proclamado polo fabricante só se acada en situacións óptimas.

Os impulsos das nosas bombas alternativas, aínda sendo de moi corta duración, poden en certas condicións afectar desproporcionadamente á voltaxe medida: Se ben é certo que o seu efecto sobre as velocidades de fluxo parciais está presente en todas as concentracións, conducindo a un erro proporcional na potencia térmica detectada durante eses cortos intervalos, nas rexións onde  $(\partial h^E/\partial x)_T$  é grande entra en xogo ademais o efecto dos pulsos sobre a composición. Tipicamente este problema xorde nas fraccións molares extremas<sup>(73)</sup> e tamén cando  $h^E$  cambia de signo por ser endotérmica nunha rexión e exotérmica noutra (función sigmoide).<sup>(74)</sup> En ambas as dúas situacións a curva  $h^E(x)$  ten unha acusada pendente, e téntase medir algo moi pequeno cun ruído de fondo enorme. Esta e a terceira razón pola que desbotamos os puntos experimentais a  $x = 0.05$  e  $0.95$ . A determinación de entalpías de mestura para solucións diluídas co obxectivo de extrapolar a dilución infinita requiriría o emprego de bombas de xiringa, menos prácticas pero perfectamente regulares. Os sistemas que presentan unha dependencia sigmoide e antisimétrica da entalpía de exceso coa fracción molar constitúen en xeral excelentes testes de bo comportamento dos mecanismos inxectores, por estar libre a veciñanza do punto de corte da superposición de problemas coa cal o experimentador se atopa nas concentracións extremas, como poden ser a posibilidade de retrodifusión ou pequenas perdas por válvulas defectuosas no noso caso en concreto.

Tocante ás perdas térmicas por convección, que contribúen ao ruído de fondo, cumpriría para a súa eliminación facer o baleiro ao redor das células, tal como posibilitan por exemplo os calorímetros Picker ou o deseñado por Raal e Webley.<sup>(75)</sup>

<sup>73</sup> Picker et al., 1969; Gustin e Renon, 1973

<sup>74</sup> Goodwin e Newsham, 1971

<sup>75</sup> Raal e Webley, 1987

Se levamos a cabo un seguimento gráfico da voltaxe medida en cada intre, a existencia de fenómenos de adsorción é doadamente detectable polas acusadas oscilacións que aparecerían na rexión de espera para o *plateau*. Estas perturbacións son debidas á calor posta en xogo durante a formación de capas moleculares sobre a superficie da célula. É importante subliñar non obstante que, agás no estudo de solucións diluídas ou procesos biolóxicos,<sup>(76)</sup> as moléculas adsorbidas poden considerarse posteriormente como parte do calorímetro e non afectan en teoría ao seu funcionamento,<sup>(77)</sup> xa que un calorímetro de fluxo é sensible unicamente aos cambios producidos no estado termodinámico dos fluídos que o atravesan. Dicimos "en teoría" porque os produtos adsorbidos poden converterse máis tarde nunha fonte de problemas, especialmente se son gasosos, que é o caso máis típico: Decatémonos de que a adsorción non se produce só na propia célula senón tamén ao longo de todo o sistema de circulación, constituído en boa parte por teflón, material moi permeable ao osíxeno. De aí o perigo do desenvolvemento progresivo de burbullas na liña de fluxo se os líquidos non foron suficientemente desgaseados antes do experimento. Suurkusk e Wadsö<sup>(78)</sup> recoñecen que na práctica non é realista pretender operar cunha total ausencia de aire nos líquidos e recomendan que para medir efectos térmicos moi pequenos se elimine o teflón do sistema de circulación, substituíndoo por aceiro inoxidable; isto empecería a formación de microburbullas, o que minguaría o ruído de fondo.

Na determinación de entalpías de exceso de sistemas orgánicos con puntos varrendo todo o rango de fraccións molares, as perturbacións orixinadas no aparello polo gradiente de concentracións que xorde cada vez que se pasa dun punto ao seguinte non son desprezables e dependen fortemente da magnitude dese gradiente. Tal como xa foi comentado anteriormente, esta é a razón que nos levou á medida de 19 solucións regularmente espazadas na meirande parte dos sistemas, aínda sabendo a priori que o primeiro punto e mais o último, correspondentes a  $x = 0.05$  e  $x = 0.95$ , terían que ser rexeitados.

A asociación de todos os factores que vimos de considerar conduce a unha imprecisión na medida da voltaxe, que en termos de potencia térmica se traduciu para os nosos sistemas nunha dispersión media da orde das decenas de  $\mu\text{W}$ , chegando a acadar nos puntos extremos (os desbotados) valores de até  $300 \mu\text{W}$ . Para o cálculo da transmisión dese erro á entalpía de exceso, a partir da ecuación (3A.40) aplicamos a cada punto a fórmula que fornece a dispersión máxima,

---

<sup>76</sup> Wadsö, 1984

<sup>77</sup> Wormald, 1997

<sup>78</sup> Suurkusk e Wadsö, 1982

$$\delta h^E = \frac{k_c (\delta U + \phi_1 \delta U_1^o + \phi_2 \delta U_2^o)}{\frac{\rho_1 c_1}{M_1} + \frac{\rho_2 c_2}{M_2}} \quad (3A.48)$$

encontrando que se concentra no intervalo (0.05, 2.6) J/mol para as mesturas estudadas neste traballo. Cada punto individual estará polo tanto acompañado dunha barra de erro de lonxitude  $2 \cdot \delta h^E$  que dá conta de todas as diversas perturbacións de carácter aleatorio que fan fluctuar a voltaxe. A importancia relativa da dispersión é por suposto maior canto menor é o efecto térmico observado, característica inherente á súa aleatoriedade. Isto mesmo acontece cos erros sistemáticos que temos tipificado como aparentemente aleatorios.

### Erros de reproducibilidade

Xorden como consecuencia dunha posible deriva da liña de base durante a realización da experiencia, debido case sempre ás lóxicas variacións na temperatura da habitación (carente de regulación térmica propia) ao longo das aproximadamente 12 horas que son necesarias para medir un sistema típico de 19 puntos. Co gallo de detectar e cuantificar esa deriva todas as series rematan retomando a súa orixe, a saber, medida da voltaxe rexistrada cando un dos puros circula en solitario e determinación do cero eléctrico, tal como se ilustra na fig. 3A.12.

É evidente que canto maior é a duración do experimento maior risco haberá de que a liña de base sufra unha deriva. Por esta razón pode ser interesante reducir o número de puntos cando os efectos térmicos que se observan nos testes previos son moi febles, e así o fixemos nun par de casos. Trátase de buscar un compromiso entre a mellora de reproducibilidade que se obtén deste xeito e a perda de precisión provocada por maiores gradientes de concentración entre puntos consecutivos, unida a uns lavados máis dificultosos.

O feito de termostatar o calorímetro con aire faino máis sensible ás oscilacións térmicas externas: En efecto, Kimura et al.<sup>(79)</sup> observaron unha apreciable mellora da estabilidade da liña de base tras a substitución do baño de aire por un de auga, substancia de capacidade calorífica volúmica moito maior. Non obstante, incluso en versións modernas do LKB como o Thermal Activity Monitor, termostatado con auga, non se garante unha correcta estabilidade a longo termo<sup>(80)</sup> se a temperatura do laboratorio flutúa en máis de 1 K, isto é, claramente estamos a falar dun tipo de erro non inherente ao instrumento e en modo algún inevitable.

<sup>79</sup> Kimura et al., 1983

<sup>80</sup> Wadsö, 1988

Cando tratábamos da calibración definíamos o erro estándar de base como a exactitude coa que é posible determinar  $h^E_{\text{máx}}$  en condicións normais, entendendo como tales efectos térmicos grandes ( $> 200$  J/mol) e operación con produtos non problemáticos. Con estas premisas afirmábamos que o erro estándar de base no noso aparello é dun 0.5%. Trala esmiuzada análise que vimos de realizar, doadamente se chega á conclusión de que para efectos térmicos moi pequenos tanto a exactitude como a precisión con que é posible obter  $h^E$  poden chegar a ser peores incluso que o 1%, até cunha atinada elección do caudal total. Un dato significativo é o fornecido por Kimura et al.,<sup>(81)</sup> que empregan un LKB 10700-1 notablemente optimizado e estiman nun 10% o erro total cometido cando  $|h^E| < 1$  J/mol. No noso caso non coidamos poder garantir unha exactitude mellor que  $\pm 1$  J/mol nas calores de mestura baixas, incluso se a imprecisión dos datos resultase ser moito menor.

Até o de agora relacionamos as propias limitacións do sistema calorimétrico co método operativo e con propiedades físicas dos líquidos investigados, isto é, estudamos os erros procedentes directa ou indirectamente da instrumentación. Mais as entalpías de mestura son tamén extraordinariamente sensibles en determinados casos a pequenas impurezas nos produtos,<sup>(82)</sup> o que constitúe unha fonte de erro adicional e independente dos aparellos. Algúns dos líquidos cos que traballamos son moi higroscópicos e no caso dos éteres existe ademais o risco de oxidación ao contacto coa atmosfera. Na literatura<sup>(83)</sup> poden acharse algúns exemplos cuantitativos da medida en que ambos tipos de impurezas afectan ás calores de mestura en sistemas orgánicos.

Co gallo de verificar o bo comportamento do equipo medimos as calores de mestura dos sistemas {2-pentanona ou 2-heptanona + heptano}, facendo un varrido de concentracións relativamente rápido (9 puntos espazados 0.10 en fracción mol) para non desperdiciar produto. As discrepancias cos valores da literatura<sup>(84)</sup> a fracción equimolar (valores da orde de 1100 e 900 J/mol) foron do 3.9 e 1.8%, respectivamente, o cal se pode considerar satisfactorio para esas condicións experimentais.



Resumindo, as principais desvantaxes do equipo empregado neste traballo para a medida de entalpías de exceso son as fluctuacións que os pulsos das bombas producen no caudal e a pobre eficacia dos inxectores, que se ve compensada por unha célula relativamente longa. Isto converte ao calorímetro nun aparello lento ( $\tau = 75$  s, fronte a 4-15

<sup>81</sup> Kimura et al., 1983

<sup>82</sup> Christensen et al., 1984; Marsh, 1987 (cap. 9)

<sup>83</sup> Sturtevant e Lyons, 1969; Wilhelm et al., 1998

<sup>84</sup> Benson, (1980a, 1980b)

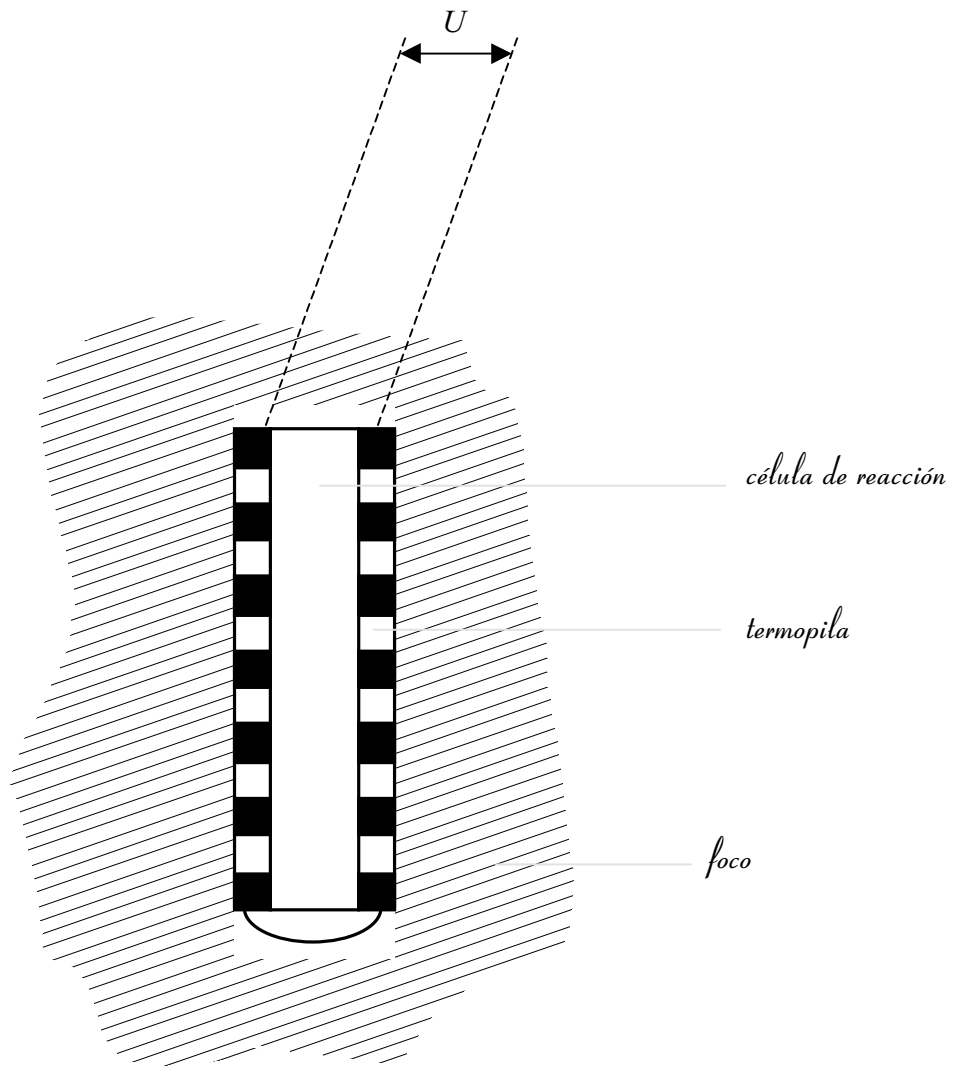
s nun calorímetro Picker,<sup>(85)</sup> p. ex.) e conduce ao experimentador a un enorme gasto de produto.

En canto ás súas vantaxes, ademais da alta reproducibilidade das termopilas e da comodidade que representa un funcionamento automático, cómpre subliñar a versatilidade deste equipo, que posibilita a medida de reaccións tanto de carácter endotérmico como exotérmico e que é apto para a operación con todo tipo de solucións acuosas (incluíndo sistemas biolóxicos<sup>(86)</sup>) e con produtos orgánicos que non presenten grandes dificultades para se mesturaren.

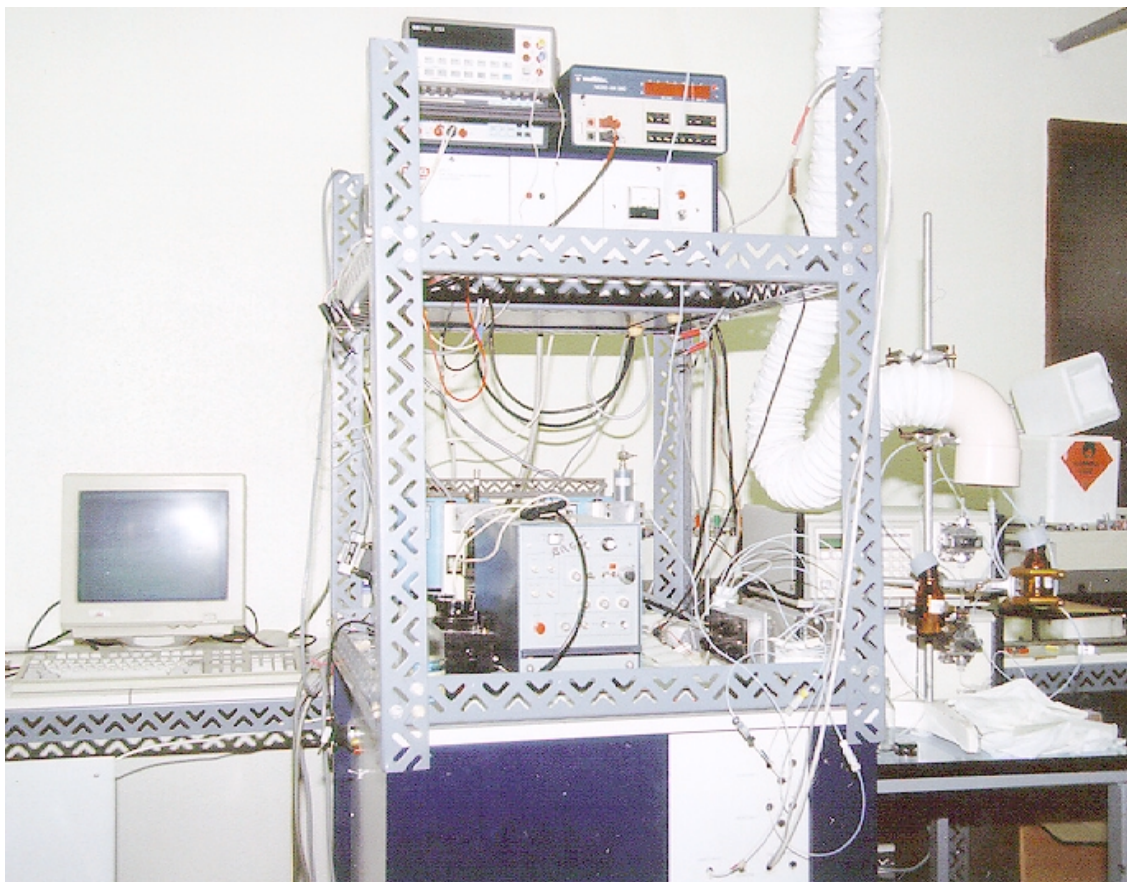
---

<sup>85</sup> Grolier et al., 1975

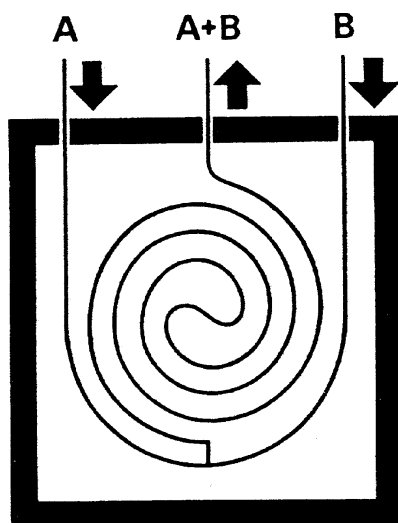
<sup>86</sup> Monti e Wadsö, 1979; Wadsö, 1988



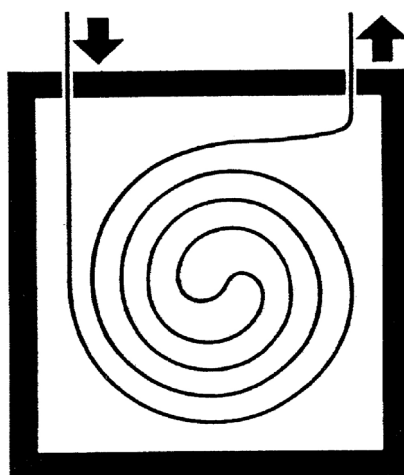
**Figura 3A.3**  
Principio de medida dun calorímetro de conducción por termopila

**Figura 3A.4**

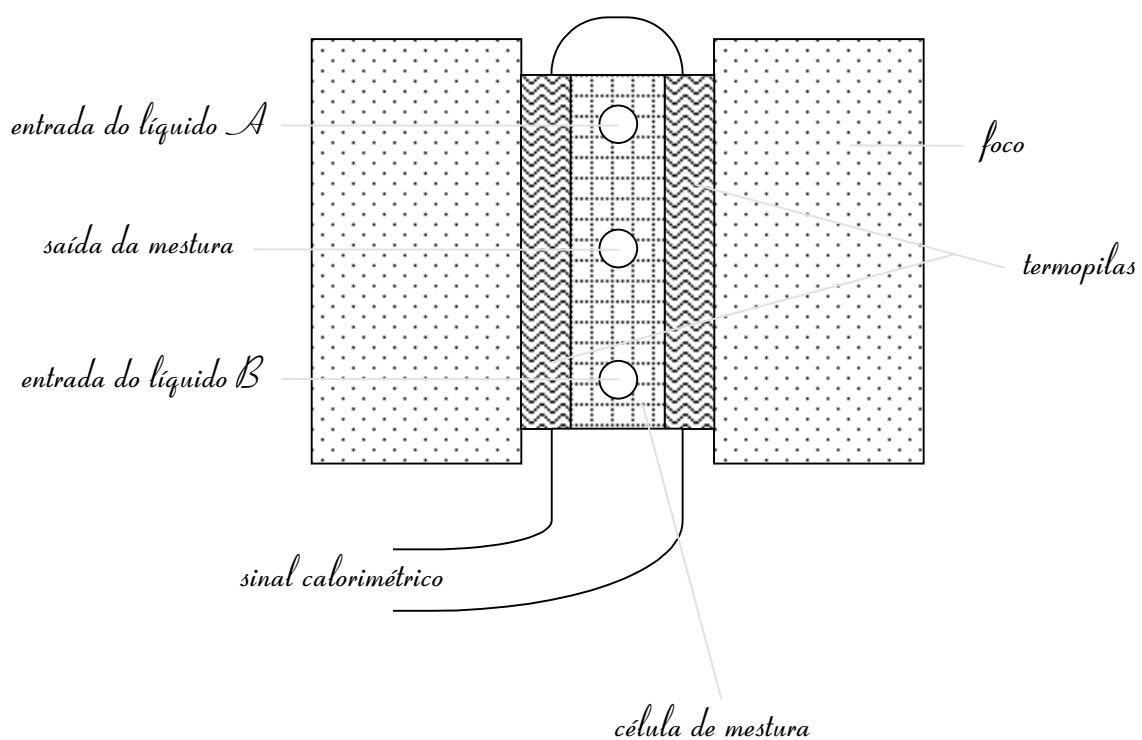
Montaxe experimental para a medida de entalpías de exceso cun calorímetro LKB



**Figura 3A.5**  
Célula de mestura no microcalorímetro LKB



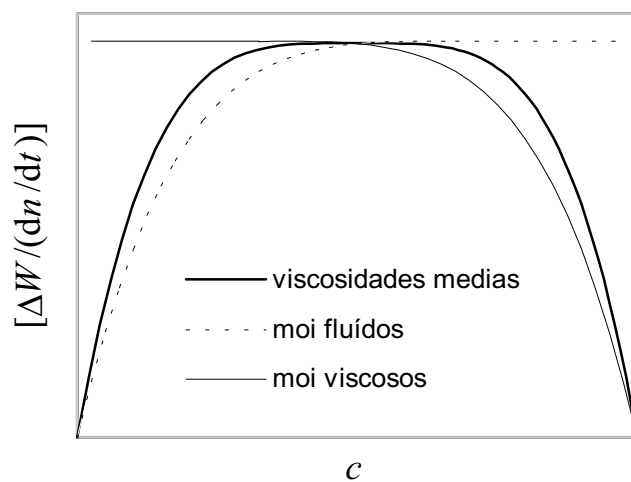
**Figura 3A.6**  
Célula de circulación no microcalorímetro LKB

**Figura 3A.7**

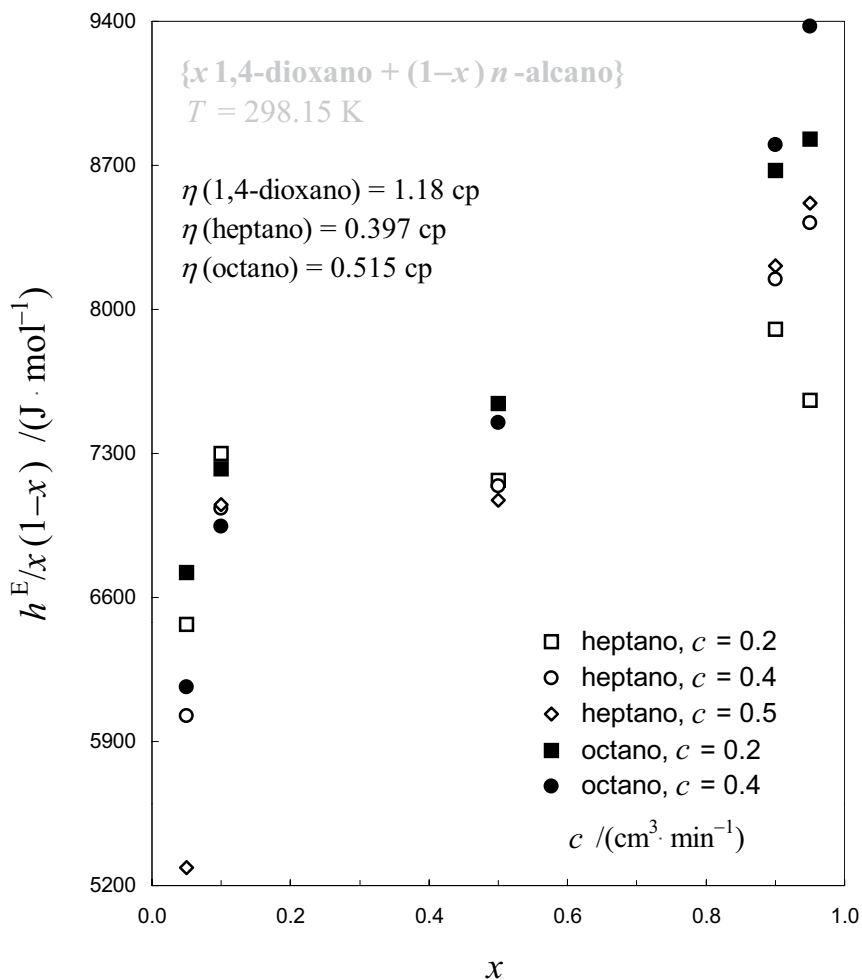
Emparedamento da célula pelas termopilas e mais o foco no microcalorímetro LKB



**Figura 3A.8**  
Primeiro plano do sistema de injección de líquidos no calorímetro LKB

**Figura 3A.9**

Calorímetro de fluxo non ideal: Cómo a viscosidade dos líquidos problema determina diferentes tipos de dependencia co caudal da potencia térmica detectada

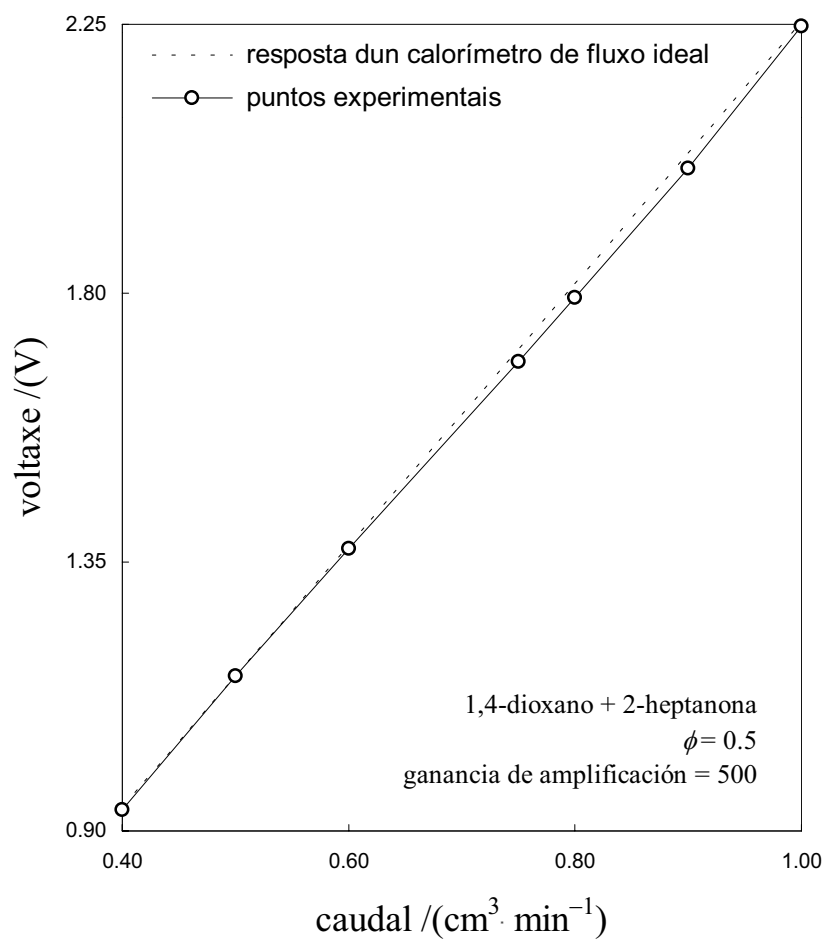


*Caudal elixido en ámbolos dous casos : 0.4*

**Figura 3A.10**

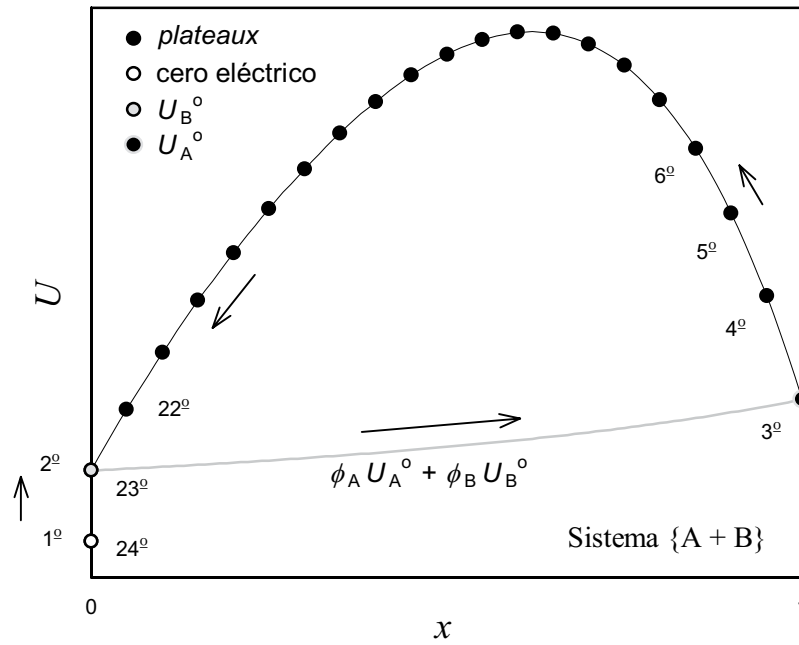
Microcalorímetro LKB, método operativo

Situación exemplificativa da variación do caudal óptimo coa concentración

**Figura 3A.11**

Microcalorímetro LKB, método operativo

Exemplo dun test realizado para a elección do caudal



**Figura 3A.12**

Diagrama de operación típico para a medida de entalpías de exceso dun sistema binario co microcalorímetro LKB

## Bibliografía citada

- Alvarez, L.; Socorro, F.; de la Nuez, I.; Rodríguez de Rivera, M. Sensitivity changes with injection rate in heat-conduction calorimeters. *Thermochim. Acta* **2000**, *344*, 61-65.
- Aucouturier, C. *Contribution a l'étude thermodynamique des oligomères et polymères hydrosolubles (polyéthylènes glycols) en milieu micellaire anionique (dodécylsulfate de sodium)* -Tese de doutoramento-; Univ. Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, Decembro 1994.
- Bäckman, P.; Bastos, M.; Hallén, D.; Lönnbro, P.; Wadsö, I. Heat conduction calorimeters: time constants, sensitivity and fast titration experiments. *J. Biochem. Biophys. Methods* **1994**, *28*, 85-100.
- Bejan, A. *Heat transfer*; Wiley: New York, 1993.
- Benson, G. C.; Kiyohara, O. Evaluation of excess isentropic compressibilities and isochoric heat capacities. *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 1061-1064.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1980**, *1*, 73.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1980**, *1*, 81.
- Bhardwaj, U.; Singh, K. C.; Maken, S. Excess molar enthalpies of (2-methylpropan-2-ol + benzene, or toluene, or *o*-, or *m*-, or *p*-xylene) at the temperature 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 253-261.
- Briggner, L.-E.; Wadsö, I. Test and calibration processes for microcalorimeters, with special reference to heat conduction instruments used with aqueous systems. *J. Biochem. Biophys. Methods* **1991**, *22*, 101-118.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 3. Binary systems {tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, or 1,3-dioxolane + cyclohexane or toluene}. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 67-72.
- Calvet, E. Développements récents en Microcalorimetrie et Thermogénèse. *Acta Cient. Compostelana* **1966**, *3*, 141-165.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 1. Binary systems 1,4-dioxane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 105-111.
- Christensen, J. J.; Hansen, L. D.; Eatough, D. J.; Izatt, R. M.; Hart, R. M. Isothermal high-pressure flow calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* **1976**, *47*, 730-734.
- Christensen, J. J.; Hansen, L. D.; Izatt, R. M.; Eatough, D. J.; Hart, R. M. Isothermal, isobaric, elevated temperature, high-pressure, flow calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 1226-1231.
- Christensen, C.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Weidlich, U. Excess enthalpy. *Heats of mixing Data Collection (Chemistry Data Series, vol. III, parte 1)*; DECHEMA: Frankfurt, 1984.

- Christensen, J. J.; Izatt, R. M. An isothermal flow calorimeter designed for high temperature, high pressure operation. *Thermochim. Acta* **1984**, *73*, 117-129.
- Elliot, K.; Wormald, C. J. A precision differential flow calorimeter. The excess enthalpy of benzene + cyclohexane between 280.15 K and 393.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, *8*, 881-893.
- Francesconi, R.; Comelli, F. Liquid-phase enthalpy of mixing for the system 1,3-dioxolane-chlorobenzene in the temperature range 288.15-313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 250-252.
- Francesconi, R.; Comelli, F. Excess molar enthalpies of binary mixtures containing acetic or propionic acid + eight ethyl alkanoates at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1998**, *322*, 63-68.
- Goodwin, S. R.; Newsham, D. M. T. A flow calorimeter for the determination of enthalpies of mixing of liquids: enthalpies of mixing of water + *n*-propanol and water + *n*-butanol at 30° C. *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 325-334.
- Grolier, J.-P. E.; Benson, G. C.; Picker, P. Enthalpies of mixing of organic liquids measured directly as a function of composition by means of scanning dynamic flow microcalorimetry. *J. Chem. Thermodyn.* **1975**, *7*, 89-95.
- Gustin, J.-L.; Renon, H. Heats of mixing of binary mixtures of *N*-methylpyrrolidone, ethanolamine, *n*-heptane, cyclohexane, and benzene by differential flow calorimetry. *J. Chem. Eng. Data* **1973**, *18*, 164-166.
- Hallén, D.; Nilsson, S.-O.; Wadsö, I. A new flow-microcalorimeter vessel for dissolution of small quantities of easily or slightly soluble liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 529-537.
- Harsted, B. S.; Thomsen, E. S. Excess enthalpies from flow microcalorimetry. 1. Experimental method and excess enthalpies for carbon tetrachloride + cyclohexane, + benzene, and + octamethylcyclotetrasiloxane, and of *n*-hexane + cyclohexane. *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, *6*, 549-555.
- Heintz, A.; Lichtenthaler, R. N. An isothermal flow calorimeter for pressures to 600 bar. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 853-856.
- Incropera, F. P.; DeWitt, D. P. *Introduction to heat transfer*; Wiley: New York, 1990.
- Kimura, F.; Benson, G. C.; Halpin, C. J. Excess enthalpies of binary mixtures of *n*-heptane with hexane isomers. *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *11*, 245-250.
- Letcher, T. M.; Scoones, B. W. H. The excess enthalpies of bicyclohexyl + a cycloalkane and + an *n*-alkane at two temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 703-706.
- Levenspiel, O. *Flujo de fluidos e intercambio de calor*; Reverté: Barcelona, 1993.
- Marsh, K. N. *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*; Blackwell: Oxford, 1987.
- Martin, C. J.; Marini, M. A. Microcalorimetry in biochemical analysis. *CRC Crit. Rev.*

- Anal. Chem.* **1979**, *8*, 221-286.
- Monk, P.; Wadsö, I. A flow micro reaction calorimeter. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 1842-1852.
- Monti, M.; Wadsö, I. Calorimetric studies on blood cells. *Biochemical Thermodynamics*, ed: Jones, M. N. (*Studies in modern Thermodynamics*, 1); Elsevier: Amsterdam, 1979. Cap. 8.
- Nilsson, S.-O.; Wadsö, I. A flow-microcalorimetric vessel for solution of small quantities of easily or slightly soluble liquids. Solution of benzene in water at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 317-330.
- Ott, J. B.; Wormald, C. J. Excess enthalpy by flow calorimetry. *Solution Calorimetry*, ed.: Marsh, K. N.; O'Hare, P. A. G. (*Experimental Thermodynamics*, vol. IV, en IUPAC Chemical Data Series, 39); Blackwell: Oxford, 1994. Cap. 4.
- Picker, P.; Jolicoeur, C.; Desnoyers, J. E. Steady state and composition scanning differential flow microcalorimeters. *J. Chem. Thermodyn.* **1969**, *1*, 469-483.
- Picker, P. La microcalorimétrie dynamique et ses applications. *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique* **1972** (Vol. date 1971), *201*, 161-164.
- Raal, J. D.; Webley, P. A. Microflow calorimeter design for heats of mixing. *AIChE J.* **1987**, *33*, 604-618.
- Rabinóvich, Ye. Z. *Hidráulica*; Mir: Moscú, 1994.
- Randzio, S.; Tomaszewicz, I. A flow calorimeter with active heat exchangers. *J. Phys. E: Scientific instruments* **1980**, *13*, 1292-1296.
- Rouquerol, J.; Zielenkiewicz, W. Suggested practice for classification of calorimeters. *Thermochim. Acta* **1986**, *109*, 121-137.
- Roux, A. H.; Pintos, M.; Calvo, E.; Brocos, P.; Bravo, R. Heats of mixing of 1,4-dioxane + some *n*-alkanes or 1-alkanols. *2<sup>nd</sup> International Workshop on vapour-liquid equilibria and related properties in binary and ternary mixtures of ethers, alkanes and alkanols*, Valladolid (España), 3-5 Xullo 1996.
- Siddiqi, M. A.; Lucas, K. An isothermal high-pressure flow calorimeter. The excess enthalpy of (cyclohexane + *n*-hexane) at different pressures at 288.15, 298.15, and 313.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 1183-1190.
- Socorro, F.; Rodríguez de Rivera, M.; Jesús, Ch. A thermal model of a flow calorimeter. *J. Therm. Anal. Cal.* **2001**, *64*, 357-366.
- Socorro, F.; Rodríguez de Rivera, M. Changes in the transfer function of a flow microcalorimeter. *J. Therm. Anal. Cal.* **2003**, *72*, 47-55.
- Spink, C. H. Analytical calorimetry in biochemical and clinical applications. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1980**, *9*, 1-54.
- Stoesser, P. R.; Gill, S. J. Precision flow-microcalorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* **1967**, *38*, 422-425.

- Sturtevant, J. M.; Lyons, P. A. Application of flow calorimetry to the determination of the enthalpies of mixing of organic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **1969**, *1*, 201-209.
- Sunner, S. The Thermochemistry Laboratory at Lund University, Lund Sweden. *Thermo-chimie (Colloques Internationaux du CNRS, 201)*; CNRS: París, 1972. Páxs. 129-133.
- Suurkuusk, J.; Wadsö, I. A multichannel microcalorimetry system. *Chemica Scripta* **1982**, *20*, 155-163.
- Tanaka, R.; D'Arcy, P. J.; Benson, G. C. Application of a flow microcalorimeter to determine the excess enthalpies of binary mixtures of non-electrolytes. *Thermochim. Acta* **1975**, *11*, 163-175.
- Wadsö, I. Design and testing of a micro reaction calorimeter. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 927-937.
- Wadsö, I. Microcalorimetry as an analytical tool in biology. *Thermochemistry and its applications to chemical and biochemical systems*, ed.: Ribeiro da Silva, M. A. V. (*NATO ASI Series, serie C, vol. 119*); D. Reidel: Dordrecht (Holanda), 1984. Páxs. 439-460.
- Wadsö, I. Thermochemistry of living cell systems. *Biochemical Thermodynamics*, ed: Jones, M. N. (*Studies in modern Thermodynamics, 8*); Elsevier: Amsterdam, 1988. Cap. 6.
- Wadsö, I. On the accuracy of results from microcalorimetric measurements on cellular systems. *Thermochim. Acta* **1993**, *219*, 1-15.
- Wadsö, I. Microcalorimetry of aqueous and biological systems. *Solution Calorimetry*, ed.: Marsh, K. N.; O'Hare, P. A. G. (*Experimental Thermodynamics, vol. IV, en IUPAC Chemical Data Series, 39*); Blackwell: Oxford, 1994. Cap. 12.
- Wadsö, I. Microcalorimetric techniques for characterization of living cellular systems. Will there be any important practical applications? *Thermochim. Acta* **1995**, *269/270*, 337-350.
- Wilhelm, E. Calorimetry: its contributions to molecular thermodynamics of fluids. *Thermochim. Acta* **1983**, *69*, 1-44.
- Wilhelm, E.; Egger, W.; Vencour, M.; Roux, A. H.; Polednicek, M.; Grolier, J.-P. E. Thermodynamics of liquid mixtures consisting of a very polar and a non-polar aromatic: (benzonitrile + benzene, or toluene). *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 1509-1532.
- Wormald, C. J. A new gas phase flow mixing calorimeter: test measurements on (nitrogen + cyclohexane). *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 701-714.

## Lista de símbolos

$c$	caudal
$C$	capacidade calorífica da célula de medida (incluíndo o seu contido)
$e$	coeficiente Seebeck dun termopar
$g$	enerxía de Gibbs molar
$g$	valor medio das condutancias térmicas efectivas de todos os termopares
$G$	condutancia térmica efectiva total da capa que separa a célula do foco
$g_i$	condutancia térmica efectiva dun termopar
$h$	entalpía molar
$\delta h^E$	imprecisión na determinación de $h^E$ (medida dos erros aleatorios)
$I_S$	intensidade de segregación
$k_c$	constante de calibración do calorímetro (inversa da sensibilidade efectiva)
$L$	lonxitude dun tubo
$M$	masa molar
$n$	número de termopares que compoñen a termopila
$n$	número de moles
$\dot{n}$	$dn/dt$
$P$	presión
$\Delta P$	perda de carga: caída de presión entre os extremos dunha conducción debido á fricción do fluído coas paredes
$q$	fluxo de calor a través da termopila
$Q$	fluxo total de calor entre a célula e o foco
$q_i$	fluxo de calor a través dun termopar
$r$	radio dun tubo cilíndrico
$R$	constante universal dos gases
$Re$	número de Reynolds
$S$	sensibilidade efectiva do calorímetro
$S_0$	sensibilidade dun calorímetro de conducción ideal (toda a calor xerada na célula atravesa a termopila)
$t$	tempo
$T$	temperatura
$T_c$	temperatura crítica
$t_x$	duración dun experimento
$\delta t$	período de tempo que se inviste en realizar un cambio incremental $\delta x$ , ao facer un varrido continuo de concentracións
$\Delta T$	valor medio das diferenzas de temperatura entre as soldaduras de cada termopar
$\Delta T_i$	diferenza de temperatura entre as soldaduras dun termopar
$U$	voltaxe total xerada nas termopilas a raíz da diferenza de temperaturas entre célula

	e foco
$U^{\text{elec}}$	liña de cero eléctrico: voltaxe xerada nas termopilas cando o calorímetro está aparentemente en equilibrio, con caudal cero
$u_i$	diferenza de potencial entre os extremos dun termopar
$U_i^0$	liña de base cando só circula o líquido $i$
$U_0$	voltaxe xerada na termopila no intre en que se inicia unha reacción ( $t = 0$ )
$U^0$	liña de base (sinal debido exclusivamente ao fluxo)
$\delta U$	dispersión na medida de $U$
$v$	volumen molar
$W$	potencia calorífica absorbida ou liberada nun proceso
$W^0$	potencia calorífica debida exclusivamente á fricción dos fluídos coas paredes
$\Delta W$	potencia calorífica debida exclusivamente á reacción obxecto de estudo
$x$	fracción molar
$\delta x$	cambio incremental nun varrido de concentracións

*Letras gregas*

$\alpha$	coeficiente de expansión térmica
$\beta$	razón entre a condutancia da capa que separa célula e foco e a condutancia da termopila ( $\beta = 1$ nun calorímetro de conducción ideal)
$\beta'$	factor corrector da constante de calibración que dá conta da fracción de calor que abandona a célula co fluxo líquido
$\varepsilon$	segundo coeficiente do virial de exceso
$\phi_i$	fracción volúmica do compoñente $i$ antes da mestura
$\gamma$	coeficiente de actividade
$\eta$	viscosidade dinámica
$\rho$	densidade
$\tau$	tempo de resposta dun calorímetro

*Superíndices*

E	magnitude de exceso
id	magnitude ideal
M	magnitude de mestura

### 3A.3 Capacidades caloríficas

A capacidade calorífica a presión constante,  $C_p$ , defínese como a primeira derivada parcial da entalpía verbo da temperatura ou como a segunda derivada da enerxía de Gibbs:

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \quad (3A.49)$$

onde os símbolos  $C_p$ ,  $h$  e  $g$  denotan magnitudes molares. Pola súa banda, a capacidade calorífica a volume constante,  $C_v$ , está relacionada de xeito análogo coa enerxía interna e maila enerxía libre de Helmholtz, respectivamente. A capacidade calorífica é unha magnitude que fornece valiosa información sobre as interaccións moleculares e proba diso é o feito de que toma en xeral maiores valores en líquidos que en sólidos ou gases, debido a que a dependencia coa temperatura das forzas intermoleculares é moito máis acusada no estado líquido.<sup>(1)</sup>

Se ben é certo que recorrendo á espectroscopía é posible obter información directa sobre as complexas interaccións existentes nunha mestura, determinados datos termodinámicos constitúen un bo complemento a esta técnica ou son unha alternativa a ter en consideración cando non se conta con ela. En particular, ao tratar con disolucións nas que coexisten efectos estruturais coas interaccións coulómbicas, fanse precisas ferramentas para probar cuantitativamente a validez dos diferentes modelos que en principio poderían explicar igualmente ben os datos experimentais. Propiedades termofísicas especialmente sensibles a influencias estruturais son os volumes, capacidades caloríficas, compresibilidades, expansividades, e derivadas da enerxía de Gibbs de maior orde.<sup>(2)</sup> No tocante ás capacidades, están directamente relacionadas coa orde a través da entropía:

$$C_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (3A.50), (3A.51)$$

O grao de estrutura en líquidos mingua (a entropía aumenta) cando medra a temperatura, fornecendo unha contribución positiva a  $\partial s/\partial T$  e xa que logo á capacidade calorífica, o cal permite empregala como un indicador de estrutura en base á súa variación en función da concentración e da temperatura. Exemplos que ilustran tal relevante papel son o recoñecemento de solutos hidrófobos en auga ou o descubrimento nos alcanos longos dunha orde orientacional de corto alcance.<sup>(3)</sup> Fixaremos a nosa atención na capacidade

<sup>1</sup> de Visser et al., 1977

<sup>2</sup> Battacharyya e Patterson, 1979; Zegers e Somsen, 1984a; Battacharyya et al., 1985; Costas et al., 1985

<sup>3</sup> Croucher e Patterson, 1974; Battacharyya e Patterson, 1979; Costas et al., 1985

calorífica isobárica, por ser a súa obtención experimental máis doada que no caso da isocórica. Co gallo de evidenciar toda a potencialidade informativa que a  $C_p$  fornece, é práctica adoita facer uso das capacidades caloríficas molares de exceso e molares aparentes,  $C_p^E$  e  $\phi_c$ :

$$C_p^E = C_p - x_1 C_{p,1} - x_2 C_{p,2} \quad (3A.52)$$

$$\phi_{c,2} = \frac{C_p - x_1 C_{p,1}}{x_2} = C_{p,2} + \frac{C_p^E}{x_2} \quad (3A.53)$$

O valor de  $\phi_{c,2}$  reflicte a propia capacidade calorífica do compoñente 2, que visualizamos como soluto, modificada pola influencia da súa veciñanza dentro da mestura.<sup>(4)</sup> Dese xeito, a comparación das capacidades caloríficas aparentes dun líquido en distintos solventes permite analizar as influencias estruturais destes últimos.  $\phi_{c,2}$  tamén pode verse como a contribución do compoñente 2 á capacidade calorífica da disolución, avaliada como se o solvente tivese as mesmas propiedades que no estado puro.<sup>(5)</sup> Unha reestruturación da ec. (3A.53)

$$C_p^E = x_2 (\phi_{c,2} - C_{p,2}) \quad (3A.54)$$

combinada coa equivalente á (3A.50) en termos de propiedades de exceso

$$C_p^E = T \left( \frac{\partial s^E}{\partial T} \right)_P \quad (3A.55)$$

explican por qué  $C_p^E$  positivas ou  $\phi_{c,i} > C_{p,i}$  se interpretan como resultado dun aumento de estrutura ao pasar do estado puro á disolución, mentres que  $C_p^E$  negativas ou  $\phi_{c,i} < C_{p,i}$  corresponden a unha destrución de orde ao mesturar.

A vantaxe das  $C_p^E$  respecto das entalpías de mestura  $h^E$ , que serían a xenuína manifestación das forzas intermoleculares, radica na inexistencia doutras contribucións importantes a aquela propiedade de exceso aparte da amentada creación/destrución de orde. Isto é debido a que as interaccións físicas máis clásicas teñen unha dependencia moi feble coa temperatura: de aí que as capacidades caloríficas de exceso sexan normalmente moi pequenas ( $\ll 1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) cando non hai efectos estruturais no proceso de mestura.

As relacións termodinámicas que ligan  $C_p^E$ ,  $h^E$ ,  $s^E$  e  $g^E$  ofrecen a posibilidade de obter indirectamente unhas funcións a partir das outras, aínda que os posibles camiños que conducen ao coñecemento do conxunto non son equivalentes en termos de exactitude. En

<sup>4</sup> Zegers et al., 1986

<sup>5</sup> Costas e Patterson, 1985

efecto, a considerable incerteza que acompaña ao resultado dunha diferenciación fai preferible o deseño de estratexias de traballo que impliquen integración. No presente caso isto tradúcese na determinación experimental das capacidades en función da temperatura, o cal permite calcular as outras tres propiedades de exceso ao longo do rango de temperatura elixido sempre que se conte con constantes de integración axeitadas (p. ex.  $h^E$  e  $g^E$  a unha  $T$  dada contida nese intervalo). Ziegler e col.<sup>(6)</sup> servíronse de tal método para analizar globalmente o comportamento termodinámico de mesturas líquidas sobre extensos rangos cubrindo máis de 100 K. Na mesma liña, Hovorka et al.<sup>(7)</sup> presentaron recentemente un método para determinar con alta precisión a dependencia coa temperatura de coeficientes de actividade a dilución infinita, a partir de información calorimétrica.

O principio xeral que aconsella medir  $C_p^E(T)$  e integrar para obter  $h^E$  a varias temperaturas, no canto de derivar  $h^E(T)$  para determinar  $C_p^E$ , vese apoiado por outras razóns de tipo práctico: As predicións teóricas de capacidades caloríficas son moito máis delicadas que as de entalpías porque ao tratarmos con derivadas de segunda orde da enerxía de Gibbs as deficiencias do modelo empregado magnifícanse considerablemente. En canto ás teorías de contribución de grupos, é difícil incorporar nelas efectos conformacionais ou cooperativos, que son determinantes nas  $C_p^E$ .<sup>(8)</sup>

Os coeficientes mecánicos (de expansión térmica  $\alpha$ , de compresibilidade isotérmica  $\kappa_T$ , e piezotérmico ou de presión térmica isocórica  $\gamma$ ) relaciónanse cos coeficientes adiabáticos (de compresibilidade isoentrópica  $\kappa_s$  e de presión térmica isoentrópica  $(\partial P/\partial T)_s$ ) por medio das capacidades caloríficas  $C_p$  e  $C_v$ . De aí que estas sexan denominadas por algúns autores coeficientes térmicos.<sup>(9)</sup> A combinación do teorema de Reech

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_s} \quad (3A.56)$$

coa lei de Mayer xeneralizada

$$C_p - C_v = v T \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (3A.57)$$

permite calcular  $C_v$  cando se coñecen experimentalmente  $C_p$ ,  $\alpha$  e maila velocidade do son  $u$ :

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{M T \alpha^2 u^2}{C_p} \quad (3A.58)$$

<sup>6</sup> Hwa e Ziegler, 1966; Brown e Ziegler, 1979

<sup>7</sup> Hovorka et al., 2002

<sup>8</sup> Wilhelm, 1983

<sup>9</sup> Rowlinson e Swinton, 1982 (cap. 2)

O coeficiente de compresibilidade isotérmica obtense despois desdexándoo simplemente na ecuación (3A.57). A exactitude desta determinación indirecta é comparable<sup>(10)</sup> coa dos mellores datos experimentais de  $\kappa_T$  e está limitada en grande medida pola incerteza que acompaña en xeral aos valores de  $\alpha$ . Grolier e col.<sup>(11)</sup> calcularon deste xeito  $C_v$  e  $\kappa_T$  con erros menores do 0.5% en líquidos e mesturas orgánicos, co cal non soamente demostraron a fiabilidade do método senón que examinaron ao mesmo tempo a consistencia interna das súas medidas calorimétricas. Unha vez que as compresibilidades isotérmicas son extraídas das adiabáticas derivando intermediariamente  $C_v$ , é posible calcular tamén  $C_v^E$  e  $(v\kappa_T)^E = (\partial v^E/\partial P)_T$  para as solucións,<sup>(12)</sup> co gallo de sacar o máximo partido das medidas de capacidades caloríficas a presión constante.  $C_v^E$  é unha magnitude considerablemente difícil de medir pero moi interesante desde un punto de vista teórico incluso en líquidos non asociados e sen un grao de estrutura significativo, para os cales a capacidade calorífica a volume constante se visualiza como a suma de distintas contribucións relacionadas cos graos de liberdade moleculares.<sup>(13)</sup> Afondaremos neste e noutros aspectos no capítulo de discusión de resultados (4A).

A determinación experimental de capacidades pode realizarse mediante métodos indirectos, como son o piezotérmico:

$$C_p = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v T \alpha \quad (3A.59)$$

e o método das compresibilidades:

$$C_p = \frac{v T \alpha^2}{\kappa_T - \kappa_s} \quad (3A.60)$$

ou medíndoas directamente con técnicas calorimétricas. Neste traballo empregamos para tal fin un calorímetro diferencial de fluxo tipo Picker.

### 3A.3.a. Principio de medida de capacidades caloríficas nun calorímetro tipo Picker

O emprego de calorímetros diferenciais de fluxo tipo Picker está hoxe en día xeneralizado no estudo de capacidades caloríficas de líquidos puros e mesturas, xa sexan de electrólitos ou de non electrólitos. A idea e o deseño orixinais débense a Picker e col.<sup>(14)</sup> na Universidade de Sherbrooke (Quebec, Canadá) e representou unha importante

<sup>10</sup> Wilhelm, 1983; Costas et al., 1985

<sup>11</sup> Grolier et al., 1978

<sup>12</sup> Benson e Kiyohara, 1979; Costas et al., 1985

<sup>13</sup> Desphande e Bhatgadde, 1971; Wilhelm et al., 1977

<sup>14</sup> Picker et al., 1971; Picker, 1972

contribución ao desenvolvemento da calorimetría de fluxo. As dúas características que definen a un calorímetro Picker para calores específicas e o converten nun dos máis atractivos no seu campo son a medida en diferencial e o réxime dinámico.

Cómpre subliñar en primeiro lugar a imposibilidade de medir capacidades caloríficas a presión constante operando en modo estático, porque a aplicación de calor produce a evaporación da mostra. O que o experimentador consegue determinar normalmente nesas condicións é a capacidade calorífica a volume total constante dun sistema de dúas fases: o líquido en equilibrio cunha pequena cantidade do seu vapor. Esta magnitude achégase moito a  $C_{\text{sat}}$ , capacidade calorífica dun líquido ao longo da curva ortobárica ou de saturación, e un pouco menos a  $C_p$ , sendo as tres cantidades idénticas só cando a substancia problema ten presión de vapor cero. En xeral,<sup>(15)</sup> se as presións de vapor non son elevadas e se minimiza no posible o espazo de fase vapor é razoable supoñer que o resultado dunha medida efectuada en estático é  $C_{\text{sat}}$ , relacionada con  $C_p$  e  $C_v$  polas seguintes igualdades:<sup>(16)</sup>

$$C_{\text{sat}} = C_p - vT(\alpha_p - \alpha_{\text{sat}})\gamma_v = C_v + vT(\gamma_v - \gamma_{\text{sat}})\alpha_p \quad (3A.61)$$

onde os subíndices  $p$ ,  $v$ , e  $\text{sat}$  denotan magnitudes determinadas a presión constante, a volume constante e ao longo da curva ortobárica respectivamente. Na meirande parte dos casos os valores destes termos correctores son descoñecidos e é práctica adoita asimilar  $C_{\text{sat}}$  a  $C_p$  desprezando a correspondente corrección, aproximación que non sempre é válida. En contraposición, co emprego dun calorímetro de fluxo o experimentador ten a seguridade de obter directamente e sen ambigüidades  $C_p$ , a unha presión lixeiramente superior á de saturación. Sen esquecer que seguen tendo vixencia aquí as vantaxes máis xerais da calorimetría dinámica, que comentamos no apartado 3A.2.b referente á medida de entalpías de mestura.

Tocante á montaxe diferencial, ten a función de fornecer capacidades relativas no canto de valores absolutos, o que mingua espectacularmente o erro (poden verse exemplos gráficos nun traballo de Fortier e Benson<sup>(17)</sup>). En efecto, se estamos interesados en última instancia na función de exceso  $C_p^E$ , que representa aproximadamente unha centésima parte de  $C_p$ , a propagación do erro desta magnitude a aquela pode levarnos a un 10-20% de incerteza<sup>(18)</sup> en  $C_p^E$  cando a de  $C_p$  é só dun 0.1%. A única forma de conseguir un erro moi por debaixo deste valor é optar por medir diferenzas de capacidades, e esta é unha das claves do éxito do calorímetro Picker.

<sup>15</sup> Marsh, 1987 (cap. 9)

<sup>16</sup> Rowlinson e Swinton, 1982 (cap. 2)

<sup>17</sup> Fortier e Benson, 1976

<sup>18</sup> Fortier et al., 1976

Un calorímetro tipo Picker é esencialmente unha balanza térmica que mide de forma directa a razón de capacidades caloríficas volúmicas dun líquido que flúe a través da célula de traballo (w) respecto a outro que atravesa unha célula xémea de referencia (r). Ambas celas, supostamente idénticas en construción, están conectadas en serie por intermediación dun bucle de demora e os líquidos que pasan ao seu través son termostatados previamente á mesma temperatura; cada unha delas conta con dous elementos calefactores (díodos Zener) e un detector térmico (termistor). Se un líquido de capacidade calorífica volúmica  $C_p/v \equiv \sigma$  circula cunha velocidade de fluxo  $d$  (notación referente ao termo francés *débit*) e se lle comunica unha potencia calorífica  $W_o$  ao seu paso por calquera das células, sufrirá un incremento de temperatura  $T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} \equiv \Delta T$ , descrito idealmente pola ecuación:

$$\Delta T = \frac{W_o}{\sigma d} \quad (3A.62)$$

Dicimos idealmente porque a potencia térmica disipada nos díodos Zener,  $W_o$ , non coincide necesariamente coa potencia efectiva ou calor por unidade de tempo empregada en incrementar a temperatura da mostra, debido á dificultade de acadar un illamento perfecto das células e ás conseguíntes perdas térmicas, dependentes tanto do caudal coma da natureza do líquido. Por outra banda,  $\sigma$  (ou  $C_p$ ) non é en xeral constante entre  $T_{\text{inicial}}$  e  $T_{\text{final}}$  pero se  $\Delta T$  é suficientemente pequeno para que a función  $\sigma(T)$  se poida considerar linear, entón o valor da capacidade calorífica volúmica na ecuación (3A.62) non é soamente un termo medio senón que fica univocamente determinado, correspondendo á temperatura  $(T_{\text{inicial}} + T_{\text{final}})/2$ . Cando un mesmo líquido  $i$  atravesa ambas células, quentadas simultaneamente, verificase a relación  $W_{w,i} = W_{r,i} \leq W_o$  en ausencia de disimetrías por defecto de construción, e como a conexión en serie garante a igualdade de caudais tense polo tanto que  $\Delta T_{w,i} = \Delta T_{r,i}$ . Supoñamos agora que na cela de referencia temos un líquido 1, de capacidade calorífica coñecida, e na de traballo outro distinto que denotamos por 2: cada un deles obedecerá entón a cadansúa ecuación porque a diferenza de capacidades caloríficas altera a balanza térmica,

$$\Delta T_{r,1} = \frac{W_{r,1}}{\sigma_1 d_{r,1}} \quad (3A.63)$$

$$\Delta T_{w,2} = \frac{W_{w,2}}{\sigma_2 d_{w,2}} \quad (3A.64)$$

Neste caso ao tratarmos con fluídos distintos, se existen perdas térmicas as potencias efectivas  $W_{r,1}$  e  $W_{w,2}$  non teñen por que coincidir. Idéntico comentario se aplica ás velocidades de fluxo, debido aos efectos de fronteira na fronte de dilución entre os líquidos 1 e 2. De todos os xeitos, a magnitude  $\delta T = \Delta T_{w,2} - \Delta T_{r,1}$  dá conta nomeadamente da

diferenza entre as capacidades caloríficas volúmicas  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , sendo en xeral a influencia dos anteriores factores desprezable fronte a este último. Así,  $\delta T$  podería fornecernos un método directo de medida onde o valor buscado  $\sigma_2$  se obtería como segue, en función de  $\sigma_1$ :

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 W_{w,2} (d_{r,1}/d_{w,2})}{W_{r,1} + \delta T \sigma_1 d_{r,1}} \quad (3A.65)$$

Non obstante, este procedemento presentaría serios inconvenientes que derivarían nunha serie de inexactitudes na determinación de  $\delta T$ : Por unha banda, tendo cada termistor as súas propias características intrínsecas, non idénticas, sería precisa a calibración do sistema de detección térmica. Por outra banda, como a temperatura media no intervalo  $\Delta T$  é distinta para cada célula, non saberíamos qué parte de  $\delta T$  é debida á diferenza das capacidades e qué parte está ocasionada pola simple dependencia de  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  coa temperatura. Co gallo de evitar ambas fontes de erro escóllese a alternativa de empregar un sistema de retroalimentación que comunica á célula de traballo unha potencia suplementaria  $\Delta W^{1 \rightarrow 2}$  para conservar o balanço térmico inicial  $\Delta T_{w,1} = \Delta T_{r,1}$ , de tal xeito que  $\delta T = 0$  en calquera intre e xa que logo  $\Delta T_{w,2} = \Delta T_{r,1}$  durante a realización da medida. A ecuación fundamental dun calorímetro diferencial de fluxo tipo Picker é entón:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{d_{w,2}}{d_{r,1}} = \frac{W_{w,2} + \Delta W^{1 \rightarrow 2}}{W_{r,1}}, \quad (3A.66)$$

que resulta ser unha inmejorable aproximación incluso se  $\sigma_2(T)$  non é unha función linear no intervalo de temperaturas considerado, sempre e cando este sexa pequeno (da orde da unidade de Kelvin) e a desviación da linearidade sexa moi similar para  $\sigma_1(T)$ . A devandita expresión permite calcular a capacidade calorífica do líquido problema á temperatura  $(T_{\text{inicial}} + \Delta T/2)$ , sendo  $\Delta W^{1 \rightarrow 2}$  a magnitude a determinar experimentalmente; nesta notación o superíndice  $1 \rightarrow 2$  infórmanos da cronoloxía do experimento: Partindo dunha situación estacionaria na que a mostra 1 atravesa a totalidade do circuíto, ponse en circulación seguidamente a mostra 2, que accede decontado trala termostatación de rigor á célula de traballo; logo durante un certo tempo condicionado pola lonxitude do bucle de demora cóntase cunha nova fase estacionaria onde cada cela está ocupada por un líquido distinto e na cal se leva a termo a medida. O proceso inverso no cal o líquido 2 é tomado como referencia e se obtén  $\sigma_1$  con respecto a  $\sigma_2$  é equivalente, se ben a potencia de retroalimentación cambia de signo:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{d_{r,2}}{d_{w,1}} = \frac{W_{r,2}}{W_{w,1} + \Delta W^{2 \rightarrow 1}} \quad (3A.67)$$

En termos de valores absolutos  $\Delta W^{2 \rightarrow 1}$  é en xeral distinta de  $\Delta W^{1 \rightarrow 2}$  diferindo tanto máis canto máis o fagan as capacidades caloríficas volúmicas de ambos fluídos. Se non hai perdas térmicas verifícase a igualdade  $W_{r,1} = W_{w,2} = W_0$  nun experimento tipo 1→2, ou  $W_{r,2} = W_{w,1} = W_0$  para un proceso 2→1; se non existen efectos de fronteira tense ademais que  $d_{r,1} = d_{w,2}$  (ou  $d_{r,2} = d_{w,1}$ ). Tal é a derivación da ecuación de traballo proposta e empregada as máis das veces por Picker e colaboradores,

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1 + \frac{\Delta W^{1 \rightarrow 2}}{W_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta W^{2 \rightarrow 1}}{W_0}} \quad (3A.68)$$

quen presupoñen esas condicións ideais e de non darse realizan correccións empíricas a posteriori. Equivalentemente isto pode reescribirse en función da diferenza de capacidades caloríficas volúmicas  $\sigma_2 - \sigma_1 \equiv \Delta\sigma$ :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_1} = \frac{\Delta W^{1 \rightarrow 2}}{W_0} = \frac{-\Delta W^{2 \rightarrow 1}}{W_0 + \Delta W^{2 \rightarrow 1}} \quad (3A.69)$$

A formulación máis xenérica (ecs. (3A.66) e (3A.67)) foi introducida anos máis tarde por Tanaka.<sup>(19)</sup>

Idealmente (ecs. (3A.68) ou (3A.69)) e en condicións estacionarias o resultado é independente da capacidade calorífica das células, da velocidade de fluxo e do incremento de temperatura producido pola potencia térmica aplicada. Tasker et al.<sup>(20)</sup> verificaron experimentalmente este último punto con valores de  $W_0$  moi dispares. Si que é preciso ter en conta non obstante á hora de escoller  $W_0$  que un  $\Delta T$  grande podería violar a simetría do sistema diferencial; ademais tanto  $d$  coma  $\Delta T$  determinan a sensibilidade da medida.

A circulación de líquidos nun calorímetro Picker realízase normalmente con axuda dunha bomba situada á saída, pero pode ter lugar tamén por gravidade<sup>(21)</sup> ou empregando nitróxeno a presión para a admisión.<sup>(22)</sup> A conexión en serie das celas asegura que calquera flutuación no caudal ocasione idénticos cambios de fluxo nas dúas e polo tanto forneza unha contribución neta nula á resposta diferencial do calorímetro.

O aparello deseñado por Picker comercializouse simultaneamente por varias vías (Sodev, Setaram, Techneurop) o que contribuíu á súa ampla difusión. O principio de medida foi adoptado ademais por outros investigadores para a construción de diversas

<sup>19</sup> Tanaka, 1982

<sup>20</sup> Tasker et al., 1984

<sup>21</sup> Grolier et al., 1975; Tasker et al., 1984

<sup>22</sup> Zegers e Somsen, 1984b

variantes deste calorímetro, axeitadas para operar en distintas condicións.<sup>(23)</sup>

### **3A.3.b. Microcalorímetro Setaram tipo Picker para a medida de calores específicas**

O microcalorímetro que utilizamos neste traballo para medir capacidades caloríficas é da casa Setaram (Lyon, Francia) e opera a temperaturas próximas á do ambiente. A montaxe experimental global (figuras 3A.13-15) é complexa e consta de 4 partes ben diferenciadas polos seus roles:

- ① Microcalorímetro propiamente dito.
- ② Módulo electrónico, con funcións de calibración, adquisición de datos e control da balanza térmica.
- ③ Sistema de acondicionamento térmico.
- ④ Sistema de circulación dos líquidos de traballo.

#### *Microcalorímetro*

A unidade microcalorimétrica non é máis que un recinto hermético baixo baleiro (ver fig. 3A.15) que encerra dúas células idénticas, de ouro e cunha sección aproximada de 0.5 mm<sup>2</sup>. Cada unha delas ten adheridos dous díodos Zener de 7.5 V como elementos calefactores e un termistor como detector térmico, montados de xeito que se asegure tanto unha boa transferencia de calor como a medida exacta da temperatura. Os díodos sitúanse preto da entrada da célula, mentres que o termistor está aloxado na parte final (fig. 3A.14). A conexión en serie das celas, que se realiza con tubo de teflón (diámetro interno 1 mm) e inclúe un bucle de demora, ten lugar no exterior deste recinto onde o circuío está en contacto térmico co fluído termostático. Isto asegura que o líquido entrante na célula de referencia teña retomado a temperatura inicial de operación tralo seu paso pola célula de traballo.

#### *Módulo electrónico*

Englobamos baixo tal epígrafe non soamente os propios circuíos activos do calorímetro senón tamén outros elementos externos implicados na adquisición de datos, como son un multímetro dixital e un PC convenientemente conectado ao equipo. No que segue

---

<sup>23</sup> Smith-Magowan e Wood, 1981; Carter e Wood, 1991

analízanse polo miúdo as moi diversas pero complementarias funcións deste conxunto que viñemos en chamar módulo electrónico.

Consideraremos en primeiro lugar o bloque que se ocupa de que os líquidos que atravesan a célula de traballo e a de referencia reciban unha potencia de base idéntica  $W_0$ . Esta pode seleccionarse entre tres posibles valores, a saber, 2, 20 e 100 mW. De acordo coa ec. (3A.62), os incrementos de temperatura ocasionados nas celas non só dependerán da potencia elixida senón tamén das capacidades caloríficas volúmicas dos fluídos e da velocidade de fluxo á cal se estea operando. Así, por exemplo, con solucións acuosas e caudais próximos a 0.6 cm<sup>3</sup>/min as tres potencias dispoñibles fornecerán uns  $\Delta T$  aproximados de 0.05, 0.5 e 2.5 K respectivamente.<sup>(24)</sup>

Continuando coa secuencia lóxica de acontecementos nun proceso de medida, o seguinte elemento de interese é o sistema que realiza a detección diferencial, acusando a posible diferenza entre os incrementos de temperatura nas dúas células,  $\delta T$ . Os dous termistores acoplados a cadansúa célula conforman dúas ramas dunha ponte de Wheastone, inicialmente equilibrada. No decurso dun experimento desequilíbrase dando conta de  $\delta T$  e o seu sinal é amplificado e enviado ao sistema de retroalimentación, outro compoñente do módulo electrónico ben delimitado pola súa función: cambiar automaticamente nunha cantidade  $\Delta W$  a potencia disipada nos díodos Zener da cela de traballo, restablecendo o balanço térmico. O tempo de resposta non supera os 2 segundos. A devandita potencia de retroalimentación pode ser positiva ou negativa e en principio é independente da potencia de base aplicada.

Mentres que  $W_0$  é constante ao longo dun experimento,  $\Delta W$  varía en función da situación que se teña e é medida en cada intre polo sistema de captación de datos. Un multímetro dixital (Systron Donner 7205, EEUU) traduce esta potencia suplementaria nunha diferenza de potencial con respecto ao "cero do aparello" ou liña de base. É posible seleccionar 5 escalas de medida distintas, de tal xeito que se posibilita a mellora da sensibilidade cando as capacidades caloríficas volúmicas dos líquidos "problema" e "referencia" se achegan, isto é, cando  $\Delta W$  mingua. Estas cinco gamas son : 30, 10, 3, 1 e 0.3 mW, valores que representan a máxima potencia que pode ser medida na escala correspondente e por enriba da cal acontece a saturación.

Outro bloque de importancia no módulo electrónico é o que se ocupa da calibración eléctrica, que fai uso do efecto Joule e atinxe tanto a  $W_0$  coma a  $\Delta W$ . Nela deterémonos máis adiante cando abordemos o método operativo.

---

<sup>24</sup> Cobos, 1987

Un PC equipado cunha tarxeta de interface (AIO16-P, Industrial Computer Source, Francia) programada polo Dr. A. H. Roux, realiza a conversión analóxico-dixital das lecturas de voltaxe e leva a cabo ao mesmo tempo un labor de control das diferentes tensións involucradas na medida ou nun proceso de calibración. A conexión ao ordenador permite controlar o procedemento experimental, facer un seguimento gráfico dos procesos a tempo real e unha media temporal do sinal de saída para mellorar a precisión. Ademais o programa realiza os cálculos precisos para obter directamente a razón de capacidades caloríficas volúmicas entre o líquido problema e o que se toma como referencia.

#### *Sistema de acondicionamento térmico*

Ten dúas funcións ben diferenciadas e independentes: minimizar as fugas térmicas no microcalorímetro propiamente dito e termostatar á temperatura inicial de operación tanto a camisa calorimétrica coma unha parte importante do sistema de circulación, incluíndo o bucle de demora.

Un baleiro elevado da orde de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  mbar no interior da unidade microcalorimétrica reduce á mínima expresión as fugas térmicas por conducción vía atmosfera e por convección, illando as células de forma bastante efectiva. O mantemento dunha temperatura constante no exterior da devandita unidade conséguese cun termóstato que emprega auga e fornece unha estabilidade de  $\pm 0.005$  K. Unha descrición esmiuzada dos sistemas termostático e de baleiro empregados pode atoparse na tese de doutoramento de Cobos.<sup>(25)</sup>

#### *Sistema de circulación dos líquidos de traballo*

Para a súa mellor mellor visualización suxerimos acudir ás figuras 3A.14 e 3A.16. A admisión de líquidos efectúase por aspiración con axuda dunha bomba peristáltica (Gilson, Miniplus 2, Francia) situada á saída do calorímetro. As vías de entrada, dous tubiños de teflón, rematan nunha chave de conmutación que permite o acceso ao corazón do aparello desde unha calquera das dúas ao tempo que se mantén pechada a outra. Cada un dos sectores previos a esta intersección pode ser purgado por gravidade cando está desconectado do circuíto, facendo uso das correspondentes chaves de purga.

Orixinalmente a chave de conmutación estaba deseñada para introducir en cada cambio un volume moi pequeno e reproducibile de aire entre os dous líquidos, de tal xeito que

---

<sup>25</sup> Cobos, 1987

houbera unha separación efectiva entre ambos. Isto eliminaba nas medidas os erros sistemáticos debidos á presenza dunha fronte de dilución e os conseguintes volume de exceso e entalpía de exceso. Aínda que supostamente tal cámara de aire non debería perturbar no máis mínimo o funcionamento do aparello, si resultaba unha fonte continua de problemas porque potenciaba a xeración de burbullas no circuíto cando se manipulaban solventes orgánicos. O Dr. A. H. Roux optou entón por modificar a devandita chave para posibilitar o paso sucesivo dun líquido ao outro. Cómpre subliñar que a fronte de dilución aquí creada non sofre alteracións importantes durante o percorrido, dado que a bomba se atopa ao final deste.

O conduto saínte da chave de conmutación atravesaba unha zona termostatada antes de entrar na unidade microcalorimétrica. Tralo paso pola célula de traballo o líquido abandona esta unidade e circula outra vez dentro da área de acción do termóstato ao longo dun bucle de demora, para volver entrar posteriormente ao microcalorímetro e acceder á célula de referencia. Os condutos están en contacto directo coa auga do termóstato nos accesos á camisa calorimétrica, mentres que na espiral intermedia a termostatación se efectúa indirectamente a través do seu soporte. O bucle debe ser o suficientemente longo como para que o tempo de permanencia de líquidos distintos en cada célula permita facer a media do sinal proveniente do microvoltímetro (proporcional a  $\Delta W$ ) cunha precisión aceptable. Este tempo de demora podería variarse en función das condicións experimentais, simplemente modificando a lonxitude da espiral.<sup>(26)</sup> Despois da célula de referencia atópase unha chave de paso que conecta co exterior do calorímetro.

Unha característica esencial do sistema de circulación é a súa inercia química: os fluídos de traballo están en todo momento en contacto con teflón ou, ao seu paso polas celas, con ouro. Non obstante, o teflón non é axeitado para o seu emprego nunha bomba peristáltica, que precisa de condutos brandos e flexibles. Normalmente, como é o caso, estas bombas usan tubos de silicona, que poden degradarse con relativa facilidade na presenza de certos solventes orgánicos (particularmente tetrahidrofurano), distorsionándose e ocasionando xa que logo enormes fluctuacións no caudal.<sup>(27)</sup> Se ben as variacións na velocidade de fluxo non deben afectar á medida de maneira directa, si o fan na práctica indirectamente porque as perdas térmicas varían tamén en consecuencia, minguando a estabilidade do sinal de saída. Por tal razón, o Dr. A. H. Roux instalou entre a saída do calorímetro e a bomba un sistema de separadores que impiden o contacto dos reactivos empregados co tubo de silicona. Un separador é en esencia un recipiente dividido en dous compartimentos estancos por unha fina e deformable membrana de teflón (0.05 cm de grosor). Esta separa

---

<sup>26</sup> Tasker et al., 1984

<sup>27</sup> Goodwin e Newsham, 1971

o líquido aspirado procedente do calorímetro do líquido aspirador zogado pola bomba peristáltica e inerte respecto a esta, auga no noso caso. Así, a auga é succionada pola bomba peristáltica desde un lado da membrana mentres o outro lado é paralelamente insuflado de solvente orgánico que sae do calorímetro. A eficacia de transmisión da forza de succión a través da membrana é tal que a velocidade de fluxo imposta pola bomba coincide practicamente coa velocidade de fluxo efectiva no circuíto calorimétrico.<sup>(28)</sup> O único inconveniente do dispositivo é a limitación implícita que se impón ao número de mostras que se poden facer pasar sucesivamente, dado o volume finito dos compartimentos que conforman os separadores. Cun sistema de separadores como o que empregamos dispónse dun volume útil aproximado de 125 cm<sup>3</sup> de líquido. A partir deste punto, aínda que non se chega de seguido ao total enchido dos compartimentos habilitados para o material orgánico, a deformación das membranas é tan acusada que xa non permite unha fiel transmisión da presión negativa exercida pola bomba e non se podería garantir a estabilidade do caudal. O lado "orgánico" dos compartimentos pode conectarse a un frasco de purga para levar a termo a súa evacuación, que se efectúa ao tempo que o lado "inerte", alimentado desde un depósito de auga elevado, se enche por gravidade. Este lado "inerte" dispón ademais dunha saída cega na parte superior, que pode abrirse á atmosfera cando se desexa purgar o aire atrapado no interior.

### 3A.3.c.

### Método operativo

Medíronse as capacidades caloríficas volúmicas relativas ao heptano dos líquidos puros e das mesturas binarias éter-cetona obxecto de estudo, varrendo uniformemente todo o rango de concentracións.

Preparáronse mostras dun volume aproximado de 18 cm<sup>3</sup> en frascos de Pyrex de 25 cm<sup>3</sup>, con rollas roscadas provistas de xuntas de teflón. Os produtos puros almacenáronse con cribo molecular nos recipientes de orixe e foron parcialmente desgaseados antes da elaboración das mostras. Nesta última fase púxose especial tino en non abanear esas botellas nin tomar líquido da súa parte inferior, para evitar a introdución de calquera partícula sólida nos frasquiños. Tal precaución ten unha importancia crucial cando se opera cun calorímetro de fluxo exento de filtros nas vías de admisión: calquera pequeno lixo que penetrase no seu interior podería ocluir total ou parcialmente os condutos ao nivel das células, onde existen acusados estreitamentos co gallo de optimizar o intercambio de calor e a homoxeneización térmica.

---

<sup>28</sup> Grolier e Inglese, 1976

As mesturas foron preparadas por pesada con axuda dunha balanza Mettler de sensibilidade  $10^{-4}$  g, pesando sempre primeiro o compoñente con menor presión de vapor.

O principal atranco co que nos atopamos na realización das experiencias calorimétricas foi a esaxerada tendencia das mesturas que nos ocupan a desenvolver burbullas no interior do circuíto, que orixinaban ao seu paso polas células sinais anormalmente grandes e erráticos. A devandita propensión era especialmente acentuada nas disolucións conformadas por tetrahidrofurano ou tetrahidropirano, imposibilitando a toma de medidas. A inmersión parcial dos frascos nun baño de ultrasóns antes da súa manipulación, táctica que nos resultara sumamente atinada coas mesturas {1,4-dioxano ou 1,3-dioxolano + 1-alcanol},<sup>(29)</sup> amosouse inútil neste caso, así como a elevación das entradas para aumentar a presión no interior do calorímetro. A recomendación máis común na literatura tocante ao empecemento á xeración de burbullas nos calorímetros Picker é a admisión dos reactivos en orde de viscosidade decrecente, de xeito que o fluído máis viscoso "succione" ao menos viscoso.<sup>(30)</sup> Tampouco tal consello nos serviu de axuda para operar coas nosas disolucións éter cíclico-cetona. Finalmente, tras múltiples e infrutuosos ensaios achamos a solución ao problema, que consistiu en servirnos dun calefactor para levar as mostras a unha temperatura lixeiramente superior á de traballo, e mantelas así durante as 24 horas previas á realización das medidas. Cada frasquiño contendo unha mostra foi fugazmente entreaberto media hora antes do seu uso co gallo de retomar a presión atmosférica. Nalgúns dos sistemas contendo THP foi preciso tomar ademais outras medidas adicionais, ás que faremos referencia máis adiante.

Inmediatamente antes da manipulación dunha mostra substitúese a rolla orixinal por outra furada no seu centro, tendo o orificio o mesmo diámetro que os condutos de admisión do calorímetro. Con isto preténdese minimizar os erros debidos a unha evaporación selectiva, que variaría a concentración das mesturas. As entradas situáronse a uns 30 cm por enriba do nivel do aparello como parte do programa de prevención de burbullas.

No que segue, antes de describir o procedemento experimental calorimétrico propiamente dito ocuparémonos brevemente da calibración. Ao remate examinaremos os distintos tipos de erro asociados ao aparello ou ás técnicas empregadas.

### *Calibración*

A calibración atinxe por unha banda á potencia térmica de base aplicada,  $W_0$ , que debe

---

<sup>29</sup> Calvo et al., 1999; Brocos et al., 1999

<sup>30</sup> Benson et al., 1983; Bendiab et al., 1994; Jiménez et al., 1994

ser coñecida con exactitude (2, 20 e 100 mW son só valores aproximados), e pola outra á relación existente en cada intre entre a potencia de retroalimentación  $\Delta W$  e o salto de tensión respecto á liña base detectado polo multímetro,  $\Delta V$ . As operacións de calibración deben realizarse sempre en condicións estacionarias e cun único líquido circulando.

Cada unha das 3 potencias de base dispoñibles é calibrada separadamente. Unha vez conectada a potencia elixida mídense as tensións de traballo dos catro díodos Zener, idealmente idénticas, e determínase a intensidade que percorre unha resistencia ben coñecida (10  $\Omega$ ) e inserida no circuío que alimenta aos díodos. Esta intensidade, que denotamos por  $I_o$ , repártese despois simetricamente polas dúas ramas do calorímetro. Así, a potencia de base aplicada a cada célula virá dada por

$$W_o = V_z \frac{I_o}{2} \quad , \quad (3A.70)$$

onde  $V_z$  é o valor medio das catro tensións Zener. A retroalimentación ten certa influencia,<sup>(31)</sup> non desprezable, sobre  $W_o$ . Por isto, durante o proceso anterior é recomendable ter seleccionada, aínda que desconectada, a escala de sensibilidade de retroalimentación coa cal se pretende traballar.

Para a calibración de  $\Delta W$  é obvia a necesidade de aplicar unha potencia de base xa que a operación debe realizarse tanto en sentido positivo coma negativo e tamén porque se pretende que as condicións se acheguen o máis posible ás reais. O sentido positivo dá conta daquelas circunstancias nas que a capacidade calorífica volúmica do líquido problema é maior que a do fluído usado como referencia, sendo polo tanto  $\Delta T_{w,i} < \Delta T_{r,j}$  e precisándose unha adición de potencia na célula de traballo para recuperar o equilibrio térmico, ou sexa  $\delta T = 0$ . O sentido negativo corresponde á situación contraria, na que se necesita subtraer parte da potencia aplicada na célula de medida porque o líquido problema ten unha capacidade calorífica volúmica menor que o de referencia. Nesta fase da calibración a interdependencia das potencias de base e de retroalimentación faise máis patente e así un cambio na primeira implica forzosamente a recalibración da segunda. Co gallo de asemellar a situación na que un mesmo líquido circula por todo o aparello á situación real de medida na cal cada célula é atravesada por un líquido distinto, un dos díodos da célula de traballo, ao que aludiremos chamándoo "díodo 4", recibe unha potencia suplementaria  $\Delta W_{cal}$ , negativa ou positiva. (Para entendernos, dicimos que fornecemos ao díodo 4 unha potencia negativa cando a potencia total disipada na célula de medida é menor que  $W_o$ ). O multímetro dixital detecta entón un incremento respecto á liña base da diferenza de potencial,  $\Delta V_{cal}$ , incremento que debe ser proporcional á potencia suplementaria fornecida:

---

<sup>31</sup> Fortier et al., 1976

$$\Delta W_{\text{cal}} = C \Delta V_{\text{cal}} \quad , \quad (3A.71)$$

sendo  $C$  a constante que se pretende determinar coa calibración por efecto Joule. Esta realízase con procedementos análogos aos levados a cabo para establecer o valor de  $W_o$ , a saber, medida da caída de potencial a través do díodo 4 e cálculo da intensidade  $I_{\text{cal}}$  procedente do módulo de retroalimentación servíndonos dunha resistencia ben coñecida e situada en serie con este. Así,

$$\Delta W_{\text{cal}} = V_{z_4} I_{\text{cal}} \quad (3A.72)$$

o que nos permite despexar  $C$  na ecuación (3A.71):

$$C = \frac{V_{z_4} I_{\text{cal}}}{\Delta V_{\text{cal}}} \quad (3A.73)$$

Nótese que  $I_{\text{cal}}$  é unha corrente que vén sumarse ou restarse no díodo 4 á corrente de base  $I_o/2$ . Nun experimento real a potencia de retroalimentación aplicada polo sistema de control do calorímetro non é coñecida, pero a constante de proporcionalidade entre  $\Delta V$  e  $\Delta W$  segue sendo  $C$ :

$$\Delta W = C \Delta V \quad (3A.74)$$

Dado que cada selección tripla (potencia base, gama de retroalimentación, sentido) ten univocamente asociado un par de valores ( $W_o$ ,  $C$ ), resulta máis práctico englobar este par nunha única constante  $k$  que contén ao mesmo tempo as características propias do equipo e as relativas ás condicións de medida, sentido da retroalimentación incluído:

$$\frac{\Delta W}{W_o} = \frac{V_{z_4} I_{\text{cal}}}{\Delta V_{\text{cal}} W_o} \Delta V \equiv k \Delta V \quad (3A.75)$$

Deste xeito, se denotamos por  $k^+$  a constante obtida para o modo de aumento de  $W_o$  e por  $k^-$  a correspondente ao modo de decremento, a ecuación (3A.68) reescríbese trala calibración como

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1 + k^+ \Delta V^{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1 + k^- \Delta V^{2 \rightarrow 1}} \quad , \quad (3A.76)$$

onde supuxemos  $\sigma_2 > \sigma_1$ .

#### *Procedemento experimental para a medida de capacidades caloríficas volúmicas*

Previamente ao comezo dunha serie de medidas é preciso decidir qué potencia base se vai aplicar, qué composto se vai usar como referencia, qué caudal se vai empregar, a qué

temperatura deben ser termostatados os líquidos entrantes e en qué escala de sensibilidade de retroalimentación se vai operar.

No presente traballo utilizamos sistematicamente unha potencia base de 20 mW.

Tocante ao líquido de referencia, é importante distinguir a referencia primaria das secundarias ou intermedias ás cales un acode accesoriamente durante o proceso experimental. Todas as capacidades caloríficas volúmicas obtidas nunha serie de medidas deben estar en última instancia referidas á dun único líquido de capacidade perfectamente coñecida e que denominaremos referencia primaria. Non obstante, a miúdo non é conveniente a medida directa con respecto a esta referencia por moi diversas razóns (efectos de fronteira, diferenza excesiva entre a  $\sigma$  da referencia e a do líquido problema, produtos pouco compatibles...). Faise preciso entón o emprego de referencias secundarias que deberán ser á súa vez medidas con respecto á primaria en experimentos adicionais. Os líquidos máis usados como estándares nos arredores da temperatura ambiente son a auga ou o heptano, dependendo de se os produtos problema son solucións acuosas ou mesturas orgánicas, respectivamente. A auga é unha excelente referencia pero non resulta axeitada para o estudo de mesturas orgánicas debido a problemas de miscibilidade e a que aquelas presentan capacidades caloríficas volúmicas moi diferentes á da auga. O heptano é altamente recomendado como referencia para estes casos debido á facilidade coa cal pode ser purificado, á súa estabilidade química e tamén porque acada rapidamente o equilibrio térmico.<sup>(32)</sup> Para garantir a súa fiabilidade como referencia debe almacenarse con cribo molecular e ser desgaseado antes do seu uso. Outros estándares que aparecen na literatura con menor frecuencia son o benceno<sup>(33)</sup> e o ciclohexano.<sup>(34)</sup> Nós referimos todas as medidas ben de forma directa ou indirecta ao heptano (Sigma-Aldrich, 99+%, HPLC grade), que foi xa que logo a nosa referencia primaria, con  $\sigma = 1.5237 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ . Este valor, non publicado, foi obtido polo Dr. A. H. Roux cun microcalorímetro DSC (Setaram),<sup>(35)</sup> tomando como referencia absoluta auga. Resultou como media de 2 experimentos nos que a célula de referencia se mantivo baleira nun caso e chea de auga no outro. Difire en menos do 0.15% dos valores recomendados por outros autores para heptano de similar pureza,<sup>(36)</sup> sendo a discrepancia entre os mellores datos da literatura da orde de 0.2%.<sup>(37)</sup>

A elección e regulación do fluxo realízanse trala calibración examinando o comportamento do calorímetro con moitos compostos de diferentes capacidades caloríficas

<sup>32</sup> Fortier et al., 1976; Marsh, 1987 (cap. 9)

<sup>33</sup> Grolier et al., 1975; Costas e Patterson, 1985

<sup>34</sup> Inglese et al., 1981

<sup>35</sup> Cobos et al., 1991

<sup>36</sup> Fortier et al., 1976; Tanaka, 1982; Organic Solvents, 1986

<sup>37</sup> Brown e Ziegler, 1979

volúmicas na procura da precisión óptima para ese aparello específico, de características determinadas.<sup>(38)</sup> Tal operación foi levada a cabo polo Dr. A. H. Roux, quen achou que  $0.66 \text{ cm}^3/\text{min}$  era o caudal idóneo para o equipo que nos ocupa. A estabilidade do fluxo foi verificada regularmente por pesada, substituíndose o tubiño de silicona da bomba peristáltica cada vez que se apreciaban signos de deriva.

Tocante á temperatura  $T_{\text{inicial}}$  que deben acadar os fluídos antes de acceder ás células, o experimentador debe facer unha estimación do incremento de temperatura  $\Delta T$  que sufrirá o líquido de referencia, botando man da ec. (3A.62). Tendo en conta que a temperatura media de medida será  $(T_{\text{inicial}} + \Delta T/2)$ ,  $T_{\text{inicial}}$  é elixido entón en función da temperatura á cal se pretendan avaliar as capacidades caloríficas. Neste traballo tratamos con  $\Delta T$  no intervalo  $[1, 1.2] \text{ K}$  e todos os nosos resultados se refiren a unha temperatura media de  $(298.15 \pm 0.10) \text{ K}$ . Máis adiante veremos que é aconsellable en ocasións repetir as experiencias invertendo a orde de entrada dos líquidos, isto é, se analizamos un proceso  $1 \rightarrow 2$  cómpre contar tamén co  $2 \rightarrow 1$  para obter un resultado máis fiable; nestes casos hai que considerar non só o incremento de temperatura que sofre o líquido de referencia senón tamén o correspondente ao líquido problema, partindo dun valor aproximado da súa capacidade calorífica volúmica, e así o  $\Delta T$  a ter en conta para o establecemento de  $T_{\text{inicial}}$  sería  $(\Delta T_1 + \Delta T_2)/2$ .

A escolla da gama realízase segundo o criterio de sensibilidade máxima de xeito que non se infrutilicen as prestacións do aparello; así, estímase o valor de  $\Delta W$  e elíxese unha escala de sensibilidade co límite superior lixeiramente máis alto que o  $\Delta W$  previsto. A estimación deste último é o resultado dun cálculo trivial a partir da ec. (3A.68):

$$\Delta W^{1 \rightarrow 2} = W_0 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_1}, \quad (3A.77)$$

onde se toman para  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  valores aproximados coa información que se pode extraer da literatura existente. Nós usamos sempre a escala  $g = 1$ , agás en casos illados (medida dalgúns puros) nos que foi necesario empregar a gama inmediatamente superior ( $g = 3$ ).

Unha vez comentados os parámetros básicos que definen un experimento podemos xa pasar a describir o procedemento de medida propiamente dito. Co gallo de garantir a estabilidade da temperatura pónse en marcha o sistema termostático unhas seis horas antes do comezo da experiencia, mentres que o sistema de baleiro tense acceso de forma permanente agás durante longos períodos de inactividade do equipo. Outra operación previa ás experiencias é a purga do calorímetro, que debe ser cargado co líquido escollido

---

<sup>38</sup> Hovorka et al., 1999

como referencia (primaria ou secundaria, segundo o caso). Nunha primeira fase córtase a liña de circulación conectando unha xiringa ao nivel da saída do aparello, e lévase a cabo unha limpeza manual que ten como principal obxectivo a expulsión de posibles partículas sólidas e a evacuación de eventuais microburbullas formadas no interior durante o período de inactividade. Pode prescindirse desta parte cando se realizan experiencias de forma intensiva e continuada e o comportamento do calorímetro é correcto (liñas de base estables). A segunda fase é unha purga por gravidade: en primeiro lugar púrganse separadamente -cos líquidos pertinentes- as dúas vías de admisión, con axuda das chaves de purga e da chave de conmutación; logo, tras seleccionar con esta o produto de referencia, ábrese a chave de paso situada á saída do calorímetro, conéctanse a potencia de base e maila retroalimentación e agárdase a que o sinal no microvoltímetro estabilice. Durante este tempo pode deixarse que o líquido caia directamente no frasco de purga ou ben empregalo para encher un tanto os separadores, o que garantirá despois un caudal máis estable que se empezásemos a tomar medidas con eles baleiros. Este pre-enchido só é recomendable se se trata dun produto viscoso en relación ao líquido problema, xa que en caso contrario estaríamos favorecendo unha xeración continuada de burbullas durante o proceso de medida. Unha vez que o circuíto fica libre de impurezas o sinal faise estable indicando que podemos dar a purga por finalizada. Poñemos entón en funcionamento a bomba peristáltica, o que provoca unha modificación na velocidade de fluxo e polo tanto un cambio nos efectos térmicos. Cando se recobra a estabilidade do sinal pode dar comezo o experimento co rexistro daquel durante un tempo suficientemente longo (aprox. 1 min), que minimize os erros aleatorios. Tal rexistro corresponde á liña de base inicial. Déixase paso seguidamente ao líquido problema xirando a chave de conmutación. Uns 5 minutos máis tarde o sinal, que fora fortemente trastornado polo troco de produtos, volve entrar nunha efémera fase estacionaria amosando que a célula de traballo contén soamente o líquido problema mentres que pola segunda célula segue circulando aínda o fluído de referencia. Esta fase estable denomínase *plateau* e dura pouco máis de 1 minuto, que é o tempo durante o cal realizamos o rexistro. En canto o líquido problema accede á célula de referencia o sistema desestabilízase novamente, até que 9 minutos despois se acaba unha nova liña de base cando ambas células son percorridas pola mesma mostra. Esta liña de base é en xeral distinta da primeira e a diferenza de potencial co *plateau* calcúlase respecto á media de ambas:

$$\Delta V = L_p - \frac{1}{2} (L_{b_1} + L_{b_2}) \quad (3A.78)$$

onde  $L_p$  e  $L_b$  denotan o *plateau* e a liña de base respectivamente, e onde  $\Delta V$  pode ter calquera signo (ver figura 3A.17).

As duracións dos intervalos anteriores veñen determinadas polo caudal e pola lonxitude

do bucle de demora. Se ben no que é a medida, estritamente falando, soamente empregamos uns  $11 \text{ cm}^3$  de líquido problema, hai que contar cun volume maior para poder purgar previamente a correspondente vía de admisión e tamén para dispor dunha reserva de produto se a volta á liña de base se atrasa. Esta é a razón pola que preparamos mostras de  $18 \text{ cm}^3$ . Outra precaución importante é a colocación das dúas botelliñas onde se mergullan as vías de admisión ao mesmo nivel con respecto á horizontal, co gallo de salvagardar a estabilidade do caudal no intre da conmutación de líquidos.

Cabe preguntarse chegados a este punto cal sería o procedemento a seguir para iniciar outra medida dun líquido distinto. Unha primeira opción sería voltar ao líquido de referencia cun proceso  $2 \rightarrow 1$  que nos forneceria de paso un segundo valor para o cociente  $\sigma_2/\sigma_1$ , de acordo co terceiro membro da ec. (3A.76). Estaríamos despois en disposición de introducir unha nova mostra e medir a súa capacidade calorífica volúmica relativa á referencia inicialmente elixida. Este é o método coñecido como o da referencia única, porque todas as capacidades se miden con respecto á dun único líquido. Unha opción alternativa consistiría simplemente en empregar a primeira mostra problema como referencia para a medida da segunda, o que representa un grande aforro de produto e de tempo. Trátase do método das referencias sucesivas. No que segue analizaremos polo miúdo ambas técnicas (esquematisadas na figura 3A.18) e discutiremos en qué situacións é recomendable a unha ou a outra.

O método da referencia única só é interesante cando: (i) o fluído usado como referencia é barato, (ii) a súa capacidade calorífica volúmica é moi similar á das mostras problema, porque en caso contrario o experimentador estaría obrigado a operar a baixa sensibilidade, infrutilizando a potencialidade do calorímetro. O caso típico é o das solucións acuosas de electrólitos, que poden ser medidas tomando sempre como referencia a auga.

Pola contra, as mesturas de non electrólitos presentan en xeral diferenzas de  $\sigma$  cos puros moito maiores, e isto motivou a Grolier e colaboradores<sup>(39)</sup> a deseñar o método das referencias sucesivas: Dada unha serie de mesturas, as medidas realízanse en orde de concentración ascendente dun dos compoñentes, partindo da fracción molar cero até acadar  $x = 1$ ; cada solución medida pasa a xogar o papel de líquido de referencia para a seguinte e a referencia secundaria para toda a serie é un dos compoñentes puros, que non ten por que coincidir necesariamente co de partida. Así, por exemplo, cando queremos analizar as capacidades caloríficas dun conxunto de sistemas binarios que teñen un compoñente común, tomaremos naturalmente este como referencia secundaria en todos os casos, se ben non sempre será conveniente introduci-lo no calorímetro en primeiro lugar por mor dunha

---

<sup>39</sup> Grolier et al., 1975

eventual maior viscosidade do outro compoñente.<sup>(40)</sup> Cando isto acontece asígnaselle provisionalmente a este último o valor  $\sigma = 1$  e refanse todos os cálculos á inversa ao final da experiencia. No caso máis simple no que a referencia secundaria coincide co punto de partida (subíndice 0), a capacidade calorífica volúmica da solución n-ésima vén dada por:

$$\sigma_n = \sigma_0 \prod_{i=1}^n (1 + k \Delta V^{i-1 \rightarrow i}) \quad (3A.79)$$

Se se prevé facer pasar n solucións intermedias (uniformemente distribuídas no rango de concentracións) entre os dous puros A e B, para a escolla da gama modificaremos a ec. (3A.77) como segue:

$$\Delta W = W_0 \frac{\sigma_B - \sigma_A}{\sigma_A} \frac{1}{n+1}, \quad (3A.80)$$

onde supuxemos  $\sigma_A < \sigma_B$ . Deste xeito a técnica das referencias sucesivas permite medir diferenzas de capacidades caloríficas volúmicas operando á máxima sensibilidade do calorímetro. Na actualidade está xeneralizado o seu emprego na determinación de capacidades caloríficas de mesturas orgánicas con calorímetros tipo Picker, e soamente se achan exemplos na literatura de usos do método tradicional en traballos centrados en solucións moi diluídas,<sup>(41)</sup> para as cales se pode tomar sempre como referencia única o solvente puro. A ausencia de erros sistemáticos por acumulación ao tomar referencias sucesivas foi comprobada en numerosas ocasións, xa medindo o sistema de novo pero na dirección oposta,<sup>(42)</sup> xa repetindo as medidas co método da referencia única,<sup>(43)</sup> xa comparando o valor de  $\sigma$  obtido para o segundo compoñente puro co valor que resulta da medida directa con respecto ao heptano.<sup>(44)</sup> Dos devanditos testes pode concluírse que a enorme mellora na sensibilidade da medida que supón o método das referencias sucesivas, compensa a acumulación de pequenos erros que puidesen producirse, fornecendo polo tanto resultados fiables e con pouca dispersión.

Neste traballo utilizamos tamén referencias sucesivas para determinar as capacidades caloríficas volúmicas da maioría dos líquidos puros, porque nunha medida directa respecto ao heptano non tería sido posible operar a alta sensibilidade debido ao elevado valor de  $\Delta\sigma$  e ademais atopariámonos con efectos de fronteira importantes. Os efectos de fronteira xorden cando hai grandes diferenzas nas propiedades físicas e termodinámicas dos fluídos problema e de referencia, e son causados pola fronte de dilución movéndose ao longo do

<sup>40</sup> Calvo et al., 1999; Brocos et al., 1999

<sup>41</sup> Costas e Patterson, 1985; Benson e D'Arcy, 1986; Hovorka et al., 1999

<sup>42</sup> Fortier e Benson, 1976; Tanaka, 1982

<sup>43</sup> Wilhelm et al., 1977; Grolier et al., 1978; Tasker et al., 1984

<sup>44</sup> Tanaka, 1982; Tanaka e Nakamichi, 1997

bucle de demora. Esta fronte expándese ao avanzar porque sempre fica nas paredes do conduto unha película delgada do primeiro líquido, o que conduce a unha dilución continua do segundo.<sup>(45)</sup> O efecto do proceso de mestura que se produce nesta rexión é un cambio de volume, xurdido directamente do volume de exceso e indirectamente dos cambios de temperatura que acompañan á calor de mestura. O devandito cambio de volume pode conducir a disimetrías entre as velocidades de fluxo das dúas células. Así, por exemplo, se os efectos da interdilución se traducen globalmente nunha expansión, isto minguará o caudal na célula de traballo, o cal equivale a diminuír a  $\sigma$  do líquido problema. Ademais, se as propiedades de exceso da mestura de ambos fluídos varían simetricamente coa composición, un test de consistencia como sería o intercambio dos papeis (proceso 2→1 no canto de 1→2) conducirá a maiores discrepancias entre as capacidades caloríficas volúmicas, xa que na determinación de  $\Delta\sigma$  se comete un erro por defecto nun proceso e por exceso no outro. O problema agrávase cando a diferenza de viscosidade entre os dous compoñentes é importante. Picker e col.<sup>(45)</sup> idearon un par de técnicas que pretendían empecer estes efectos indesexados pero que non tiveron un grande éxito: Unha delas consistía en modificar o sistema de circulación empregando dúas bombas no canto dunha, mais isto eliminaba a enorme vantaxe que supón a conexión en serie das celas, ocasionando inestabilidade nas liñas de base. A outra idea era afastar os dous líquidos por un segmento de mercurio, e aínda que os resultados foron satisfactorios o procedemento experimental resultou ser moi pouco práctico. Non obstante, os mesmos autores acharon experimentalmente que para sistemas con propiedades de exceso máis ou menos simétricas respecto á concentración equimolar nada disto é necesario, xa que abonda con tomar a media dos resultados obtidos nos procesos 1→2 e 2→1 para garantir unha exactitude razoable.

Veremos a continuación cómo Tanaka<sup>(46)</sup> analizou a devandita situación explicitamente a partir das ecs. (3A.66) e (3A.67). Se a bomba está colocada á saída do calorímetro, entón o fluxo na célula de referencia ten que ser constante e as variacións ocasionadas nel polos efectos de fronteira soamente afectarán á célula de medida; así:  $d_{r,1} = d_{r,2} \equiv d_r$ . Por outra banda, se  $v^E$  e  $h^E$  son funcións simétricas deberíamos ter:  $d_{w,1} = d_{w,2} \equiv d_w$ . Con estas premisas e supoñendo ausencia de perdas térmicas, as ecs. (3A.66) e (3A.67) combínanse facendo  $\sigma_2 = [(\sigma_2 d_w / d_r)(\sigma_2 d_r / d_w)]^{1/2}$ ,

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \sqrt{\frac{W_o + \Delta W^{1 \rightarrow 2}}{W_o + \Delta W^{2 \rightarrow 1}}} \quad (3A.81)$$

ou tamén, se  $d_w = d_r + \Delta d$ , con  $\Delta d \ll d_r$ , destoutra forma:  $\sigma_2 = (\sigma_2 d_w / d_r + \sigma_2 d_r / d_w) / 2$

<sup>45</sup> Fortier et al., 1976

<sup>46</sup> Tanaka, 1982

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{1}{2} \left[ \left( 1 + \frac{\Delta W^{1 \rightarrow 2}}{W_0} \right) + \frac{1}{\left( 1 + \frac{\Delta W^{2 \rightarrow 1}}{W_0} \right)} \right], \quad (3A.82)$$

coincidindo co atopado empiricamente por Picker. Se non existisen efectos de fronteira, isto é, se se verificase a igualdade

$$1 + \frac{\Delta W^{1 \rightarrow 2}}{W_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta W^{2 \rightarrow 1}}{W_0}} \Leftrightarrow W_0 = - \frac{\Delta W^{1 \rightarrow 2} \Delta W^{2 \rightarrow 1}}{\Delta W^{1 \rightarrow 2} + \Delta W^{2 \rightarrow 1}} \quad (3A.83)$$

entón as ecs. (3A.81) e (3A.82) transformaríanse nunha única expresión:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = - \frac{\Delta W^{1 \rightarrow 2}}{\Delta W^{2 \rightarrow 1}}, \quad (3A.84)$$

que pode ser reescrita en función da magnitude coa cal opera directamente o experimentador, a saber, o incremento de potencial:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = - \frac{k^+ \Delta V^{1 \rightarrow 2}}{k^- \Delta V^{2 \rightarrow 1}} \quad \text{para } \sigma_2 > \sigma_1. \quad (3A.85)$$

Sinxelos cálculos demostran que as ecs. (3A.84) e (3A.85) equivalen ás empregadas por Picker (ecs. (3A.68) e (3A.76), respectivamente).

Fortier e Benson<sup>(47)</sup> mediron as capacidades caloríficas volúmicas dun conxunto diverso de sistemas binarios de non electrólitos, {A + B}, e viron que as series de resultados obtidas no proceso A→B e no B→A coincidían dentro do erro experimental cando as mostras consecutivas correspondían a fraccións molares diferindo en menos de 0.1. Esta é outra das enormes vantaxes do método das referencias sucesivas aplicado á medida de mesturas. Así e todo, aparecen recollidas na literatura<sup>(48)</sup> excepcións á anterior regra de comportamento para sistemas que presentan entalpías de exceso anormalmente grandes e positivas e curvas  $C_p^E$ -x en forma de W, atribuídas ambas a unha acusada diferenza na natureza química dos compoñentes. Neste tipo de mesturas os efectos de fronteira son tan importantes que se fai imprescindible contar cos procesos nos dous sentidos (para concentración crecente e para concentración decrecente); despois promédianse os 2 valores

<sup>47</sup> Fortier e Benson, 1976

<sup>48</sup> Andreoli-Ball et al., 1989; Trejo et al., 1991

de  $\sigma$  obtidos para cada mostra e aínda así cométese un erro sistemático presumiblemente maior que a suma dos aleatorios. Non sendo ese o noso caso, no presente traballo preparamos 12 solucións por sistema, uniformemente distribuídas por todo o rango de concentracións, o que nos permitiu, conforme á pauta típica, desprezar os efectos de fronteira omitindo a realización dos procesos inversos. Cómpre sinalar non obstante, que na determinación de  $\sigma(x)$  para o sistema {THP + 2-heptanona} vímonos obrigados a reducir o número de solucións intermedias de 12 a 4, co gallo de empecer a aparición de burbullas. Así, foi preciso realizar tres series de medidas independentes para facer pasar as 12 mesturas programadas. Por suposto, coidouse que a distribución de solucións en cada serie fose o máis uniforme posible. E dado que se trata dun sistema que presenta valores moi reducidos de  $v^E$  e  $h^E$  (como se verá no cap. 3B) non se considerou necesario comprobar os resultados invertendo a orde dos procesos. Outro sistema que nos obrigou a romper excepcionalmente outra das normas básicas no manexo do Picker, tamén por mor da pertinaz aparición de burbullas, foi {THP + 2-pentanona}. Neste caso as mostras tiveron que ser introducidas na orde de viscosidade crecente (partindo da cetona para rematar no éter), en contra do recomendado tipicamente,<sup>(49)</sup> o que ocasionou unha deriva non desprezable na liña de base. Unha deriva da mesma orde foi observada tamén durante a medida de {THP + ciclopentanona}, a pesar de que neste último caso a orde de acceso de líquidos (cetona  $\rightarrow$  éter) si era a de viscosidade decrecente. Como se ve, foron as mesturas contendo tetrahidropirano as que resultaron máis problemáticas na súa manipulación co calorímetro Picker.

Como xa temos dito, para a determinación das capacidades caloríficas volúmicas dos produtos puros acudimos tamén ao método das referencias sucesivas, pero coa diferenza de que neste caso aquelas non son máis que outros líquidos puros. Se o obxectivo é establecer para un composto dado un valor de  $\sigma$  relativo ao do heptano, o procedemento consiste en escoller unha sucesión de líquidos a intercalar entre ambos que nos minimize os  $\Delta\sigma$  e mailos efectos de fronteira. O ideal para o aforro de produtos é que os líquidos que compoñen a tal sucesión pertencen tamén ao conxunto do noso interese, de tal xeito que non sexa preciso recorrer a terceiros intermediarios. O deseño da estratexia de medida, ou o que é o mesmo, a elección das sucesións, esixe unha coidadosa comparación das viscosidades, un coñecemento aproximado das  $h^E$  que acompañan á mestura de cada par, unha estimación dos  $\Delta\sigma$  previstos segundo os datos da literatura, e incluso ter en conta as similitudes químicas para procurar a compatibilidade entre elementos consecutivos da serie. Así, o único líquido que foi medido directamente con respecto ao heptano no presente traballo foi o tetrahidropirano, que ten unha capacidade calorífica volúmica moi similar a aquel, mentres que o éter escollido para "conectar" coas cetonas foi o 1,3-

---

<sup>49</sup> Jiménez et al., 1994

dioxolano. Todas as experiencias se realizan nas dúas direccións para minguar aínda máis o erro debido aos efectos de fronteira que poida haber, e que será por suposto moito menor que se empregásemos o método da referencia única, o cal por outra banda tamén carrexaría unha maior dispersión.

Como resultado do procedemento que vimos de describir, establécese para cada puro un valor de  $\sigma$  que está en última instancia referido ao do heptano. Logo, nun experimento calquera de medida de capacidades caloríficas volúmicas de mesturas, escóllese un dos compoñentes puros como referencia secundaria mentres que a  $\sigma$  do outro é obtida novamente ao final do proceso. Isto permite ao experimentador comprobar a consistencia interna das medidas, verificando se resulta a mesma capacidade calorífica volúmica polos dous camiños,<sup>(50)</sup> isto é, tomando como referencias sucesivas líquidos puros a partir da referencia primaria ou mesturas binarias a partir da referencia secundaria.

Examinaremos deseguida as desvantaxes do método das referencias sucesivas con respecto ao da referencia única, como son (i) o progresivo cambio da temperatura media de medida<sup>(51)</sup> e (ii) as inevitables discontinuidades no proceso ocasionadas pola necesidade de evacuar os separadores.

A caudal e potencia de base constantes é claro, de acordo coa ec. (3A.62), que o incremento de temperatura que sofren as células aumentará (ou minguará) progresivamente cando pasamos dun puro ao outro puro a través de toda a sucesión de solucións intermedias:  $A \rightarrow \text{sol } 1 \rightarrow \text{sol } 2 \rightarrow \text{sol } 3 \dots \rightarrow \text{sol } n \rightarrow B$ . Idéntico comentario aplícase entón á temperatura media de medida. Obviamente, a temperatura inicial deberá ser a mesma para todas as medicións de  $\Delta\sigma$  realizadas ao longo dunha serie, condición que podería reconsiderarse no caso de empregarse o método da referencia única, onde cada unha das experiencias é independente da anterior. Non obstante, dado que neste traballo nos movemos no intervalo  $1 \leq \Delta T \leq 1.2$  K, a deriva da temperatura media nunca será maior que 0.1 K, cantidade que xa citamos anteriormente como o erro máximo na temperatura real da medida. Dun xeito máis xeral, Fortier e Benson<sup>(51)</sup> afirman que cando  $(\sigma_B - \sigma_A)$  representa menos do 20% de  $\sigma_A$  e os  $\Delta T$  son da orde de 1 K, a deriva na temperatura media se mantén por debaixo de 0.1 K. Polo tanto, sempre que  $\partial\sigma/\partial T$  non sexa importante, a contribución da deriva da temperatura media ao erro experimental total será desprezable.

O segundo problema asociado co método das referencias sucesivas é específico do equipo empregado neste traballo. Xa comentamos anteriormente que contamos cun sistema de separadores que non é quen de absorber máis de 125 cm<sup>3</sup> de produto garantindo ao

---

<sup>50</sup> Tanaka, 1982; Tanaka e Nakamichi, 1997

<sup>51</sup> Fortier e Benson, 1976

mesmo tempo a estabilidade do caudal. Tendo en conta que se precisan polo menos 16 min, no mellor dos casos, para a medida de cada mostra e que o caudal é de  $0.66 \text{ cm}^3/\text{min}$ , chégase doadamente á conclusión de que é imposible facer pasar de forma ininterrompida as 14 mostras desexadas por sistema (12 solucións + 2 puros). Como a miúdo se leva a cabo un pre-enchido dos separadores antes do inicio da experiencia, estes esgotan o seu volume útil pouco despois de pasado o ecuador daquela. É obrigado, xa que logo, paralizar nalgún intre o experimento co gallo de evacuar líquido do compartimento orgánico ao tempo que se repón auga no compartimento inerte. Isto adoitamos facelo xusto no medio de cada serie. Procédese como segue: Inmediatamente despois da lectura dunha liña de base detense o funcionamento da bomba peristáltica e péchase a saída do calorímetro, para abrir a continuación e por esta orde as chaves de purga de orgánico e de entrada de auga nos separadores. O proceso de purga dura uns 20 min e debe deterse antes de que o compartimento orgánico fiquese totalmente baleiro, para garantir que se acade con rapidez un caudal (e xa que logo un sinal) estable ao reiniciar a experiencia. Entón repítense as manobras anteriores en orde inversa. Unha vez que o equipo fornece un sinal estable realízase unha segunda lectura da liña de base, que puido derivar a raíz do paro, e é este valor (e non o precedente) o que se toma como primeiro valor de  $L_b$  na ec. (3A.78), para o cálculo do seguinte punto da serie. É obvio que o risco de evaporación selectiva dun dos compostos da mestura dentro do frasquiño que alimenta a entrada do calorímetro, é moito maior para a solución involucrada no paro forzoso que para calquera das demais, o que explica en parte a posible discrepancia entre as lecturas 1ª e 2ª da "mesma" liña de base. É recomendable programar a priori cando se vai levar a termo a evacuación dos separadores e preparar un maior volume de disolución para ese punto, co gallo de minimizar ese risco. Esta precaución permite ademais alargar o tempo de agarda para a 2ª lectura da liña de base, no caso de que o sinal se amose inestable cando se recomeza a experiencia.

Ao rematar unha sesión de traballo co calorímetro Picker, non sempre é aconsellable deixar no seu interior a última mostra que se manipulou. Cando se trata dun líquido propenso á formación de burbullas como un alcol, ou un éter, cómpre substituílo por outro que careza de tal inclinación, por exemplo un alcano ou unha cetona. Isto evitará desagradables sorpresas na seguinte sesión.

#### *Obtención de $C_p^E$ e análise dos distintos tipos de erros*

Calquera calorímetro que, ao igual que o Picker, forneza capacidades caloríficas volúmicas, obriga ao experimentador a contar tamén con datos precisos de densidade para poder realizar a transformación á magnitude física de interese, capacidade calorífica molar, a través da relación  $C_p = \sigma v = \sigma (M/\rho)$ . Finalmente, a ec. (3A.52) daríanos o valor de  $C_p^E$

para cada mestura.

Os erros que contribúen á incerteza nos valores de  $C_p^E$  poden ser clasificados en 4 grupos: sistemáticos proporcionais a  $\Delta\sigma$ , sistemáticos aparentemente aleatorios, aleatorios propiamente ditos, e erros asociados a magnitudes distintas de  $\sigma$ , que se propagan ao calcular  $C_p$  e  $C_p^E$ . Os erros sistemáticos determinan a exactitude dos datos experimentais, mentres que os aleatorios determinan a súa precisión e teñen como cota inferior a sensibilidade do aparello.

### Erros sistemáticos proporcionais a $\Delta\sigma$

Os erros sistemáticos proporcionais a  $\Delta\sigma$  teñen a particularidade de que poden ser eliminados ou minimizados a posteriori, se se conseguen determinar con fiabilidade os correspondentes factores de corrección. O procedemento aparece exposto nun traballo de Picker e col.<sup>(52)</sup> As fontes deste tipo de erros son esencialmente tres:

- ▀ O proceso de calibración eléctrica, que ademais de fornecer os valores  $k^+$  e  $k^-$  cunha certa incerteza, nunca consegue reproducir con absoluta fidelidade as condicións dunha medida real. Para decatarse disto abonda simplemente con comparar o número de variables nas ecs. (3A.66) (ou (3A.67)) e (3A.68). O emprego desta última ecuación está máis que xustifico durante a calibración porque só hai un líquido circulando, mentres que nunha medida real, onde temos dous, é xa produto dunha aproximación.
- ▀ A incerteza asociada ao valor de  $\sigma$  para a referencia primaria, que neste caso é o heptano. Unha cota máxima para esta incerteza pode ser a discrepancia entre os mellores datos da literatura, que como xa temos dito é da orde do 0.2% en  $C_p$ .<sup>(53)</sup> Wilhelm et al.<sup>(54)</sup> estiman que a contribución ao erro en  $C_p^E$  por esta vía raramente excede  $0.02 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  á concentración equimolar.
- ▀ As fugas térmicas son, con diferenza, a fonte máis importante de erros sistemáticos e tamén a que máis controversias suscita entre os diversos investigadores, até o punto de atoparmos na literatura con afirmacións contraditorias ao seu respecto. En principio, poden verse involucrados nas perdas os tres mecanismos de propagación de calor (condución, convección e radiación). Non obstante, presúmese que o baleiro elevado que se mantén na camisa calorimétrica elimina as fugas por convección.<sup>(55)</sup> En relación a isto é cando menos abraiante o achado de Tasker et al.,<sup>(56)</sup> quen atoparon que o factor

<sup>52</sup> Desnoyers et al., 1976

<sup>53</sup> Brown e Ziegler, 1979

<sup>54</sup> Wilhelm et al., 1977

<sup>55</sup> Fortier et al., 1976; Smith-Magowan e Wood, 1981; Conti et al., 1994

<sup>56</sup> Tasker et al., 1984

de corrección por perdas térmicas para o seu calorímetro (Sodev) era practicamente insensible ao grao de baleiro establecido ao redor das células. As fugas por condución poden darse a través das paredes das células, no propio seo do líquido ou, preferentemente,<sup>(57)</sup> a través dos fíos eléctricos de cobre, a pesar de que no deseño do aparello se minimiza o seu grosor. Nótese que as perdas térmicas introducen un erro no valor de  $W_0$  pero non no de  $\Delta W$ , porque o sistema de retroalimentación non inflúe na temperatura final da célula.<sup>(57)</sup> Se malia as fugas seguimos a traballar co valor de  $W_0$  non corrixido (o obtido na calibración eléctrica), o incremento real de temperatura será menor que o esperado, de acordo coa ec. (3A.62), e mediremos un  $\Delta\sigma$  que será menor en valor absoluto que o real (ec. (3A.69)).

A determinación do factor de corrección  $f$  para  $W_0$  pode facerse cunha calibración química<sup>(56)</sup> (se existe algún estándar á temperatura de operación) ou física (non eléctrica!); esta última requiriría realizar modificacións substanciais no sistema de circulación de líquidos e/ou na circuitería eléctrica do equipo.<sup>(55,58)</sup> Fortier et al.<sup>(59)</sup> determinaron que no seu calorímetro (Techneurop) as perdas térmicas representaban un 1.2% da potencia disipada, para incrementos de temperatura de 1 K, e introduciron un factor de corrección variable proporcional a  $\Delta T$  (de xeito que cando se emprega o método das referencias sucesivas  $f$  vai variando coa temperatura media de medida<sup>(60)</sup>). Desnoyers et al.<sup>(57)</sup> non foron quen, utilizando o mesmo calorímetro, de reproducir con similares resultados os experimentos dos anteriores autores encamiñados á estimación das perdas. Ademais, argumentan que é difícil xustificar a aplicación dun factor de corrección para  $W_0$  cando a temperatura do calorímetro é próxima á da habitación, tendo en conta a incerteza existente na medida de  $\Delta\sigma/\sigma$  e partindo da base de que a magnitude das fugas aumenta coa diferenza de temperatura entre as células e o exterior. Pola contra, Tanaka<sup>(61)</sup> probou a levar esta diferenza até os 5 K e dixo non observar a menor repercusión na magnitude das perdas térmicas. Curiosamente este autor preocupouse, non obstante, de controlar que a temperatura do laboratorio non derive en máis de 0.5 K durante un experimento, co gallo de reducir á súa vez a deriva nas liñas de base. Cabe preguntarse se esta deriva que se pretende evitar non respondería en parte a unha variación das perdas térmicas en función da temperatura exterior... Tanaka expresa as perdas no seu calorímetro (tamén Techneurop) coma unha función cuadrática de  $\Delta T$  e di que ascenden ao 2.5% de  $W_0$  para incrementos de temperatura de 1 K. Vemos pois como tres traballos independentes chegan a conclusións ben diferentes verbo das fugas térmicas dun mesmo modelo comercial de calorímetro Picker. No ano 1991, Carter e

---

<sup>57</sup> Desnoyers et al., 1976

<sup>58</sup> Carter e Wood, 1991

<sup>59</sup> Fortier et al., 1976

<sup>60</sup> Fortier e Benson, 1976

<sup>61</sup> Tanaka, 1982

Wood<sup>(62)</sup> publican unha review crítica sobre o tema e constatan que non existe un consenso acerca da mellor maneira de avaliar as perdas e determinar o correspondente factor de corrección. Presentan un modelo teórico de fugas rigoroso e completo, e propoñen un novo método de medida que faría innecesarias as correccións (pero que requiriría realizar importantes modificacións no deseño dun equipo convencional).

Para unha potencia de base dada  $W_o$ ,  $f$  non depende só de parámetros de operación coñecidos a priori polo experimentador, como o grao de baleiro ou o caudal (en liñas xerais  $f$  mingua cando  $d$  aumenta<sup>(63)</sup>). Tamén é fortemente dependente da natureza dos líquidos de traballo, a través de propiedades como a condutividade térmica e a capacidade calorífica volúmica, que determina en última instancia o incremento de temperatura teórico. Así, Zegers e Somsen<sup>(64)</sup> estimaron que as fugas térmicas no seu calorímetro (Setaram) eran do 1.26% durante a manipulación de líquidos non electrólitos, mentres que se reducían a só un 0.58% ao manexar disolucións acuosas nas mesmas condicións. Dedúcese entón que no curso dun experimento as perdas non teñen por que ser idénticas nas 2 células, tal como ben expresaban as ecs. (3A.63) e (3A.64). O método das referencias sucesivas correctamente aplicado minimiza tal disimetría, que é de todo indesexable.

No presente traballo non se aplicou ningún tipo de corrección por perdas térmicas, pero si se tiveron estas en conta nos múltiples tests realizados polo Dr. A. H. Roux para seleccionar o caudal, que se situou finalmente no intervalo onde as fugas son mínimas tanto na parte inicial das células (na que se atopan os díodos) coma na parte final (que aloxa aos termistores).

### **Erros sistemáticos aparentemente aleatorios**

As fontes de erros sistemáticos aparentemente aleatorios e ligados ao equipo calorimétrico xa foron analizadas polo miúdo (dando as claves para minimizar aqueles) e son:

- ▶ Efectos de fronteira.
- ▶ Discrepancias na temperatura media das medidas cando empregamos o método das referencias sucesivas.
- ▶ Efectos colaterais da purga dos separadores, cando esta se realiza no medio dunha serie de medidas con referencias sucesivas. É doado detectalos nunha representación de  $\sigma$  contra  $x$ , onde un salto ou un cambio brusco de tendencia no medio da curva poñen de

---

<sup>62</sup> Carter e Wood, 1991

<sup>63</sup> Zegers et al., 1986; Carter e Wood, 1991

<sup>64</sup> Zegers e Somsen, 1984a

manifesto que tras a interrupción para a purga non se recuperaron as condicións preexistentes (talvez por non se teren tomado as debidas precaucións). Cando isto acontece, recoméndase desbotar todas as medidas desa serie e repetir o experimento completo.

Outras fontes de erros sistemáticos aparentemente aleatorios e non ligados directamente á instrumentación son:

- As impurezas dos produtos. En particular, o contido en auga das mostras pode aumentar desde o intre en que se preparan até que son introducidas no calorímetro varias horas máis tarde, ao non incorporaren criba molecular.
- Evaporación selectiva dun dos compostos nos frasquiños que conteñen as mesturas.

### Erros aleatorios

Os erros aleatorios maniféstanse na dispersión rexistrada na lectura das voltaxes de saída e que comunmente se coñece como ruído. Adquiren importancia cando a razón sinal/ruído é pequena, o que determina en última instancia a sensibilidade do aparello como ben exemplificaron Fortier e col.<sup>(65)</sup> O control do ruído pasa por acadar unha alta estabilidade do sistema termostático e mais do caudal, e por minimizar os efectos de fronteira así como o espazo ocupado por esta. Zegers et al.<sup>(66)</sup> recomendan que as variacións no caudal non superen  $\pm 0.1\%$ . Ademais, a súa magnitude non debe ser demasiado baixa, non só porque isto fomentaría as fugas térmicas senón tamén porque se ensancharía moito a fronteira. Neste sentido, os mesmos autores desaconsellan a técnica de caída por gravidade cando os líquidos problema son viscosos. Se o nivel de ruído segue sendo alto a pesar de todas as precaucións anteriores, Tasker e col.<sup>(67)</sup> suxiren alongar o bucle de demora como medida adicional, co gallo de aumentar o tempo de espera para o equilibrio.

A sensibilidade do aparello non é unha característica inherente a este, no sentido de que non depende só da gama de operación seleccionada e da estabilidade conseguida no caudal e no sistema termostático, senón que vén determinada tamén polos valores de  $\Delta T$  e  $d$ . A sensibilidade reportada tipicamente na literatura,  $7 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ , acádase para caudais en torno a  $0.6 \text{ cm}^3/\text{min}$  e incrementos de temperatura da orde de  $1.5\text{-}1.6 \text{ K}$ .<sup>(65,66)</sup> Nas condicións de operación do presente traballo ( $1 \leq \Delta T \leq 1.2 \text{ K}$ ,  $d = 0.66 \text{ cm}^3/\text{min}$ , estabilidade do termóstato  $\pm 0.005 \text{ K}$ ) estimamos que o límite de detección está en  $1 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ .

<sup>65</sup> Fortier et al., 1974

<sup>66</sup> Zegers et al., 1986

<sup>67</sup> Tasker et al., 1984

### Erros non asociados ás capacidades caloríficas volúmicas

A propagación da incerteza en  $x$  a  $C_p^E$  foi analizada por Tanaka,<sup>(68)</sup> quen achou que un erro de até  $3 \cdot 10^{-4}$  na fracción molar non contribúe en máis de  $0.005 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ao erro da capacidade calorífica molar de exceso.

Tocante ás densidades necesarias para converter capacidades caloríficas volúmicas en capacidades caloríficas molares, xa fixemos notar que deben ser coñecidas con bastante precisión: en xeral é desexable que a súa incerteza non sexa maior de  $1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , o que se traduce nun erro de varias milésimas de  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  en  $C_p^E$ . O ideal sería ademais obter datos experimentais de  $\sigma$  e  $\rho$  das mesmas mostras físicas. Así, hai autores<sup>(69)</sup> que optan incluso por prescindir de datos de densidade xa publicados e as miden de novo, só para facer coincidir as fraccións molares dos  $\sigma$  e  $\rho$  experimentais. Neste sentido tivo un certo éxito a proposta de empregar un densímetro dinámico de oscilación mecánica tipo Picker, colocado en serie co calorímetro e conectado á saída deste.<sup>(70)</sup> No presente traballo, as densidades e as capacidades caloríficas volúmicas foron medidas en distintos laboratorios e en momentos moi arredados no tempo, polo que os cálculos de  $C_p$  non se realizaron con valores experimentais directos, senón axustados (como se explica no capítulo 3B). Aínda así, estimamos que a contribución da incerteza nas densidades ao erro total de  $C_p^E$  se mantén relativamente pequena.

Existe un acusado desacordo entre os diversos autores á hora de estimar a incerteza dos datos obtidos cun calorímetro tipo Picker. En parte, isto parece derivar das discrepancias na determinación das fugas térmicas e na súa corrección. Por outra banda, acontece a miúdo que a diferenza entre os valores de  $C_p$  reportados para un mesmo líquido con calorímetros Picker excede a suma das incertezas proclamadas polos correspondentes autores. Así, por exemplo, Conti et al.<sup>(71)</sup> miden para certos líquidos puros valores de  $C_p$  que son até 0.6% menores que os obtidos por Fortier et al.,<sup>(72)</sup> e Tasker et al.<sup>(73)</sup> obteñen  $\phi_{c,i}$  que son até  $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  menores que os da literatura. Podería argumentarse que os erros sistemáticos afectan moito máis a  $C_p$  que a  $C_p^E$ , e que polo tanto as comparacións desta última magnitude deberían ser máis satisfactorias. Nesta liña, Tanaka<sup>(68)</sup> mediu as  $C_p^E$  de sistemas que foran previamente recomendados como test por Grolier e col.<sup>(74)</sup> en

---

<sup>68</sup> Tanaka, 1982

<sup>69</sup> Perron et al., 1975

<sup>70</sup> Grolier et al., 1975

<sup>71</sup> Conti et al., 1994

<sup>72</sup> Fortier et al., 1976

<sup>73</sup> Tasker et al., 1984

<sup>74</sup> Grolier et al., 1978

base a datos propios e de Fortier e Benson,<sup>(75)</sup> pero os seus resultados non coincidiron cos destes autores dentro das bandas de erro experimentais, a pesar de empregaren todos eles a mesma versión comercial (Techneurop) do calorímetro Picker.

Dado un conxunto de sistemas binarios, aínda que non se dispoña na literatura de datos de  $C_p^E$  cos cales establecer comparacións sempre queda a posibilidade de comprobar a consistencia interna dos propios resultados. O método máis simple consiste en tomar nota dos valores de  $\sigma$  obtidos por diferentes "camiños" para cada un dos líquidos puros, como xa explicamos anteriormente. Cando tratamos con series homólogas, como é o caso, o número de posibles comparacións é maior para o compoñente común da serie. Para os éteres obxecto de estudo neste traballo, as discrepancias máximas entre os valores de  $\sigma$  obtidos por un mínimo de 4 camiños distintos están no intervalo [0.1, 0.3]%. Outro test obvio é a realización das experiencias nos dous sentidos: 1→2 e 2→1. Isto fíxose en todas aquelas series de medidas especificamente deseñadas para determinar as capacidades caloríficas volúmicas dos líquidos puros. Así, para cada par de líquidos consecutivos dentro dunha serie, 1 e 2, o cociente  $\sigma_2/\sigma_1$  foi avaliado por duplicado. As discrepancias atopadas van desde o 0.01% até o 0.06% (agás en dous casos illados nos que se chegou a 0.2 e 0.5% porque foi preciso empregar a escala  $g=3$ ). A operación en ambos sentidos non soamente nos permite minguar o erro tomando valores medios, senón que tamén nos informa sobre a idoneidade da estratexia de medida: Dependendo da maior ou menor compatibilidade física e química entre os líquidos 1 e 2, ou o que é o mesmo, da menor ou maior magnitude dos efectos de fronteira, as discrepancias atopadas serán menores ou maiores. Xa comentamos que no tocante ás mesturas propiamente ditas non se considerou necesario o devandito test. De todos os xeitos, dada a acusada tendencia das nosas mesturas a desenvolver burbullas de aire na liña calorimétrica, estaba totalmente desaconsellada a inversión na orde de medida, porque isto tería implicado facer pasar as mostras na orde de viscosidade crecente, o que estimularía aínda máis a xeración de burbullas.

Por último, existe unha regra "de andar por casa" bastante xenérica que nos delimita as condicións de bo funcionamento do calorímetro Picker: As medidas teñen unha calidade aceptable cando o nivel de ruído está no intervalo [0.01, 0.1]%, entendéndose por nivel de ruído o cociente entre a dispersión nas voltaxes de saída e o valor  $\Delta V$  (ec. (3A.78)), multiplicado por 100. O porqué do límite superior é obvio: trátase de poñer unha cota máxima á dispersión, é dicir, aos erros aleatorios. Acadando niveis de ruído moi altos entraríamos no límite de sensibilidade do aparello. No extremo oposto, por debaixo do 0.01%, os resultados serían cada vez máis e máis reproducibles, pero aumentarían tamén

---

<sup>75</sup> Fortier e Benson, 1976

na mesma medida os erros sistemáticos, debido aos efectos de fronteira e ás diferentes propiedades físicas (particularmente condutividades térmicas) dos dous líquidos involucrados en cada medida.

No presente traballo estimamos en liñas xerais que o erro total nas medidas de  $\Delta\sigma$  é menor de  $\pm 0.5\%$ , mentres que os valores de  $C_p^E$  levan asociada unha incerteza non maior de  $\pm 0.02 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Non obstante, debido aos enormes atrancos atopados na manipulación co Picker das mesturas {THP + cetonas lineares}, sospeitamos que os erros nestes sistemas poden exceder as anteriores cotas.



Para finalizar enumeraremos as vantaxes e desvantaxes do equipo empregado para determinar capacidades caloríficas molares de exceso. Entre as vantaxes cómpre subliñar a súa alta precisión e relativa rapidez: un sistema binario de 12 puntos pode en principio ser medido en menos de 6 horas. Tocante ás desvantaxes, constatamos esencialmente tres:

- ▀ Carece dunha vocación universal, no sentido de que non é quen de manipular calquera tipo de líquido. Na práctica o seu uso está restrinxido a un intervalo de viscosidades: grosso modo [0.4, 12] cp. A imposibilidade de traballar con mostras moi viscosas<sup>(76)</sup> podería superarse redeseñando o sistema de circulación: por exemplo, Zegers e Somsen<sup>(77)</sup> optaron polo emprego de  $\text{N}_2$  a presión para a admisión de líquidos no calorímetro, no canto de colocaren unha bomba á saída; Rield e Delmas,<sup>(78)</sup> pola súa banda, cando tiveron que medir solucións de grande viscosidade aumentaron a área transversal media do sistema, substituíndo os diversos tubiños que o compoñen por outros co dobre de sección (por suposto, non puideron facer o propio coas células). Se pola contra a mostra é demasiado fluída e ten ademais unha elevada presión de vapor, os problemas están tamén garantidos, en forma de burbullas.<sup>(79)</sup>
- ▀ Dado que o que se obteñen son capacidades caloríficas volúmicas, é necesario contar con datos precisos de densidades á mesma temperatura, para levar a termo a transformación a capacidades caloríficas molares. Neste sentido representa un notable avance o calorímetro ideado por Smith-Magowan e Wood,<sup>(80)</sup> que permite a determinación de  $C_p$  a moitas temperaturas cando a densidade se coñece só a temperatura ambiente.

<sup>76</sup> Aucouturier, 1994; Aucouturier et al., 1999

<sup>77</sup> Zegers e Somsen, 1984b

<sup>78</sup> Rield e Delmas, 1984

<sup>79</sup> Jolicoeur et al., 1972

<sup>80</sup> Smith-Magowan e Wood, 1981

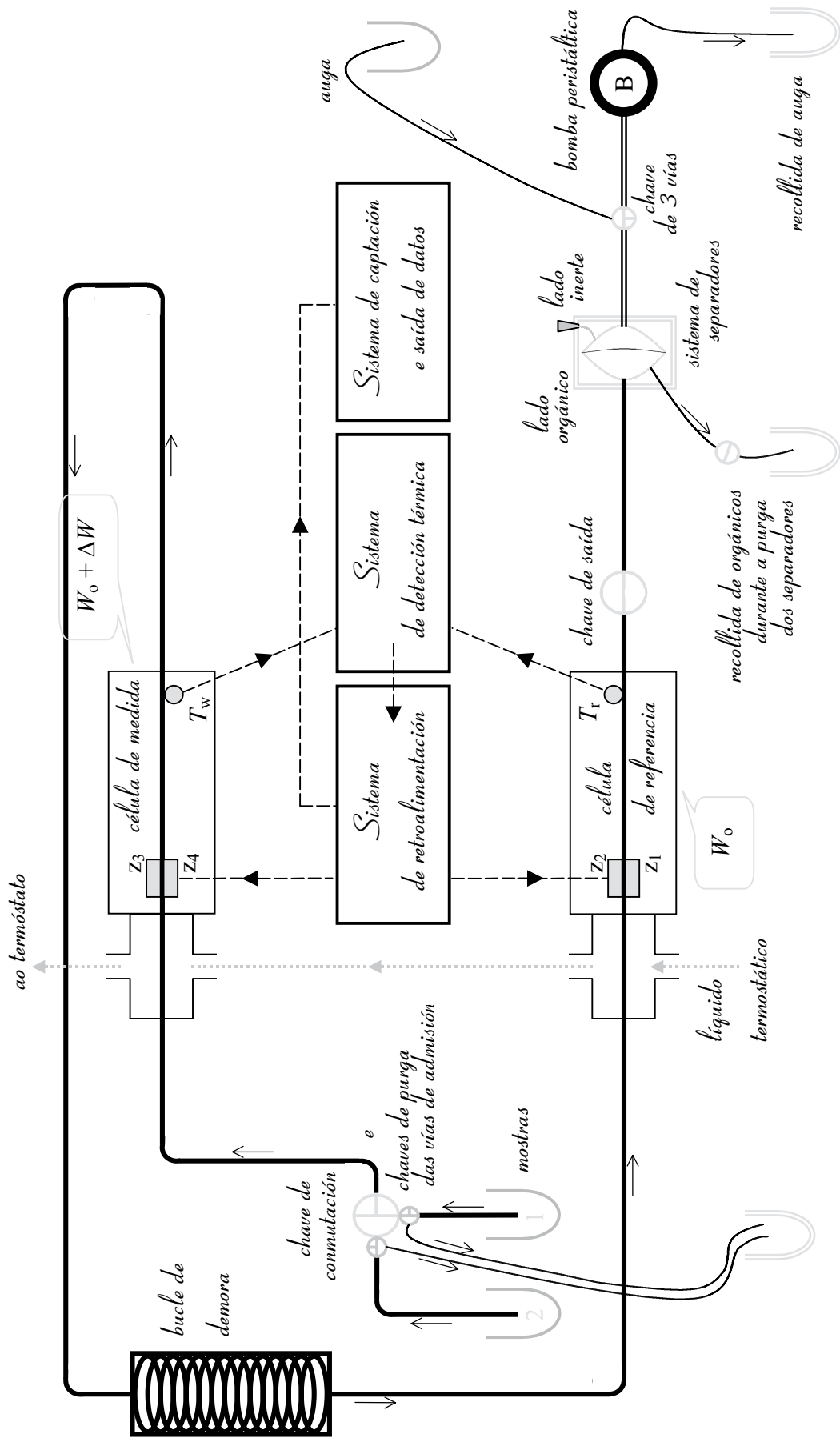
- ▶ O equipo está pensado para operar soamente a temperaturas próximas á do ambiente. Non se poden realizar doadamente<sup>(81)</sup> estudos en función da temperatura, o que nos daría máis xogo de cara á obtención doutras propiedades, como se explicaba na parte introdutoria. Ademais, en canto nos afastásemos da temperatura ambiente aumentarían as fugas térmicas e faríase indispensable realizar as correspondentes correccións.

---

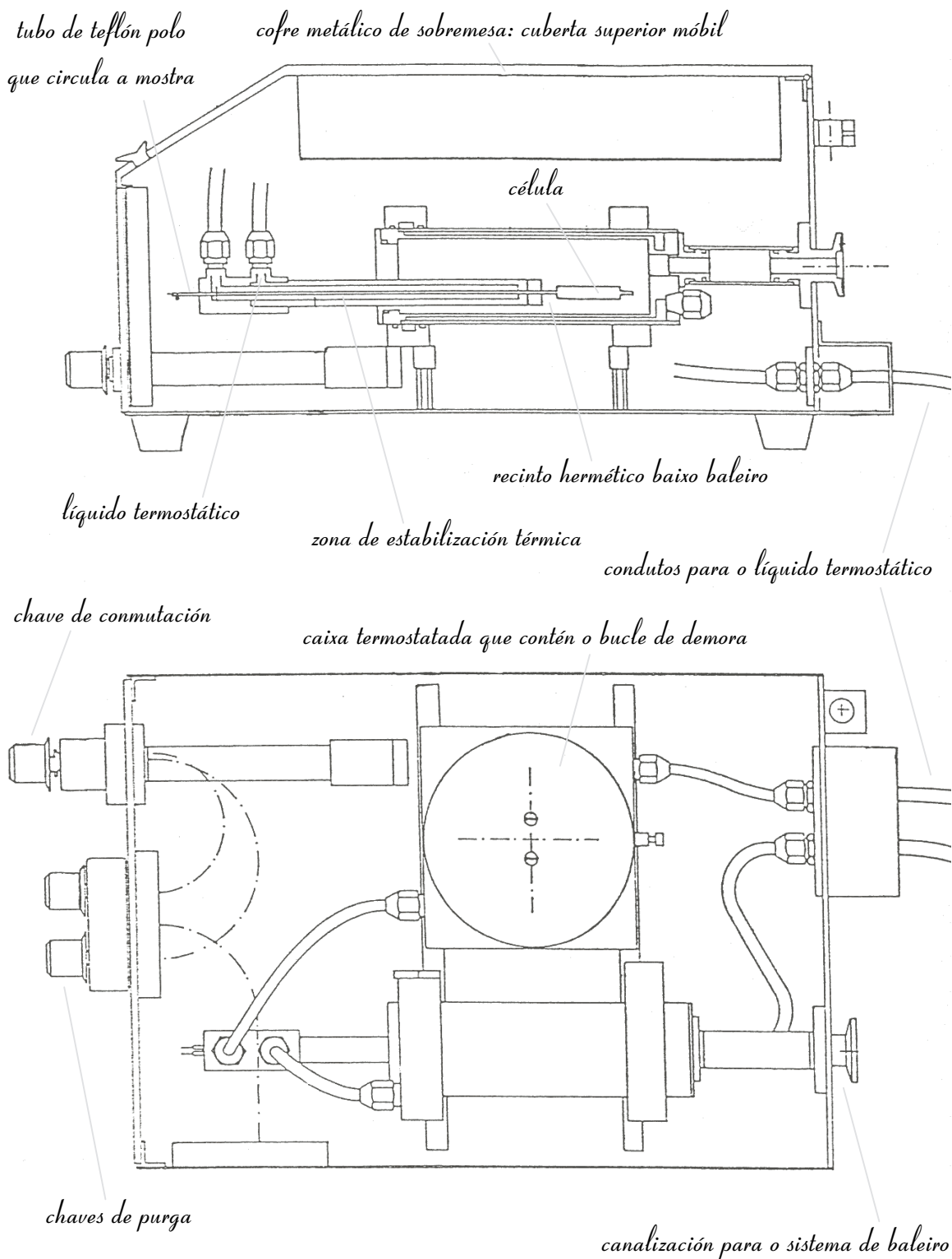
<sup>81</sup> Aucouturier, 1994



**Figura 3A.13**  
Montaje experimental para a determinación de  $C_p^E$  con calorímetro Picker



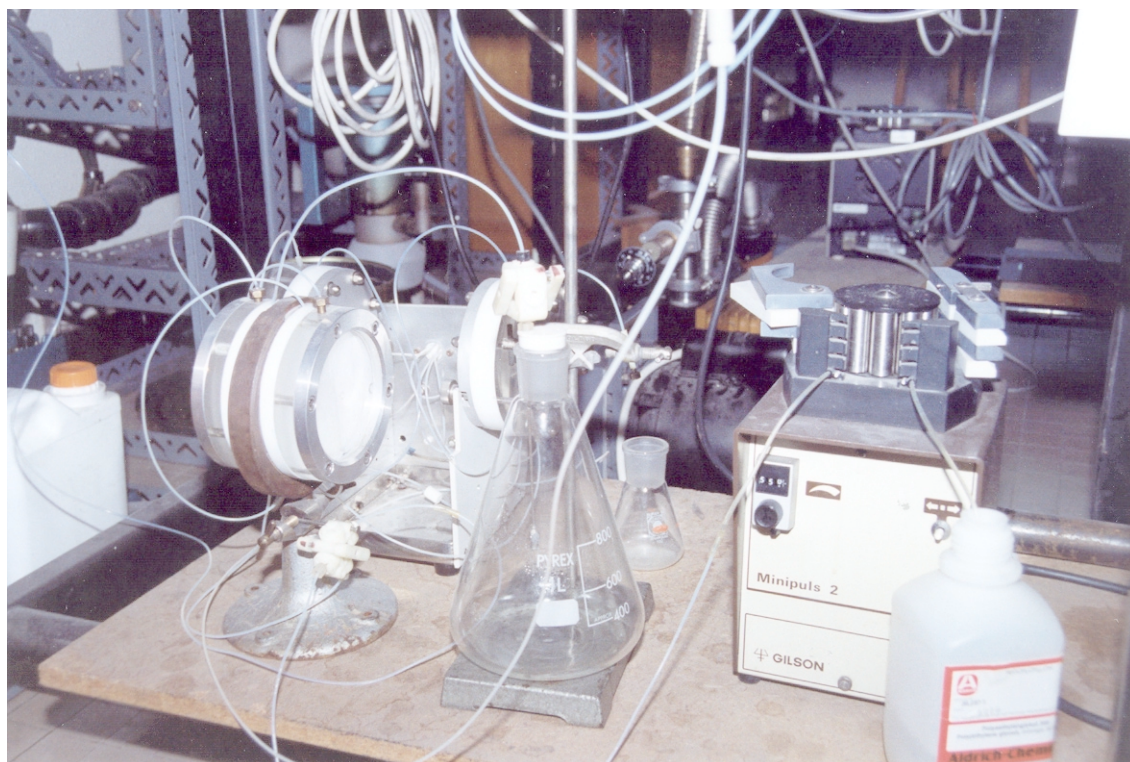
**Figura 3A.14**  
Esquema de funcionamento do equipo empregado para a determinación de capacidades caloríficas.



**Figura 3A.15**

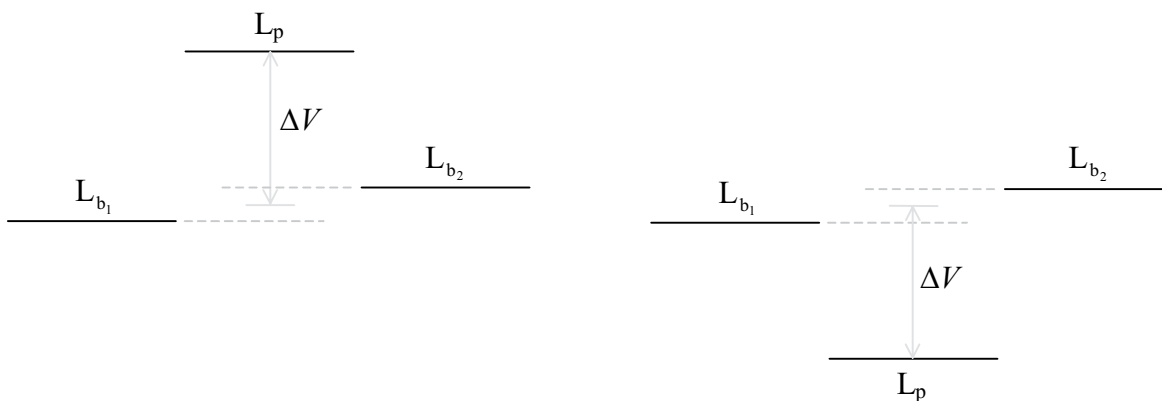
Cortes transversais lateral e superior da unidade central do microcalorímetro Picker (debuxo emprastado da tese de doutoramento de Cobos<sup>(1)</sup>)

<sup>1</sup> Cobos, 1987

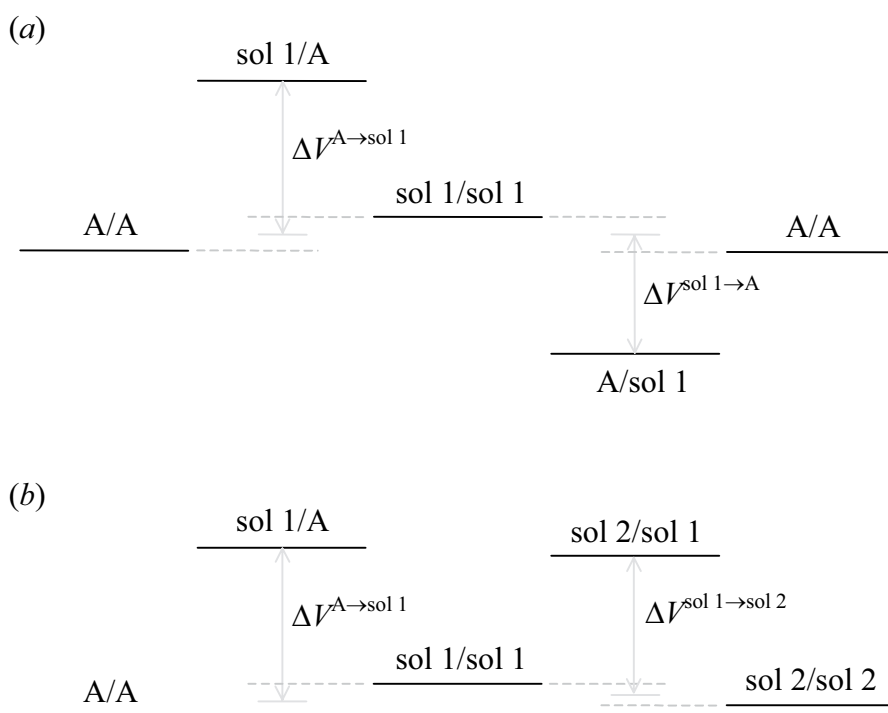


**Figura 3A.16**

Último tramo do sistema de circulación: conxunto de separadores e bomba peristáltica



**Figura 3A.17**  
Exemplos gráficos do cálculo de  $\Delta V$ , que pode ter calquera signo



**Figura 3A.18**  
Esquemas exemplificativos das dúas técnicas de medida:

- (a) método da referencia única
- (b) método das referencias sucesivas

Indícase explicitamente o contido das células de traballo (w) e de referencia (r): w/r

## Bibliografía citada

- Andreoli-Ball, L.; Costas, M.; Patterson, D.; Rubio, R. G.; Masegosa, R. M.; Cáceres, M. Solution non-randomness and the W-shape concentration dependence of  $C_p^E$  for hexafluorobenzene and chloronaphthalene in hydrocarbons. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 882-887.
- Aucouturier, C. *Contribution a l'étude thermodynamique des oligomères et polymères hydrosolubles (polyéthylènes glycols) en milieu micellaire anionique (dodécylsulfate de sodium)* -Tese de doutoramento-; Univ. Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, Decembro 1994.
- Aucouturier, C.; Roux-Desgranges, G.; Roux, A. H. Excess molar volumes and excess molar heat capacities of (polyethylene glycols + water) at temperatures between  $T = 278$  K and  $T = 328$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 289-300.
- Bendiab, H.; Roux-Desgranges, G.; Roux, A. H.; Grolier, J.-P. E.; Patterson, D. Excess heat capacities of ternary systems containing chlorobenzene or chloronaphthalene. *J. Sol. Chem.* **1994**, *23*, 307-323.
- Benson, G. C.; Kiyohara, O. Evaluation of excess isentropic compressibilities and isochoric heat capacities. *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 1061-1064.
- Benson, G. C.; D'Arcy, P. J.; Sugamori, M. E. Heat capacities of binary mixtures of 1-hexanol with hexane isomers at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1983**, *71*, 161-166.
- Benson, G. C.; D'Arcy, P. J. Excess isobaric heat capacities of some binary mixtures: (a  $C_5$ -alkanol +  $n$ -heptane) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 493-498.
- Bhattacharyya, S. N.; Patterson, D. Excess heat capacities of cyclohexane + alkane systems and orientational order of  $n$ -alkanes. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2979-2985.
- Bhattacharyya, S. N.; Costas, M.; Patterson, D.; Tra, H.-V. Thermodynamics of mixtures containing alkanes. *Fluid Phase Equilib.* **1985**, *20*, 27-45.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 3. Binary systems {tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, or 1,3-dioxolane + cyclohexane or toluene}. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 67-72.
- Brown, G. N., Jr.; Ziegler, W. T. Temperature dependence of excess thermodynamic properties of ethanol +  $n$ -heptane and 2-propanol +  $n$ -heptane solutions. *J. Chem. Eng. Data* **1979**, *24*, 319-330.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 4. Binary systems 1,4-dioxane + 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 948-954.
- Carter, R. W.; Wood, R. H. Calibration and sample-measurement techniques for flow heat-capacity calorimeters. *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, *23*, 1037-1056.

- Cobos, J. C. *Estudio termodinámico de mezclas líquidas de alcoxietales con disolventes orgánicos* -Tese de doutoramento-; Univ. de Valladolid: Valladolid, Dezembro 1987.
- Cobos, J. C.; García, I.; Casanova, C.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J.-P. E. Excess heat capacities of 1-butanol + toluene from 298 to 368 K. *Fluid Phase Equilib.* **1991**, *69*, 223-233.
- Conti, G.; Gianni, P.; Matteoli, E. Excess enthalpies and excess heat capacities of the ternary system ethanol + tetrahydrofuran + cyclohexane at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1994**, *247*, 293-313.
- Costas, M.; Bhattacharyya, S. N.; Patterson, D. Liquid structure and the thermal pressure coefficients of cyclohexane + normal and branched alkane mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 387-395.
- Costas, M.; Patterson, D. Self-association of alcohols in inert solvents. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 635-654.
- Croucher, M. D.; Patterson, D. Thermodynamic effects of orientational order in chain-molecule mixtures. 2. Temperature dependence of heats of mixing of branched and normal alkane mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1479-1487.
- Deshpande, D. D.; Bhatgadde, L. G. Heat capacities at constant volume, free volumes, and rotational freedom in some liquids. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 1817-1822.
- Desnoyers, J. E.; de Visser, C.; Perron, G.; Picker, P. Reexamination of the heat capacities obtained by flow microcalorimetry. Recommendation for the use of a chemical standard. *J. Solution Chem.* **1976**, *5*, 605-616.
- Fortier, J.-L.; Leduc, P.-A.; Desnoyers, J. E. Thermodynamic properties of alkali halides. II. Enthalpies of dilution and heat capacities in water at 25°C. *J. Solution Chem.* **1974**, *3*, 323-349.
- Fortier, J.-L.; Benson, G. C.; Picker, P. Heat capacities of some organic liquids determined with the Picker flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, *8*, 289-299.
- Fortier, J.-L.; Benson, G. C. Excess heat capacities of binary liquid mixtures determined with a Picker flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, *8*, 411-423.
- Goodwin, S. R.; Newsham, D. M. T. A flow calorimeter for the determination of enthalpies of mixing of liquids: enthalpies of mixing of water + *n*-propanol and water + *n*-butanol at 30°C. *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 325-334.
- Grolier, J.-P. E.; Benson, G. C.; Picker, P. Simultaneous measurements of heat capacities and densities of organic liquid mixtures. Systems containing ketones. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 243-246.
- Grolier, J.-P. E.; Inglese, A. Enthalpies de mélange du tétrachlorure de carbone avec des hydrocarbures à l'aide d'un microcalorimètre Picker à écoulement continu, équipé de séparateurs. *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1952-1957.
- Grolier, J.-P. E.; Wilhelm, E.; Hamed, M. H. Molar heat capacity and isothermal

- compressibility of binary liquid mixtures: carbon tetrachloride + benzene, carbon tetrachloride + cyclohexane and benzene + cyclohexane. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1282-1290.
- Hovorka, S.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Dohnal, V. Limiting partial molar excess heat capacities and volumes of selected organic compounds in water at 25°C. *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 1289-1305.
- Hovorka, S.; Dohnal, V.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Determination of temperature dependence of limiting activity coefficients for a group of moderately hydrophobic organic solutes in water. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *201*, 135-164.
- Hwa, S. C. P.; Ziegler, W. T. Temperature dependence of excess thermodynamic properties of ethanol-methylcyclohexane and ethanol-toluene systems. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2572-2593.
- Inglese, A.; Castagnolo, M.; Dell'Atti, A. Excess heat capacities and excess volumes of binary liquid mixtures of 1,1,1-trichloroethane with cyclic ethers at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1981**, *47*, 165-177.
- Jiménez, E.; Romani, L.; Wilhelm, E.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J.-P. E. Excess heat capacities and excess volumes of (an *n*-alkylalkanoate + heptane or decane or toluene). *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 817-827.
- Jolicœur, C.; Philip, P. R.; Perron, G.; Leduc, P. A.; Desnoyers, J. E. A comparative study of tetrabutylammonium bromide, sodium tetraphenylborate, tetraphenylphosphonium chloride, and tetraphenylarsonium chloride in water and methanol at 25°C. Partial molal volumes, heat capacities, and viscosities. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3167-3178.
- Marsh, K. N. *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*; Blackwell: Oxford, 1987.
- Organic Solvents*, ed.: Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (*Techniques of Chemistry*, ed. Arnold Weissberger, vol. II); Wiley: New-York, 1986.
- Perron, G.; Fortier, J.-L.; Desnoyers, J. E. The apparent molar heat capacities and volumes of aqueous sodium chloride from 0.01 to 3 mol kg<sup>-1</sup> in the temperature range 274.65 to 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1975**, *7*, 1177-1184.
- Picker, P.; Leduc, P.-A.; Philip, P. R.; Desnoyers, J. E. Heat capacity of solutions by flow microcalorimetry. *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 631-642.
- Picker, P. La microcalorimétrie dynamique et ses applications. *Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique* **1972** (Vol. date 1971), *201*, 161-164.
- Riedl, B.; Delmas, G. Excess heat capacities and excess volumes of tetraalkyltin compounds: SnR<sub>4</sub> + SnR'<sub>4</sub>. Effect of correlations of molecular orientations and steric hindrance. 1. *Can J. Chem.* **1984**, *62*, 1008-1015.
- Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L. *Liquids and liquid mixtures*; Butterworth: London, 1982.
- Smith-Magowan, D.; Wood, R. H. Heat capacity of aqueous sodium chloride from 320 to

- 600 K measured with a new flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1981**, *13*, 1047-1073.
- Tanaka, R. Determination of excess heat capacities of (benzene + tetrachloromethane and + cyclohexane) between 293.15 and 303.15 K by use of a Picker flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 259-268.
- Tanaka, R.; Nakamichi, T. Excess molar volumes and excess molar heat capacities of (benzonitrile + chlorobenzene, or benzene, or toluene) at temperatures of 298.15 K and 303.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 221-227.
- Tasker, I. R.; Suri, S. K.; Wood, R. H. Heat capacities of some binary and ternary aqueous nonelectrolyte systems. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 193-199.
- Trejo, L. M.; Costas, M.; Patterson, D. Effect of molecular size on the W-shaped excess heat capacities: oxaalkane-alkane systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3001-3008.
- de Visser, C.; Perron, G.; Desnoyers, J. E. Volumes and heat capacities of ternary aqueous systems at 25°C. Mixtures of urea, *tert*-butyl alcohol, dimethylformamide, and water. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5894-5900.
- Wilhelm, E.; Grolier, J.-P. E.; Karbalai Ghassemi, M. H. Molar heat capacities of binary liquid mixtures: 1,2-dichloroethane + benzene, + toluene, and + *p*-xylene. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 925-930.
- Wilhelm, E. Calorimetry: its contributions to molecular thermodynamics of fluids. *Thermochim. Acta* **1983**, *69*, 1-44.
- Zegers, H. C.; Somsen, G. Partial molar volumes and heat capacities in dimethylformamide + an *n*-alkanol. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 225-235.
- Zegers, H. C.; Somsen, G. Volumes and heat capacities of mixtures of dimethylformamide with several dialkylacetamides. *Fluid Phase Equilib.* **1984**, *18*, 299-311.
- Zegers, H. C.; Boegschoten, R.; Mels, W.; Somsen, G. Flow calorimetry of viscous liquids. Volumes and heat capacities of mixtures of *N,N*-dimethylformamide with *N*-alkylacetamides. *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 40-45.

## Lista de símbolos

$A \rightarrow B$	proceso de medida de $\sigma(x)$ para un sistema binario $\{A + B\}$ polo método das referencias sucesivas, onde as mostrás son manipuladas en orde de $x_B$ crecente
$B \rightarrow A$	proceso de medida de $\sigma(x)$ para un sistema binario $\{A + B\}$ polo método das referencias sucesivas, onde as mostrás son manipuladas en orde de $x_A$ crecente
$C$	constante a determinar durante a calibración da potencia de retroalimentación
$C$	capacidade calorífica molar
$d$	caudal
$\Delta d$	diferenza entre os caudais das dúas células, debida aos efectos de fronteira
$f$	factor de corrección por fugas térmicas para a potencia de base $W_0$
$g$	gama de retroalimentación (escala de medida)
$g$	enerxía de Gibbs molar
$h$	entalpía molar
$I_{cal}$	intensidade de corrente que se suma ou resta a $I_0/2$ nun dos díodos da célula de medida cando se calibra a potencia de retroalimentación
$I_0$	intensidade da corrente eléctrica de base, cuxa medición durante a calibración eléctrica permite coñecer con precisión o valor de $W_0$
$k$	constante de calibración do calorímetro Picker (engloba a $C$ e $W_0$ )
$L_b$	liña de base no rexistro da voltaxe de saída
$L_p$	<i>plateau</i> no rexistro da voltaxe de saída
$M$	masa molar
$n$	número de disolucións intermedias entre dous líquidos puros cando se emprega o método das referencias sucesivas
$P$	presión
$s$	entropía molar
$T$	temperatura
$\delta T$	diferenza entre os incrementos de temperatura rexistrados inicialmente nas dúas células
$\Delta T$	incremento de temperatura que sofre a mostra ao seu paso por unha célula
$u$	velocidade do son
$v$	volumen molar
$V_z$	valor medio das tensións de traballo dos 4 díodos Zener
$\Delta V$	desviación estacionaria da voltaxe de saída respecto á liña de base
$W_0$	potencia térmica disipada nos díodos Zener (potencia de base ideal)
$W_{r,i}$	potencia térmica efectiva na célula de referencia cando é atravesada polo líquido $i$
$W_{w,i}$	potencia térmica efectiva na célula de traballo cando é atravesada polo líquido $i$
$\Delta W$	potencia de retroalimentación que se aplica á célula de traballo para restablecer o balanço térmico das dúas células: $\delta T = 0$

$x$  fracción molar

### Letras gregas

$\alpha$  coeficiente de expansión térmica  
 $\gamma$  coeficiente piezotérmico ou de presión térmica isocórica  
 $\phi_{c,i}$  capacidade calorífica molar aparente do compoñente  $i$  ( $i = 1, 2$ )  
 $\kappa_s$  coeficiente de compresibilidade isoentrópica  
 $\kappa_T$  coeficiente de compresibilidade isotérmica  
 $\rho$  densidade  
 $\sigma$  capacidade calorífica volúmica  $C_p/v$   
 $\Delta\sigma$   $\sigma_2 - \sigma_1$ , diferenza de capacidades caloríficas volúmicas entre os líquidos 1 e 2 que se mide directamente cun calorímetro Picker

### Superíndices

E magnitude de exceso  
 $1 \rightarrow 2$  experimento no que se toma como referencia o líquido 1, de xeito que este accede ao calorímetro antes que o líquido 2  
 $2 \rightarrow 1$  experimento no que se toma como referencia o líquido 2, de xeito que este accede ao calorímetro antes que o líquido 1  
 $+$  a retroalimentación fai que aumente a potencia disipada na célula de medida  
 $-$  a retroalimentación subtrae parte da potencia disipada na célula de medida

### Subíndices

cal relativo á calibración eléctrica da potencia de retroalimentación  
 $p$  magnitude determinada a presión constante  
 $r$  propiedade referida á célula de referencia no calorímetro Picker  
 $sat$  magnitude determinada ao longo da curva ortobárica ou curva de saturación  
 $v$  magnitude determinada a volume constante  
 $w$  propiedade referida á célula de traballo no calorímetro Picker

## 3A.4 Índices de refracción

Aínda que esta magnitude xa foi introducida convenientemente no cap. 2, cremos de interese achegar aquí algúns datos complementarios, evitando na medida do posible o sermos repetitivos. O índice de refracción  $n$  dunha substancia fornece información sobre o seu comportamento dieléctrico cando se a somete a radiación de alta frecuencia ( $\nu > 10^{15}$  Hz), mentres que no rango de frecuencias baixas ( $\nu < 10^7$  Hz) a propiedade de interese sería a permitividade relativa  $\varepsilon$ . En materiais non condutores, non magnéticos e constituídos por moléculas non polares, ambas magnitudes están ligadas de xeito moi simple a través da coñecida relación de Maxwell:

$$\varepsilon = n_c^2 \quad (3A.86)$$

onde  $n_c$  denota un hipotético índice de refracción determinado con iluminación de grande lonxitude de onda,  $\lambda \rightarrow \infty$ . As medidas de índice de refracción adoitan realizarse a frecuencias ópticas (a súa determinación no infravermello lonxano xa constitúe unha ardua tarefa). A luz máis empregada para tal fin é a dobre liña D do espectro do sodio, cunha lonxitude de onda media de 589.3 nm, denotándose con  $n_D$  os datos así obtidos. Estimacións por métodos indirectos apuntan a que na meirande parte das substancias  $n_c^2$  toma valores no intervalo  $[1.05, 1.15] n_D^2$ . Abundando na estreita relación entre índices de refracción e permitividades relativas, cómpre subliñar que  $n_D^2$ ,  $n_c^2$  e  $\varepsilon$ , se relacionan formalmente de idéntico modo<sup>(1)</sup> con  $\alpha^e$ ,  $(\alpha^e + \alpha^a)$  e  $\alpha$ , respectivamente, onde

$$\alpha = \alpha^e + \alpha^a + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \quad (3A.87)$$

ou, expresado en palabras, a polarizabilidade molecular  $\alpha$  é a suma das polarizabilidades electrónica ( $\alpha^e$ ), atómica ( $\alpha^a$ ) e de orientación ( $\mu^2/3 k_B T$ ), sendo  $\mu$  o momento dipolar e  $k_B$  a constante de Boltzman.

A única condición que se lle pide á radiación incidente é que teña unha frecuencia arredada de calquera das bandas de absorción (frecuencias de vibración intrínsecas) da mostra problema, para evitar o fenómeno da dispersión anómala. A miúdo a iluminación no rango visible cumpre este requisito, pero non sempre é así.<sup>(2)</sup> Nos intervalos arredados das bandas de absorción da mostra, o índice de refracción medra lixeiramente coa frecuencia da luz incidente. Liñas espectrais de substancias como o mercurio, o helio, ou o hidróxeno (maioritariamente con  $\lambda < \lambda_D$ ), tiveron certo éxito como fontes de radiación para

<sup>1</sup> Glasstone, 1968; Buep e Barón, 1988

<sup>2</sup> Hecht e Zajac, 1986

a medida de índices durante a primeira metade do século pasado,<sup>(3)</sup> pero hoxe en día xa son usadas moi raramente, polo menos no estudo de líquidos non electrólitos e das súas mesturas.<sup>(4)</sup> Por esta razón a notación  $n_D$  adoita simplificarse eliminando o subíndice, de xeito que se non se indica o contrario o símbolo espido  $n$  denota un índice de refracción relativo á liña marela do sodio.

A dispoñibilidade conxunta de datos de  $n$  e  $\rho$  permite definir a refracción molar  $R$ , que a frecuencias ópticas é unha medida directa da polarizabilidade electrónica. A súa modificación durante o proceso de mestura vén dada pola magnitude de exceso  $R^E$ , que representa a perturbación electrónica dos orbitais moleculares ao mesturar (e era denotada no cap. 2 por  $\Delta_x R$ ):

$$R^E = R - (x_1 R_1 + x_2 R_2) \quad (3A.88)$$

Ademais de ser indispensable para a determinación de propiedades termofísicas clave como poden ser  $R$  ou o grao de volume libre  $v/R$ , o estudo do índice de refracción en líquidos e as súas mesturas ten tamén estoutas aplicacións:

- D** O control a tempo real de procesos de polimerización, esterificación, hidrólise,... e a medida das correspondentes velocidades de reacción, xa que o índice de refracción depende da composición do sistema e consecuentemente irá mudando a medida que os reactivos se transforman en produtos. Este método de seguimento dunha reacción é factible sempre que o tempo que se tarda en completala sexa moito maior que o requirido para a medición de  $n$ .
- D** A implementación de certas técnicas ópticas, tales como a dispersión dinámica de luz, e a posterior interpretación das medidas. Por exemplo, cando un raio se propaga a través dunha mestura líquida suxeita a un gradiente de temperatura, a súa curvatura vén determinada polo correspondente gradiente do índice de refracción, que é preciso coñecer con precisión.<sup>(5)</sup>
- D** A minimización do ruído no deseño de sistemas de cromatografía líquida.<sup>(6)</sup>
- D** A estimación<sup>(7)</sup> de permitividades relativas a alta frecuencia  $\epsilon_c$ , que son moi difíciles de medir e se necesitan, por exemplo, para a determinación do parámetro de correlación de Kirkwood  $g$  (indicador<sup>(8)</sup> do grao de estrutura en líquidos e mesturas), ou para o cálculo de momentos dipolares aparentes de solutos polares en solventes apolares a partir da

<sup>3</sup> Ward e Kurtz, 1938

<sup>4</sup> Nakata e Sakurai, 1987; Urbanczyk e Van Hook, 1996

<sup>5</sup> Li et al., 1994

<sup>6</sup> Openheim e Grushka, 2002

<sup>7</sup> Moumouzias e Ritzoulis, 1999; Franchini et al., 2001

<sup>8</sup> Marcus, 1992

fórmula de Kirkwood-Frolich.<sup>(9)</sup>

- Téñense usado índices de refracción para extraer información verbo de estruturas moleculares, particularmente na familia dos compostos terpénicos.<sup>(10)</sup>
- En mesturas líquidas en presenza dun polímero, o coñecemento da función  $n(x)$  permite avaliar a adsorción preferente dun dos solventes por parte daquel.<sup>(11)</sup>
- O valor de  $n$  é empregado tradicionalmente en líquidos orgánicos como criterio de pureza,<sup>(12)</sup> por tratarse dunha propiedade extremadamente sensible á presenza de ínfimas cantidades de contaminantes.<sup>(13)</sup>
- Unha interesante aplicación, a través da refracción molar, está relacionada co problema da tautomería ceto-enólica (que se trata brevemente no cap. 4A): posto que as formas cetónica e enólica dun composto deberán presentar valores diferentes de  $R$ , podemos obter unha indicación aproximada<sup>(10)</sup> da proporción de cada unha delas no estado normal, determinando simplemente a refracción molar dunha mostra.
- A cantidade  $(n - \rho/2)$  resulta moi práctica nos ámbitos das enxeñerías química e industrial para a rápida identificación de hidrocarburos e a distinción entre isómeros, así como para detectar a presenza de certos compostos aromáticos en mesturas de hidrocarburos.<sup>(14)</sup>

Por outra banda, a grande facilidade coa cal se pode medir con elevada precisión o índice de refracción fixo que moitos investigadores centrasen con entusiasmo os seus esforzos na procura de ecuacións que, con maior ou menor fundamento teórico, relacionasen  $n$  con outras propiedades termofísicas, non só para líquidos puros senón tamén para as súas mesturas, a través de axeitadas regras de mestura. (Na introdución do cap. 2 danse algunhas referencias representativas deste fenómeno.) No presente traballo interesámonos particularmente na predición de volumes de exceso (cap. 4B), baseada na suposición dun comportamento ideal (aditividade en  $x$ ) da refracción molar. Outra aplicación inmediata de tal suposición é a estimación da composición dunha mestura, coñecidos  $n$  e  $\rho$ .<sup>(15)</sup> Nótese que a aproximación  $R \cong x_1 R_1 + x_2 R_2$  é moito menos burda que a procedente de supoñer aditividade para  $v(x)$  ou  $n(\phi)$ , que son funcións moito menos lineares.<sup>(16)</sup>

<sup>9</sup> Bötcher, 1973; Stokes e Marsh, 1976

<sup>10</sup> Glasstone, 1968

<sup>11</sup> Aminabhavi e Munk, (1979a, 1979b)

<sup>12</sup> Hwa e Ziegler, 1966

<sup>13</sup> Fogg et al., 1955

<sup>14</sup> Ward e Kurtz, 1938

<sup>15</sup> Fucaloro et al., 1978

<sup>16</sup> Fucaloro, 2002

O índice de refracción pode obterse experimentalmente con interferómetros (axeitados para medir directamente<sup>(17)</sup> a súa derivada coa temperatura,  $dn/dT$ ) e con refractómetros, que ou ben se basean na lei de Snell ou (como o empregado neste traballo) no fenómeno da reflexión total interna, denominándose neste último caso refractómetros de ángulo crítico. Na actualidade, os refractómetros comerciais adoitan levar unha saída dixital incorporada e son quen de fornecer o valor de  $n$  dunha mostra en cuestión de segundos.

### 3A.4.a. Refractometría de ángulo crítico

Aínda que o substantivo "refractómetro" pode inducir a pensar nun instrumento que fai uso de luz refractada, os refractómetros de ángulo crítico fixan fundamentalmente a súa atención na luz reflectida. Isto ten a vantaxe de que a cor e o grao de transparencia da mostra non inflúen significativamente na medida.<sup>(18)</sup>

En xeral, cando un raio chega á fronteira entre dous medios de índices  $n_a$  e  $n_b$ , parte da luz se reflite e parte se refracta, mudando a súa dirección orixinal se a incidencia non é vertical (Figura 3A.19a). A relación entre o ángulo de incidencia  $\theta_a$  e o ángulo de refracción  $\theta_b$ , ambos medidos respecto á normal, vén dada pola lei de Snell:

$$n_a \sin \theta_a = n_b \sin \theta_b \quad (3A.89)$$

Se o primeiro medio é opticamente menos denso que o segundo, isto é, se  $n_a < n_b$ , o raio refractado achégase á normal, mentres que se arreda desta cando  $n_a > n_b$  (Figura 3A.19b-c). Neste último caso, aumentando progresivamente o ángulo de incidencia acádase un valor crítico  $\theta_{\text{crit}}$  tal que  $\theta_b = 90^\circ$ , o que significa que o raio xa non consegue penetrar no segundo medio, opticamente menos denso. Calquera raio incidente con  $\theta_a > \theta_{\text{crit}}$  sufrirá reflexión total, quedando atrapado no primeiro medio (Figura 3A.20). A medida do ángulo crítico permite obter o índice de refracción dun dos dous medios, coñecido o outro:

$$n_a \sin \theta_{\text{crit}} = n_b \quad (3A.90)$$

A figura 3A.21 esquematiza o principio de medida dun refractómetro típico de ángulo crítico. O líquido problema ponse en contacto cun prisma de índice de refracción ben coñecido e opticamente máis denso. Un feixe cónico de luz procedente da fonte atravesa o prisma, sendo parcialmente refractado e parcialmente reflectido cando se encontra coa mostra. Recollendo nun plano esa luz reflectida pode observarse unha área iluminada e

<sup>17</sup> Li et al., 1994

<sup>18</sup> Mascato et al., 2001

outra de penumbra, claramente delimitadas. A fronteira entre ambas representa o ángulo crítico. Á zona iluminada chegan os raios que sufriron reflexión total por incidir na interfase prisma-líquido con  $\theta_a > \theta_{\text{crit}}$ . A zona de penumbra corresponde aos raios incidentes con  $\theta_a < \theta_{\text{crit}}$ , que experimentan nesa interfase unha reflexión parcial (non recollida explicitamente na figura). A porcentaxe de luz reflectida medra a conta da refractada cando  $\theta_a$  aumenta desde 0 a  $\theta_{\text{crit}}$ . Obsérvese como este cambio se fai moi abrupto no límite  $\theta_a \rightarrow \theta_{\text{crit}}$ , de xeito que a liña divisoria entre luz e penumbra queda perfectamente definida.

### 3A.4.b. Refractómetro Mettler Toledo

Para a medida de índices de refracción relativos á liña D do sodio empregamos neste traballo un refractómetro da casa Mettler Toledo, modelo RA-510M. O seu principio de funcionamento é o recoñecemento óptico do ángulo crítico. Ten unha resolución de  $1 \cdot 10^{-5}$ , pode medir calquera valor de  $n$  no rango  $1.32000 \leq n \leq 1.56000$  e ofrece a posibilidade de operar a calquera temperatura entre 288.15 e 313.15 K.

O equipo ten unha presentación totalmente compacta. A figura 3A.22 esquematiza o seu aspecto externo, sinalando os elementos visibles máis significativos. Na figura 3A.23, un corte transversal amosa os compoñentes que atopa na súa traxectoria un raio de luz emitido pola fonte.

A célula de medida non é máis que unha cavidade en forma de cono truncado e invertido, con paredes de aceiro inoxidable, situada na parte superior do aparello. A base desta cavidade é a superficie pulida dun prisma de zafiro, sobre a que se coloca a mostra. Aínda que a célula ten uns 3 ml de capacidade, abonda con verquer algo máis de 0.2 ml de líquido para que se poida levar a termo unha medida. Unha cuberta abatible de teflón negro ten a función de empecer o paso da luz exterior.

Cando se desexa illar a mostra do contacto co aire existe ademais a posibilidade de colocar a un nivel inferior unha segunda cuberta, que vén como accesorio opcional do equipo. Trátase dun disco de aceiro inoxidable, relativamente pesado, e cun anel de vitón incrustado que sobresa e lixeiramente; este aro flexible e de forma toroidal é o que apoia na parede cónica da cavidade cando o disco cobre a célula. A necesidade do illamento xorde cando se traballa con líquidos que se alteran doadamente polo contacto co aire (por exemplo, substancias higroscópicas) ou simplemente para empecer a evaporación preferente dun dos solventes nunha mestura, cando as súas presións de vapor son moi distintas. Porén, a devandita cuberta interior resultou ser unha fonte continua de problemas,

debido á pasmosa rapidez do vitón para absorber calquera produto orgánico, incluso en fase vapor. Isto creaba en cuestión de segundos unha depresión na célula de medida e como consecuencia unha deriva ascendente no índice de refracción dos líquidos puros. Ademais, os aros ficaban moi deformados e precisaban ser lavados e secados a altas temperaturas para recuperar o seu tamaño orixinal. Encargamos entón a fabricación de aneis de teflón de idéntico diámetro e forma, que cumprían a condición de seren totalmente inertes como se pretendía pero que igualmente tivemos que desbotar por mor da súa rixidez, xa que o aro non se adaptaba á forma da parede baixo o peso do disco, sendo así o illamento da mostra moi deficiente. Outros materiais flexibles que se probaron deron un resultado aínda peor que o vitón, porque o contacto cos vapores das mostras degradaba decontado os correspondentes aneis. Finalmente decantámonos polo emprego de aros de silicona, de sección rectangular. A silicona é altamente flexible e ten a vantaxe de que absorbe os produtos orgánicos con relativa lentitude, o que deixa unha marxe de varios segundos para a toma de medidas con total fiabilidade.

A fonte primaria de radiación é un díodo emisor de luz (LED). O feixe luminoso atravesa en primeiro lugar un filtro polarizador, o que garante que a radiación utilizada ten sempre o mesmo estado de polarización. Seguidamente atopa na súa traxectoria un filtro de interferencia que selecciona a lonxitude de onda de interese, e finalmente é conducido cara ao prisma de zafiro por un sistema de lentes. O feixe de luz, de forma cónica, atravesa o prisma e ilumina a mostra desde abaixo, de xeito que os distintos raios sofren nesa interfase diferentes ángulos de reflexión. A luz reflectida é entón dirixida por unha lente cara a un sensor óptico (CCD). Este non é máis que un conxunto de diminutas celas (píxeles) que poden ser excitadas por efecto fotoeléctrico e están conectadas a un dispositivo que recolle os electróns liberados, medindo a intensidade total de corrente orixinada en cada píxel. Esa intensidade acada un valor maximal para todos os píxeles situados fóra da zona de penumbra, o que permite situar con precisión o ángulo crítico. Na tese de licenciatura de Piñeiro<sup>(19)</sup> descríbese polo miúdo o principio de funcionamento de cada un dos compoñentes ópticos do equipo, desde o LED até o CCD.

O refractómetro ten rexistrada na súa memoria a liña característica do sensor óptico para unha mostra de auga no rango de temperaturas 288.15-313.15 K, así como a curva  $n(T)$  correspondente, que é perfectamente coñecida.<sup>(20)</sup> O índice de refracción dun líquido problema é entón automaticamente calculado tomando como referencia a devandita liña característica.

A temperatura na interfase prisma-mostra mídese cun termistor incrustado no prisma, e

---

<sup>19</sup> Piñeiro, 1998

<sup>20</sup> Organic Solvents, 1986; Mettler Toledo GmbH, 1997

é controlada até  $\pm 0.02$  K por medio dunha célula Peltier formada por dous semicondutores. No soporte do prisma sitúase outro termistor auxiliar. A evolución da temperatura pode ser seguida a tempo real na pantalla de cristal líquido que se sitúa na parte frontal do aparello e que recolle tamén as lecturas de  $n$ .

Debaixo da pantalla, un teclado numérico e de funcións permite seleccionar os parámetros de operación, entre eles a repetitividade que se desexa obter nas medidas. Esta pode escollerse entre tres opcións:  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$  e  $1 \cdot 10^{-4}$ , sabendo que os tempos de medida serán de 60, 30 e 15 s, respectivamente. Ao igual que acontecía no caso do densímetro, tal elección vén condicionada pola estabilidade térmica que se consiga na práctica.

O refractómetro RA-510M non só está pensado para fornecer datos de índice de refracción. Outra das posibilidades que ofrece é o cálculo da concentración dunha solución, valor que se amosa directamente en pantalla cando esa función está habilitada. Para activala, un debe introducir previamente unha serie de valores de  $n$  a concentracións coñecidas, que ou ben foron tomados da literatura ou ben foron medidos con anterioridade polo propio experimentador. Como dato anecdótico podemos citar que o aparello permite tamén obter como saída directa o contido en azucre dunha mostra expresado en graos Brix,<sup>(21)</sup> baseándose en datos tabulados de  $n$  para solucións acuosas de sacarosa a 293.15 K.

### 3A.4.c.

### Método operativo

Para cada un dos sistemas binarios obxecto de interese neste traballo, medimos a 298.15 K o índice de refracción dos líquidos puros e dunha serie de mesturas distribuídas uniformemente por todo o rango de concentracións. No almacenamento dos produtos puros tomáronse as precaucións xa descritas cando abordamos o método operativo para a medida de densidades (apartado 3A.1.c.). Así mesmo tamén nos remitimos a aquela sección no tocante á instrumentación e protocolo empregados na preparación das mostras, coa puntualización adicional de que para medir índices de refracción non se considerou necesario desgasear previamente os líquidos. Lembraremos aquí que as disolucións (de aprox.  $2 \text{ cm}^3$ ) foron preparadas por pesada introducindo os produtos por orde de volatilidade crecente en frascos de  $5 \text{ cm}^3$  e facendo uso dunha balanza de sensibilidade  $1 \cdot 10^{-5}$  g, estimándose que o erro na fracción molar non supera  $1 \cdot 10^{-4}$ .

---

<sup>21</sup> Mettler Toledo GmbH, 1997

*Procedemento experimental para a medida de índices de refracción*

Tras acender o refractómetro, a célula tarda uns 15 minutos en acadar a temperatura de operación seleccionada. Antes de encetar unha serie de medidas debe comprobarse que o sensor óptico segue estando calibrado, e se existe a máis mínima dúbida sobre o particular procederáse á súa recalibración. Esta consiste nunha recolocación da orixe de coordenadas na liña característica do sensor, sen afectar á súa forma. Tal axuste é específico para cada  $T$  e polo tanto deberá repetirse sempre que se modifique a temperatura de traballo. Fóra destas correccións obrigatorias, cómpre sinalar que non é usual que o aparello se descalibre, especialmente se está ben protexido fronte a saltos de tensión na rede.

Posto que a liña característica do sensor óptico que vén rexistrada por defecto na memoria do refractómetro é a correspondente á auga, esta substancia será naturalmente a empregada na calibración. Non obstante, tamén se dá a opción de calibrar cun par de substancias de referencia se se desexa aumentar a exactitude das determinacións de  $n$  nunha pequena rexión ( $< 0.05$ ). Non contemplamos tal posibilidade porque tería esixido contar con dous líquidos de moi elevada pureza e valores de  $n$  garantidos. (Lémbrese que a utilización do aire na calibración do densímetro foi xustificada con similares argumentos.) Por outra banda, Marsh<sup>(22)</sup> recomenda que para mostras líquidas iluminadas coa lonxitude de onda do sodio no intervalo de temperaturas 273.15-333.15 K, a calibración se realice prioritariamente con auga (desionizada e desgaseada). De feito, na revisión feita da literatura atopamos poucos exemplos do emprego doutras substancias<sup>(23)</sup> como estándares, se exceptuamos os sólidos (prismas de vidro) fornecidos conxuntamente con algúns equipos comerciais.<sup>(24)</sup>

Utilizouse auga procedente dun sistema de purificación Milli-Q, non desgaseada. Non se considerou necesaria a eliminación do posible aire disolto, porque en testes de calibración realizados con auga desgaseada obtivéronse valores idénticos aos habituais. A comprobación da calibración é unha operación que se debe realizar rutineiramente (con auga) ao comezo e ao final de cada sesión de traballo.

Tocante á técnica de medida, as nosas preocupacións centráronse en minimizar o tempo requirido para a toma de datos (co gallo de minguar os erros sistemáticos) e en acadar unha estabilidade na temperatura maior da que garante o fabricante (con miras a unha mellora da repetitividade, e xa que logo da precisión). Xa a mediados do século pasado, Fogg<sup>(25)</sup> e col. advertían da importancia de medir con rapidez e da necesidade de evitar o contacto co aire

---

<sup>22</sup> Marsh, 1987 (cap. 15)

<sup>23</sup> Nakata e Sakurai, 1987; Moumouzas e Ritzoulis, 1997

<sup>24</sup> Aminabhavi et al., 1982

<sup>25</sup> Fogg et al., 1955

húmido en mostras que puidesen sufrir contaminación por esta vía. Na mesma liña, anos máis tarde Letcher e Bayles<sup>(26)</sup> recomendaban reducir no posible o tempo de transferencia das mostras ao refractómetro, así como o tempo de medida, para empecer a contaminación por humidade ambiental así como posibles cambios na composición das mesturas debidos á evaporación preferente dun solvente. No noso caso había ademais outro factor determinante que nos obrigaba a seguir tales consellos, como é a absorción (relativamente rápida) dos produtos orgánicos polo anel de silicona.

O xeito máis eficaz de axilizar a toma de datos é a previa termostatación das mostras á temperatura de traballo. Con isto non só se consegue chegar rapidamente ao equilibrio térmico tras verquer o líquido na célula, senón que se logra de camiño aumentar a eficacia do dispositivo Peltier na súa tarefa de mantemento dunha temperatura estable, porque a inercia térmica que se debe vencer é mínima. Así, todas as mostras (incluída a auga empregada na calibración) foron termostatadas nun baño aberto durante un mínimo de 15 minutos, mentres que a cuberta interior da célula era pousada, unha vez limpa e seca, sobre unha placa calefactora funcionando a baixa potencia. Con relación a esta tapa metálica cómpre sinalar que soamente se puido prescindir dela nas medidas con auga.

As mostras verquíanse directamente desde os frasquiños á célula, tratando de non facelo bruscamente para que non se formasen burbullas. No intre no que a lectura de temperatura en pantalla acadaba o valor 25.00°C premíase a tecla de comezo de medida. Idéntico procedemento se seguiu nas contadas veces nas que foi preciso calibrar o aparello: atopamos que a calibración é moito máis precisa cando non se preme a tecla correspondente antes de termos chegado exactamente á temperatura de operación. Curiosamente nada disto se sinala no manual fornecido pola casa comercial. É máis, seguindo as súas instrucións ao pé da letra a repetitividade das medidas é considerablemente menor. Por outra banda, grazas á pretermostatación de líquidos e cuberta interior, foi posible en todos os casos realizar unha serie de varias medidas consecutivas antes de que os valores empezasen a derivar por mor do anel de silicona.

A limpeza da célula entre dúas experiencias realízase como segue: o líquido do seu interior é extraído con papel absorbente, sen fregar; seguidamente procédese aos lavados, primeiro con alcol e despois con acetona, e cada un destes solventes é tamén absorbido. Finalmente os últimos restos de acetona son secados cun papel especial adquirido ao efecto (goma 100% natural, marca Abadie) que permite fregar as paredes da célula e mais o prisma sen que exista risco de causar raiaduras, e que ten ademais a calidade de non desprender doadamente fibras ou partículas, que afectarían sen dúbida ás medidas no caso de quedaren sobre o prisma, ou enganchadas entre este e as paredes. Antes de dar por

---

<sup>26</sup> Letcher e Bayles, 1971

finalizado o proceso de limpeza é importante asegurarse, cun recoñecemento visual, de que efectivamente a superficie do prisma queda impoluta. A tapa metálica e o anel de silicona lávanse tamén con alcol e acetona. O primeiro déixase secar ao aire antes de colocalo na placa calefactora, mentres que o aro debe pasar unha media hora no forno para recuperar a elasticidade e tamaño orixinais.

### *Análise de erros*

Empregando fórmulas de propagación estimamos que a incerteza na refracción molar de exceso das mesturas estudadas toma valores no intervalo  $\pm [0.001, 0.004]$   $\text{cm}^3/\text{mol}$ , dependendo do sistema e, en menor medida, da concentración. Nótese que o intervalo que dábamos para a incerteza dos valores de  $\nu^E$  era idéntico. Posto que  $|R^E| \ll |\nu^E|$ , isto dá idea da magnitude do erro relativo en  $R^E$ .

Como xa avanzábamos anteriormente, na determinación experimental dos índices de refracción enfrontámonos a erros de tipo sistemático e de tipo aleatorio. No que segue, analizaremos polo miúdo a súa procedencia.

### **Erros sistemáticos**

As súas principais fontes son: un deficiente control da temperatura da mostra, a presenza de impurezas e, no caso das mesturas, modificacións involuntarias da concentración. É sobradamente coñecida a acusada sensibilidade do índice de refracción a cambios de temperatura<sup>(27)</sup> ou de composición.<sup>(28)</sup> Pola contra, as flutuacións ordinarias na presión atmosférica non teñen un efecto detectable<sup>(29)</sup> (cos instrumentos usuais) no valor de  $n$ . Coidamos que a calibración do refractómetro tampouco introduce nas medidas un erro sistemático maior que a propia sensibilidade do aparello, sempre e cando se respete o procedemento experimental que vimos de describir. Factores tales como a composición isotópica da auga empregada na calibración, ou o aire disolto no seu seo, non introducen no índice de refracción desa substancia unha incerteza maior de varias unidades na sétima cifra decimal<sup>(30)</sup> e polo tanto non foron obxecto da nosa preocupación. Así, se a calibración se realiza con auga recentemente purificada soamente haberá que vixiar con especial atención o control da temperatura durante o proceso, o que non reviste maior dificultade se a mostra foi termostatada previamente.

En ausencia da cuberta interior da célula, numerosos líquidos orgánicos poderían contaminarse polo contacto co aire ou co vapor de auga presente naquel. Ademais, no caso

---

<sup>27</sup> Openhaim e Grushka, 2002

<sup>28</sup> Fogg et al., 1955

<sup>29</sup> Organic Solvents, 1986

<sup>30</sup> Marsh, 1987 (cap. 15)

dos volátiles a súa evaporación provocaría un descenso na temperatura da mostra, que sería difícil de controlar. E tocante ás mesturas, sería doado observar a evaporación preferente dun solvente, que se traduciría nunha deriva constante do valor de  $n$  reflectido en pantalla. A tapa metálica, na que se incrusta un anel de silicona que se adapta perfectamente á forma das paredes da célula, evita certamente todos estes fenómenos, pero introduce outra fonte de erro no que atinxe á operación con mesturas: a posible absorción preferente dun compoñente por parte da silicona. Este proceso é máis lento que o de evaporación (que acontecería en ausencia da cuberta), e considérase xa que logo un mal menor. A minimización dos erros sistemáticos por esta vía pasa pola termostatación previa das mostras, co gallo de axilizar o proceso de medida.

Por outra banda, a preparación das mostras propiamente dita debe ser considerada, coma decote, unha posible fonte de erros sistemáticos, non só pola incerteza asociada á composición das mesturas senón tamén por non realizarse a operación baixo atmosfera inerte, como sería de desexar. Isto afectará presumiblemente en maior medida ao índice de refracción que a outras magnitudes como a densidade ou a capacidade calorífica. Por iso é máis común neste contexto diferenciar entre a exactitude teórica que pode fornecer un instrumento de medida e a exactitude real (e por suposto peor) coa que se dan uns datos determinados.<sup>(31)</sup>

### Erros aleatorios

Coa previa termostatación das mostras á temperatura de traballo conséguense mellorar espectacularmente a repetitividade das medidas. Isto é debido a que se minimiza a inercia térmica que debe vencer o dispositivo Peltier, facilitando o seu labor, de xeito que se reduce a amplitude das oscilacións ao redor do valor de  $T$  desexado e a temperatura da célula é controlada desde os primeiros intres até  $\pm 0.01$  K. Así non é de estrañar que a repetitividade dos datos de  $n$  iguale á sensibilidade do aparello:  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ . Esta é a máxima dispersión que se observa tipicamente nunha serie de medidas consecutivas realizadas sobre a mesma mostra.



Entre as calidades máis relevantes do equipo empregado neste traballo para determinar índices de refracción, cómpre subliñar:

- o seu sinxelo manexo e alto grao de automatismo,
- a ínfima cantidade de líquido requirida en cada experimento

---

<sup>31</sup> Baraldi et al., 2002

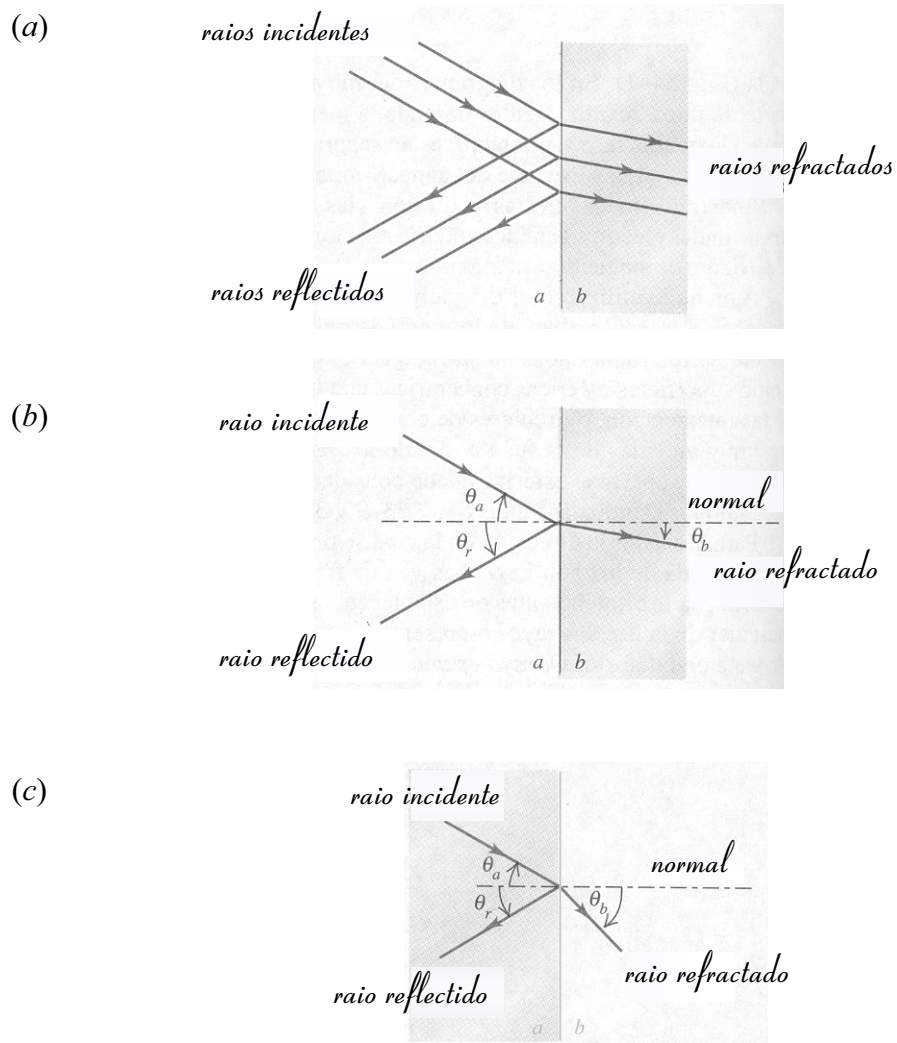
e, moi especialmente,

► o doado que resultan os labores de limpeza da célula, por ser esta totalmente aberta.

Este último aspecto ten unha cara negativa, que é grande dificultade existente para conseguir a estanquidade do recinto cando se pretende pechar a célula. Outro defecto do aparello (relacionado co anterior) é a incapacidade do sistema de termostatación para controlar a temperatura da mostra con rapidez, o que obriga a pretermostatala no exterior para mellorar a fiabilidade (exactitude) e a calidade (dispersión) dos datos experimentais. Os refractómetros que dan resultados máis satisfactorios, por carecer de ámbolos dous defectos, son aqueles nos que a célula se sitúa no interior dun prisma oco.<sup>(32)</sup>

---

<sup>32</sup> Marsh, 1987 (cap. 15)

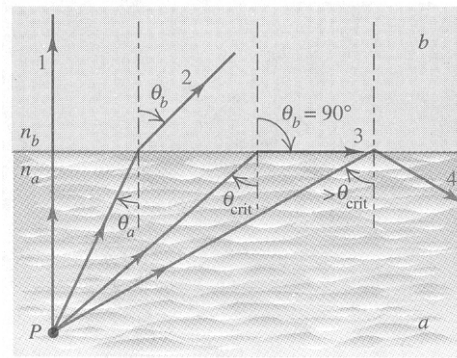


**Figura 3A.19**

(a) Na interfase entre dous medios  $a$  e  $b$ , unha onda plana (representada por un raio) reflítese en parte e refráctase en parte

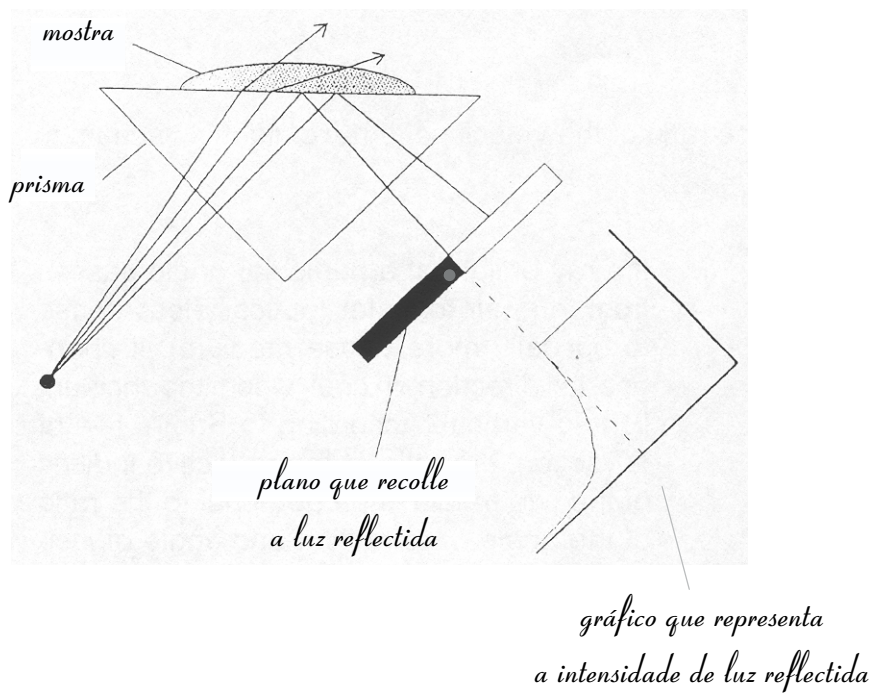
(b) Caso no que o segundo medio é ópticamente máis denso que o primeiro:  $n_b > n_a$

(c) Caso no que o segundo medio é ópticamente menos denso que o primeiro:  $n_b < n_a$



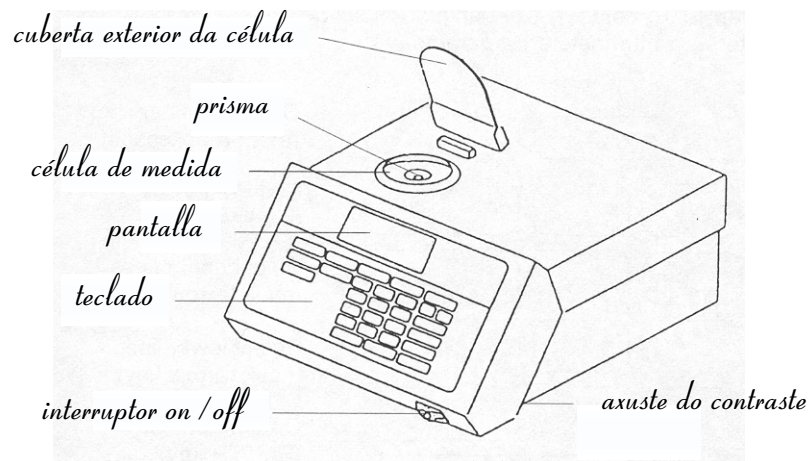
**Figura 3A.20**

Ángulo crítico para a reflexión total interna (as partes reflectidas dos raios 1, 2 e 3 omítense para maior claridade)

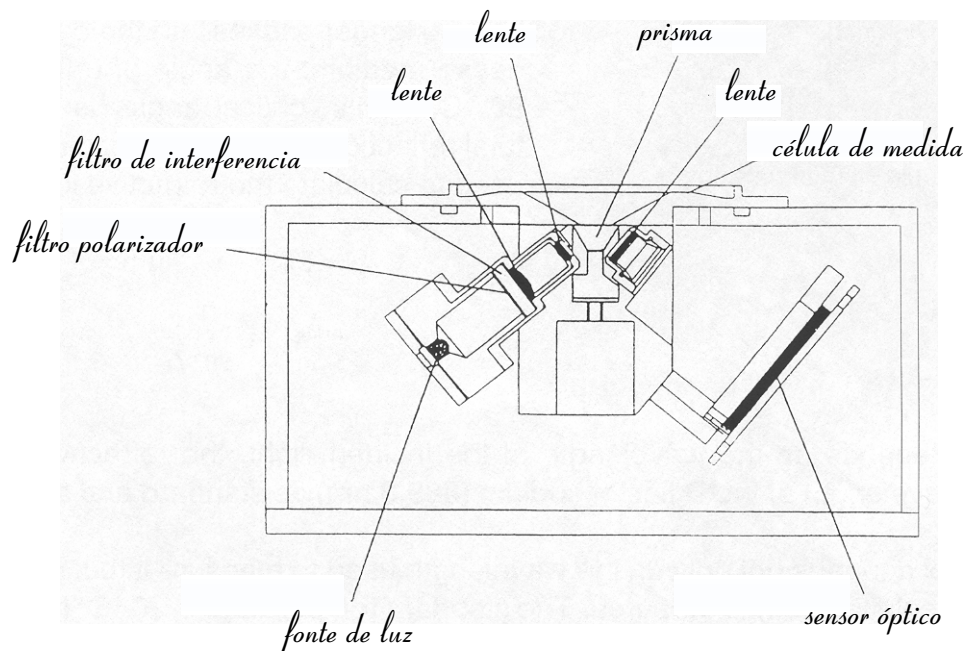


**Figura 3A.21**

Principio de medida dun refractómetro de ángulo crítico

**Figura 3A.22**

Aspecto externo do refractómetro Mettler Toledo, empregado para a medida de índices de refracción e conseguinte determinación de  $R^E$

**Figura 3A.23**

Corte transversal do refractómetro, no que se sinalan os compoñentes ópticos

## Bibliografía citada

- Aminabhavi, T. M.; Munk, P. Preferential adsorption onto polystyrene in mixed solvent systems. *Macromolecules* **1979**, *12*, 607-613.
- Aminabhavi, T. M.; Munk, P. Excess polarizability and volume of mixing and their effect on the partial specific volume and the refractive increment of polymers in mixed solvents. *Macromolecules* **1979**, *12*, 1186-1194.
- Aminabhavi, T. M.; Patel, R. C.; Jayadevappa, E. S.; Prasad, B. R. Excess volume and excess polarizability during mixing of binary solvents. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 50-53.
- Baraldi, P.; Giorgini, M. G.; Manzini, D.; Marchetti, A.; Tassi, L. Density, refractive index, and related properties for 2-butanone + *n*-hexane binary mixtures at various temperatures. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 873-893.
- Böttcher, C. J. F. *Theory of electric polarization. I. Dielectrics in static fields*; Elsevier: Amsterdam, 1973, Cap. 6.
- Buep, A. H.; Barón, M. Dielectric properties of binary systems. 7. Carbon tetrachloride with benzene, with toluene, and with *p*-xylene at 298.15 and 308.15 K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 840-843.
- Fogg, E. T.; Hixson, A. N.; Thompson, A. R. Densities and refractive indexes for ethylene glycol-water solutions. *Anal. Chem.* **1955**, *27*, 1609-1611.
- Franchini, G.; Marchetti, A.; Seeber, R.; Tassi, L.; Zannini, P. Refractive properties of binary mixtures containing *N,N*-dimethylformamide + 2-methoxyethanol or 1,2-dimethoxyethane. *Phys. Chem. Liq.* **2001**, *39*, 277-300.
- Fucaloro, A. F.; Billington, C.; Varnavas, M. Relating partial molar volumes to molar refractivities. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 793.
- Fucaloro, A. F. Partial molar volumes from refractive index measurements. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 865-868.
- Glasstone, S. *Tratado de Química Física*; Aguilar: Madrid, 1968, Cap. 8.
- Hecht, E.; Zajac, A. *Óptica*; Addison-Wesley Iberoamericana: Wilmington (Delaware, USA), 1986, Cap. 3.
- Hwa, S. C. P.; Ziegler, W. T. Temperature dependence of excess thermodynamic properties of ethanol-methylcyclohexane and ethanol-toluene systems. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2572-2593.
- Letcher, T. M.; Bayles, J. W. Thermodynamics of some binary liquid mixtures containing aliphatic amines. *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 266-271.
- Li, W. B.; Segrè, P. N.; Gammon, R. W.; Sengers, J. V.; Lamvik, M. Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5058-5069.
- Marcus, Y. The structuredness of solvents. *J. Solution Chem.* **1992**, *21*, 1217-1230.

- Marsh, K. N. *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*; Blackwell: Oxford, 1987.
- Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M. M.; García, J.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L. Thermodynamic properties of mixing for (1-alkanol + a *n*-alkane + a cyclic alkane) at  $T = 298.15$  K. I. (n-Hexane + cyclohexane + 1-butanol). *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 269-286.
- Mettler Toledo GmbH *RA-510M Refractometer: Operating instructions*; Greifensee (Suiza), 1997.
- Moumouzias, G.; Ritzoulis, G. Relative permittivities and refractive indices of propylene carbonate + toluene mixtures from 283.15 K to 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 710-713.
- Moumouzias, G.; Ritzoulis, G. Relative permittivities and refractive indices of  $\gamma$ -butyrolactone with *o*-xylene and *m*-xylene. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1273-1278.
- Nakata, M.; Sakurai, M. Refractive index and excess volume for binary liquid mixtures. 1. Analyses of new and old data for binary mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2449-2457.
- Openhaim G.; Grushka E. Temperature-dependent refractive index issues using a UV-visible detector in high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **2002**, *942*, 63-71.
- Organic Solvents*, ed.: Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (*Techniques of Chemistry*, ed. Arnold Weissberger, vol. II); Wiley: New-York, 1986.
- Piñeiro, Á. *Determinación de propiedades termofísicas de sistemas binarios a partir de medidas de índices de refracción* -Tese de licenciatura-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Xullo 1998.
- Stokes, R. H.; Marsh, K. N. A stepwise dilution technique for measuring the static dielectric properties of liquid mixtures. Dielectric behavior of ethanol in cyclohexane, *n*-hexane, carbon tetrachloride, benzene, *p*-xylene, and carbon disulphide. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, *8*, 709-723.
- Urbanczyk, A.; Van Hook, W. A. The correlation of excess molar refraction and excess volume for some binary solutions; a new approach. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 975-986.
- Ward, A. L.; Kurtz, S. S., jr. Refraction, dispersion, and related properties of pure hydrocarbons arranged for use in the analysis of hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem., (Analytical Edition)* **1938**, *10*, 559-576.

**Lista de símbolos**

$g$	parámetro de correlación de Kirkwood
$k_B$	constante de Boltzman
$n$	índice de refracción
$n_a, n_b$	índices de refracción a ambos lados da fronteira entre dous medios (a luz incide desde o medio $a$ e refráctase no $b$ )
$n_c$	hipotético índice de refracción determinado con radiación de lonxitude de onda infinita
$R$	refracción molar
$T$	temperatura
$v$	volume molar
$x$	fracción molar

*Letras gregas*

$\alpha$	polarizabilidade molecular
$\alpha^a$	polarizabilidade atómica
$\alpha^e$	polarizabilidade electrónica
$\varepsilon$	permitividade relativa
$\varepsilon_c$	hipotética permitividade relativa determinada con radiación de frecuencia infinita
$\phi$	fracción volúmica
$\lambda$	lonxitude de onda no baleiro
$\mu$	momento dipolar
$\nu$	frecuencia da radiación
$\rho$	densidade
$\theta_a, \theta_b$	ángulos de incidencia e de refracción, respectivamente
$\theta_{\text{crit}}$	ángulo crítico de incidencia

*Superíndices*

E	magnitude de exceso
---	---------------------

*Subíndices*

D	relativo á dobre liña D do espectro do sodio
---	--

# **CAPÍTULO 3B**

Uma sociedade é tanto mais forte  
quanto mais incerteza é quem de assumir

*Friedrich Nietzsche*

## 3B \*\* PRESENTACIÓN DE RESULTADOS \*\*

Neste capítulo faremos a presentación e tratamento dos datos experimentais, dos que se pretende extraer a máxima información posible. Nesa tarefa serán de moita utilidade: i) o uso de polinomios Redlich-Kister para o axuste dos datos, e ii) a representación gráfica das magnitudes de exceso "reducidas". A continuación introduciremos brevemente ambas as dúas ferramentas.

### 3B.1 O desenvolvemento Redlich-Kister

Para describir analiticamente a dependencia coa concentración dunha magnitude de exceso  $Y^E$ , é práctica adoita axustar os datos experimentais  $Y^E-x_i$  a un polinomio Redlich-Kister (R-K). No caso dunha mestura binaria escribiríamos

$$Y^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^N A_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (3B.1)$$

onde  $x_i$  denota a fracción molar do compoñente  $i$  e os  $A_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) son os coeficientes a determinar. Redlich e Kister<sup>(1)</sup> propuxeron inicialmente este desenvolvemento como unha xeneralización conveniente da ecuación de Margules para o tratamento das enerxías Gibbs de exceso, pero rapidamente se estendeu o seu uso á descrición das demais propiedades de exceso e incluso a outras magnitudes de mestura. En función do contexto, as fraccións molares poden ser substituídas por fraccións volúmicas ou por fraccións de peso.

No axuste dos puntos  $Y^E-x_i$  á ec. (3B.1) hai implícitas dúas ligaduras, xa que a función  $Y^E(x_i)$  é obrigada a anularse nos dous extremos do seu dominio,  $x_i = 0$  e  $x_i = 1$ . Outro aspecto a subliñar na ecuación é a súa simetría respecto ao intercambio dos compoñentes, operación que só provoca a substitución de  $(x_1-x_2)$  por  $(x_2-x_1)$  ou, equivalentemente, o cambio de signo dos coeficientes que acompañan ás potencias impares. O polinomio R-K é simple e ao mesmo tempo suficientemente flexible para representar as magnitudes de exceso e de mestura con grande precisión na meirande parte dos casos, o que explica o seu grande éxito. O primeiro termo do desenvolvemento xera unha parábola con eixo en  $x_i = 0.5$ , que se ve achatada ou estreitada polos restantes termos simétricos, mentres que os antisimétricos a inclinan á esquerda ou á dereita.<sup>(2)</sup>

O número de coeficientes  $A_j$  que se deben usar para describir o comportamento dunha

---

<sup>1</sup> Redlich e Kister, 1948

<sup>2</sup> Prausnitz et al., 2000 (secc. 6.5)

propiedade depende da complexidade molecular aparente da mestura, pero tamén son factores a ter en conta a calidade dos datos experimentais e a súa cantidade. Na práctica, isto tradúcese esencialmente na aplicación dunha proba estatística como pode ser o test F, que optimiza o grao do polinomio analizando a variación de  $s$  -a desviación estándar do axuste- co aumento de  $N$ .<sup>(3)</sup> Non obstante, cómpre aclarar que para a elección do número de coeficientes non manexamos só condicións puramente estatísticas, como se explicará nas seccións seguintes.

En xeral, cando unha ecuación de axuste require máis de catro parámetros para representar axeitadamente unha propiedade de exceso, un debe sospeitar ben da presenza de interaccións específicas na mestura, ben da existencia de erros sistemáticos nos datos, ben dunha desafortunada elección da propia ecuación. Por exemplo, existen funcións máis convenientes que o desenvolvemento de Redlich-Kister para describir as magnitudes de exceso en mesturas dun compoñente moi asociado con outro inerte.<sup>(4)</sup>

## 3B.2 Magnitudes de exceso "reducidas"

Dada unha propiedade de exceso  $Y^E$ , denominamos<sup>(5)</sup> magnitude de exceso "reducida" á cantidade  $Y^E/x_1x_2$ . Analogamente, o cociente  $\Delta Y/x_1x_2$  denotaríase unha magnitude de mestura "reducida". As comiñas obedecen ao feito de que tal adxectivo é un tanto enganoso, por estar asociado comunmente en Física a cantidades adimensionais.

Se  $Y$  é en particular unha propiedade molar, podemos escribir  $Y^E$  en función das magnitudes molares parciais de exceso,

$$Y^E = x_1(\bar{Y}_1 - Y_1) + x_2(\bar{Y}_2 - Y_2) = x_1\bar{Y}_1^E + x_2\bar{Y}_2^E \quad (3B.2)$$

ou en función da magnitude molar aparente de exceso do compoñente  $i$ :

$$Y^E = x_1(\varphi_{Y,1} - Y_1) = x_2(\varphi_{Y,2} - Y_2) \quad (3B.3)$$

Dividindo as dúas ecuacións anteriores por  $x_1x_2$ , temos:

$$\frac{Y^E}{x_1x_2} = \frac{\bar{Y}_1^E}{x_2} + \frac{\bar{Y}_2^E}{x_1} \quad (3B.4)$$

<sup>3</sup> Bevington, 1969

<sup>4</sup> Treszczanowicz e Benson, 1977; Roux et al., 1993; Prausnitz et al., 2000 (secc. 6.5)

<sup>5</sup> Davis, 1993

$$\frac{Y^E}{x_1 x_2} = \frac{(\varphi_{Y,1} - Y_1)}{x_2} = \frac{(\varphi_{Y,2} - Y_2)}{x_1} \quad (3B.5)$$

Tomando límites a dilución infinita na ec. (3B.4) obtemos os valores límite das magnitudes molares parciais de exceso,

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \left( \frac{Y^E}{x_1 x_2} \right) = \bar{Y}_1^{E,\infty} \quad \text{e} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{Y^E}{x_1 x_2} \right) = \bar{Y}_2^{E,\infty} \quad (3B.6)$$

que xogan un importante papel na termodinámica de mesturas porque son unha medida da interacción soluto-solvente (entendendo a palabra interacción no sentido máis amplo do termo, como calquera tipo de influencia dun compoñente sobre o comportamento doutro). Idéntica operación na ec. (3B.5) nos forneceria os valores das propiedades molares aparentes de exceso a dilución infinita. En calquera caso, os cálculos deses límites son realizados na práctica a partir dos polinomios R-K que axustan os datos; así, por exemplo, da combinación das ecs. (3B.1) e (3B.6) resulta:

$$\bar{Y}_1^{E,\infty} = \sum_{j=1}^N A_j (-1)^{j-1} \quad \text{e} \quad \bar{Y}_2^{E,\infty} = \sum_{j=1}^N A_j \quad (3B.7)$$

Agora ben, se perseguimos unha elevada fiabilidade nos valores obtidos por este método, deberán verificarse dúas condicións: i) será preciso contar cun número suficiente de datos nas rexións de alta dilución, co gallo de reducir os intervalos de extrapolación; e ii) os coeficientes  $A_j$  deberán obterse necesariamente do axuste de  $Y^E/x_1 x_2$ , e nunca axustando  $Y^E$ . A razón desta última esixencia é que os axustes simples dunha magnitude de exceso e da súa correspondente "reducida" non son equivalentes, debido ás ligaduras nos extremos do dominio, que só existen no primeiro caso. O axuste dunha propiedade de exceso vai encamiñado a fornecer a mellor representación posible dos datos no rango central de composición, mentres que no axuste da "reducida" todos os puntos teñen o mesmo peso, o que posibilita unha mellor definición das tendencias preto dos límites, así como unha máis correcta avaliación do erro que acompaña aos valores extrapolados, xa que en ausencia de ligaduras a desviación estándar é maior. (Para que os  $A_j$  fosen idénticos en ambos os dous casos, o axuste de  $Y^E/x_1 x_2$  tería que ser ponderado, cun factor de ponderación en cada punto de  $1/x_1 x_2$ .)

En ausencia de datos nas zonas de dilución, ou cando estes non ofrecen as debidas garantías, a obtención dos coeficientes R-K farase como é natural a partir de  $Y^E$ , porque dese xeito os puntos con máis peso no axuste serán os que presentan usualmente un erro relativo menor. Un podería preguntarse entón cal é o interese das magnitudes de exceso "reducidas" en tal situación, se non son necesarias para o cálculo dos  $A_j$ . A resposta é que o

interese radica na súa representación gráfica, pouco habitual na literatura e recomendada recentemente por Desnoyers e Perron.<sup>(6)</sup> Explicaremos a continuación as variadas razóns que xustifican tal recomendación:

- ▶ A representación de  $Y^E/x_1x_2$  non é reduntante senón complementaria á de  $Y^E$ , porque permite estimar as magnitudes molares parciais de exceso a dilución infinita, aínda cando o seu cálculo preciso non sexa posible. Por exemplo, unha acusada pendente da curva "reducida" é evidencia indiscutible dunha grande diferenza entre  $\bar{Y}_1^{E,\infty}$  e  $\bar{Y}_2^{E,\infty}$ .
- ▶ A ausencia de ligaduras fai que a representación de  $Y^E/x_1x_2$  sexa máis transparente que a de  $Y^E$  en canto á orixe da non idealidade da disolución, o que facilita a análise de resultados.
- ▶ Póñense en relevo fenómenos que acontecen a moi baixas concentracións e que pasan doadamente desapercibidos na observación de  $Y^E$ : alcol diluído en alcano é un exemplo típico.
- ▶  $Y^E/x_1x_2$  é moito máis sensible que  $Y^E$  á calidade dos datos experimentais, de xeito que os erros son magnificados: aquilo imperceptible na representación da propiedade de exceso faise evidente cando se pinta a "reducida". Esta calidade fai que  $Y^E/x_1x_2$  sexa sumamente útil para comparar datos de distintos autores, e por suposto para avaliar a incerteza dos datos propios, sobre todo nas concentracións máis arredadas da fracción equimolar.
- ▶ Cando axustamos  $Y^E$ , a representación gráfica de  $Y^E/x_1x_2$  resulta de grande axuda na elección do número de coeficientes. O test F non abonda para determinar o N óptimo, particularmente se se realiza un axuste simple (que ignora o erro individual asociado a cada punto). O que nós fixemos foi tomar o valor  $N_F$  como cota máxima. O segundo paso foi asegurarnos de non manter ningún coeficiente que tivese un erro relativo maior do 50%. Por último, pintamos na representación "reducida" os puntos experimentais xunto coa curva de axuste. Un exame esmiuzado da gráfica tendo en mente o alcance dos erros en cada zona, levounos en ocasións a concluír que non estaba xustifico elixir esa curva para a descrición dos datos, e que o número final de coeficientes debía ser menor. (Na sección seguinte coméntanse un par de exemplos.) En resumidas contas, tratamos de que as curvas representasen os puntos dentro da incerteza experimental, minimizando ao mesmo tempo N, s, e  $s(A_j)$ .

En realidade, a única vantaxe que ofrece a representación de  $Y^E$  sobre a de  $Y^E/x_1x_2$  é que permite visualizar directamente a magnitude da non idealidade. Os dous últimos motivos

---

<sup>6</sup> Desnoyers e Perron, 1997

na lista anterior tamén se aplicarían a  $\Delta Y$  e  $\Delta Y/x_1x_2$  con independencia do seu sentido físico, se o tiver.

### 3B.3 Presentación e tratamento dos datos experimentais

Nesta sección presentaremos os nosos datos experimentais para os sistemas {cicloéter + cetona} a 298.15 K, axudándonos de táboas e de figuras que agrupamos en catro grandes bloques:

	<i>Táboas</i>	<i>Figuras</i>
- Volumes	3B.1-3B.5	3B.1-3B.6
- Calores de mestura	3B.6-3B.9	3B.7-3B.12
- Capacidades caloríficas	3B.10-3B.15	3B.13-3B.19
- Índices de refracción	3B.16-3B.22	3B.20-3B.29

Co gallo de simplificar a notación, de aquí en adiante empregaremos  $x$  para referirnos á fracción molar do éter, primeiro compoñente das mesturas ( $x_1 \equiv x$ ).

As táboas 3B.1, 3B.10 e 3B.16 recollen as propiedades dos líquidos puros: densidades,  $\rho$ , capacidades caloríficas (volúmicas,  $C_p/v$  e molares,  $C_p$ ) e índices de refracción,  $n_D \equiv n$ , respectivamente. Tamén se indica en cada caso a casa comercial provedora do produto, xunto coa pureza especificada. Ademais, os nosos datos son cotexados con outros atopados na literatura, que colocamos sempre ordenados por valores crecentes co gallo de facilitar as comparacións. Unha simple ollada ao primeiro e ao último valor de cada serie abonda para constatar que as discrepancias entre os datos de distintas fontes son moito maiores que as incertezas experimentais típicas, para as tres propiedades estudadas. Só unha diferenza de pureza entre as mostras usadas por distintos autores podería explicar isto.<sup>(7)</sup> A causa de contaminación máis común nos laboratorios é o contacto dos produtos co aire, debido ao seu contido en auga. A densidade, a capacidade calorífica molar e o índice de refracción da auga a 298.15 K son respectivamente:  $0.99705 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $75.34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , e  $1.33250$ .<sup>(8)</sup>

Os valores de  $v^E$ ,  $h^E$ ,  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$ , para cada mestura binaria aparecen listados nas táboas 3B.2-3B.4, 3B.6-3B.8, 3B.11-3B.13, e 3B.17-3B.19, respectivamente. Adoptando a notación empregada no cap. 2, os símbolos  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$  representan desviacións respecto a un hipotético comportamento linear coa fracción molar:

<sup>7</sup> Marcheselli et al., 1992

<sup>8</sup> Organic Solvents, 1986

$$\Delta_x(C_p/v) = C_p/v - (x_1(C_p/v)_1 + x_2(C_p/v)_2) \quad (3B.8)$$

$$\Delta_x n = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (3B.9)$$

Á hora de seleccionar o tipo de datos a presentar, buscouse un equilibrio entre dous compromisos:

- i) Por unha banda a nosa pretensión era a de fornecer os valores de magnitudes que estivesen o máis preto posible dos experimentos, para que estes fosen reproducibles por outros autores. En principio parecería que tal condición sería verificada polas cantidades  $\rho$ ,  $h^E$ ,  $C_p/v$  e  $n$ . Vemos non obstante que o único elemento tomado desta lista é  $h^E$ . A razón de desbotar os outros tres foi a necesidade de ter en conta as pequenas variacións nas propiedades dos líquidos puros entre uns experimentos e outros, propiedades que é preciso coñecer para calcular posteriormente as magnitudes de exceso. De feito, o que recollemos nas táboas de puros 3B.1, 3B.10 e 3B.16 son valores medios, produto en cada caso dun seguimento de varios días. Nótese que non só os valores de referencia dos puros poden variar dun sistema a outro, senón que o fan incluso tamén dentro dun mesmo sistema, para puntos medidos en días distintos. Se ben tal circunstancia é habitual nas series de datos de  $n$  ou de  $\rho$ , non o é tanto no caso de capacidades caloríficas volúmicas determinadas polo método das referencias sucesivas, para as que só se dá de forma excepcional; p. ex., as  $C_p/v$  do sistema {THP + 2-heptanona} foron medidas en tres series independentes (para empecer a aparición de burbullas), polo que o dato da  $C_p/v$  dun dos compoñentes non é idéntico para os 12 puntos experimentais - secc. 3A.3.c-.
- ii) Por outra banda, na presentación dos datos queríamos utilizar magnitudes que puxesen de manifesto a súa calidade, isto é, magnitudes suficientemente sensibles á presenza de erros aleatorios. As cantidades  $\rho$ ,  $C_p/v$  e  $n$  non cumpren tal requisito, que si verifican propiedades de exceso como  $v^E$ , ou de mestura como  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$ .

Sabemos que as cantidades  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$  carecen de interese desde o punto de vista físico, pero están máis próximas aos experimentos que outras que si o teñen, como  $\Delta_\phi(C_p/v)$  e  $\Delta_\phi n$  (ou  $C_p^E$  e  $R^E$ ), que precisan de datos de densidade para o seu cálculo. De aí a súa elección para unha exposición primaria de resultados.

Nas táboas 3B.6-3B.8, cada valor de  $h^E$  vai acompañado dun  $\delta h^E$ , que non é máis que a dispersión rexistrada na súa medida. Calcúlase por propagación da dispersión nas voltaxes (ec. (3A.48)). Non debe tomarse polo tanto coma unha medida da incerteza total, xa que soamente dá conta dos erros aleatorios. Como pode constatarase, seguiuise o criterio de expresalo sempre con dúas cifras significativas.

Nas figuras 3B.1-3B.2, 3B.7-3B.8, 3B.13-3B.14 e 3B.20-3B.21 representáronse respectivamente os datos experimentais de  $v^E$ ,  $h^E$ ,  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$  fronte a  $x$  para os 12 sistemas estudados, así como os das correspondentes magnitudes "reducidas". Isto permite establecer comparacións entre ambos tipos de gráficas, e decatarnos da grande utilidade do tipo menos usual á hora de avaliar a calidade dos datos. En cada figura os sistemas preséntanse agrupados en catro series, cada unha das cales ten como compoñente común un éter. Para as cantidades  $v^E/x(1-x)$  e  $h^E/x(1-x)$  realizamos ademais unha segunda representación, dispoñendo os sistemas en tres series nas que o compoñente común é unha cetona: figuras 3B.3-3B.5 e 3B.9-3B.11. Esta duplicidade aparente de información facilitará a posterior análise e discusión de resultados. Así, na representación de series do tipo {éter + cetonas} podemos ver como varía a propiedade de interese cando aumenta a lonxitude da cadea da cetona, ou cando esta pasa de linear a cíclica; mentres que o punto de vista que fixa a atención nas series {éteres + cetona} permite estudar que acontece cando aumenta a cadea hidrocarbonada do éter, ou cando un grupo  $-CH_2-$  se substitúe por un  $-O-$  transformando o monoéter en diéter.

En todas as figuras anteriormente amentadas obsérvase que os puntos experimentais van acompañados das correspondentes curvas de axuste. Estas foron obtidas axustando os puntos  $Y^E-x$  (ou  $\Delta Y-x$ ) á ec. (3B.1), polo método dos mínimos cadrados. (En ningún caso se introduciron as magnitudes "reducidas" na función obxectivo ou función a minimizar.) Non consideramos a opción de substituír en casos particulares o desenvolvemento R-K por outro tipo de función eventualmente máis conveniente, porque pretendíamos facer un tratamento homoxéneo do conxunto de propiedades e sistemas estudados. Os axustes de  $v^E$ ,  $h^E$  e  $\Delta_x n$  non foron simples, senón ponderados coa barra de erro que acompaña a cada punto e que se estimou con fórmulas de propagación; no caso das entalpías o factor de ponderación foi simplemente  $\delta h^E$ . As figuras 3B.6, 3B.12 e 3B.22 amosan exemplos de representación desas barras de erro, que nalgúns casos son relativamente grandes e noutros non exceden o tamaño dos puntos. Tocante ás capacidades caloríficas volúmicas, o método das referencias sucesivas fai que sexa complicado calcular de xeito individual o erro de cada punto; por esta razón os axustes de  $\Delta_x(C_p/v)$  foron simples.

Xa comentamos que a representación gráfica das magnitudes "reducidas" é unha valiosa axuda para elixir o número de coeficientes  $N$  nun axuste simple. Na figura 3B.15 presentamos un par de exemplos. O primeiro refírese ás  $C_p/v$  do sistema {THP + 2-heptanona}, que lembremos foron medidas en tres experimentos independentes, en cada un dos cales 4 disolucións atravesaron o calorímetro como fase intermedia entre os líquidos puros. Dado que as diferenzas de concentración entre as sucesivas disolucións son así moito maiores que cando se fan pasar as 12 mesturas de forma consecutiva, as capacidades

caloríficas volúmicas terán aquí un erro moito maior que nos demais sistemas. Por este motivo non nos pareceu razoable tomar máis de dous coeficientes no axuste de  $\Delta_x(C_p/v)$ , aínda que estaría estatisticamente xustificando axustar con catro. No segundo exemplo da figura 3B.15 tamén sería posible elixir catro coeficientes, o que obrigaría á curva a pasar máis preto dos puntos dos extremos, dun xeito un tanto artificial. Estes puntos corresponden ás mesturas máis diluídas, para as cales a probabilidade de erro é maior, por unha eventual evaporación selectiva da mostra antes da súa entrada no calorímetro. Tales consideracións leváronos a tomar soamente tres coeficientes. Obsérvase que na representación de  $\Delta_x(C_p/v)$  apenas se aprecian diferenzas entre as distintas posibilidades de axuste, o que converte as gráficas de  $\Delta_x(C_p/v)/x(1-x)$  en ferramentas imprescindibles.

Os valores dos coeficientes R-K que describen a dependencia con  $x$  de  $v^E$ ,  $h^E$ ,  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$  nos nosos sistemas, aparecen listados nas táboas 3B.5, 3B.9, 3B.14 e 3B.20, respectivamente. Tamén se fornece a desviación estándar  $s$  de cada axuste. Nótese que o cociente  $A_1/4$  nos dá o valor a  $x = 0.5$  da propiedade considerada. Para elixir o número de cifras decimais con que expresar cada coeficiente, seguiuuse o criterio de considerar o seu erro até a segunda cifra significativa. Nos casos de  $v^E$  e  $h^E$  achéganse eses erros entre corchetes, a modo de exemplo.

Unha vez axustadas aquelas propiedades de exceso ou de mestura que poderíamos denominar primarias, é posible aplicar os coeficientes de axuste á obtención doutras magnitudes. Por exemplo, coñecendo as densidades dos líquidos puros podemos calcular  $\Delta_\phi(C_p/v)$ , así como  $\Delta_\phi n$  e  $\Delta(v/R)$ , a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $\Delta_x(C_p/v)$  e  $\Delta_x n$ , respectivamente. No capítulo 2 explicamos que  $\Delta(v/R)$  mide a desviación do grao de volume libre verbo do comportamento ideal (ec. (2.21)); tamén vimos que  $\Delta_\phi n$  é unha boa aproximación a  $n - n_{id}$  en moitos casos. Tocante a  $\Delta_\phi(C_p/v)$ , é doado comprobar que cadra exactamente con  $(C_p/v) - (C_p/v)_{id}$ . En efecto:

$$\left(\frac{C_p}{v}\right)_{id} = \frac{x_1 C_{p,1} + x_2 C_{p,2}}{x_1 v_1 + x_2 v_2} = \phi_1 \left(\frac{C_p}{v}\right)_1 + \phi_2 \left(\frac{C_p}{v}\right)_2 \quad (3B.10)$$

Nas figuras 3B.1, 3B.13 e 3B.20 representamos de forma conxunta  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$ ,  $\Delta_\phi(C_p/v)$  e  $\Delta_x(C_p/v)$ , e  $\Delta_\phi n$  e  $\Delta_x n$ , respectivamente. Esta condensación da información pon en relevo as diferenzas (e en certos casos as correlacións) entre magnitudes relacionadas. Na táboa 3B.21 listamos os coeficientes R-K que describen  $\Delta_\phi n$  para cada un dos nosos sistemas; non se indican as desviacións estándar porque se trata de descricións, non de axustes. A ecuación utilizada foi a (3B.1), coma decote. Moitos autores prefiren usar con funcións  $\Delta_\phi Y$

a variante de (3B.1) na que se substitúen as fraccións molares polas volúmicas,<sup>(9)</sup> pero nós consideramos máis conveniente manter unha homoxeneidade no tratamento das diversas propiedades, para facilitar as comparacións entre elas e a discusión posterior.

Por outra banda, combinando os coeficientes de  $v^E$  cos de  $\Delta_x(C_p/v)$  calculamos  $C_p^E$ , a capacidade calorífica molar de exceso. E de xeito análogo, combinando os coeficientes de  $v^E$  cos de  $\Delta_x n$  obtemos a refracción molar de exceso,  $R^E$  (que denotábase por  $\Delta_x R$  no cap. 2). Os coeficientes R-K que describen  $C_p^E$  e  $R^E$  recóllense nas táboas 3B.15 e 3B.22 (ao igual que acontecía no caso de  $\Delta_\phi n$  carece de sentido fornecer as desviacións estándar). Con vistas a facilitar a análise de resultados realizamos para ambas propiedades dous tipos de representacións gráficas, agrupando primeiro os sistemas en series {éter + cetonas} e logo en series {éteres + cetona}, tal como xa fixéramos con  $v^E/x(1-x)$  e  $h^E/x(1-x)$ . As correspondentes figuras son 3B.16-3B.19 e 3B.26-3B.29 para  $C_p^E$  e  $R^E$ , respectivamente.

No capítulo 2 explicamos que o feito de medir as densidades e os índices de refracción a distintas concentracións fai que a dispersión dos datos de  $R^E$  sexa maior, e que para evitar interpolacións se recomenda realizar ambas medidas sobre as mesmas mostras, o que non foi posible no noso caso. (Idéntico comentario se aplicaríase ás densidades e capacidades caloríficas volúmicas necesarias para calcular  $C_p^E$ .) As figuras 3B.23-3B.25 presentan as refraccións molares de exceso calculadas punto a punto a partir dos datos experimentais de  $n$  e dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$ . As barras sobre os puntos dan unha idea da incerteza asociada ás nosas curvas, e amosan que o erro relativo é importante. Foron determinadas con fórmulas de propagación, asignándose a cada volume de exceso interpolado o valor medio dos erros de  $v^E$  nese sistema. (Outra opción, que reduciría o tamaño das barras en  $R^E$ , sería considerar que a incerteza no volume interpolado vén dada pola desviación estándar da súa curva de axuste, pero ignoraríanse así os erros de carácter non aleatorio.)

Cómpre anotar por último que no transcurso dunha exhaustiva revisión bibliográfica non atopamos datos para comparar cos nosos, agás os xa referidos dos líquidos puros.

---

<sup>9</sup> Aminabhavi et al., 1993; Buep e Barón, 1988; Hawrylak et al., 1998; Marchetti et al., 1999; Franchini et al., 2001; Mosteiro et al., 2001; Kinart et al., 2003

Táboa 3B.1

**Densidades** dos líquidos puros a 298.15 K  
Orixe e pureza dos produtos usados para determinar  $\nu^E$

Produto	Orixe	Pureza %	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	
			experimental	literatura
<b>tetrahidrofurano</b>	Fluka	>99.5	0.88198	0.88196 <sup>(1)</sup> 0.88197 <sup>(2)</sup> 0.88204 <sup>(3)</sup> 0.88212 <sup>(4)</sup>
<b>tetrahidropirano</b>	Fluka	>99	0.87891	0.87886 <sup>(5)</sup> 0.87902 <sup>(6)</sup> 0.87905 <sup>(7)</sup>
<b>1,3-dioxolano</b>	Fluka	>99	1.05867	1.058593 <sup>(8)</sup> 1.05865 <sup>(9)</sup> 1.05866 <sup>(10)</sup> 1.05877 <sup>(11)</sup> 1.05899 <sup>(12)</sup>
<b>1,4-dioxano</b>	Merck	>99.5	1.02783	1.02763 <sup>(7)</sup> 1.02780 <sup>(6)</sup> 1.02792 <sup>(9)</sup> 1.02793 <sup>(13)</sup> 1.02797 <sup>(14)</sup> 1.02819 <sup>(15)</sup>

<sup>1</sup> Brocos et al., 1996<sup>2</sup> Kiyohara et al., 1979; Letcher e Goldon, 1996<sup>3</sup> Bernazzani et al., 2001<sup>4</sup> Conti et al., 1994<sup>5</sup> Pintos et al., 1993<sup>6</sup> Letcher e Goldon, 1996<sup>7</sup> Inglese et al., 1984<sup>8</sup> Francesconi et al., 1993<sup>9</sup> Inglese et al., 1983<sup>10</sup> Brocos et al., 1998<sup>11</sup> Guzmán et al., 1999<sup>12</sup> Comelli, 1989<sup>13</sup> Calvo et al., 1998<sup>14</sup> Organic Solvents, 1986<sup>15</sup> Trejo et al., 1991

<b>ciclopentanona</b>	Fluka	>99	0.94411	0.94379 <sup>(16)</sup> 0.94386 <sup>(3)</sup> 0.94975 <sup>(17)</sup>
<b>2-pentanona</b>	Merck	>99	0.80139	0.80135 <sup>(18)</sup> 0.80142 <sup>(19)</sup> 0.80145 <sup>(20)</sup> 0.80157 <sup>(21)</sup> 0.80166 <sup>(22)</sup>
<b>2-heptanona</b>	Fluka	>98	0.81093	0.81097 <sup>(23)</sup> 0.81107 <sup>(24)</sup> 0.81123 <sup>(14)</sup>

---

<sup>16</sup> Hovorka et al., 1999

<sup>17</sup> Kannappan et al., 2002

<sup>18</sup> Menaut et al., 1997

<sup>19</sup> Prieto et al., 1992

<sup>20</sup> Lorenzana et al., 1994; Malhotra e Woolf, 1996

<sup>21</sup> Benson e Handa, 1980a

<sup>22</sup> Pico et al., 1991

<sup>23</sup> Benson e Handa, 1980b

<sup>24</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. a-5940)

Táboa 3B.2

Volumes molares de exceso,  $T = 298.15$  K  
Éteres cíclicos + ciclopentanona

$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>THF + ciclopentanona</b>					
0.0691	-0.0257	0.3931	-0.1095	0.6330	-0.1155
0.1587	-0.0549	0.4378	-0.1129	0.6646	-0.1132
0.2420	-0.0784	0.4697	-0.1159	0.7034	-0.1077
0.3040	-0.0919	0.5092	-0.1192	0.7800	-0.0902
0.3483	-0.1000	0.5530	-0.1200	0.8642	-0.0652
0.3788	-0.1070	0.5858	-0.1179		
<b>THP + ciclopentanona</b>					
0.0621	-0.0121	0.4297	-0.0595	0.6289	-0.0578
0.1532	-0.0297	0.4312	-0.0580	0.6335	-0.0577
0.2354	-0.0422	0.4661	-0.0585	0.6618	-0.0576
0.3090	-0.0502	0.4676	-0.0602	0.7080	-0.0548
0.3167	-0.0501	0.5105	-0.0610	0.7941	-0.0469
0.3460	-0.0545	0.5187	-0.0591	0.8569	-0.0374
0.3516	-0.0530	0.5466	-0.0602	0.9351	-0.0222
0.3936	-0.0576	0.5498	-0.0587	0.9390	-0.0186
0.3997	-0.0573	0.5959	-0.0598		
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>					
0.0808	0.0036	0.4295	0.0002	0.6248	-0.0031
0.1586	0.0038	0.4749	-0.0004	0.6813	-0.0048
0.2251	0.0036	0.5090	-0.0018	0.7075	-0.0040
0.3113	0.0033	0.5451	-0.0021	0.7891	-0.0051
0.3507	0.0019	0.5465	-0.0012	0.8629	-0.0053
0.4024	0.0010	0.5891	-0.0031		
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>					
0.0751	0.0160	0.3834	0.0594	0.6381	0.0617
0.1537	0.0306	0.4340	0.0624	0.6608	0.0596
0.2436	0.0457	0.4613	0.0635	0.7220	0.0539
0.3199	0.0546	0.5063	0.0644	0.7778	0.0467
0.3527	0.0570	0.5751	0.0645	0.9360	0.0159

Táboa 3B.3

Volumen molares de exceso,  $T = 298.15 \text{ K}$   
Éteres cíclicos + 2-pentanona

$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>THF + 2-pentanona</b>					
0.0785	-0.0209	0.4330	-0.0668	0.6742	-0.0609
0.1742	-0.0396	0.5091	-0.0670	0.7055	-0.0589
0.2283	-0.0490	0.5409	-0.0672	0.7872	-0.0493
0.3141	-0.0580	0.6006	-0.0662	0.8675	-0.0357
0.4001	-0.0649	0.6219	-0.0657		
<b>THP + 2-pentanona</b>					
0.0708	-0.0007	0.4384	0.0087	0.6747	0.0156
0.1523	0.0003	0.4683	0.0094	0.7079	0.0156
0.2361	0.0021	0.5046	0.0110	0.7776	0.0155
0.3015	0.0044	0.5548	0.0125	0.8646	0.0115
0.3529	0.0056	0.5825	0.0137	0.9428	0.0060
0.3858	0.0068	0.6397	0.0152		
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>					
0.0882	-0.0234	0.4631	-0.0807	0.6667	-0.0819
0.1647	-0.0410	0.5169	-0.0837	0.7131	-0.0783
0.2307	-0.0535	0.5183	-0.0841	0.7174	-0.0779
0.3499	-0.0707	0.5529	-0.0857	0.7909	-0.0691
0.3798	-0.0734	0.5897	-0.0857	0.8704	-0.0499
0.4314	-0.0780	0.6338	-0.0852	0.9486	-0.0234
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>					
0.0791	-0.0188	0.4202	-0.0308	0.6786	-0.0064
0.1602	-0.0297	0.4796	-0.0256	0.7013	-0.0035
0.2254	-0.0348	0.5122	-0.0229	0.7823	0.0045
0.3061	-0.0355	0.5411	-0.0201	0.8640	0.0073
0.3462	-0.0340	0.5964	-0.0148	0.9465	0.0062
0.4012	-0.0312	0.6188	-0.0128		

Táboa 3B.4

Volumes molares de exceso,  $T = 298.15 \text{ K}$   
Éteres cíclicos + 2-heptanona

$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$x$	$v^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>THF + 2-heptanona</b>					
0.0923	-0.0076	0.3957	-0.0266	0.6204	-0.0285
0.1395	-0.0123	0.4447	-0.0281	0.6674	-0.0273
0.2316	-0.0185	0.4607	-0.0288	0.7029	-0.0262
0.3258	-0.0240	0.5058	-0.0287	0.7829	-0.0224
0.3259	-0.0242	0.5580	-0.0291	0.8602	-0.0165
0.3642	-0.0257	0.5850	-0.0289	0.9510	-0.0070
0.3855	-0.0264	0.5903	-0.0289		
<b>THP + 2- heptanona</b>					
0.0796	0.0096	0.4377	0.0411	0.6667	0.0454
0.1679	0.0190	0.4617	0.0423	0.7077	0.0451
0.2235	0.0245	0.5166	0.0448	0.7101	0.0451
0.3185	0.0325	0.5455	0.0458	0.7907	0.0415
0.3518	0.0357	0.5907	0.0461	0.8696	0.0310
0.4045	0.0391	0.6312	0.0461	0.9539	0.0134
<b>1,3-dioxolano + 2- heptanona</b>					
0.1058	0.0466	0.4313	0.1343	0.6302	0.1298
0.1274	0.0562	0.4768	0.1365	0.6308	0.1271
0.2440	0.0994	0.5071	0.1355	0.6670	0.1246
0.3122	0.1161	0.5125	0.1348	0.7125	0.1172
0.3693	0.1284	0.5141	0.1378	0.7850	0.0935
0.3985	0.1324	0.5360	0.1382	0.8627	0.0660
0.4258	0.1366	0.5433	0.1371	0.9533	0.0245
0.4304	0.1305	0.5928	0.1365		
<b>1,4-dioxano + heptanona</b>					
0.0937	0.0459	0.4369	0.1735	0.6701	0.1888
0.1378	0.0652	0.4702	0.1794	0.7140	0.1817
0.2203	0.1030	0.5006	0.1854	0.7803	0.1617
0.3150	0.1387	0.5469	0.1898	0.8752	0.1142
0.3534	0.1493	0.5866	0.1918	0.9537	0.0509
0.3795	0.1595	0.6297	0.1912		

Táboa 3B.5

Volumes molares de exceso :  
Coeficientes de axuste Redlich-Kister

Sistema	$A_1$ [ $s(A_1)$ ]	$A_2$ [ $s(A_2)$ ]	$A_3$ [ $s(A_3)$ ]	$A_4$ [ $s(A_4)$ ]	$s$
<b>THF + ciclopentanona</b>	-0.4741 [0.0014]	-0.0961 [0.0047]			0.00083
<b>THP + ciclopentanona</b>	-0.2400 [0.0016]	-0.0193 [0.0075]	-0.053 [0.012]	-0.076 [0.023]	0.00084
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	-0.0039 [0.0015]	-0.0466 [0.0051]			0.00054
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	0.2580 [0.0015]	0.0250 [0.0049]			0.00044
<b>THF + 2-pentanona</b>	-0.2708 [0.0026]	-0.0163 [0.0064]	-0.048 [0.015]		0.00057
<b>THP + 2-pentanona</b>	0.0454 [0.0020]	0.0703 [0.0063]			0.00051
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	-0.3325 [0.0031]	-0.0977 [0.0085]	-0.067 [0.020]		0.00062
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	-0.0946 [0.0026]	0.1934 [0.0087]			0.0011
<b>THF + 2-heptanona</b>	-0.1163 [0.0019]	-0.0231 [0.0064]			0.00034
<b>THP + 2-heptanona</b>	0.1749 [0.0028]	0.0865 [0.0071]	0.053 [0.017]		0.00069
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	0.5495 [0.0029]	0.027 [0.011]			0.0020
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	0.7384 [0.0037]	0.310 [0.010]	0.103 [0.023]		0.0012

Táboa 3B.6

Entalpías molares de exceso,  $T = 298.15$  K  
Éteres cíclicos + ciclopentanona

$x$	$h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>THF + ciclopentanona</b>					
0.10	7.13	0.30	0.55	21.10	0.42
0.15	10.33	0.35	0.60	20.54	0.15
0.20	13.32	0.72	0.65	19.58	0.42
0.25	15.74	0.55	0.70	18.18	0.39
0.30	17.42	0.50	0.75	16.36	0.30
0.35	18.60	0.31	0.80	14.00	0.26
0.40	19.80	0.36	0.85	11.32	0.19
0.45	20.63	0.53	0.90	8.13	0.18
0.50	20.93	0.39			
<b>THP + ciclopentanona</b>					
0.10	53.10	0.32	0.55	158.13	0.47
0.15	75.70	0.13	0.60	155.35	0.42
0.20	96.07	0.47	0.65	149.43	0.38
0.25	113.25	0.32	0.70	140.56	0.55
0.30	127.34	0.34	0.75	128.11	0.63
0.35	138.65	0.55	0.80	111.57	0.49
0.40	147.62	0.51	0.85	91.62	0.42
0.45	154.11	0.42	0.90	65.90	0.87
0.50	157.70	0.43			
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>					
0.10	-3.99	0.33	0.60	-23.61	0.14
0.20	-8.53	0.28	0.70	-22.92	0.33
0.30	-13.80	0.48	0.80	-19.37	0.36
0.40	-18.30	0.37	0.90	-12.05	0.31
0.50	-21.81	0.40			
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>					
0.10	19.90	0.05	0.55	76.92	0.10
0.15	29.17	0.36	0.60	78.13	0.45
0.20	37.76	0.40	0.65	77.69	0.29
0.25	45.89	0.29	0.70	75.39	0.38
0.30	53.23	0.44	0.75	70.97	0.42
0.35	60.00	0.26	0.80	64.69	0.33
0.40	66.08	0.37	0.85	55.42	0.14
0.45	70.73	0.32	0.90	42.25	0.17
0.50	74.57	0.26			

Táboa 3B.7

Entalpías molares de exceso,  $T = 298.15 \text{ K}$   
Éteres cíclicos + 2-pentanona

$x$	$h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>THF + 2-pentanona</b>					
0.10	-0.96	0.24	0.55	-1.04	0.12
0.15	-1.65	0.24	0.60	-0.39	0.19
0.20	-1.83	0.29	0.65	0.23	0.22
0.25	-2.07	0.44	0.70	0.85	0.15
0.30	-2.29	0.30	0.75	1.45	0.17
0.35	-2.31	0.41	0.80	1.97	0.29
0.40	-2.23	0.29	0.85	2.12	0.15
0.45	-1.93	0.22	0.90	1.99	0.20
0.50	-1.73	0.21			
<b>THP + 2-pentanona</b>					
0.10	26.6	1.0	0.55	93.07	0.55
0.15	38.51	0.78	0.60	93.08	0.60
0.20	49.70	0.63	0.65	91.58	0.30
0.25	60.14	0.80	0.70	88.91	0.38
0.30	68.65	0.60	0.75	82.45	0.48
0.35	76.03	0.67	0.80	72.67	0.34
0.40	82.57	0.69	0.85	60.84	0.41
0.45	87.51	0.59	0.90	44.87	0.43
0.50	91.28	0.47			
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>					
0.10	53.4	2.6	0.55	211.71	0.47
0.15	82.0	1.5	0.60	208.36	0.43
0.20	111.3	1.5	0.65	200.49	0.44
0.25	137.77	0.67	0.70	188.00	0.40
0.30	156.98	0.66	0.75	170.46	0.40
0.35	177.55	0.71	0.80	147.85	0.25
0.40	193.18	0.98	0.85	119.52	0.50
0.45	205.70	0.69	0.90	85.96	0.50
0.50	210.77	0.40			
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>					
0.10	73.5	1.2	0.55	271.56	0.85
0.15	108.04	0.60	0.60	271.98	0.45
0.20	140.75	0.68	0.65	267.10	0.49
0.25	170.40	0.70	0.70	255.80	0.52
0.30	196.89	0.58	0.75	237.61	0.48
0.35	220.21	0.66	0.80	211.48	0.42
0.40	239.22	0.57	0.85	175.92	0.45
0.45	254.59	0.59	0.90	129.80	0.47
0.50	265.23	0.50			

Táboa 3B.8

Entalpías molares de exceso,  $T = 298.15 \text{ K}$   
Éteres cíclicos + 2-heptanona

$x$	$h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x$	$h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta h^E$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>THF + 2-heptanona</b>					
0.10	-0.18	0.48	0.60	-0.19	0.48
0.20	-0.60	0.51	0.70	0.18	0.37
0.30	-1.23	0.54	0.80	0.76	0.45
0.40	-1.30	0.62	0.90	1.11	0.33
0.50	-0.55	0.33			
<b>THP + 2-heptanona</b>					
0.10	14.8	1.0	0.55	60.31	0.90
0.15	22.19	0.63	0.60	61.30	0.54
0.20	29.13	0.82	0.65	61.10	0.76
0.25	34.29	0.43	0.70	59.41	0.87
0.30	39.57	0.79	0.75	55.87	0.58
0.35	44.54	0.55	0.80	50.35	0.73
0.40	49.52	0.80	0.85	43.28	0.54
0.45	53.86	0.66	0.90	33.19	0.34
0.50	57.73	0.74			
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>					
0.10	117.0	1.1	0.55	438.9	1.6
0.15	171.4	1.8	0.60	435.24	0.95
0.20	225.3	1.6	0.65	426.4	1.1
0.25	275.4	1.5	0.70	406.85	0.69
0.30	319.7	1.2	0.75	374.02	0.38
0.35	358.6	1.3	0.80	331.59	0.37
0.40	391.42	0.83	0.85	276.02	0.42
0.45	415.54	0.85	0.90	203.24	0.22
0.50	431.48	0.81			
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>					
0.10	125.3	2.0	0.55	461.17	0.85
0.15	185.6	1.7	0.60	462.17	0.80
0.20	239.8	1.0	0.65	454.43	0.94
0.25	291.1	1.1	0.70	435.95	0.66
0.30	336.4	1.1	0.75	406.40	0.63
0.35	374.78	0.96	0.80	363.33	0.65
0.40	407.7	1.2	0.85	304.35	0.52
0.45	433.2	1.3	0.90	227.04	0.50
0.50	450.9	1.1			

Táboa 3B.9

Entalpías molares de exceso :  
Coeficientes de axuste Redlich-Kister

Sistema	$A_1$ [ $s(A_1)$ ]	$A_2$ [ $s(A_2)$ ]	$A_3$ [ $s(A_3)$ ]	$A_4$ [ $s(A_4)$ ]	$s$
<b>THF + ciclopentanona</b>	84.33 [0.41]	6.0 [1.1]			0.12
<b>THP + ciclopentanona</b>	629.83 [0.72]	74.1 [2.8]	51.9 [3.3]	27.2 [7.4]	0.21
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	-87.28 [0.47]	-55.8 [1.5]			0.096
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	297.12 [0.34]	125.5 [1.9]	71.9 [1.2]	42.7 [3.5]	0.20
<b>THF + 2-pentanona</b>	-6.41 [0.32]	19.71 [0.80]	18.2 [1.6]		0.086
<b>THP + 2-pentanona</b>	363.95 [0.85]	119.3 [1.9]	56.8 [4.3]		0.45
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	841.56 [0.95]	156.3 [3.9]	-96.4 [6.5]	104 [14]	0.68
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	1061.06 [0.94]	337.0 [3.7]	107.7 [4.7]	87 [11]	0.12
<b>THF + 2-heptanona</b>	-3.12 [0.96]	8.1 [2.1]	10.8 [4.4]		0.23
<b>THP + 2-heptanona</b>	228.0 [1.1]	119.4 [2.0]	59.8 [4.7]		0.56
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	1721.4 [1.5]	459.9 [4.7]	65.6 [7.8]	247 [12]	0.80
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	1802.7 [1.7]	555.4 [5.9]	231.6 [8.6]	242 [17]	0.39

Táboa 3B.10 *Capacidades caloríficas volúmicas e molares* dos líquidos puros a 298.15 K  
Orixe e pureza dos produtos usados para medir  $C_p^E$

Produto	Orixe	Pureza %	$C_p / \nu$ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
				experimental	literatura
<b>tetrahidrofurano</b>	Aldrich	>99.5	1.5093	123.39	122.74 <sup>(1)</sup> 123.39 <sup>(2)</sup> 123.94 <sup>(3)</sup> 124 <sup>(4)</sup>
<b>tetrahidropirano</b>	Aldrich	99	1.5237	149.32	149.20 <sup>(2)</sup> 149.60 <sup>(5)</sup> 156.5 <sup>(3)</sup> 157 <sup>(4)</sup>
<b>1,3-dioxolano</b>	Aldrich	99.8	1.7386	121.66	118 <sup>(4)</sup> 120.84 <sup>(6)</sup> 121.55 <sup>(7)</sup> 122.21 <sup>(8)</sup>
<b>1,4-dioxano</b>	Aldrich	>99	1.7599	150.86	149.68 <sup>(9)</sup> 150.57 <sup>(10)</sup> 150.61 <sup>(11)</sup> 150.73 <sup>(3)</sup> 150.77 <sup>(5)</sup> 153 <sup>(4)</sup> 154.50 <sup>(12)</sup>

<sup>1</sup> Conti et al., 1994<sup>2</sup> Brocos et al., 1999<sup>3</sup> Organic Solvents, 1986<sup>4</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1996<sup>5</sup> Inglese et al., 1984<sup>6</sup> Inglese, 1989<sup>7</sup> Brocos et al., 1998<sup>8</sup> Gascón et al., 2003<sup>9</sup> Grolier et al., 1994<sup>10</sup> Trejo et al., 1991<sup>11</sup> Calvo et al., 1998<sup>12</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. p-6190)

<b>ciclopentanona</b>	Fluka	>99	1.7119	152.52	152.7 <sup>(13)</sup> 154.5 <sup>(3)</sup> 154.55 <sup>(14)</sup> 155 <sup>(4)</sup>
<b>2-pentanona</b>	Merck	>99	1.7087	183.65	184 <sup>(4)</sup> 184.3 <sup>(15)</sup> 184.34 <sup>(3)</sup> 185.1 <sup>(16)</sup> 185.5 <sup>(17)</sup>
<b>2-heptanona</b>	Fluka	>98	1.7224	242.54	233 <sup>(4)</sup> 233.4 <sup>(15)</sup> 243.6 <sup>(3)</sup>

---

<sup>13</sup> Hovorka et al., 1999

<sup>14</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. vc-6220)

<sup>15</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. p-5870)

<sup>16</sup> Grolier et al., 1975

<sup>17</sup> Fuchs, 1980

Táboa 3B.11

Desviación das capacidades caloríficas volúmicas  
respecto á linearidade en  $x$ ,  $T = 298.15$  K  
Éteres cíclicos + ciclopentanona

$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$	$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$	$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$
	$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
<b>THF + ciclopentanona</b>					
0.0624	0.145	0.3790	0.736	0.6952	0.732
0.1403	0.357	0.4574	0.814	0.7724	0.636
0.2202	0.458	0.5369	0.816	0.7736	0.652
0.2233	0.522	0.5396	0.845	0.8498	0.457
0.3022	0.691	0.6152	0.813	0.9245	0.278
<b>THP + ciclopentanona</b>					
0.0715	-0.052	0.4613	-0.171	0.7770	-0.100
0.1485	-0.094	0.5422	-0.174	0.8588	-0.044
0.2279	-0.123	0.6258	-0.163	0.9378	-0.001
0.3826	-0.156	0.6965	-0.135		
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>					
0.0645	0.017	0.4603	0.156	0.8468	0.104
0.1429	0.044	0.5381	0.163	0.9280	0.056
0.3008	0.106	0.6191	0.166		
0.3817	0.136	0.6973	0.161		
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>					
0.0645	-0.176	0.3791	-0.735	0.6963	-0.712
0.1362	-0.353	0.4577	-0.791	0.7708	-0.571
0.2233	-0.533	0.5366	-0.815	0.8495	-0.399
0.3019	-0.647	0.6146	-0.792	0.9261	-0.216

Táboa 3B.12

Desviación das capacidades caloríficas volúmicas  
respecto á linearidade en  $x$ ,  $T = 298.15$  K  
Éteres cíclicos + 2-pentanona

$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$	$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$	$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$
	$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
<b>THF + 2-pentanona</b>					
0.0650	0.334	0.3798	1.403	0.6992	1.404
0.1395	0.630	0.4624	1.496	0.7793	1.172
0.2205	0.986	0.5394	1.559	0.8518	0.886
0.3009	1.234	0.6168	1.538	0.9309	0.480
<b>THP + 2-pentanona</b>					
0.0611	0.115	0.3789	0.517	0.6980	0.456
0.1398	0.310	0.4570	0.544	0.7772	0.407
0.2219	0.421	0.5376	0.513	0.8503	0.320
0.3029	0.497	0.6153	0.498	0.9311	0.157
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>					
0.0638	-0.102	0.3819	-0.347	0.6915	-0.227
0.1404	-0.186	0.4598	-0.349	0.7737	-0.155
0.2192	-0.238	0.5386	-0.314	0.8546	-0.073
0.2981	-0.298	0.6171	-0.262	0.9324	-0.011
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>					
0.0636	-0.213	0.3823	-0.954	0.6995	-1.077
0.1415	-0.416	0.4598	-1.067	0.7756	-0.911
0.2227	-0.633	0.5398	-1.093	0.8544	-0.671
0.3002	-0.794	0.6190	-1.103	0.9334	-0.320

Táboa 3B.13

Desviación das capacidades caloríficas volúmicas  
respecto á linearidade en  $x$ ,  $T = 298.15$  K  
Éteres cíclicos + 2-heptanona

$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$	$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$	$x$	$10^2 \cdot \Delta_x(C_p/v)$
	$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
<b>THF + 2-heptanona</b>					
0.1387	1.045	0.4563	2.648	0.6964	2.587
0.2203	1.635	0.5382	2.740	0.8601	1.605
0.3787	2.377	0.6153	2.724	0.9360	0.872
<b>THP + 2-heptanona</b>					
0.0687	0.324	0.3855	1.392	0.7034	1.302
0.1469	0.666	0.4613	1.484	0.7801	1.090
0.2226	0.951	0.5449	1.501	0.8581	0.811
0.3113	1.224	0.6288	1.440	0.9388	0.391
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>					
0.0872	-0.226	0.3868	-0.827	0.6995	-0.840
0.1656	-0.421	0.4649	-0.910	0.7807	-0.727
0.2372	-0.591	0.5410	-0.938	0.8584	-0.536
0.3167	-0.737	0.6252	-0.916		
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>					
0.0664	-0.312	0.3801	-1.576	0.6977	-2.030
0.1439	-0.630	0.4599	-1.799	0.7795	-1.847
0.2233	-0.984	0.5405	-1.970	0.8580	-1.470
0.2992	-1.298	0.6164	-2.062	0.9338	-0.860

Táboa 3B.14 Desviación das capacidades caloríficas volúmicas respecto á linearidade en  $x$ :  
Coeficientes de axuste Redlich-Kister

Sistema	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<b>THF + ciclopentanona</b>	0.03299	0.00596			0.00023
<b>THP + ciclopentanona</b>	-0.006982	-0.00098	0.00278	0.00706	0.000038
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	0.006475	0.003120	-0.00117		0.000021
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	-0.03249	-0.00217	0.00321		0.00012
<b>THF + 2-pentanona</b>	0.06220	0.01094			0.00017
<b>THP + 2-pentanona</b>	0.02135	-0.00096	0.0067		0.00018
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	-0.01327	0.00595	0.00563		0.00013
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	-0.04391	-0.01407			0.00020
<b>THF + 2-heptanona</b>	0.10840	0.0308	0.0077		0.00026
<b>THP + 2-heptanona</b>	0.05984	0.00795			0.00013
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	-0.037019	-0.00900			0.000082
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	-0.07578	-0.04601	-0.0212		0.00024

Táboa 3B.15

Capacidades caloríficas molares de exceso :  
Coeficientes Redlich-Kister

Sistema	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
<b>THF + ciclopentanona</b>	0.551	0.280	-0.008	
<b>THP + ciclopentanona</b>	0.634	-0.131	0.193	0.555
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	1.004	0.106	-0.123	0.010
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	-2.239	-0.086	0.287	-0.005
<b>THF + 2-pentanona</b>	0.212	0.235	-0.212	0.006
<b>THP + 2-pentanona</b>	0.466	-0.090	0.690	-0.032
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	-0.618	0.604	0.269	-0.106
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	-3.232	-0.551	0.156	0.003
<b>THF + 2-heptanona</b>	-0.734	0.205	-0.125	-0.208
<b>THP + 2-heptanona</b>	-1.152	-0.208	-0.094	-0.008
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	-1.912	0.412	0.324	
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	-5.306	-2.586	-0.944	0.600

Táboa 3B.16

*Índices de refracción* dos líquidos puros a 298.15 K  
Orixe e pureza dos produtos usados para determinar  $\Delta_{\phi}n$  e  $R^E$

Produto	Orixe	Pureza %	$n_D$	
			experimental	literatura
<b>tetrahidrofurano</b>	Aldrich	99.9 sen estabilizador	1.40471	1.40469 <sup>(1)</sup> 1.4049 <sup>(2)</sup> 1.40496 <sup>(3)</sup>
<b>tetrahidropirano</b>	Merck	>99	1.41865	1.41862 <sup>(3)</sup>
<b>1,3-dioxolano</b>	Fluka	>99	1.39797	1.3982 <sup>(4)</sup>
<b>1,4-dioxano</b>	Merck	>99.5	1.41997	1.4149 <sup>(5)</sup> 1.41990 <sup>(6)</sup> 1.42000 <sup>(7)</sup> 1.42025 <sup>(3)</sup>
<b>ciclopentanona</b>	Fluka	>99	1.43494	1.4354 <sup>(3)</sup>
<b>2-pentanona</b>	Merck	>99	1.38788	1.3880 <sup>(8)</sup> 1.38849 <sup>(3)</sup>
<b>2-heptanona</b>	Fluka	>98	1.40684	1.40655 <sup>(9)</sup>

<sup>1</sup> Piñeiro, 1998<sup>2</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. a-6170)<sup>3</sup> Organic Solvents, 1986<sup>4</sup> Openhaim e Grushka, 2002<sup>5</sup> Dai e Chao, 1985<sup>6</sup> Acevedo et al., 1990<sup>7</sup> Penas et al., 2000<sup>8</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. a-5920)<sup>9</sup> TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, 1994 (páx. a-5940)

Táboa 3B.17 Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $x$ ,  
 $T = 298.15$  K  
 Éteres cíclicos + ciclopentanona

$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$	$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$	$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$
<b>THF + ciclopentanona</b>					
0.0758	0.281	0.4331	1.098	0.6714	1.039
0.1474	0.521	0.4757	1.126	0.7093	0.984
0.1556	0.544	0.5129	1.139	0.7898	0.809
0.2324	0.754	0.5515	1.137	0.8721	0.550
0.3125	0.929	0.5940	1.120	0.9476	0.247
0.3514	0.994	0.5952	1.118		
0.3925	1.053	0.6314	1.091		
<b>THP + ciclopentanona</b>					
0.0723	-0.066	0.4314	-0.291	0.6618	-0.259
0.1530	-0.140	0.4691	-0.296	0.7097	-0.233
0.2311	-0.203	0.5026	-0.299	0.7897	-0.178
0.3083	-0.248	0.5485	-0.296	0.8648	-0.119
0.3514	-0.270	0.5911	-0.287	0.9456	-0.047
0.3917	-0.283	0.6215	-0.277		
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>					
0.0815	0.552	0.4345	2.032	0.6716	1.949
0.1569	1.002	0.4742	2.080	0.7127	1.828
0.2322	1.385	0.5109	2.107	0.7862	1.527
0.3155	1.724	0.5558	2.109	0.8695	1.054
0.3526	1.845	0.5858	2.087	0.9509	0.444
0.3965	1.958	0.6334	2.028		
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>					
0.0821	-0.067	0.4271	-0.315	0.6666	-0.335
0.1491	-0.130	0.4694	-0.332	0.7037	-0.320
0.2308	-0.199	0.5083	-0.341	0.7822	-0.276
0.3091	-0.254	0.5467	-0.347	0.8699	-0.195
0.3454	-0.277	0.5861	-0.348	0.9440	-0.102
0.3876	-0.300	0.6281	-0.345		

Táboa 3B.18 Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $x$ ,  
 $T = 298.15$  K  
 Éteres cíclicos + 2-pentanona

$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$	$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$	$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$
<b>THF + 2-pentanona</b>					
0.0794	-0.260	0.4338	-0.912	0.6696	-0.845
0.1625	-0.492	0.4782	-0.934	0.7124	-0.786
0.2432	-0.668	0.5097	-0.939	0.7886	-0.647
0.3198	-0.797	0.5441	-0.936	0.8688	-0.449
0.3555	-0.845	0.5921	-0.914	0.9458	-0.205
0.3926	-0.880	0.6303	-0.885		
<b>THP + 2-pentanona</b>					
0.0811	-0.243	0.4406	-0.952	0.6681	-0.932
0.1565	-0.445	0.4757	-0.976	0.7080	-0.882
0.2425	-0.645	0.5107	-0.990	0.7915	-0.729
0.3122	-0.785	0.5449	-0.994	0.8776	-0.489
0.3557	-0.850	0.5933	-0.983	0.9411	-0.261
0.4037	-0.912	0.6252	-0.967		
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>					
0.0759	-0.173	0.4310	-0.591	0.6761	-0.521
0.1654	-0.339	0.4741	-0.599	0.7128	-0.486
0.2333	-0.437	0.5178	-0.599	0.7928	-0.386
0.3134	-0.523	0.5578	-0.592	0.9448	-0.120
0.3532	-0.554	0.5924	-0.579		
0.3984	-0.578	0.6321	-0.554		
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>					
0.0730	-0.397	0.3939	-1.604	0.6276	-1.784
0.1639	-0.834	0.4325	-1.684	0.6739	-1.714
0.2209	-1.077	0.4776	-1.752	0.7085	-1.638
0.3131	-1.384	0.5191	-1.790	0.7821	-1.401
0.3536	-1.522	0.5511	-1.819	0.8599	-1.019
0.3902	-1.597	0.5889	-1.800	0.9315	-0.571

Táboa 3B.19 Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $x$ ,  
 $T = 298.15$  K  
 Éteres cíclicos + 2-heptanona

$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$	$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$	$x$	$10^3 \cdot \Delta_x n$
<b>THF + 2-heptanona</b>					
0.0764	0.104	0.4334	0.403	0.6681	0.420
0.1549	0.196	0.4667	0.414	0.7078	0.405
0.2323	0.272	0.5078	0.427	0.7848	0.349
0.3124	0.334	0.5510	0.434	0.8670	0.255
0.3497	0.358	0.5929	0.434	0.9496	0.117
0.3945	0.384	0.6271	0.432		
<b>THP + 2-heptanona</b>					
0.0855	-0.358	0.4287	-1.254	0.7046	-1.228
0.1588	-0.623	0.4658	-1.296	0.7855	-1.041
0.2375	-0.865	0.5486	-1.338	0.8677	-0.750
0.3113	-1.051	0.5896	-1.341	0.9473	-0.343
0.3532	-1.134	0.6261	-1.322		
0.3936	-1.206	0.6665	-1.278		
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>					
0.0796	0.257	0.4370	1.031	0.6694	1.115
0.1592	0.484	0.4767	1.083	0.7034	1.086
0.2381	0.684	0.5147	1.120	0.7886	0.933
0.3150	0.837	0.5562	1.139	0.8717	0.681
0.3582	0.921	0.5892	1.142	0.9502	0.313
0.3981	0.986	0.6363	1.140		
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>					
0.0812	-0.517	0.3902	-1.992	0.6355	-2.317
0.1552	-0.950	0.4316	-2.116	0.6738	-2.271
0.2399	-1.394	0.4719	-2.206	0.7101	-2.198
0.3116	-1.718	0.5155	-2.279	0.7881	-1.904
0.3137	-1.715	0.5529	-2.320	0.8710	-1.393
0.3530	-1.862	0.5935	-2.334	0.9463	-0.683

Táboa 3B.20

Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $x$  :  
Coeficientes de axuste Redlich-Kister

Sistema	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s \cdot 10^6$
<b>THF + ciclopentanona</b>	0.004536	0.000562		2
<b>THP + ciclopentanona</b>	-0.001197	0.000032	0.00029	1
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	0.008415	0.001188		3
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	-0.001359	-0.000463		3
<b>THF + 2-pentanona</b>	-0.003747	-0.000225		2
<b>THP + 2-pentanona</b>	-0.003940	-0.000798		3
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	-0.002403	0.000073		1
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	-0.007115	-0.001797	-0.00033	8
<b>THF + 2-heptanona</b>	0.001699	0.000493	0.00029	1
<b>THP + 2-heptanona</b>	-0.005290	-0.001262	-0.00053	2
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	0.004411	0.001659	0.00074	4
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	-0.009026	-0.003370	-0.00135	9

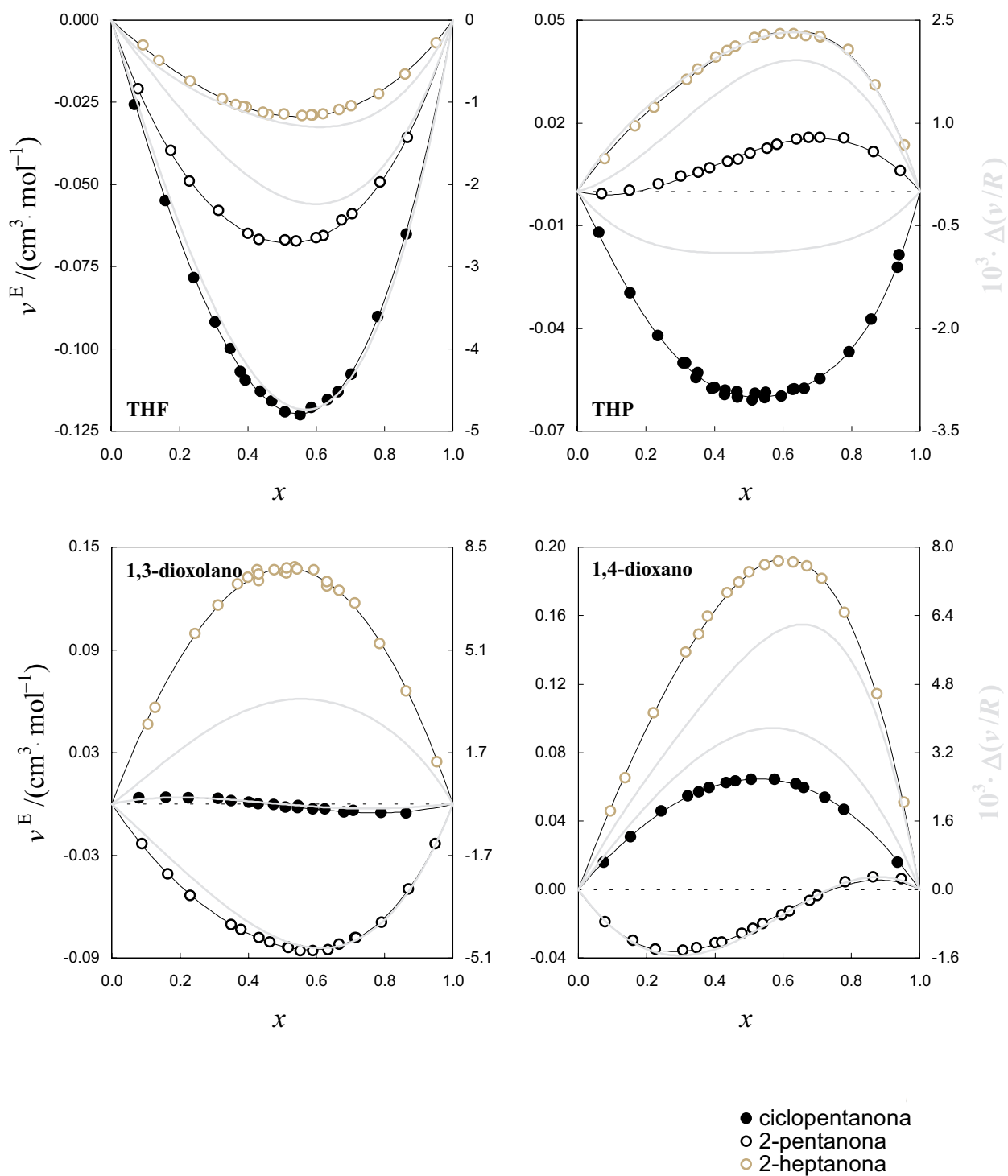
Táboa 3B.21 Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $\phi$  :  
Coeficientes Redlich-Kister

Sistema	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
<b>THF + ciclopentanona</b>	0.001938	0.000451		
<b>THP + ciclopentanona</b>	0.000355	-0.000040	0.000300	
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	-0.000475	0.000116	-0.000128	
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	-0.001938	-0.000475		
<b>THF + 2-pentanona</b>	0.000822	0.000399	0.000085	
<b>THP + 2-pentanona</b>	-0.001097	-0.000667		
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	0.001863	0.000985	0.000189	
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	0.000110	-0.000977	-0.000235	
<b>THF + 2-heptanona</b>	0.000563	0.000184	0.000206	
<b>THP + 2-heptanona</b>	-0.001062	-0.000497	-0.000399	
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	-0.001552	-0.000415		
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	-0.002632	-0.001822	-0.000954	0.000097

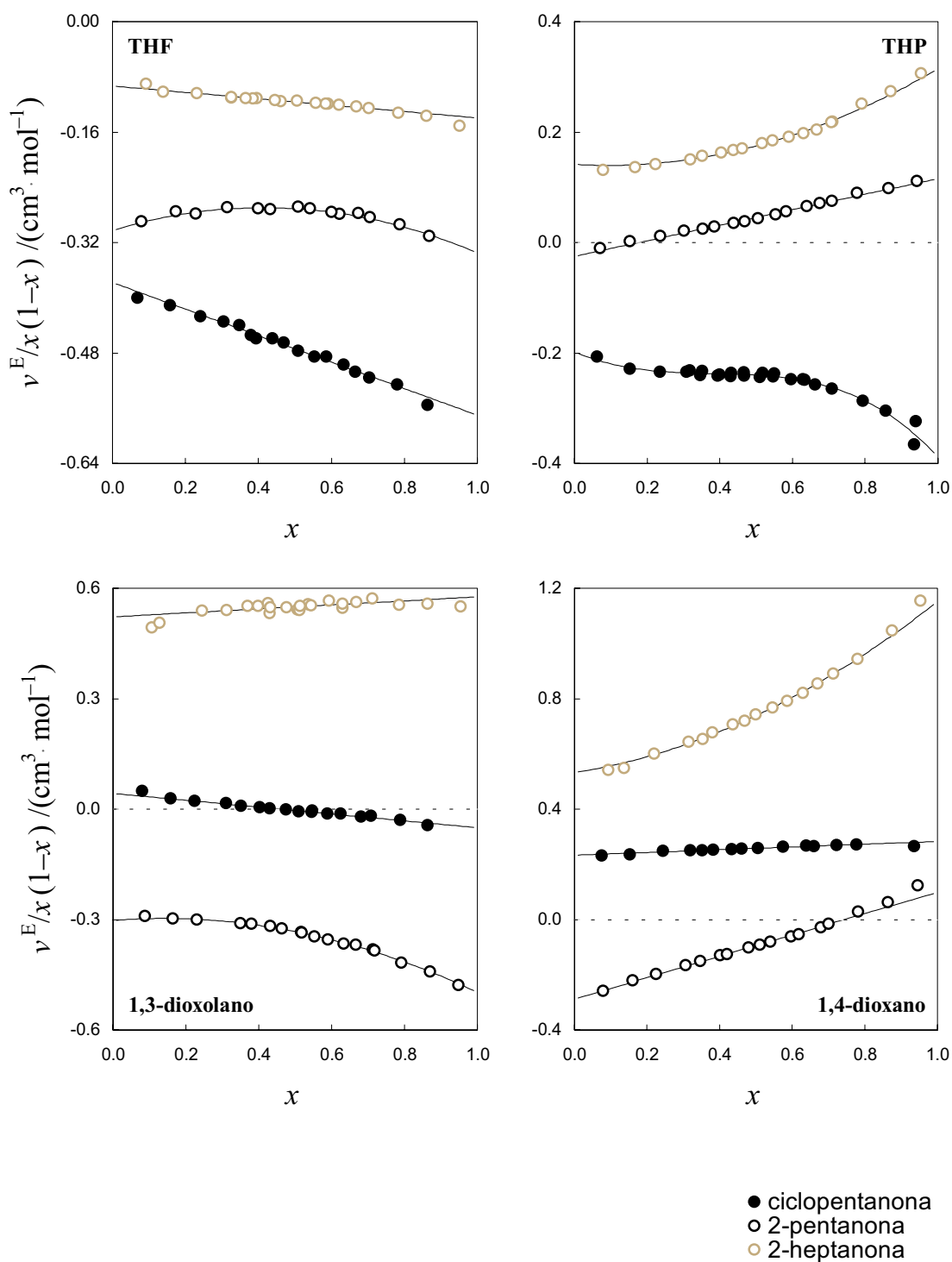
Táboa 3B.22

Refraccións molares de exceso :  
Coeficientes Redlich-Kister

Sistema	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$
<b>THF + ciclopentanona</b>	-0.0182	-0.0025	0.0002	0.0002
<b>THP + ciclopentanona</b>	-0.0395	-0.0053	0.0012	-0.0184
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	-0.0008	-0.0021	-0.0052	
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	-0.0191	-0.0152	0.0003	
<b>THF + 2-pentanona</b>	-0.0182	0.0098	-0.0102	-0.0002
<b>THP + 2-pentanona</b>	-0.0311	-0.0149	0.0030	
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	0.0114	0.0036	-0.0172	-0.0001
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	0.0010	-0.0030	-0.0039	0.0022
<b>THF + 2-heptanona</b>	0.0049	-0.0030	0.0097	-0.0046
<b>THP + 2-heptanona</b>	-0.0210	0.0029	-0.0057	0.0064
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	0.0479	0.0156	0.0103	-0.0142
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	0.0285	0.0095	-0.0034	0.0211



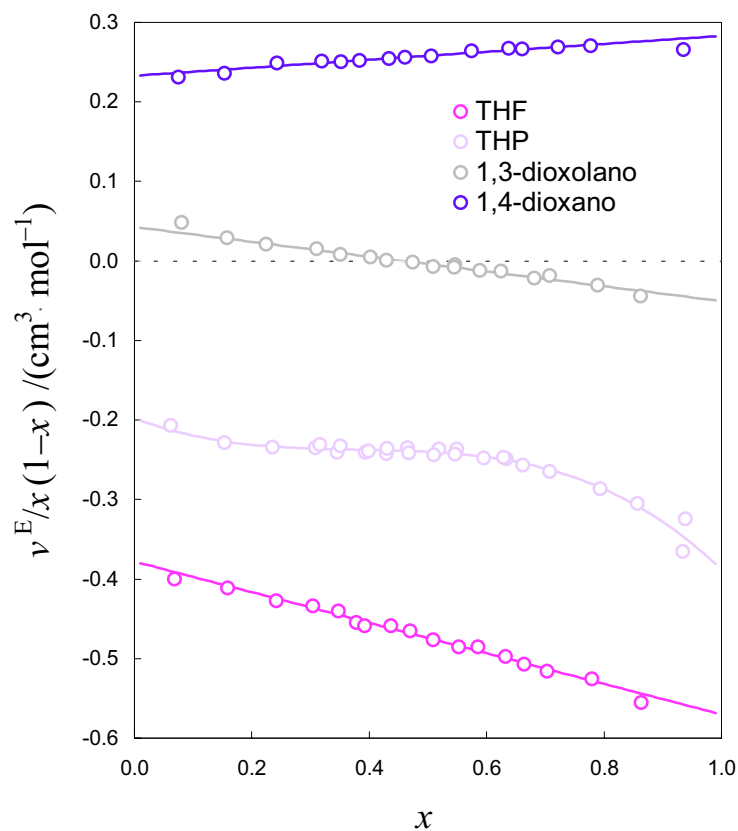
**Figura 3B.1**  
 $v^E$  (eixos principais) e  $\Delta(v/R)$  (eixos secundarios)  
 Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15$  K



**Figura 3B.2**

$$v^E/x(1-x)$$

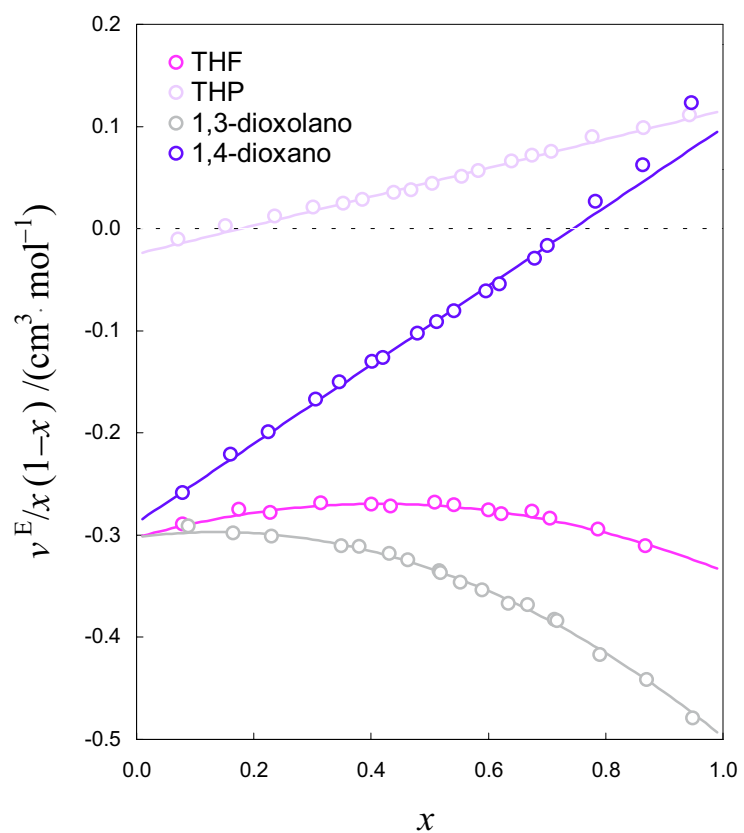
Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15 \text{ K}$

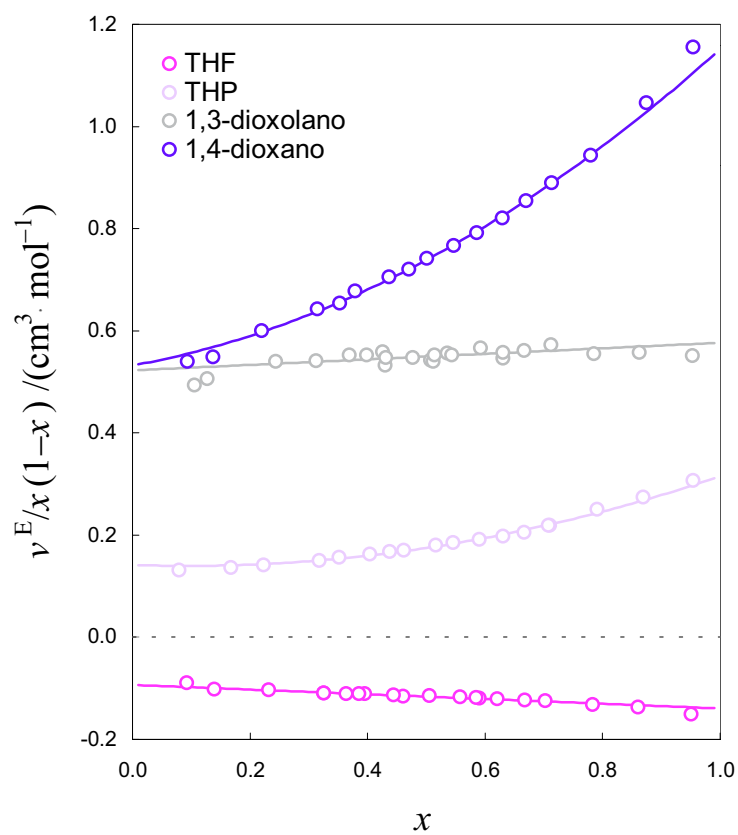


**Figura 3B.3**

$v^E/x(1-x)$

Sistemas {éteres cíclicos + *ciclopentanona*},  $T = 298.15$  K

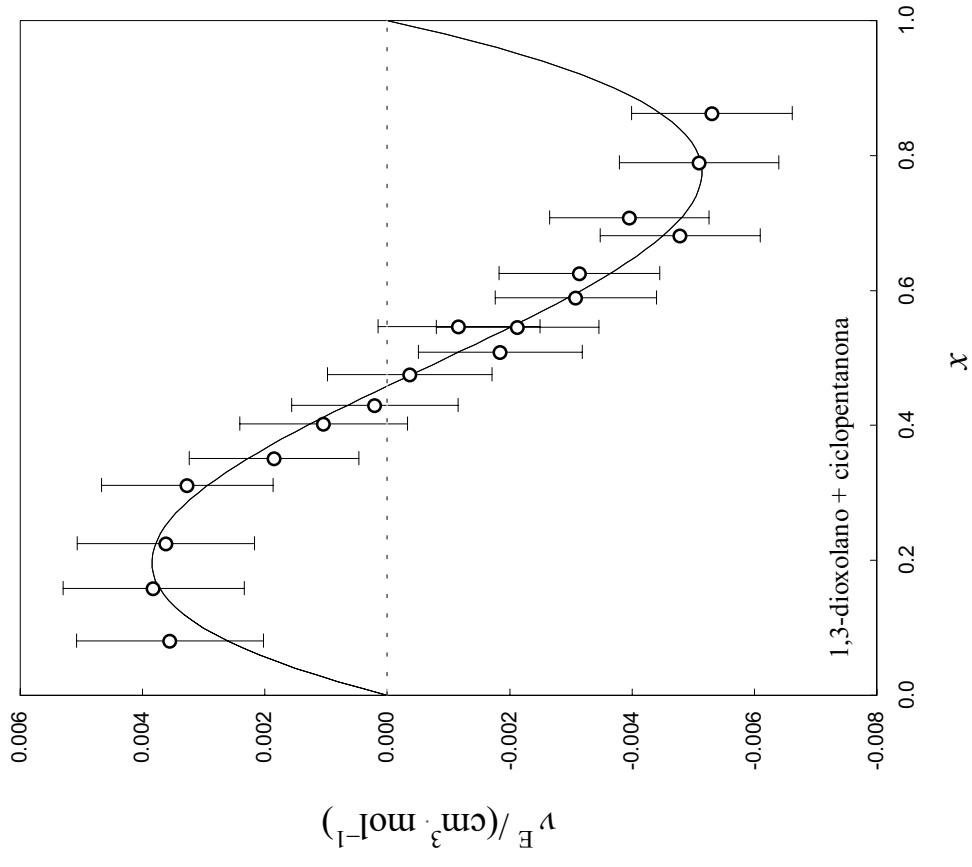
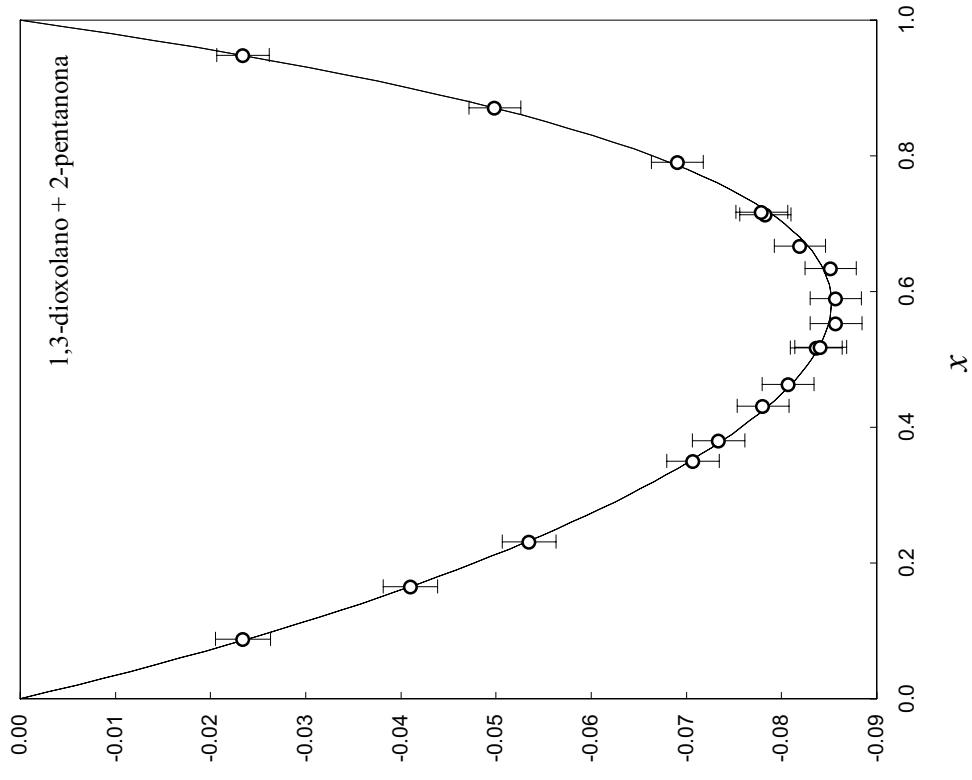
**Figura 3B.4** $v^E/x(1-x)$ Sistemas {éteres cíclicos + *2-pentanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$



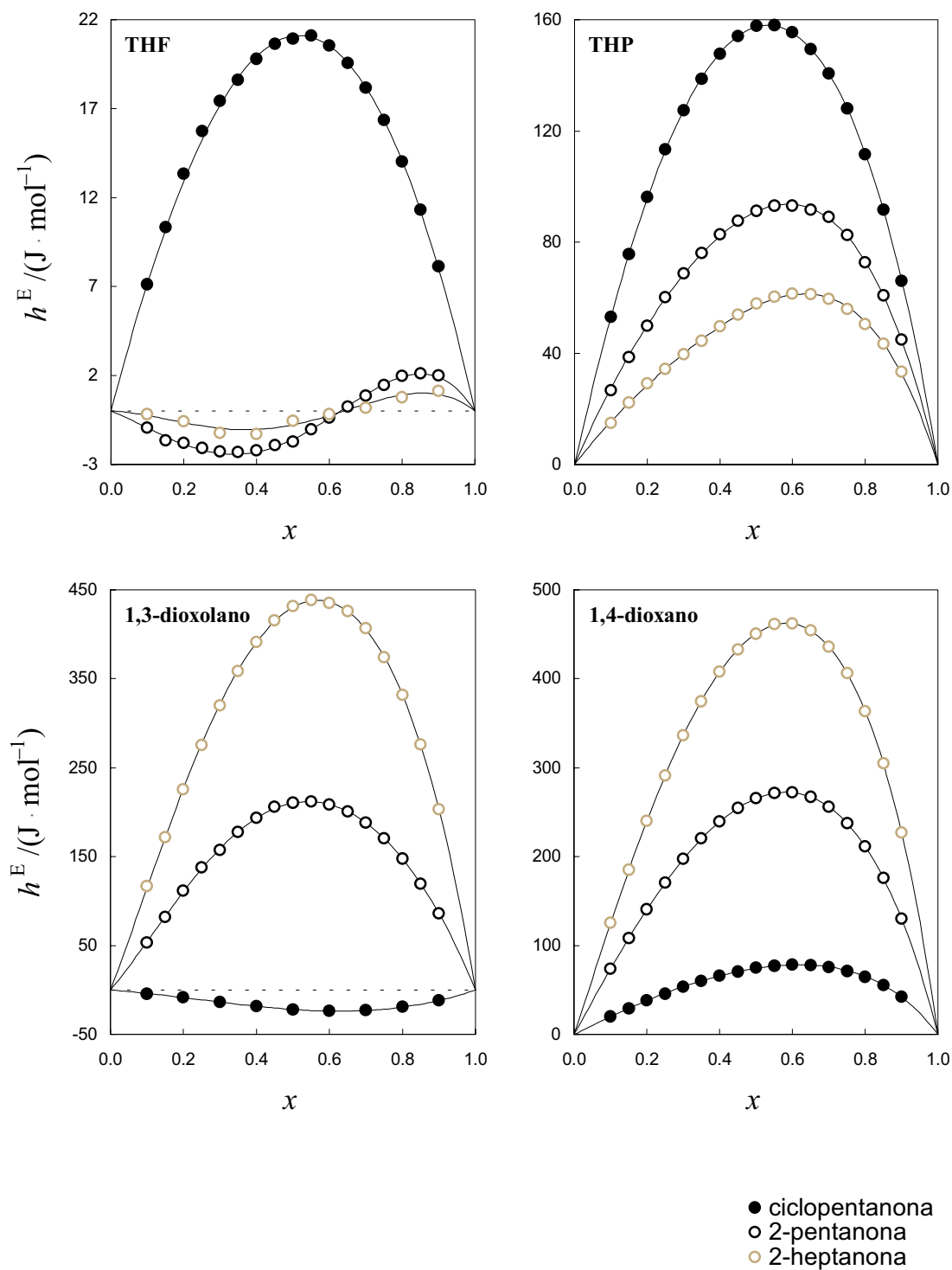
**Figura 3B.5**

$v^E/x(1-x)$

Sistemas {éteres cíclicos + *2-heptanona*},  $T = 298.15$  K



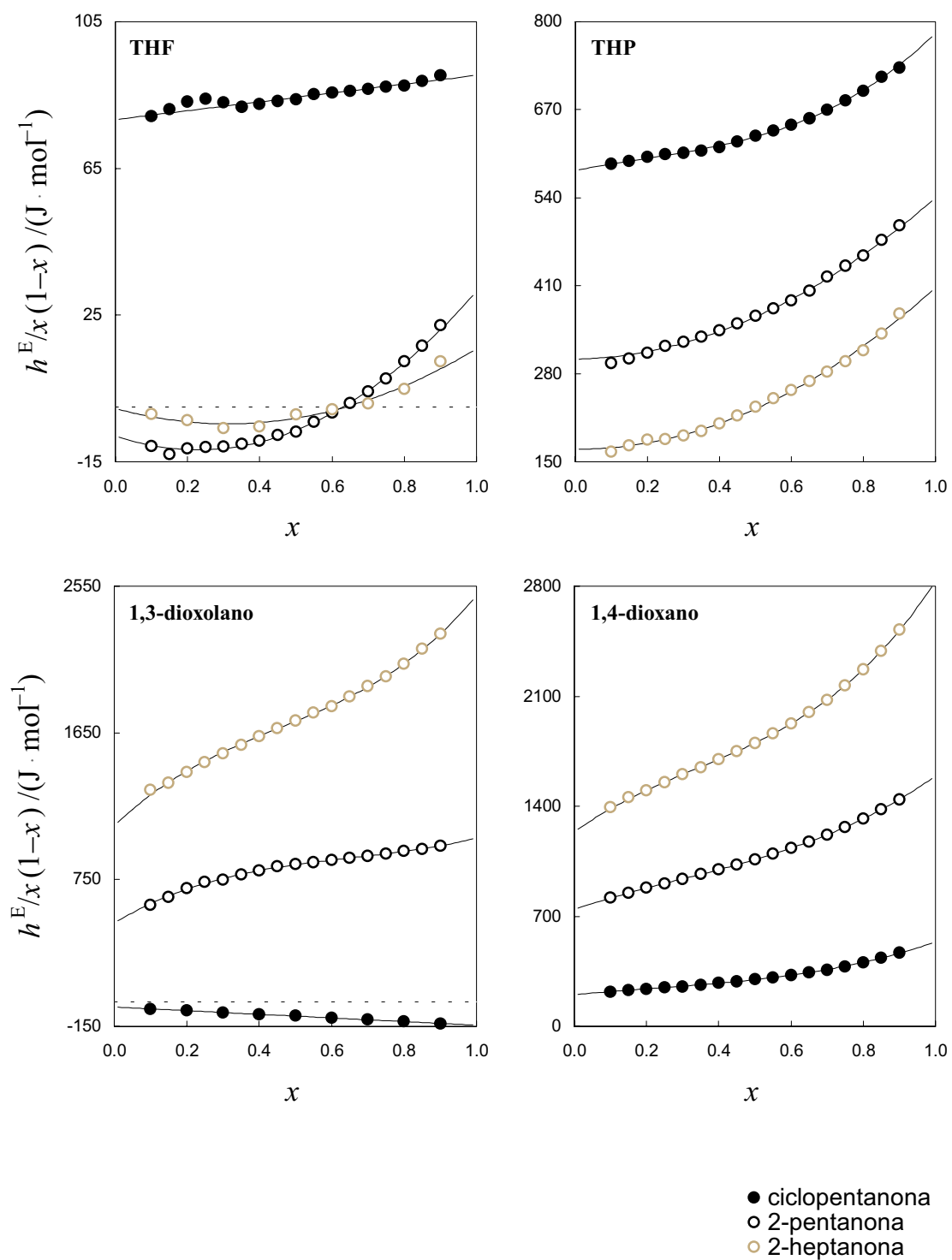
**Figura 3B.6**  
Exemplos de representação das barras de erro nos volumes molares de excesso

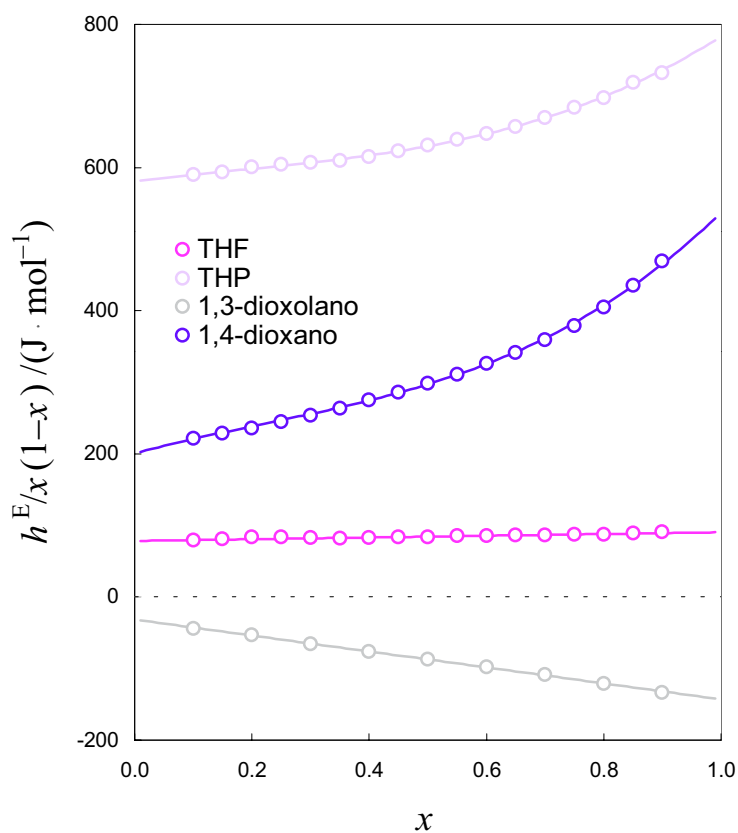


**Figura 3B.7**

$h^E$

Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15 \text{ K}$

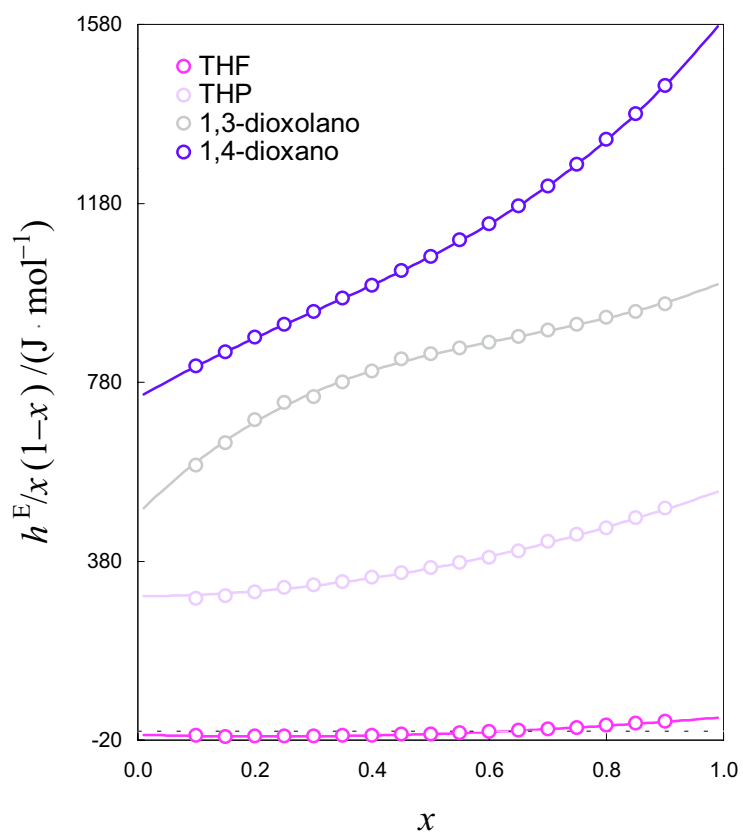
**Figura 3B.8** $h^E/x(1-x)$ Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15$  K

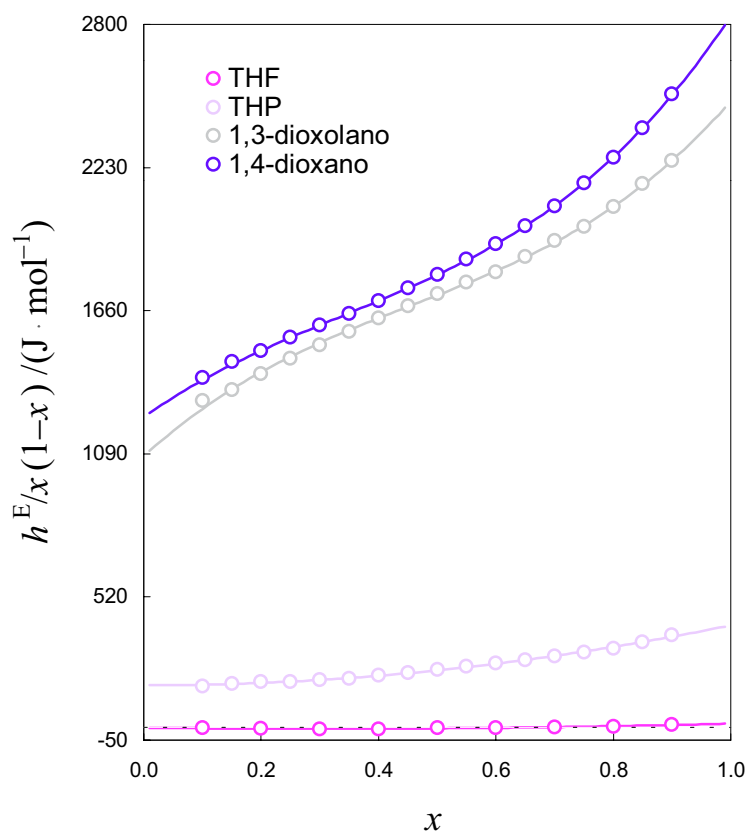


**Figura 3B.9**

$h^E/x(1-x)$

Sistemas {éteres cíclicos + *ciclopentanona*},  $T = 298.15$  K

**Figura 3B.10** $h^E/x(1-x)$ Sistemas {éteres cíclicos + *2-pentanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$



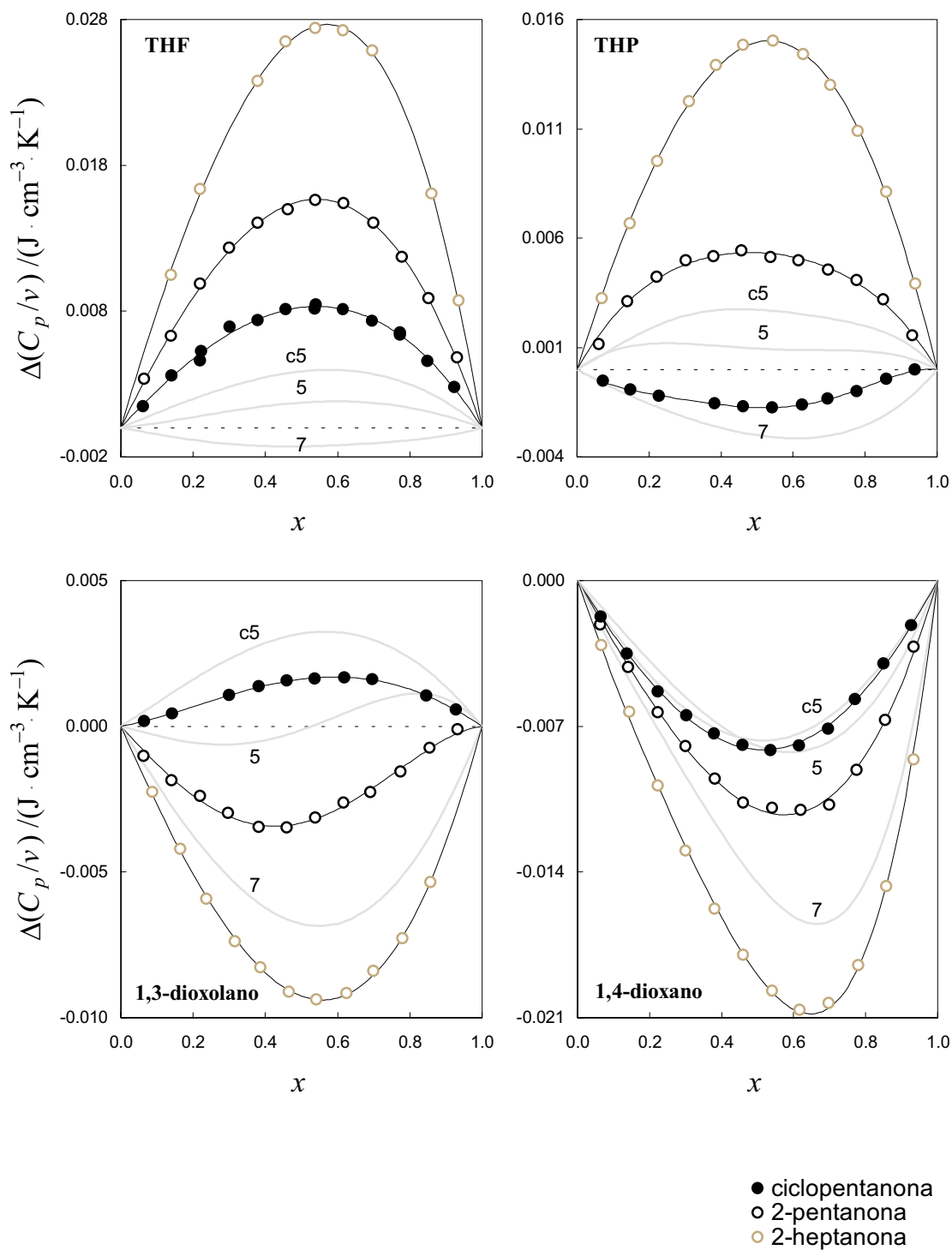
**Figura 3B.11**

$h^E/x(1-x)$

Sistemas {éteres cíclicos + *2-heptanona*},  $T = 298.15$  K

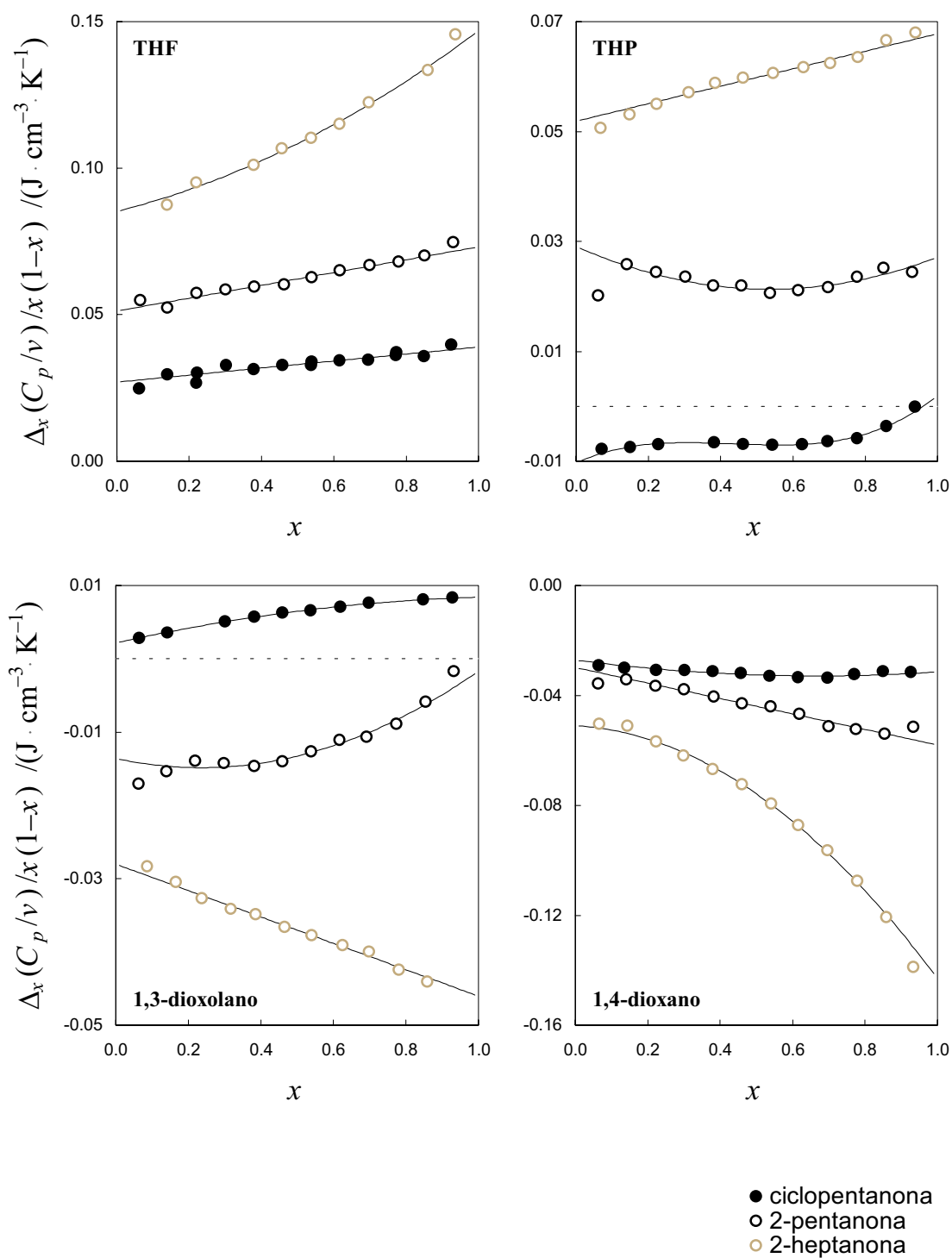


**Figura 3B.12**  
 Ejemplos de representación da dispersión nas entalpías molares de exceso



**Figura 3B.13**

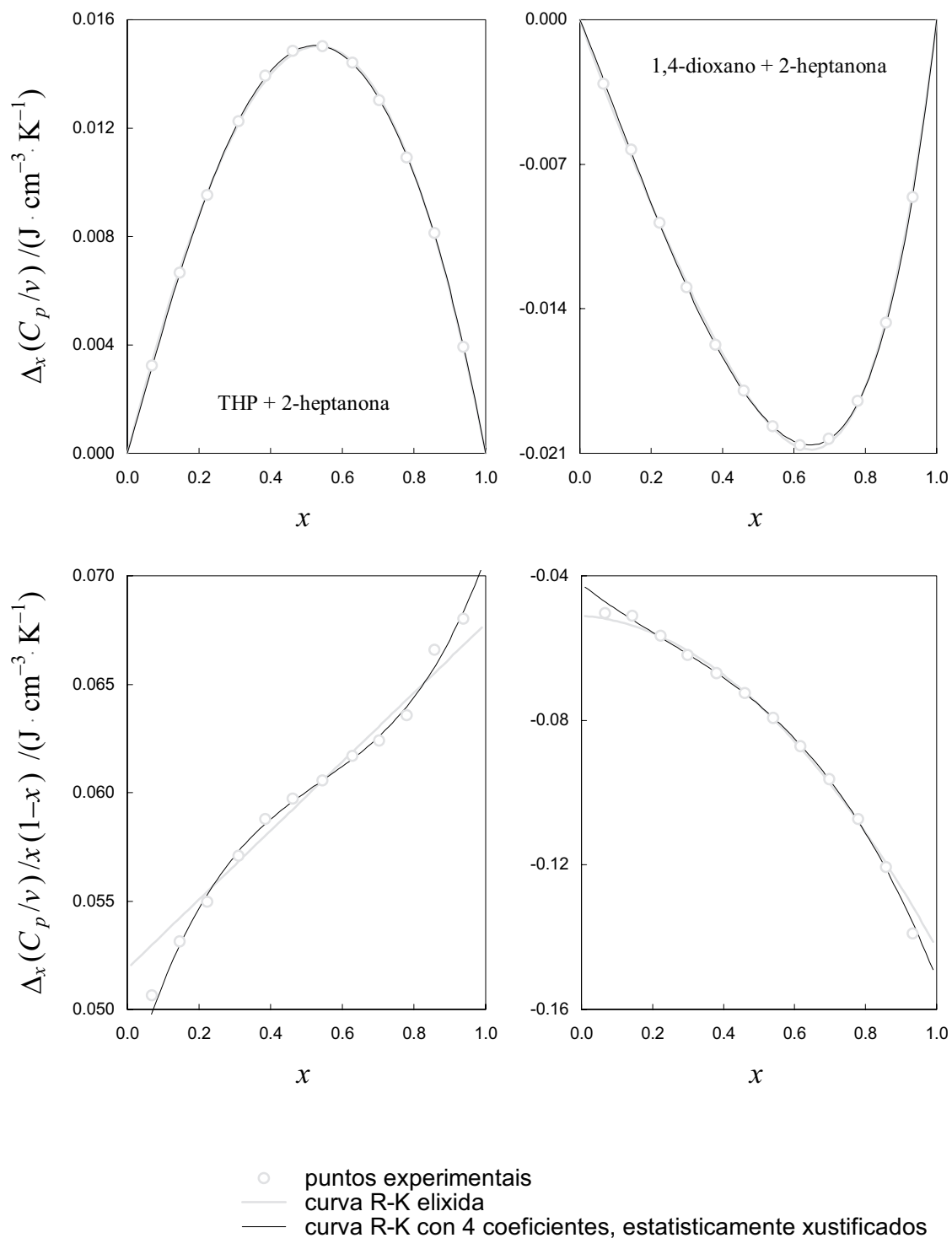
$\Delta_x(C_p/v)$  -puntos- e  $\Delta_\phi(C_p/v)$  -líneas grises-  
Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15 \text{ K}$



**Figura 3B.14**

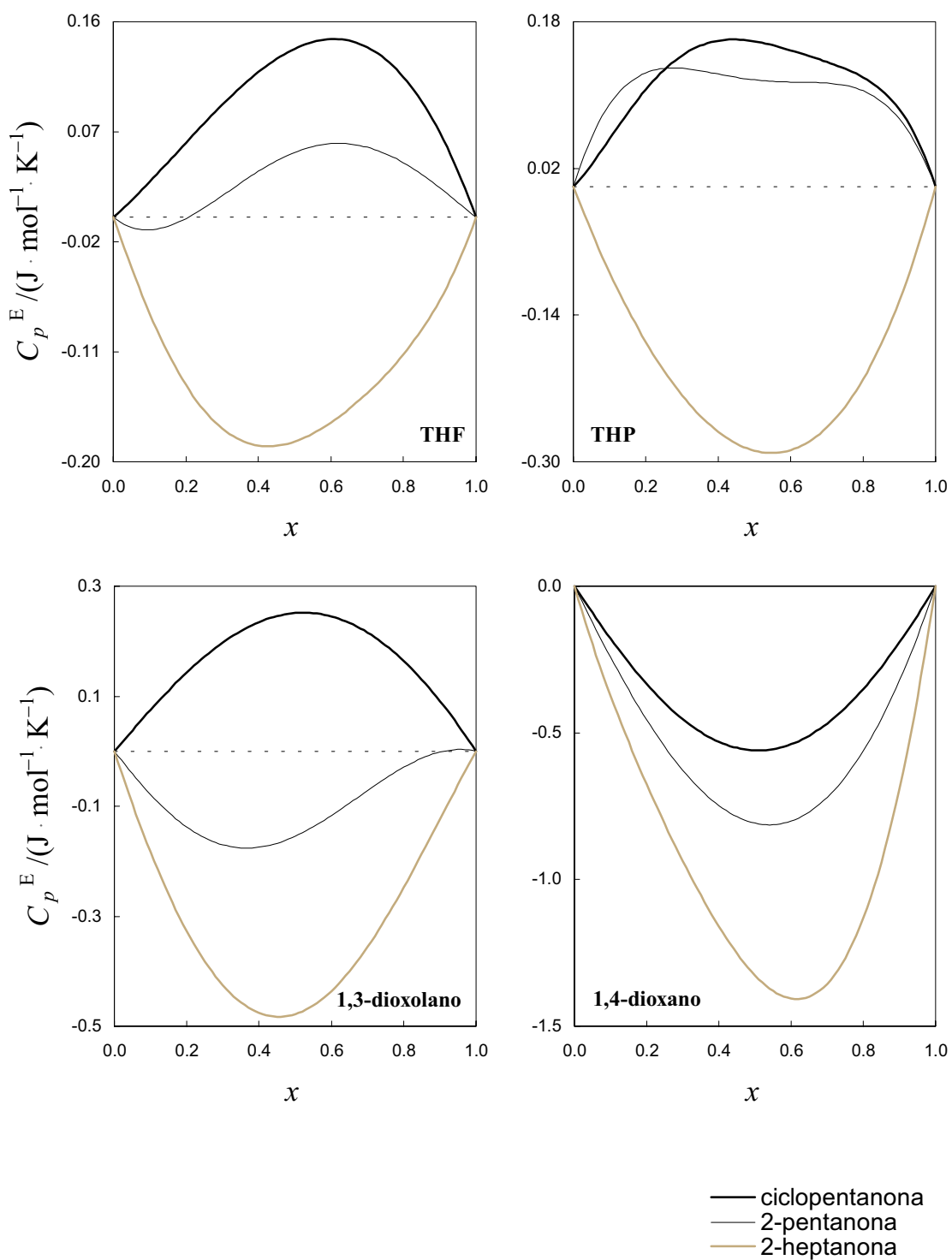
$\Delta_x(C_p/v)/x(1-x)$

Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15 \text{ K}$



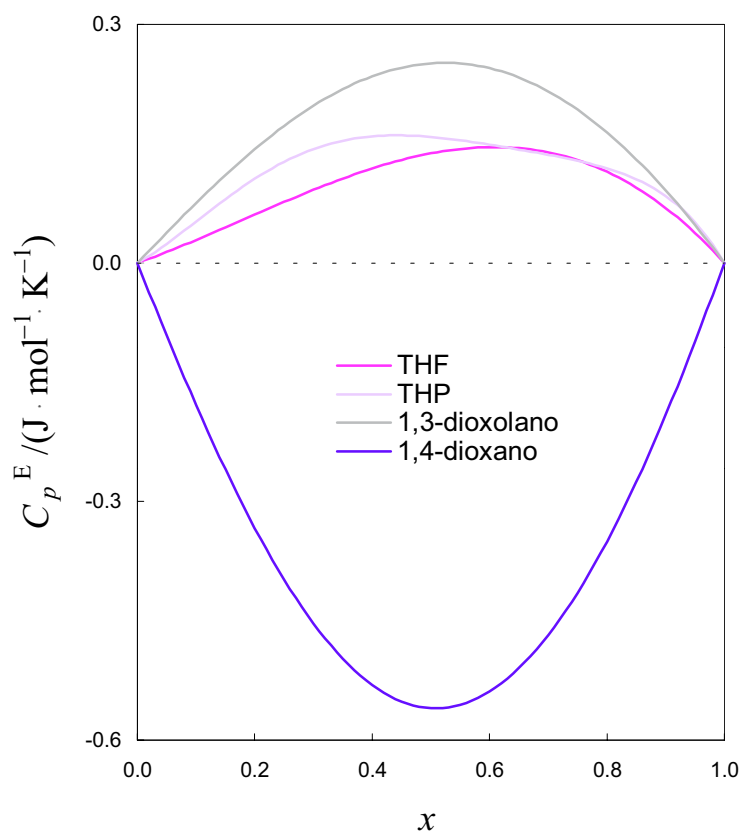
**Figura 3B.15**

Exemplos da utilidade da representación reducida na elección do número de coeficientes nun axuste non ponderado.



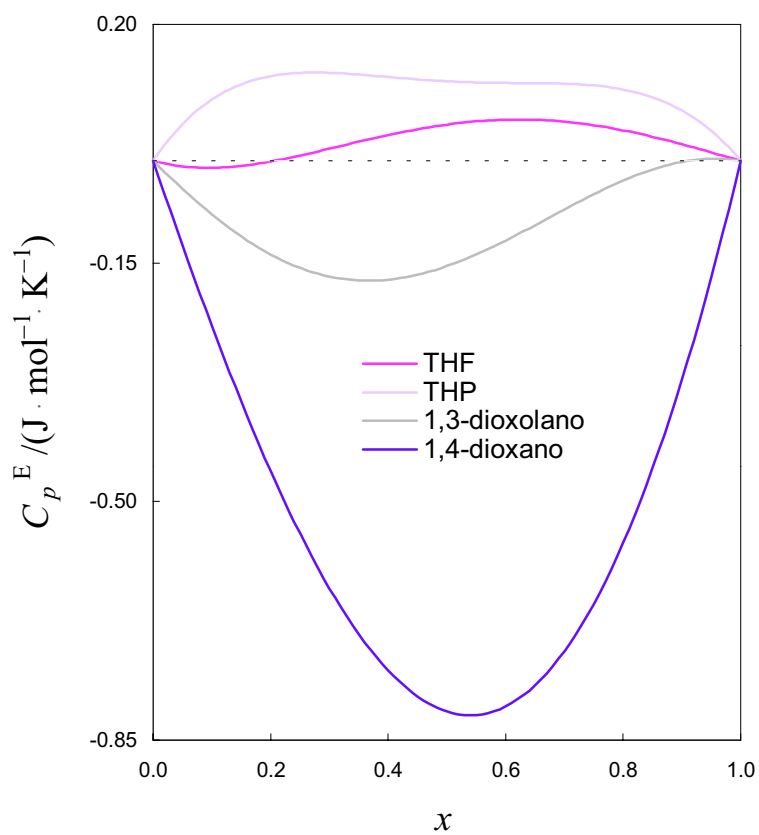
**Figura 3B.16**

$C_p^E$   
 Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15 \text{ K}$



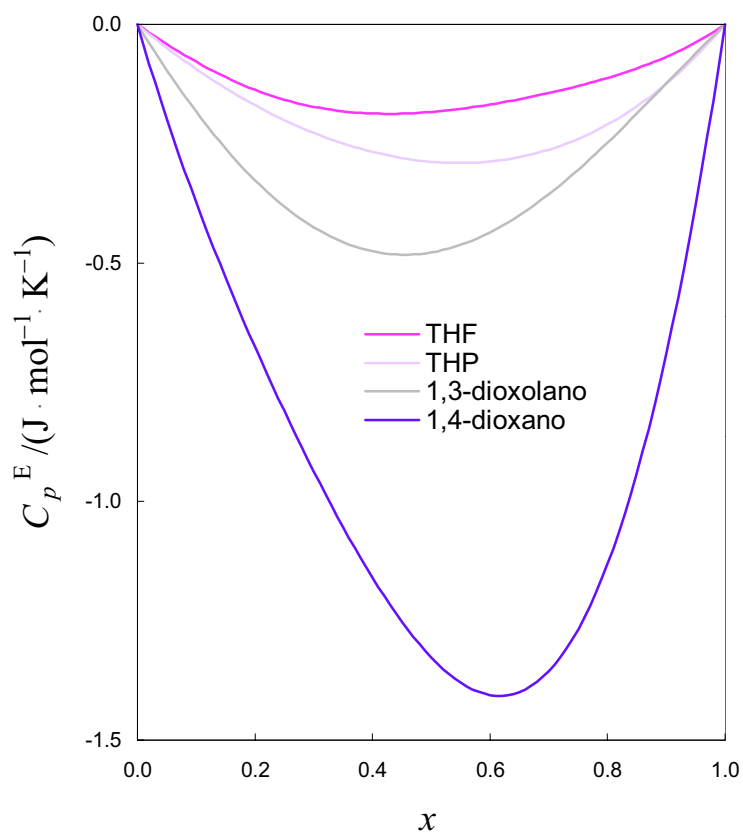
**Figura 3B.17**

$C_p^E$   
 Sistemas {éteres cíclicos + *ciclopentanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$



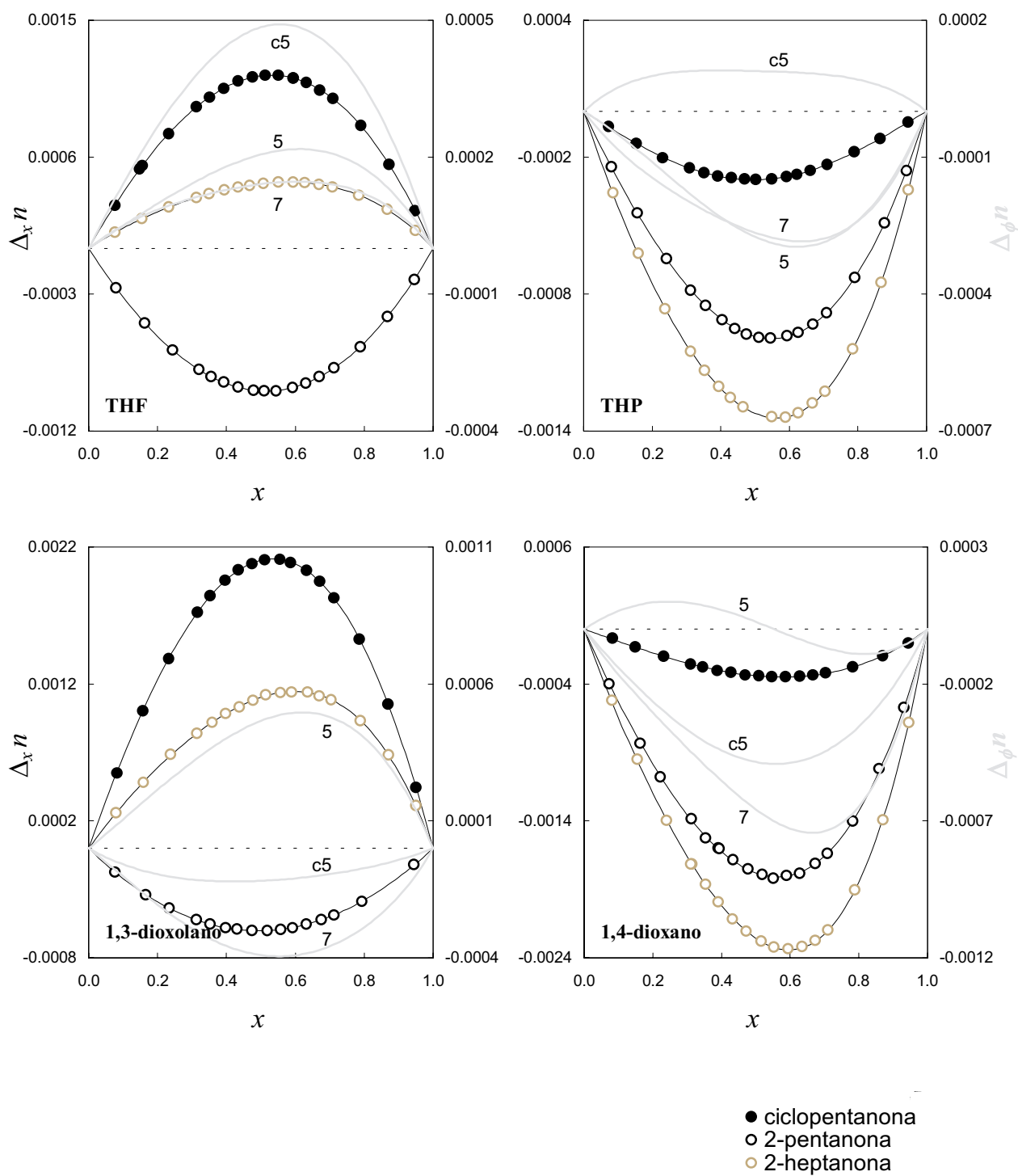
**Figura 3B.18**

$C_p^E$   
 Sistemas {éteres cíclicos + **2-pentanona**},  $T = 298.15 \text{ K}$

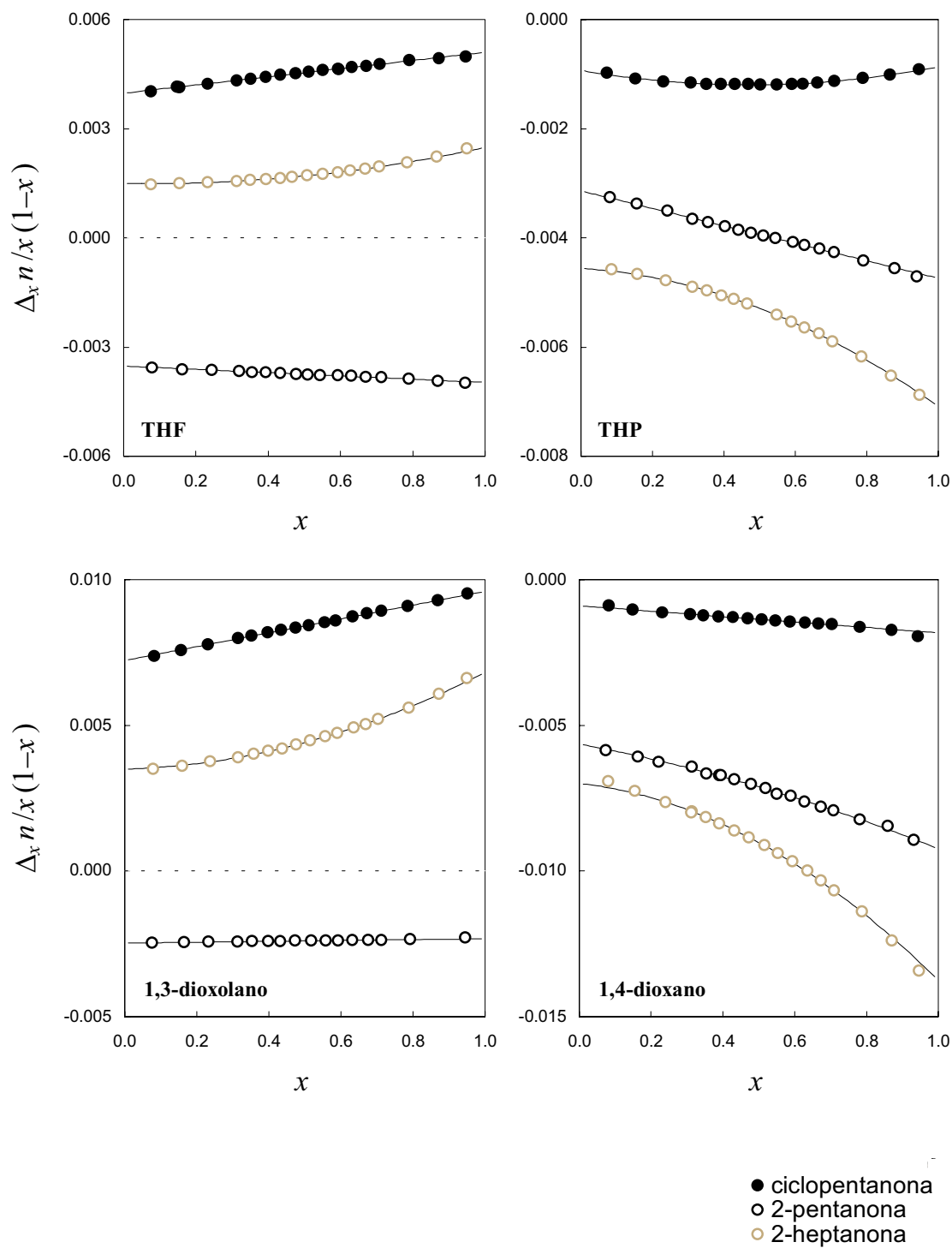


**Figura 3B.19**

$C_p^E$   
 Sistemas {éteres cíclicos + *2-heptanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$



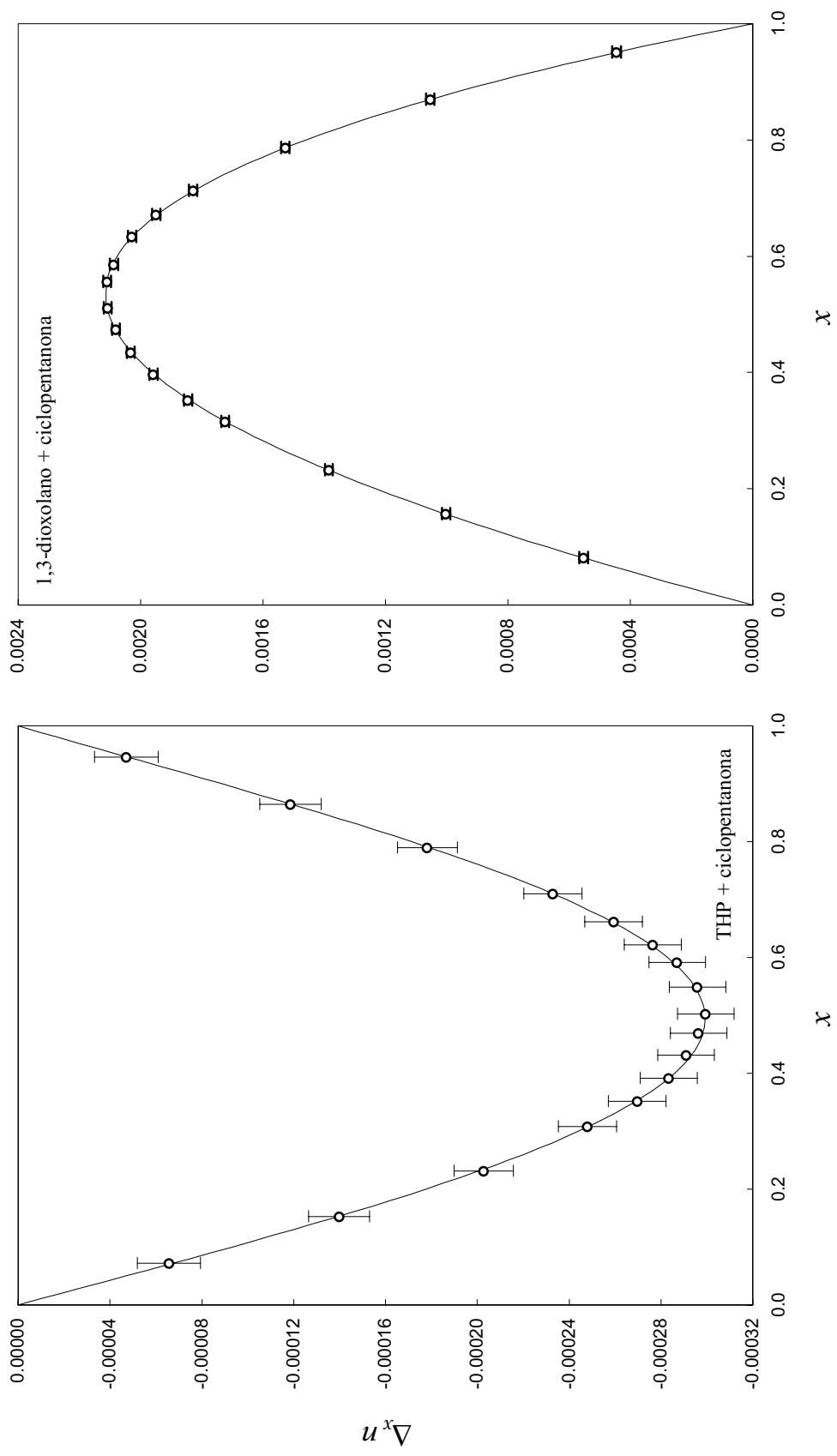
**Figura 3B.20**  
 $\Delta_x n$  (eixos principais) e  $\Delta_\phi n$  (eixos secundarios)  
 Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15$  K



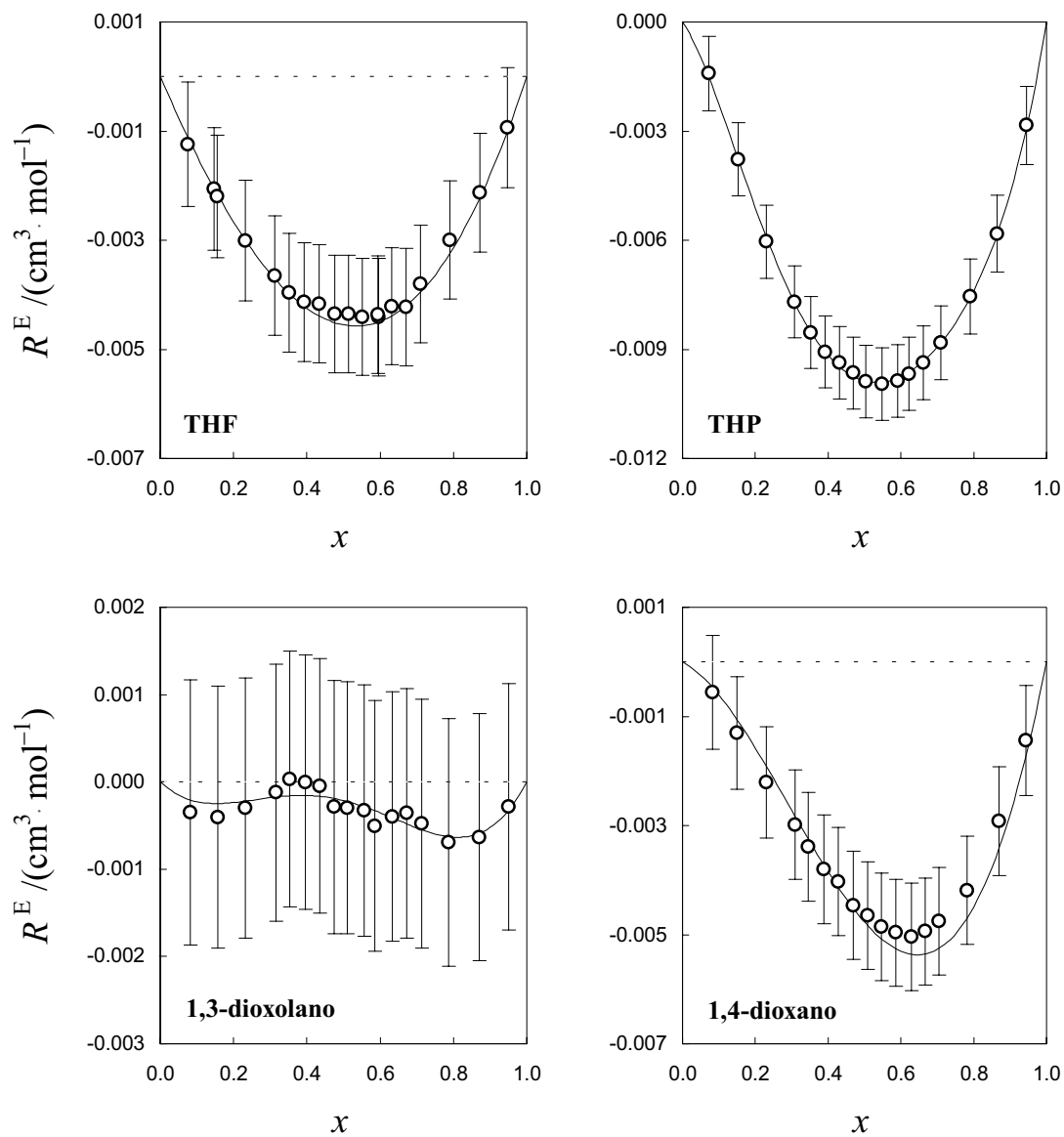
**Figura 3B.21**

$\Delta_x n / x(1-x)$

Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15$  K



**Figura 3B.22**  
 Exemplos de representação das barras de erro na magnitude  $\Delta x^n$

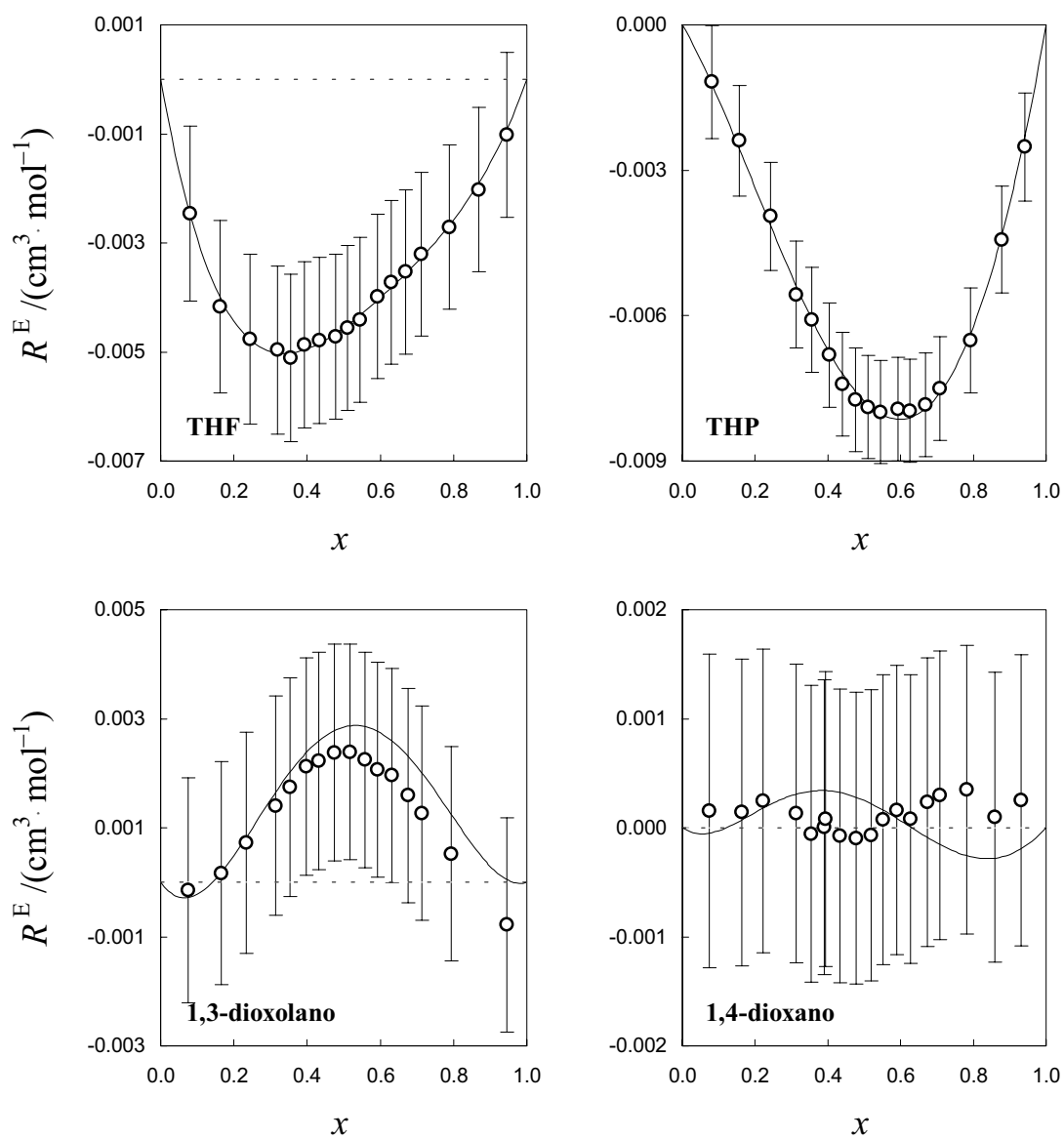


- a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$  e do valor experimental de  $n$
- a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$  e  $\Delta_x n$

**Figura 3B.23**

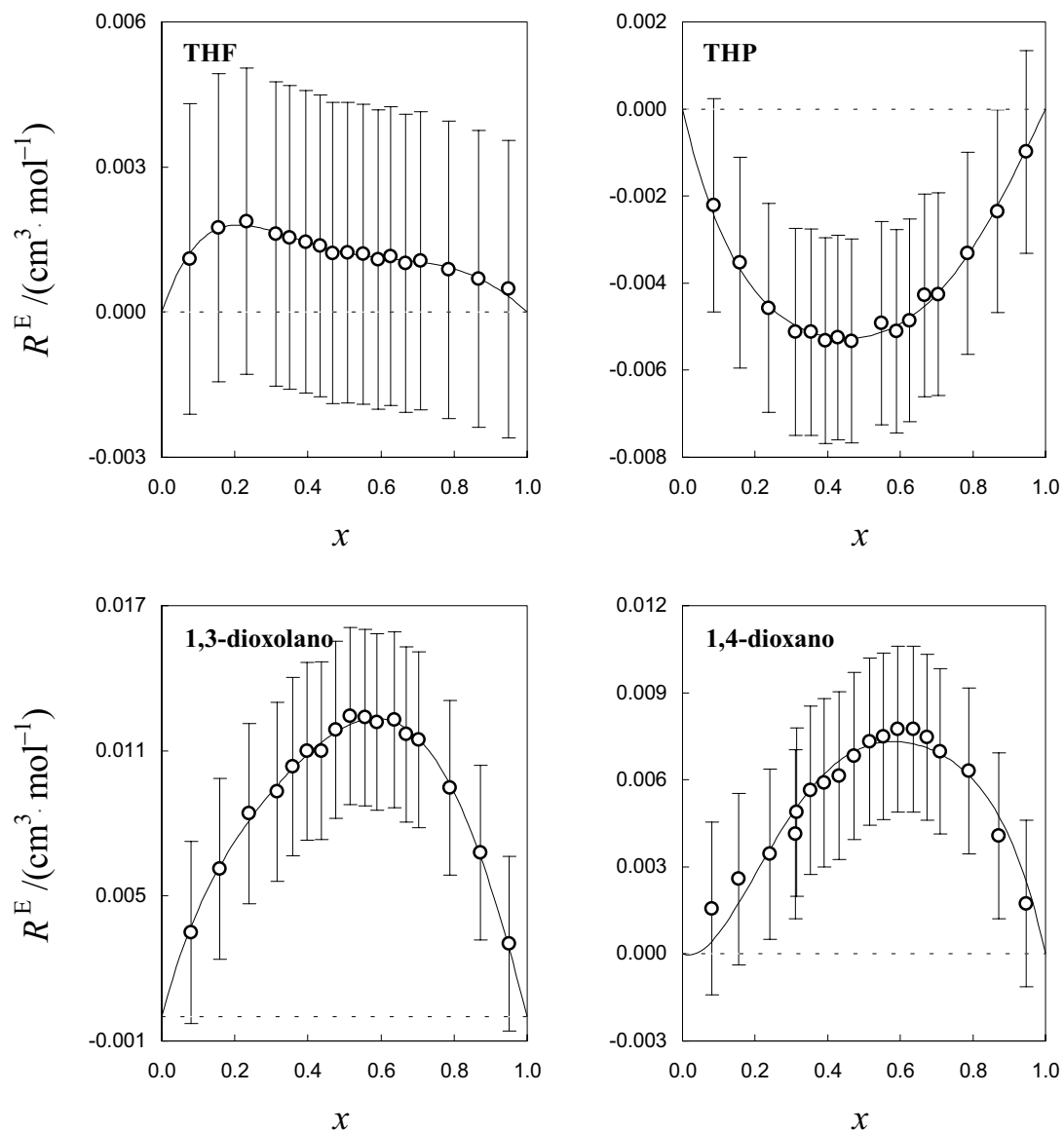
$R^E$

Sistemas {éteres cíclicos + *ciclopentanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$



- a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$  e do valor experimental de  $n$
- a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$  e  $\Delta_x n$

**Figura 3B.24** $R^E$ Sistemas {éteres cíclicos + 2-pentanona},  $T = 298.15 \text{ K}$

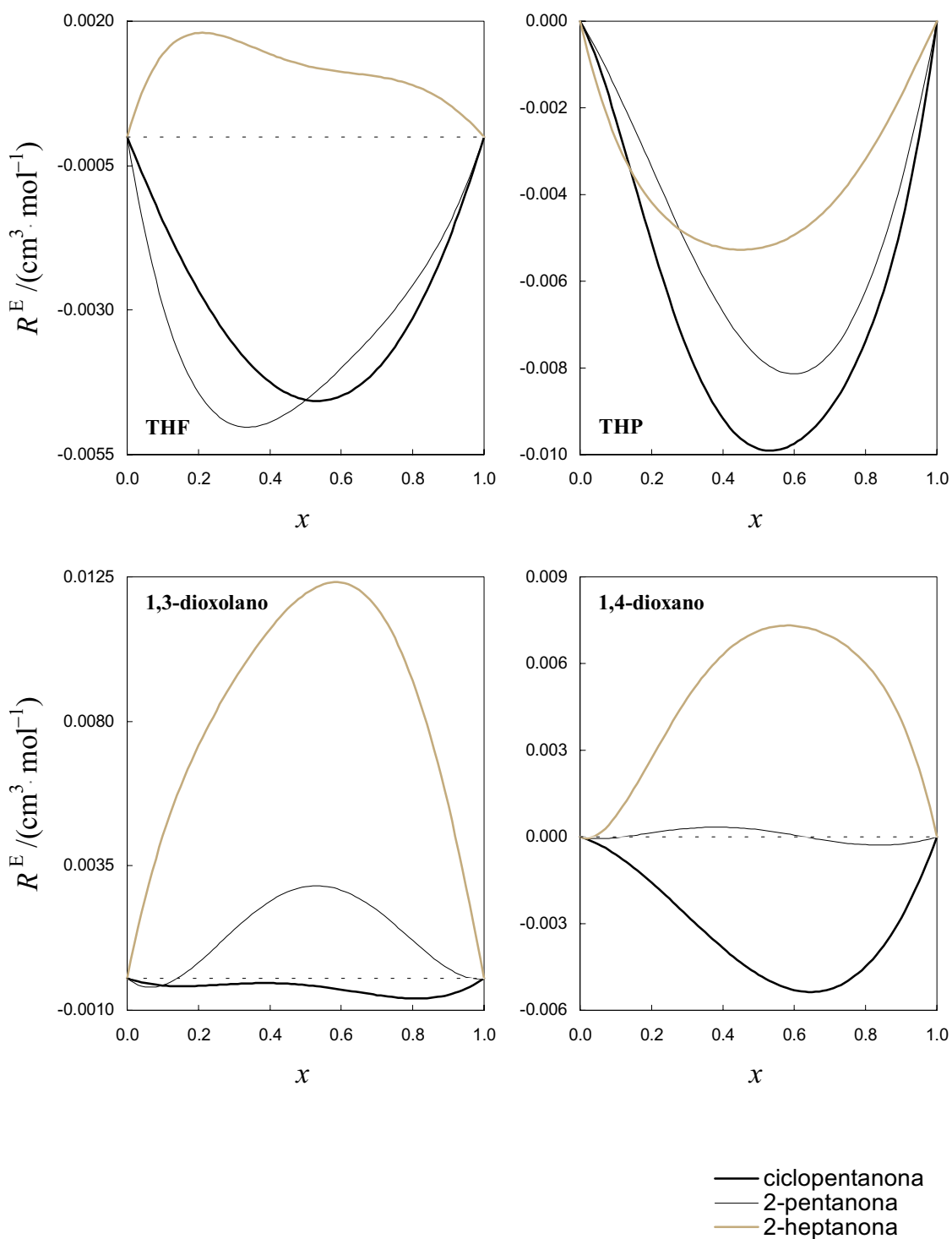


- a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$  e do valor experimental de  $n$
- a partir dos coeficientes Redlich-Kister de  $v^E$  e  $\Delta_x n$

**Figura 3B.25**

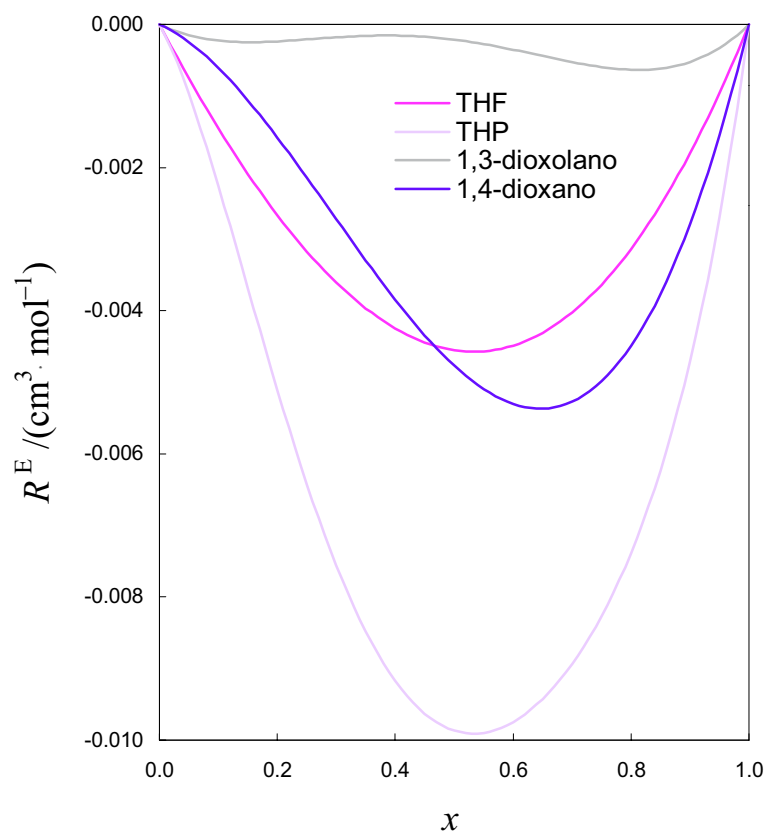
$R^E$

Sistemas {éteres cíclicos + 2-heptanona},  $T = 298.15 \text{ K}$



**Figura 3B.26**

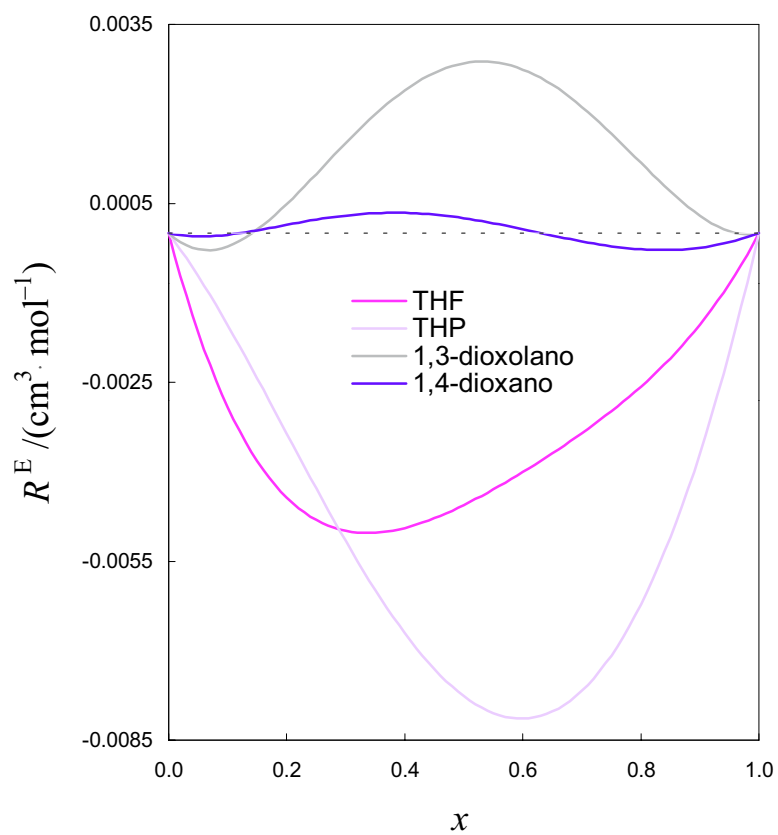
$R^E$   
 Sistemas {éter cíclico + cetonas},  $T = 298.15 \text{ K}$

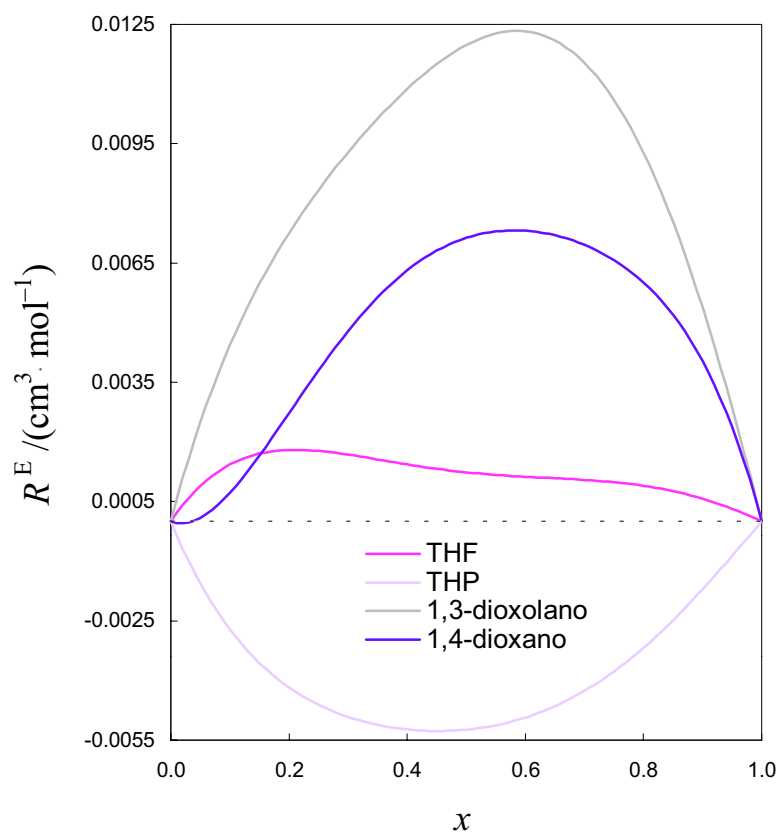


**Figura 3B.27**

$R^E$

Sistemas {éteres cíclicos + *ciclopentanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$

**Figura 3B.28** $R^E$ Sistemas {éteres cíclicos + *2-pentanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$



**Figura 3B.29**

$R^E$

Sistemas {éteres cíclicos + *2-heptanona*},  $T = 298.15 \text{ K}$

## Bibliografía citada

- Acevedo, I. L.; Pedrosa, G. C.; Katz, M. Relationship between surface tension and refractive index in binary non-electrolyte mixtures. *Anal. Asoc. Quím. Argent.* **1990**, *78*, 3, 161-167.
- Aminabhavi, T. M.; Aralaguppi, M. I.; Harogoppad, S. B.; Balundgi, R. H. Densities, viscosities, refractive indices, and speeds of sound for methyl acetoacetate + aliphatic alcohols (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>). *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 31-39.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1980**, *1*, 73.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1980**, *1*, 81.
- Bernazzani, L.; Ceccanti, N.; Conti, G.; Gianni, P.; Mollica, V.; Tiné, M. R.; Lepori, L.; Matteoli, E.; Spanedda, A. Volumetric properties of (an organic compound + di-*n*-butyl ether) at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, *33*, 629-641.
- Bevington, P. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. McGraw Hill: New York, 1969.
- Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Calvo, E.; Bravo, R. Application of the Prigogine-Flory-Patterson model to excess volumes of mixtures of tetrahydrofuran or tetrahydropyran with cyclohexane or toluene. *Thermochim. Acta* **1996**, *286*, 297-306.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 2. Binary systems 1,3-dioxolane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 112-116.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 3. Binary systems {tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, or 1,3-dioxolane + cyclohexane or toluene}. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 67-72.
- Buep, A. H.; Barón, M. Dielectric properties of binary systems. 7. Carbon tetrachloride with benzene, with toluene, and with *p*-xylene at 298.15 and 308.15 K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 840-843.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 1. Binary systems 1,4-dioxane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 105-111.
- Comelli, F. Heat of mixing for 1,3-dioxolane-methylethylketone system. *Chim. Ind. (Milan)* **1989**, *71*, 70-71.
- Conti, G.; Gianni, P.; Matteoli, E. Excess enthalpies and excess heat capacities of the ternary system ethanol + tetrahydrofuran + cyclohexane at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1994**, *247*, 293-313.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed.: Lide, D. R.; Frederikse, H. P. R.; CRC: Boca Ratón, Florida, 1996.
- Dai, M.; Chao, J.-P. Studies on thermodynamic properties of binary systems containing

- alcohols. II. Excess enthalpies of C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> normal alcohols + 1,4-dioxane. *Fluid Phase Equilib.* **1985**, *23*, 321-326.
- Davis, M. I. Thermodynamic and related studies of amphiphile + water systems. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 127-134.
- Desnoyers, J. E.; Perron, G. Treatment of excess thermodynamic quantities for liquid mixtures. *J. Solution Chem.* **1997**, *26*, 749-755.
- Francesconi, R.; Comelli, F.; Malta, V. Isothermal vapor-liquid equilibria, densities, refractive indexes, excess enthalpies, and excess volumes of 1,3-dioxolane or oxolane + isooctane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 424-427.
- Franchini, G.; Marchetti, A.; Seeber, R.; Tassi, L.; Zannini, P. Refractive properties of binary mixtures containing *N,N*-dimethylformamide + 2-methoxyethanol or 1,2-dimethoxyethane. *Phys. Chem. Liq.* **2001**, *39*, 277-300.
- Fuchs, R. Heat capacities of liquid ketones and aldehydes at 298 K. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2305-2306.
- Gascón, I.; Martín, S.; Giner, B.; Haro, M.; Lafuente, C. Experimental values and ERAS model calculations for excess molar volumes and enthalpies of the ternary system 2-butanol + 1,3-dioxolane + cyclohexane. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 357-363.
- Grolier, J.-P. E.; Benson, G. C.; Picker, P. Simultaneous measurements of heat capacities and densities of organic liquid mixtures. Systems containing ketones. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 243-246.
- Grolier, J.-P. E.; Roux-Desgranges, G.; Berkane, M.; Wilhelm, E. Heat capacities and densities of mixtures of very polar substances. III. Mixtures containing either trichloromethane or 1,4-dioxane or diisopropylether. *J. Solution Chem.* **1994**, *23*, 153-166.
- Guzmán, C.; Lafuente, C.; Santafé, J.; Royo, F. M.; Urieta, J. S. Thermodynamic and transport properties of binary mixtures containing 1,3-dioxolane. *Int. J. Thermophys.* **1999**, *20*, 1435-1448.
- Hawrylak, B.; Andrecyk, S.; Gabriel, C.-E.; Gracie, K.; Palepu, R. Viscosity, surface tension, and refractive index measurements of mixtures of isomeric butanediols with water. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 827-841.
- Hovorka, S.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Dohnal, V. Limiting partial molar excess heat capacities and volumes of selected organic compounds in water at 25°C. *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 1289-1305.
- Inglese, A.; Grolier, J.-P. E.; Wilhelm, E. Excess volumes of mixtures of oxolane, oxane, 1,3-dioxolane, and 1,4-dioxane with *n*-alkanes at 298.15, 308.15, and 318.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1983**, *28*, 124-127.
- Inglese, A.; Grolier, J.-P. E.; Wilhelm, E. Excess volumes and excess heat capacities of oxane + cyclohexane and 1,4-dioxane + cyclohexane. *Fluid Phase Equilib.* **1984**, *15*, 287-294.

- Inglese, A. Excess heat capacity. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser. A* **1989**, 2, 147.
- Kannappan, V.; Jaya Santhi, R.; Malar, E. J. P. Ultrasonic studies on charge transfer complexes of cycloalkanones with chloroform in *n*-hexane solutions. *Phys. Chem. Liq.* **2002**, 40, 507-525.
- Kinart, C. M.; Kinart, W. J.; Checinska-Majak, D.; Cwiklinska, A. Refractive properties of binary mixtures containing 2-methoxyethanol and *n*-butylamine, isobutylamine, *sec*-butylamine and *tert*-butylamine. *Phys. Chem. Liq.* **2003**, 41, 383-389.
- Kiyohara, O.; D'Arcy, P. J.; Benson, G. C. Ultrasonic velocities, compressibilities, and heat capacities of water + tetrahydrofuran mixtures at 298.15 K. *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1006-1010.
- Letcher, T. M.; Goldon, A. The excess molar volumes of (*n*-butylamine + an ether) at the temperature 298.15 K and the application of the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.* **1996**, 114, 147-159.
- Lorenzana, M. T.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Baluja, M. C.; Fernández, J. Alkyl-chain-length dependence of the excess volumes for (an  $\alpha,\omega$ -dichloroalkane + an alkan-2-one). *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, 26, 809-815.
- Malhotra, R.; Woolf, L. A. Volumetric measurements of liquid pentan-2-one, hexan-2-one, and 4-methylpentan-2-one at temperatures from 278.15 K to 338.13 K and pressures in the range from 0.1 MPa to 386 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, 28, 1411-1421.
- Marcheselli, L.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G. *N,N*-dimethylformamide-2-methoxyethanol solvent system: densities and excess molar volumes at various temperatures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 3159-3163.
- Marchetti, A.; Tassi, L.; Ulrici, A.; Vaccari, G.; Sanna, G. Refractive indices of binary mixtures of (1,2-dichloroethane + 2-chloroethanol) at various temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, 31, 647-660.
- Menaut, C. P.; Pico, J. M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Legido, J. L.; Paz Andrade, M. I. Excess molar volumes of  $\{x_1\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 + x_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Cl} + (1-x_1-x_2)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{v-2}\text{CH}_3\}$ , ( $v = 10, 12$ ) at the temperature of 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, 29, 337-343.
- Mosteiro, L.; Mascato, E.; de Cominges, B. E.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L. Density, speed of sound, refractive index and dielectric permittivity of (diethyl carbonate + *n*-decane) at several temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2001**, 33, 787-801.
- Openheim, G.; Grushka, E. Temperature-dependent refractive index issues using a UV-visible detector in high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **2002**, 942, 63-71.
- Organic Solvents*, ed.: Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (*Techniques of Chemistry*, ed. Arnold Weissberger, vol. II); Wiley-Interscience: New-York, 1986.

- Penas, A.; Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Refractive indices and surface tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + *n*-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 682-685.
- Pico, J. M.; Menaut, C. P.; Fernández, J.; Legido, J. L.; Paz Andrade, M. I. Excess enthalpies of some 2-alkanone + 1-chloroalkane binary mixtures at 25 and 35°C. *J. Solution Chem.* **1991**, *20*, 115-124.
- Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Effect of alkane chain-length on the excess volume of a binary mixture containing a cyclic ether. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, *25*, 337-341.
- Piñeiro, Á. *Determinación de propiedades termofísicas de sistemas binarios a partir de medidas de índices de refracción* -Tese de licenciatura-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Xullo 1998.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*; Prentice Hall: Madrid, 2000.
- Prieto, G.; Nogueira, P.; Bravo, R.; Sarmiento, F.; Paz Andrade, M. I. Excess enthalpies and excess volumes of (pentan-2-one + an *n*-alkan-1-ol) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 905-912.
- Redlich, O.; Kister, A. T. (Thermodynamics of nonelectrolyte solutions) Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 345-348.
- Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J.-P. E. Excess molar heat capacities and enthalpies for 1-alkanol + *n*-alkane binary mixtures. New measurements and recommended data. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *89*, 57-88.
- TRC Thermodynamic Tables –Non Hydrocarbons*, ed.: Das, A.; Frenkel, M.; Gadalla, N. M.; Marsh, K. N.; Wilhoit, R. C.; Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System: College Station, Texas, 1994.
- Trejo, L. M.; Costas, M.; Patterson, D. Effect of molecular size on the W-shaped excess heat capacities: oxaalkane-alkane systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3001-3008.
- Treszczanowicz, A. J.; Benson, G. C. Excess volumes for *n*-alkanols + *n*-alkanes. I. Binary mixtures of methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol + *n*-heptane. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 1189-1197.

## Lista de símbolos

$A_j$	coeficientes do polinomio Redlich-Kister ( $j = 1, 2, \dots, N$ )
$C_p$	capacidade calorífica molar a presión constante
$C_p/v$	capacidade calorífica volúmica
$\Delta_x(C_p/v)$	desviación de $C_p/v$ respecto á linearidade en termos de fraccións molares
$\Delta_\phi(C_p/v)$	desviación de $C_p/v$ respecto á linearidade en termos de fraccións volúmicas, que é o comportamento ideal
$h$	entalpía molar
$\delta h^E$	dispersión rexistrada na medida de $h^E$
$n$	índice de refracción medido coa luz da liña D do sodio ( $n_D \equiv n$ )
$\Delta_x n$	desviación de $n$ respecto á linearidade en termos de fraccións molares
$\Delta_\phi n$	desviación de $n$ respecto á linearidade en termos de fraccións volúmicas, que é unha boa aproximación ao comportamento ideal
$N$	número de coeficientes Redlich-Kister necesarios para describir axeitadamente o comportamento dunha propiedade de exceso ou de mestura ( $N \leq N_F$ )
$N_F$	número de coeficientes Redlich-Kister estatisticamente xustificados polo test F
$R$	refracción molar
R-K	relativo ao desenvolvemento de Redlich-Kister
$s$	desviación estándar dun axuste
$s(A_j)$	erro do coeficiente $A_j$
$T$	temperatura
$v$	volume molar
$v/R$	grao de volume libre
$\Delta(v/R)$	desviación do grao de volume libre respecto ao comportamento ideal (ec. (2.21))
$x$	fracción molar; en ausencia de subíndice denota a fracción molar do éter nos sistemas {cicloéter + cetona}
$x_i$	fracción molar do compoñente $i$ ( $i = 1, 2$ )
$Y$	propiedade termofísica xenérica dunha mestura binaria
$\Delta Y$	propiedade de mestura xenérica ( $Y = n, C_p/v, \dots$ )
$Y^E$	magnitude de exceso ( $Y = v, h, C_p, R, \dots$ )
$Y_i$	propiedade termofísica xenérica do compoñente $i$ puro
$\bar{Y}_i$	propiedade molar parcial do compoñente $i$
$\bar{Y}_i^E$	propiedade molar parcial de exceso do compoñente $i$
$\bar{Y}_i^{E,\infty}$	propiedade molar parcial de exceso do compoñente $i$ a dilución infinita
<i>Letras gregas</i>	
$\phi$	fracción volúmica definida en termos dos volumes dos líquidos puros
$\varphi_{Y,i}$	propiedade molar aparente do compoñente $i$ (en contraposición á magnitude

$Y_i$  molar  $Y_i$ )  
 $\rho$  densidade

*Superíndices*

E magnitude de exceso

*Subíndices*

$i$  compoñente dunha mestura ( $i = 1, 2$ )  
id ideal  
1 1º compoñente dunha mestura (solvente)  
2 2º compoñente dunha mestura (soluto)

# CAPÍTULO 4A

Ce n'est vivre qu'à demi  
que de n'oser penser qu'à demi

Voltaire

## 4A      ✱ DISCUSIÓN DE RESULTADOS ✱

O obxectivo deste capítulo é extraer a máxima información posible sobre o que acontece a nivel molecular durante o proceso de mestura de éteres cíclicos con cetonas, a partir da análise e interpretación dos resultados experimentais. Esta tarefa faise máis complexa a medida que aumenta o número de propiedades termofísicas estudadas, pero ao mesmo tempo tamén resulta máis frutífera e, o que é máis importante, permite obter conclusións máis fiables. No caso que nos ocupa temos catro propiedades que deberán ser explicadas de xeito que as correspondentes interpretacións sexan coherentes entre si. Para levar a termo tal análise recorreremos a variadas estratexias de probada eficacia:

- ▶ En primeiro lugar, un preocupase por adquirir información sobre as interaccións presentes nos líquidos puros e sobre a xeometría das moléculas implicadas: forma, tamaño relativo, imaxe tridimensional, desviación do plano... O Apéndice II incide nestes últimos aspectos.
- ▶ Adoita resultar de utilidade a comparación co comportamento de sistemas homólogos, e a tal efecto realizouse unha busca sistemática na bibliografía. A táctica máis socorrida consiste en considerar series homólogas de compoñente común e observar como cambian as propiedades estudadas cando modificamos certas características do outro compoñente, como a forma, o tamaño, o número de grupos activos ou a polaridade. Os sistemas cicloéter-cetona máis estudados na literatura son aqueles que conteñen ciclohexanona, razón pola que decidimos incluír tamén esta molécula no Apéndice II.
- ▶ Outra estratexia na mesma liña é establecer comparacións con sistemas relacionados, como por exemplo sistemas homeomorfos aos de interese. En particular, fixarémonos no que acontece cando substituímos a cetona por un alceno ou un 1-alceno co mesmo número de átomos de carbono, partindo dunha visualización das cetonas coma un caso intermedio entre os compostos inertes e os altamente autoasociados.
- ▶ Por último, amosouse útil a busca de correlacións máis ou menos cualitativas entre unhas propiedades e outras, sendo o capítulo 2 do presente traballo boa mostra diso.

### 4A.1                      Entalpías de exceso

Comezamos fixándonos nesta propiedade porque é a que ten unha máis doada e simple interpretación. Lembremos que a entalpía de exceso resulta dun balanço de contribucións de distinto signo. As contribucións positivas débense á necesidade de fornecer enerxía para

romper ou debilitar durante o proceso de mestura as interaccións entre moléculas iguais, mentres que as negativas se corresponden coa calor liberada cando se establecen as interaccións A-B.

### *Forzas de cohesión nos líquidos puros*

Antes de proceder á análise dos datos de  $h^E$  revisaremos as diferentes interaccións presentes nos líquidos puros, alén das forzas dispersivas ou de van der Waals que son comúns a todos eles.

Os monoéteres THF e THP son claramente moléculas polares nas que a carga negativa se concentra no átomo de osíxeno. Nestes líquidos atoparemos polo tanto interaccións dipolo-dipolo. O momento dipolar é maior no caso do THF, porque o número de grupos  $-\text{CH}_2-$  por grupo  $-\text{O}-$  é menor.

En canto aos diéteres, o 1,4-dioxano podería clasificarse coma un solvente apolar se só atendésemos ao seu momento dipolar. Non obstante, a distribución de carga eléctrica confírelle a esta molécula un significativo momento cuadripolar, que se reflite na densidade relativamente alta do líquido (táboa 3B.1). O compacto empacamento do dioxano puro vese profundamente perturbado cando o mesturamos cun alcano ou cicloalcano, proceso que vai ligado a valores de  $h^E$  e  $g^E$  extremadamente grandes e positivos, así como a curvas  $C_p^E-x$  en forma de W.<sup>(1)</sup> Tal comportamento atribuíuse a unha microheteroxeneidade ou flutuación da concentración local no seo da mestura, de xeito que as moléculas iguais tenderían a reunirse por mor dun certo grao de liofobicidade ou incompatibilidade entre os dous compoñentes.<sup>(2)</sup> É de esperar que esa liofobicidade diminúa en maior ou menor medida (aumentando polo tanto o grao de aleatoriedade na disolución) cando un substituínte transforma o soluto inerte en activo. Os resultados de aplicar os modelos orixinal e estendido de Langmuir a datos de tensión superficial de {1,4-dioxano + alcano ou 1-alcanol} apoian efectivamente tal suposición.<sup>(3)</sup> O outro diéter, 1,3-dioxolano, presenta tamén un momento cuadripolar, pero a diferenza do 1,4-dioxano posúe ademais un importante momento dipolar.<sup>(4)</sup> A súa densidade é aínda maior que a do 1,4-dioxano, e reproduce o comportamento deste ao ser mesturado cun líquido inerte.<sup>(5)</sup>

Tanto a ciclopentanona como a 2-pentanona e 2-heptanona son solventes polares, pero hai evidencias<sup>(6)</sup> de que as interaccións dipolo-dipolo son ademais estabilizadas por pontes

<sup>1</sup> Calvo et al., (1998, 1999a); Brocos et al., 1999a

<sup>2</sup> Saint-Victor e Patterson, 1987; Andreolli-Ball et al., 1990; Takigawa et al., 1995

<sup>3</sup> Calvo et al., (2002, 2004)

<sup>4</sup> Organic Solvents, 1986

<sup>5</sup> Brocos et al., (1998, 1999a)

<sup>6</sup> Vaz e Ribeiro-Claro, 2003

de hidróxeno do tipo C–H···O, que se establecen entre grupos carbonilos e grupos metilenos. Estas asociacións son febles, cunha enerxía de interacción por debaixo dos 8 kJ/mol (fronte aos máis de 20 kJ/mol que acompañan á autoasociación dun alcol<sup>(7)</sup>). A súa formación vese potenciada cando a cetona se mestura cun solvente prótico (dador de protóns), mentres que é inhibida en presenza de solventes apróticos, dependendo fortemente da concentración ambos fenómenos.<sup>(8)</sup> Por outra banda, paga a pena amentar que as cetonas existen como mesturas en equilibrio de dúas formas isómeras: a forma *ceto* e a forma *enol*, o que se coñece como tautomería ceto-enólica.<sup>(9)</sup> O carácter polar do grupo carbonilo ten un efecto acidificante sobre os hidróxenos alfa, que son moito máis ácidos que os hidróxenos dun alcano. (A posición alfa é a do carbono adxacente ao grupo funcional C=O.) Isto permite a formación de alcois insaturados ou enois, cando o carbono alfa perde un deses protóns ao tempo que se constitúe un grupo OH. As constantes de equilibrio para a conversión da forma ceto na forma enol son moi pequenas en cetonas sinxelas alifáticas (p. ex., para ciclohexanona,<sup>(10)</sup> ciclopentanona e acetona,<sup>(11)</sup> temos  $k = 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-8}$  e  $6 \cdot 10^{-9}$ , respectivamente), pero poden aumentar en disolución.<sup>(12)</sup> De feito, a tautomería ceto-enol depende en grande medida do medio que rodea ás moléculas de cetona. As mesturas que conteñen cetonas son particularmente interesantes porque se a enolización fose significativa podería haber no líquido dous tipos de grupos prestos a interaccionar co outro solvente: grupos carbonilo e grupos hidroxilo.

Clasificando os compostos orgánicos polares en dous grandes grupos,<sup>(13)</sup> os próticos e os apróticos, parece claro que tanto os éteres coma as cetonas pertencen a este último conxunto (se supoñemos desprezable a enolización das cetonas). Isto é, todos os sistemas analizados neste traballo consideran a mestura de dous aceptores de protóns.

Co gallo de comparar a magnitude das interaccións nos líquidos puros, propoñemos establecer unha comparación entre as súas calores de mestura cun mesmo solvente inerte, a fracción equimolar e idéntica temperatura. A táboa 4A.1 amosa os valores de  $h^E(x = 0.5)$  a 298.15 K en sistemas do tipo {éter ou cetona + heptano}. Ademais dos compostos estudados neste traballo, tamén se inclúen nesa listaxe outros éteres e cetonas aos que se fará referencia nalgún punto da discusión. Dedúcese da táboa que as forzas de cohesión nos éteres cíclicos aumentan na seguinte orde:



<sup>7</sup> Piñeiro et al., 2000; Piñeiro, (2001, 2004)

<sup>8</sup> Castagna et al., 1975; Prausnitz et al., 2000 (páxs. 63, 67-69); Vaz e Ribeiro-Claro, 2003

<sup>9</sup> Vollhardt, 1990; Jones, 2000

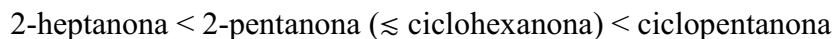
<sup>10</sup> Streitwieser e Heathcock, 1986 (páx. 407)

<sup>11</sup> Carey, 1999 (páxs. 648, 668)

<sup>12</sup> Szalai et al., 1989

<sup>13</sup> Grolier et al., 1994

mentres que nas cetonas esa secuencia é



Para caracterizar a polaridade efectiva das moléculas faremos uso do momento dipolar reducido,<sup>(14)</sup>

$$\tilde{\mu}^2 = \frac{\mu^2 N_{\text{Av}}}{4\pi \varepsilon_0 \nu_c k_B T_c} = \frac{\mu^2 P_c}{4\pi \varepsilon_0 k_B^2 T_c^2} \quad (4A.1)$$

onde  $\mu$  é o momento dipolar,  $\nu_c$ ,  $T_c$  e  $P_c$  son as constantes críticas, e  $N_{\text{Av}}$ ,  $k_B$  e  $\varepsilon_0$  teñen o significado usual. A súa utilidade deriva do feito de que o momento dipolar propiamente dito é un tanto enganoso: un  $\mu$  pequeno nunha molécula pequena pode ser tan efectivo coma un  $\mu$  grande nunha molécula grande. Así, THF e 2-heptanona teñen o mesmo momento dipolar reducido, a pesar de que  $\mu$  vale 1.75 D e 2.59 D,<sup>(15)</sup> respectivamente. Os momentos dipolares reducidos de diferentes líquidos son comparables entre si sempre que a distribución de carga na molécula se poida representar por un dipolo puntual no seu centro, o que non sempre é unha boa aproximación, como acontece por exemplo no caso dos compostos aromáticos.<sup>(16)</sup>

Por outra banda, ademais da polaridade efectiva das moléculas é interesante avaliar tamén a transcendencia real das interaccións dipolo-dipolo no líquido. Existe un test para determinar se a temperatura de traballo é baixa dabondo para permitir que o momento dipolar se traduza en orientacións preferenciais das moléculas no líquido, ou se pola contra a aleatoriedade térmica borra os efectos orientacionais. Isto último acontece cando se verifica a seguinte desigualdade:<sup>(17)</sup>

$$\frac{\mu^2 N_{\text{Av}}}{4\pi \varepsilon_0 \nu k_B T} \ll 1 \quad (4A.2)$$

onde  $\nu$  é o volume molar á temperatura  $T$ . Soamente para o 1,4-dioxano ese cociente ten a 298.15 K un valor moito menor da unidade (0.03), indicando que a efectos prácticos podemos desprezar -como xa foi indicado- o seu momento dipolar, xa que non terá influencia nas propiedades do líquido.

Na táboa 4A.2 damos o momento dipolar reducido das cetonas e monoéteres, ordenando os compostos por valores crecentes desta magnitude. Obsérvase que as entalpías de exceso para as mesturas equimolares con heptano medran na mesma orde. Isto suxire que as interaccións dipolo-dipolo teñen un peso relativamente alto nas forzas de cohesión destes

<sup>14</sup> Wilhelm, 1990

<sup>15</sup> Organic Solvents, 1986

<sup>16</sup> Rowlinson e Swinton, 1982 (páx. 272); Roux e Wilhelm, 2002

<sup>17</sup> Wilhelm, 1990; Wilhelm et al., 1991

líquidos. Pola contra, os momentos dipolares reducidos do dioxano e dioxolano (0.04 e 0.15) non se axustarían á devandita correlación, debido ao elevado peso que ten nestes casos o momento cuadripolar.

### Discusión da figura 4A.1

As curvas  $h^E$ - $x$  para as catro series {éter cíclico + cetonas} amósanse na figura 4A.1, que é equivalente á 3B.7, aínda que houbo que reducir algunha escala para poder incluír os sistemas homólogos atopados na literatura: {THF ou 1,3-dioxolano + acetona}<sup>(18)</sup> e {1,3-dioxolano + 2-butanona},<sup>(19)</sup> así como {THF, THP, 1,4-dioxano ou 1,3-dioxolano + ciclohexanona},<sup>(20)</sup> estes últimos medidos por nós paralelamente á realización do presente traballo.

#### THF

Comezaremos fixando a nosa atención nos sistemas que teñen como compoñente común THF. Observamos que as  $h^E$  son moi pequenas, sobre todo no caso das cetonas lineares máis longas, para as cales as curvas teñen forma de S. As entalpías de exceso do sistema {THF + 2-heptanona} son practicamente nulas a calquera concentración, debido á compensación de contribucións endotérmicas e exotérmicas durante o proceso de mestura. Paga a pena comparar este resultado co que se obtén substituíndo a 2-heptanona polo 1-heptanol, que forma complexos por ponte de H co monoéter:  $h^E(x = 0.5) = 1070 \text{ J/mol}$ .<sup>(21)</sup> A pesar do significativo grao de complexación monoéter-alcol,<sup>(22)</sup> a calor de mestura está moi lonxe de ser cero porque as correspondentes contribucións negativas non anulan as positivas, como acontece cando cambiamos o alcol pola cetona. Este comportamento tan distinto non parece que poida atribuírse a unha diferenza nas forzas de cohesión da heptanona e heptanol puros, pois as súas mesturas equimolares con heptano fornecen entalpías de exceso de 886 e 490 J/mol,<sup>(23)</sup> maior para a cetona. Polo tanto, o que revela a compensación enerxética ao mesturar THF con 2-heptanona é un alto grao de heteroasociación, entendendo esta palabra no sentido máis amplo do termo (non nos referimos necesariamente a forzas específicas).

O comportamento do sistema {THF + 2-pentanona} é similar, sendo aquí máis acusada a forma de S da curva  $h^E$ - $x$ , pero podéndoselle aplicar parecidos comentarios. Esa dependencia sigmoide coa fracción molar podería relacionarse en ambos os dous casos co

<sup>18</sup> Comelli, 1990; Marongiu et al., 1995

<sup>19</sup> Comelli, 1989

<sup>20</sup> Brocos et al., (2002, 2003a, 2003b, 2004)

<sup>21</sup> Piñeiro et al., 2001

<sup>22</sup> Calvo et al., 1999b; Piñeiro et al., 2000

<sup>23</sup> Benson e Handa, 1980b; Amigo et al., 1989

feito de que as forzas de cohesión no éter puro son menores que na cetona. Nas mesturas equimolares de THF, 2-heptanona e 2-pentanona con heptano,  $h^E$  vale por esta orde 816, 886 e 1136 J/mol.<sup>(24)</sup> Así resulta que a forma de S máis pronunciada corresponde ao par éter-cetona para o cal as diferenzas nas forzas de cohesión son máis marcadas. Na rexión rica en cetona ( $x$  baixas) a meirande parte dos pares dipolo-dipolo do THF están rotos, mentres que na rexión rica en éter ( $x$  altas) acontece o propio coas interaccións entre as moléculas de cetona, pero as contribucións negativas a  $h^E$  por heteroasociación conducen a valores menos positivos na zona onde a ruptura das forzas de cohesión é menos enerxética, isto é, a  $x$  baixas.

As mesturas {THF + acetona} son endotérmicas en todo o rango de concentracións, e aínda que a magnitude das  $h^E$  é maior (163 J/mol a  $x = 0.5$ ) resulta evidente que a heteroasociación é tan importante como nos casos anteriores, se non máis. Para decatarnos disto abonda con fixarnos nas elevadas forzas de cohesión na acetona pura:  $h^E(x = 0.5) = 1704$  J/mol para {acetona + heptano}.<sup>(25)</sup>

Tocante ás cetonas cíclicas, novamente temos mesturas endotérmicas e con  $h^E$  pequenas que apenas exceden os 20 J/mol, o que só se explica por unha eficaz interacción entre moléculas distintas. Os datos da táboa 4A.1 suxiren que as forzas de cohesión son algo máis fortes na ciclopentanona pura que na ciclohexanona, pois as correspondentes mesturas equimolares con heptano resultan en  $h^E$  de 1256 e 1139 J/mol.<sup>(26)</sup> Tamén parece razoable esperar que as interaccións co THF sexan máis favorables no caso da ciclopentanona, non só polo seu maior momento dipolar reducido senón tamén pola similitude de tamaño e xeometría de ambos ciclos. Máis adiante comprobaremos este particular, tras introducir un método semicuantitativo que nos permitirá comparar a eficiencia da heteroasociación nos distintos sistemas.

Tanto para as cetonas cíclicas como para as lineares máis longas, a variación de  $h^E$  coa lonxitude da cadea da cetona vén gobernada pola heteroasociación a  $x$  baixas,

$$\begin{aligned} h^E(2\text{-pentanona}) &< h^E(2\text{-heptanona}) \\ h^E(\text{ciclopentanona}) &< h^E(\text{ciclohexanona}) \end{aligned}$$

mentres que está determinada polas rupturas a  $x$  altas:

$$\begin{aligned} h^E(2\text{-heptanona}) &< h^E(2\text{-pentanona}) \\ h^E(\text{ciclohexanona}) &< h^E(\text{ciclopentanona}) \end{aligned}$$

<sup>24</sup> Benson e Handa, (1980a, 1980b); Castro et al., 1994

<sup>25</sup> González et al., 1996

<sup>26</sup> Mahl e Kaur, 1987

Iso vese máis claro na figura 3B.7, onde a escala está máis ampliada.

Chegados a este punto, é natural que nos interroguemos sobre a natureza das interaccións THF-cetona. A escasa literatura existente sobre este tipo de mesturas achega conclusións contraditorias. Giavarini e Gomel<sup>(27)</sup> mediron a polarización dieléctrica do sistema ternario {THF + ciclopentanona + ciclohexano}, atopando que a polarización dos pares dipolo-dipolo era igual á suma das polarizacións do éter e da cetona. Os autores atribuíron este resultado á ausencia de complexos dador-aceptor (por ponte de H) na mestura. Por outra banda, Ratkovics e László-Parragi<sup>(28)</sup> estudaron anos despois unha serie de propiedades termofísicas do sistema {THF + ciclohexanona} (permitividade relativa, índice de refracción, densidade, viscosidade, condutancia específica e equilibrio líquido-vapor) e analizaron os seus datos en base á enolización da ciclohexanona e a posterior formación de complexos entre o éter e a forma enol. En principio, o carácter básico<sup>(29)</sup> relativamente alto do THF podería favorecer a formación deste tipo de heterocomplexos, o cal desprazaría o equilibrio cetona-enol propiciando a aparición de novas moléculas enol, que á súa vez interaccionarían tamén co éter... Non obstante, sería preciso contar con medidas espectroscópicas para confirmar tal aumento da enolización, que como xa dixemos ten unha constante de equilibrio moi pequena no estado puro. Pero incluso desprezando a enolización existe a posibilidade de que se establezan interaccións específicas na mestura, tendo en conta o (feble) carácter ácido do hidróxeno alfa.

Agora ben, unhas entalpías de exceso tan pequenas máis ben nos suxiren a idea de que as interaccións A-A, B-B e A-B son esencialmente da mesma natureza -electrostática- e que a ruptura e establecemento de interaccións dipolares entre moléculas iguais ou distintas podería ter lugar con similar probabilidade durante o proceso de mestura. Esa idea apóiase tamén no feito de que o sistema con  $h^E$  máis próximas a cero é aquel que agrupa dous compostos de idéntico momento dipolar reducido: THF e 2-heptanona (ver táboa 4A.2). Un exemplo análogo de mesturas nas que as interaccións A-B son da mesma natureza que as dos líquidos puros o atopamos nos sistemas alcol-alcol, que presentan valores de  $h^E$  moi pequenos<sup>(30)</sup> a pesar do evidente protagonismo das forzas específicas.

### THP

As entalpías de exceso nos sistemas {THP + cetonas} son positivas e bastante pequenas ( $h^E < 160$  J/mol), reflectindo a importancia das contribucións negativas debidas ás interaccións entre moléculas distintas. Isto ponse de manifesto cando examinamos na táboa 4A.1 as calores de mestura equimolares con heptano, que nos dan unha idea das forzas de

<sup>27</sup> Giavarini e Gomel, 1969

<sup>28</sup> Ratkovics e László-Parragi, 1984

<sup>29</sup> Clemett, 1969

<sup>30</sup> Nagata, 1975

cohesión nos líquidos puros, e constatamos que todas exceden os 600 J/mol. Outra comparación útil é a que confronta as  $h^E$  dos sistemas {THP + 1-heptanol} e {THP + 2-heptanona}: a  $x = 0.5$  valen 1054<sup>(31)</sup> e 57 J/mol, respectivamente. É sabido que no primeiro ten lugar unha complexación por ponte de H non desprezable,<sup>(32)</sup> logo todo induce a pensar que a interacción A-B debe xogar un papel moi relevante no segundo. Tocante á natureza desa interacción, remitímonos ao xa dito no caso do THF.

A secuencia de variación de  $h^E$  coa cadea da cetona vén determinada polas rupturas, como tamén acontecía -pero só a  $x$  altas- nos sistemas con THF. Así temos:

$$\begin{aligned} h^E(2\text{-heptanona}) &< h^E(2\text{-pentanona}) \\ h^E(\text{ciclohexanona}) &< h^E(\text{ciclopentanona}) \end{aligned}$$

Isto é, a entalpía de exceso nas mesturas con THP aumenta cando a ruptura de pares cetona-cetona é máis enerxética. En xeral, as secuencias de  $h^E > 0$  que están gobernadas pola destrución de interaccións no líquido puro indican que as contribucións positivas e negativas a  $h^E$  varían de forma similar ao longo da serie. Pola contra, secuencias de  $h^E < 0$  determinadas pola formación de pares A-B denotan que as contribucións negativas a  $h^E$  cambian moito máis rápido que as positivas dentro da serie. Esa é precisamente a situación que nos atopamos cando consideramos á cetona como o compoñente común da serie e analizamos a variación de  $h^E$  coa cadea hidrocarbonada do monoéter cíclico: As calores de mestura con THP son maiores que con THF, a pesar de que as forzas de cohesión son máis elevadas no THF puro. Isto significa que a heteroasociación monoéter-cetona ten unha menor contribución á entalpía de exceso no caso do THP, tanto en termos absolutos como relativos. A razón hai que buscala non só no maior momento dipolar reducido da molécula de THF, senón tamén no feito de que é máis ríxida e plana que a de THP, o que mellora a súa accesibilidade polas moléculas veciñas. En mesturas con alcois de cadea longa a secuencia é a inversa,<sup>(33)</sup>  $h^E(\text{THP}) < h^E(\text{THF})$ , en concordancia coa menor importancia relativa da heteroasociación neses sistemas.

### **1,4-Dioxano**

Os sistemas {1,4-dioxano + cetonas} presentan á temperatura de traballo entalpías de exceso positivas, e relativamente pequenas ( $h^E < 500$  J/mol) se temos en consideración as elevadas forzas de cohesión no diéter puro. A comparación dos nosos resultados cos obtidos en mesturas dioxano-alcano e dioxano-alcanol pon de manifesto a transcendencia da heteroasociación nos nosos sistemas. Por exemplo, os valores de  $h^E(x = 0.5)$  para {1,4-dioxano + heptano, 1-heptanol, ou 2-heptanona} son respectivamente 1784, 2290 e 451

<sup>31</sup> Alonso et al., 1994

<sup>32</sup> Calvo et al., 1999b

<sup>33</sup> Alonso et al., 1994; Piñeiro et al., 2001; Miranda, 2003

J/mol.<sup>(34)</sup> Isto indícanos que a interacción dioxano-cetona é moito máis efectiva que a dioxano-alcol, a pesar de que este último par pode formar un complexo por ponte de H. Noutras palabras, o grao de liofobicidade é moito menor nas mesturas con cetona. Coidamos que a razón hai que buscala na similitude das interaccións A-A, B-B e A-B, xa que un cuadrípulo pode ser visualizado a fin de contas coma dous dipolos locais acoplados.<sup>(35)</sup>

A secuencia de valores de  $h^E$

$$h^E(\text{ciclopentanona}) < h^E(2\text{-pentanona}) \approx h^E(\text{ciclohexanona}) < h^E(2\text{-heptanona})$$

segue practicamente a orde inversa ás forzas de cohesión nas cetonas puras:

$$2\text{-heptanona} < 2\text{-pentanona} \approx \text{ciclohexanona} < \text{ciclopentanona}$$

Isto significa que a devandita secuencia está rexida pola heteroasociación, de tal xeito que as contribucións negativas a  $h^E$  varían moito máis que as positivas cando cambia a lonxitude da cadea ou a forma da cetona. Así, o peso das interaccións A-B sobre  $h^E$  é maior con cetonas cíclicas e/ou de cadeas máis curtas (cetona de maior momento dipolar reducido). Na literatura atopamos o valor de  $\bar{h}_1^{E,\infty}$  para o sistema {1,4-dioxano + acetona}, determinado por calorimetría directa a partir de medidas de  $h^E$  na rexión de alta dilución:  $(415 \pm 11)$  J/mol.<sup>(36)</sup> A comparación deste dato coas groseiras extrapolacións no límite  $x \rightarrow 0$  das nosas curvas  $h^E/x(1-x)-x$  para {1,4-dioxano + 2-pentanona ou 2-heptanona}, que fornecen 745 e 1237 J/mol respectivamente, confirmanos o mantemento da devandita tendencia para as cetonas lineares máis pequenas.

Ao substituír o 1,4-dioxano polo seu monoéter homeomorfo, THP, as entalpías de exceso en mesturas con cetonas decrecen na meirande parte dos casos, en concordancia coas menores forzas de cohesión no monoéter puro que no diéter. Non obstante, o decremento en  $h^E$  é menor do que esperaríamos en virtude de parámetros indicativos da intensidade desas forzas (táboa 4A.1), o cal nos suxire que as interaccións A-B resultan privilexiadas no caso do dioxano. De feito, nas solucións con ciclopentanona a orde invértese:  $h^E(1,4\text{-dioxano}) < h^E(\text{THP})$ , revelando que a contribución a  $h^E$  procedente da heteroasociación é maior cando esta cetona se mestura co diéter, en termos absolutos e relativos. As moléculas de dioxano e ciclopentanona son relativamente planas e ríxidas, o que favorece a súa mutua accesibilidade; ademais os seus tamaños son similares, factor que se sabe potencia as interaccións entre ciclos. Pola contra, o THP é máis globular que o

<sup>34</sup> Calvo et al., (1998, 1999b)

<sup>35</sup> Tamura e Osaki, 2000

<sup>36</sup> Trampe e Eckert, 1991

dioxano e o seu tamaño difire máis do da ciclopentanona (ver Apéndice II e figura 4A.5).

### **1,3-Dioxolano**

Ao igual que acontecía no caso do 1,4-dioxano, cando mesturamos 1,3-dioxolano con cetonas obtemos entalpías de exceso que se poden cualificar de pequenas en relación á magnitude das forzas de cohesión nos líquidos puros -e en particular no diéter-, e que refliten unha eficaz interacción entre moléculas distintas:  $-25 < h^E < 450$  J/mol. Recorrendo de novo á comparación de resultados para moléculas homeomorfas, anotamos que nos sistemas {1,3-dioxolano + heptano, 1-heptanol, ou 2-heptanona}  $h^E(x = 0.5)$  vale 1938, 2326 e 430 J/mol,<sup>(37)</sup> respectivamente. O forte descenso na calor de mestura ao pasar do alcol á cetona non pode atribuírse a diferenzas nas forzas de cohesión destes líquidos, que son da mesma orde de magnitude,<sup>(38)</sup> senón que se explica en base a unha redución de liofobicidade. Dedúcese das anteriores consideracións que as cetonas interactúan co 1,3-dioxolano de forma moito máis efectiva que os alcois, a pesar de que estes poden establecer pontes de H co diéter. A razón debe buscarse na similitude entre as interaccións A-A, B-B, e A-B no seo das disolucións {1,3-dioxolano + cetona}. Estas forzas son de tipo electrostático, e no que se refire aos pares A-B implican principalmente ao grupo carbonilo da cetona e ao átomo de carbono situado entre os dous osíxenos do diéter; este carbono ten unha carga local positiva causada pola electronegatividade dos osíxenos que o escoltan, mentres que o osíxeno da cetona presenta unha carga local negativa.<sup>(39)</sup>

Tanto en cetonas cíclicas como lineares,  $h^E$  varía coa lonxitude da cadea da cetona en relación inversa a como o fan as forzas de cohesión nas cetonas puras (táboa 4A.1):

$$h^E(\text{ciclopentanona}) < h^E(\text{ciclohexanona}) \approx h^E(\text{2-pentanona})$$

$$h^E(\text{acetona}) < h^E(\text{2-butanona}) < h^E(\text{2-pentanona}) < h^E(\text{2-heptanona})$$

Isto significa que as secuencias devanditas están gobernadas pola heteroasociación: as contribucións negativas a  $h^E$  varían moito máis que as positivas cando cambia a lonxitude da cadea ou a forma da cetona. Nas mesturas analizadas, podemos afirmar que as interaccións A-B teñen un maior peso en  $h^E$  cando a cetona é cíclica e/ou a súa cadea hidrocarbonada é máis curta.

Se comparamos o comportamento do 1,3-dioxolano co do seu monoéter homeomorfo, THF, constatamos que a relación entre as correspondentes entalpías de exceso en mesturas con cetonas non obedece sempre ao mesmo padrón. No caso da ciclohexanona e das cetonas lineares máis longas, as mesturas co diéter son máis endotérmicas que co

<sup>37</sup> Brocos et al., (1998, 1999b)

<sup>38</sup> Benson e Handa, 1980b; Amigo et al., 1989

<sup>39</sup> Comelli, 1990

monoéter:  $h^E(\text{THF}) < h^E(1,3\text{-dioxolano})$ , en concordancia coa relación entre as forzas de cohesión nos éteres puros; non obstante, a diferenza observada non é tan acusada como un esperaría á vista da táboa 4A.1. Isto pon en relevo a importancia da interacción dioxolano-cetona e apunta a que podería ser máis forte que a THF-cetona, o que trataremos de confirmar posteriormente cun método menos cualitativo. No caso da acetona a secuencia anterior invértese:  $h^E(1,3\text{-dioxolano}) < h^E(\text{THF})$ , mentres que para a ciclopentanona a inversión vai acompañada ademais dun cambio de signo:  $h^E(1,3\text{-dioxolano}) < 0 < h^E(\text{THF})$ . O sistema {1,3-dioxolano + ciclopentanona} é de feito o único dos analizados neste traballo que presenta entalpías negativas en todo o rango de concentracións. Resulta obvio que a contribución da heteroasociación a  $h^E$  é máis importante cando mesturamos co diéter calquera destas dúas cetonas que cando o facemos co monoéter, falando tanto en termos absolutos como relativos. A molécula de 1,3-dioxolano é máis plana que a de THF, característica que a fai en principio máis accesible para as moléculas veciñas, e esta vantaxe semella ser especialmente aproveitada pola acetona e pola ciclopentanona.

A táboa 4A.1 amosa que as forzas de cohesión son algo maiores no 1,3-dioxolano puro que no 1,4-dioxano. Isto débese fundamentalmente ao momento dipolar do primeiro, que se vén sumar ao cuadripolar, e ao seu menor número de grupos  $-\text{CH}_2-$  por grupo  $-\text{O}-$ . (O efecto de proximidade dos grupos éter pesaría en sentido contrario<sup>(40)</sup>). Tal circunstancia non se ve reflectida cando comparamos as entalpías de exceso das correspondentes mesturas con cetonas:  $h^E(1,3\text{-dioxolano}) < h^E(1,4\text{-dioxano})$ . A devandita secuencia está xa que logo rexida polas interaccións diéter-cetona, indicando que a heteroasociación ten un maior peso sobre  $h^E$  no caso do dioxolano. Coidamos que isto pode relacionarse co feito de que a molécula de dioxolano é máis ríxida que a de dioxano, o que incrementa a súa probabilidade de interacción.

#### *Series {éteres + cetona}*

Fixemos agora a nosa atención nas figuras do capítulo anterior 3B.9, 3B.10 e 3B.11, que atinxen a series homólogas nas que o compoñente común é a cetona, permitíndonos visualizar mellor o cambio de  $h^E$  -ou neste caso de  $h^E/x(1-x)$ - coa lonxitude da cadea do éter ou co seu número de grupos  $-\text{O}-$ . Co gallo de complementar a discusión, a figura 4A.3 engade a aquel conxunto unha representación análoga para a serie {éteres + ciclohexanona}.

Nos sistemas que conteñen 2-pentanona, 2-heptanona ou ciclohexanona, obsérvase a seguinte secuencia:

---

<sup>40</sup> Inglese et al., 1980

$$h^E(\text{THF}) < h^E(\text{THP}) < h^E(1,3\text{-dioxolano}) < h^E(1,4\text{-dioxano})$$

Se a comparamos coa orde na que aumentan as forzas de cohesión nos éteres puros

$$\text{THP} < \text{THF} < 1,4\text{-dioxano} < 1,3\text{-dioxolano}$$

resulta obvio que a heteroasociación ten un peso maior nas entalpías de exceso cando mingúa a cadea hidrocarbonada do monoéter ou do diéter. Esta regra tamén se aplica á serie da ciclopentanona, para a cal se ten que

$$h^E(1,3\text{-dioxolano}) < h^E(\text{THF}) < h^E(1,4\text{-dioxano}) < h^E(\text{THP})$$

Porén, esta secuencia é máis rica en información que a primeira: da súa comparación coa relación existente entre as forzas de cohesión nos éteres puros dedúcese que a contribución das interaccións A-B a  $h^E$  é maior para un diéter que para o seu monoéter homeomorfo, polo menos no caso da ciclopentanona.

#### *Discusión da figura 4A.2*

A figura 4A.2 presenta, ao igual que a 3B.8, as entalpías de exceso "reducidas" para os 12 sistemas analizados neste traballo, agrupados en catro series nas que o compoñente común é o éter, pero inclúe tamén nesas representacións as correspondentes curvas para as mesturas con ciclohexanona, co gallo de enriquecer a discusión.

A groseira extrapolación das curvas  $h^E/x(1-x)-x$  no límite  $x \rightarrow 0$  amosa con claridade que para un éter dado se obterían valores de  $\bar{h}_1^{E,\infty}$  distintos dependendo de cal fose a cetona empregada como solvente, agás no caso dos sistemas {THP + ciclohexanona ou 2-pentanona} que comentaremos deseguida. Analogamente a extrapolación no límite oposto,  $x \rightarrow 1$ , conduce a valores estimados de  $\bar{h}_2^{E,\infty}$  que tamén difiren bastante se comparamos o comportamento dunha determinada cetona diluída en diversos éteres, o que se constata máis doadamente nas figuras 3B.9-11 e 4A.3. Esa non-concorrencia observada en ambos os dous límites está directamente relacionada coa variación na probabilidade e intensidade das interaccións A-B ao mudar o solvente.

Aínda sendo 2-pentanona e ciclohexanona moléculas de diferente forma e tamaño, os datos da táboa 4A.2 suxiren que ambas as dúas cetonas presentan en estado puro forzas de cohesión moi similares. Nas mesturas {éter + cetona} esta característica ponse de manifesto en idénticas entalpías de exceso para algún valor da concentración. Na figura 4A.2 vese que as curvas correspondentes á 2-pentanona e á ciclohexanona se cortan nos catro casos. A coincidencia dáse no límite  $x \rightarrow 0$  no caso do THP, moi preto do límite

oposto no caso do THF, nos arredores de  $x = 0.2$  para o dioxolano e na veciñanza de  $x = 0.75$  para o dioxano. Nestas composicións específicas a heteroasociación parece depender exclusivamente dos momentos dipolares dos compoñentes. A medida que nos arredamos delas, as curvas afástanse cada vez máis, indicando que os factores xeométricos xogan un papel cada vez máis importante no establecemento das interaccións A-B. Globalmente, considerando todo o rango de concentracións, as mesturas con THP son as que fornecen valores de  $h^E/x(1-x)$  máis semellantes para as dúas cetonas, o que demostra que as moléculas deste éter teñen maior dificultade para percibir a diferenza nas xeometrías da 2-pentanona e da ciclohexanona, á hora de interaccionar con elas. Isto era previsible, dado que o THP é entre os catro éteres estudados o que ten un maior carácter globular e polo tanto menor accesibilidade para as moléculas veciñas.

Cando a enerxía liberada por mor da interacción entre moléculas distintas é pequena en comparación coa enerxía necesaria para vencer as forzas de cohesión nos líquidos puros, o máximo valor de  $h^E$  acadarase nas proximidades da fracción volúmica 0.5. Nestas condicións, un aumento da cadea hidrocarbonada do compoñente A faría que o máximo da curva  $h^E-x$  se desprazase cara á esquerda e que a pendente media na representación "reducida", que podemos aproximar pola diferenza  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty})$ , fose menos positiva. Analogamente, un incremento do número de carbonos en B viría acompañado dun desprazamento do máximo de  $h^E(x)$  cara á dereita, e presumiblemente tamén de valores de  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty})$  máis positivos. Isto é en efecto o que acontece nas series {cicloéter + alcanos} con cada un dos catro éteres considerados: o cambio para un alcano máis longo ou o paso de alcano cíclico a linear, que vai asociado igualmente a un aumento de tamaño, moven os máximos cara á dereita.<sup>(41)</sup> En mesturas nas que a heteroasociación é importante, como as analizadas no presente traballo, é de prever que as devanditas tendencias se suavicen ou que incluso se poidan inverter, debido a que as contribucións negativas á entalpía de exceso provocan o efecto oposto: por exemplo, unha cadea hidrocarbonada máis longa en B levaría a un aumento simultáneo das rupturas e da heteroasociación a  $x$  altas.

Na figura 4A.2 observamos que para un éter dado as diferenzas  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty})$  son sempre máis positivas para as cetonas lineares que para as cíclicas. Por outra banda, a pendente de  $h^E/x(1-x)$  aumenta coa cadea da cetona (linear ou cíclica) nos sistemas con 1,3-dioxolano ou THP. O mesmo se aplica ás mesturas de 1,4-dioxano con cetonas lineares. Estas tendencias coinciden coas atopadas nas series {cicloéter + alcanos}, descritas e xustificadas no parágrafo anterior. Pola contra, a diferenza  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty})$  faise menos positiva cando aumentamos o número de carbonos da cetona nos sistemas con THF, e non varía dentro do erro experimental cando facemos o propio nas mesturas de 1,4-

<sup>41</sup> Castro et al., 1994; Calvo et al., 1998; Brocos et al., (1998, 1999a)

dioxano con cetonas cíclicas (aínda que si se observa na representación  $h^E-x$  un corremento do máximo cara á esquerda). Estes comportamentos refliten un significativo peso das interaccións A-B nas calores de mestura.

Un detalle rechamante na figura 4A.2 é o feito de que as pendentes de  $h^E/x(1-x)$  son positivas na meirande parte dos casos, sendo os sistemas {THF + ciclohexanona} e {1,3-dioxolano + cicloetona} as únicas excepcións a esa regra. Acabamos de ver que a diferenza entre as entalpías molares parciais de exceso a dilución infinita nos dous límites,  $\bar{h}_1^{E,\infty}$  e  $\bar{h}_2^{E,\infty}$ , depende moito da relación entre os volumes dos compoñentes, pero non se pode desprezar ademais a influencia doutros factores que condicionan a accesibilidade mutua de soluto e solvente, como a xeometría das moléculas. Sábese por exemplo que o efecto das diferenzas de tamaño se potencia cando se mesturan moléculas cíclicas. O tamaño dos éteres e cetonas que aquí nos ocupan aumenta na seguinte orde (figura 4A.5):

1,3-dioxolano < THF < 1,4-dioxano < ciclopentanona < THP < ciclohexanona <  
2-pentanona < 2-heptanona

Así, na meirande parte dos sistemas analizados temos que  $v_1 < v_2$ , o que favorece a heteroasociación a altas concentracións de éter ( $x$  altas). Non é casual que as relacións de tamaño máis desiguais entre cicloéter e cicloetona correspondan precisamente aos tres amentados sistemas que presentan  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty}) < 0$ .

Outro efecto a subliñar e que se pode relacionar tamén coa heteroasociación é o feito de que para unha cetona dada a cantidade  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty})$  se fai máis positiva ao aumentar a cadea hidrocarbonada do monoéter, ou ao trocar 1,3-dioxolano por 1,4-dioxano (ver figs. 3B.9-11 e 4A.3). A razón é que estes cambios van no sentido de reducir a diferenza de tamaño dos compoñentes da mestura, o que facilita as interaccións A-B a  $x$  baixas.

#### 4A.1.a. Avaliación semicuantitativa da heteroasociación

A entalpía de exceso dun sistema binario pode visualizarse como a suma de tres contribucións: dúas positivas que proceden da ruptura de interaccións nos líquidos A e B durante o proceso de mestura, e unha negativa debida ás novas interaccións A-B que se establecen no seo da disolución. A continuación trataremos dun método semicuantitativo para a avaliación desta terceira contribución a fracción equimolar, coa finalidade última de establecer comparacións entre sistemas.

O valor a  $x = 0.5$  da contribución negativa a  $h^E$  pode estimarse de maneira aproximada

recorrendo á seguinte expresión:

$$h_{\text{int}}(x = 0.5) \equiv h_{\text{int}} \approx C - \mathcal{D} - E \quad (4A.3)$$

onde

$$C = h_{x=0.5}^E(A + B) \quad (4A.4)$$

$$\mathcal{D} = h_{x=0.5}^E(X + B) \quad (4A.5)$$

$$E = h_{x=0.5}^E(A + Y) \quad (4A.6)$$

sendo X e Y as moléculas homeomorfas apolares de A e B, respectivamente. A molécula homeomorfa apolar dunha dada é idealmente unha molécula apolar e inerte que ten o mesmo tamaño e forma que a molécula problema. Esta coincidencia fai que se lles poida supoñer idéntica polarizabilidade electrónica, de xeito que as súas interaccións de London con calquera solvente serían similares.

Para xustificar a ec. (4A.3) faremos uso dun modelo que visualiza as entalpías molares parciais de exceso a dilución infinita como suma de tres contribucións:<sup>(42)</sup>

- contribución de separación,  $H_{\text{sep}}$ , debida á ruptura de interaccións soluto-soluto cando as súas moléculas se dispersan no solvente (unha groseira aproximación a este concepto sería a entalpía de vaporización);
- contribución de cavidade,  $H_{\text{cav}}$ , que dá conta das interaccións que é preciso romper ou debilitar no solvente para crear no seu seo cavidades do tamaño das moléculas de soluto;
- contribución de interacción,  $H_{\text{int}}$ , que describe as interaccións entre as moléculas de soluto colocadas nas súas cavidades e as moléculas de solvente que as rodean.

Este modelo despreza as posibles contribucións debidas á reorganización das moléculas de solvente ao redor do soluto, isto é, ignora posibles cambios estruturais, o que debe ser tido en conta á hora de aplicalo a solventes altamente estruturados como poden ser a auga ou os alcois. O efecto da reorganización sería exotérmico cando esta implicase unha creación de estrutura, e endotérmico en caso contrario.

Por outra banda, se expresamos  $\bar{h}_1^{E,\infty}$  e  $\bar{h}_2^{E,\infty}$  en función dos coeficientes Redlich-Kister  $A_j$  (ec. (3B.7)) e prescindimos dos termos de orde 2 e superior en ambos desenvolvementos, temos que:

$$\bar{h}_1^{E,\infty} + \bar{h}_2^{E,\infty} \approx 2A_1 = 8h^E(x = 0.5) \quad (4A.7)$$

---

<sup>42</sup> Diogo et al., 1993

Tal aproximación permite descompoñer cada unha das cantidades  $C$ ,  $\mathcal{D}$  e  $E$  en seis contribucións, correspondentes ás entalpías molares parciais de exceso a dilución infinita nos dous límites. Así,

$$\begin{aligned} C &\approx \frac{1}{8}(\bar{h}_A^{E,\infty} + \bar{h}_B^{E,\infty}) = \\ &= \frac{1}{8} [H_{\text{sep}}(\text{A}) + H_{\text{sep}}(\text{B}) + H_{\text{cav}}(\text{A en B}) + H_{\text{cav}}(\text{B en A}) + H_{\text{int}}^{\text{AB}} + H_{\text{int}}^{\text{BA}}] \end{aligned} \quad (4A.8)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D} &\approx \frac{1}{8}(\bar{h}_X^{E,\infty} + \bar{h}_B^{E,\infty}) = \\ &= \frac{1}{8} [H_{\text{sep}}(\text{X}) + H_{\text{sep}}(\text{B}) + H_{\text{cav}}(\text{X en B}) + H_{\text{cav}}(\text{B en X}) + H_{\text{int}}^{\text{XB}} + H_{\text{int}}^{\text{BX}}] \end{aligned} \quad (4A.9)$$

$$\begin{aligned} E &\approx \frac{1}{8}(\bar{h}_A^{E,\infty} + \bar{h}_Y^{E,\infty}) = \\ &= \frac{1}{8} [H_{\text{sep}}(\text{A}) + H_{\text{sep}}(\text{Y}) + H_{\text{cav}}(\text{A en Y}) + H_{\text{cav}}(\text{Y en A}) + H_{\text{int}}^{\text{AY}} + H_{\text{int}}^{\text{YA}}] \end{aligned} \quad (4A.10)$$

Ao escribir a diferenza  $C - \mathcal{D} - E$  e ter en conta que X e Y son moléculas homeomorfas de A e B respectivamente, algúns termos anúlanse entre si, resultando que

$$\begin{aligned} C - \mathcal{D} - E &\approx \frac{1}{8} [(H_{\text{int}}^{\text{AB}} + H_{\text{int}}^{\text{BA}}) - (H_{\text{int}}^{\text{XB}} + H_{\text{int}}^{\text{BX}}) - (H_{\text{int}}^{\text{AY}} + H_{\text{int}}^{\text{YA}})] - \\ &\quad - \frac{1}{8} [H_{\text{sep}}(\text{X}) + H_{\text{sep}}(\text{Y}) + H_{\text{cav}}(\text{X en Y}) + H_{\text{cav}}(\text{Y en X})] \end{aligned} \quad (4A.11)$$

Logo, aplicando a mesma filosofía da ec. (4A.7) podemos reescribir o anterior en función de valores a concentración equimolar:

$$\begin{aligned} C - \mathcal{D} - E &\approx h_{\text{int}}(\text{A} + \text{B}) - \\ &\quad - \{ [h_{\text{int}}(\text{X} + \text{B}) + h_{\text{int}}(\text{A} + \text{Y})] + [h_{x=0.5}^E(\text{X} + \text{Y}) - h_{\text{int}}(\text{X} + \text{Y})] \} \end{aligned} \quad (4A.12)$$

Dentro da chave, o primeiro sumando é negativo e o segundo positivo. En mesturas nas que a heteroasociación é importante espérase que esta suma sexa pequena e desprezable con respecto á enerxía de interacción entre A e B a  $x = 0.5$ ,  $h_{\text{int}}(\text{A} + \text{B})$ , o que nos conduce á ec. (4A.3) que pretendíamos demostrar. A sucesión de aproximacións realizadas pode facer que o erro cometido nesa avaliación semicuantitativa de  $h_{\text{int}}$  sexa significativo; non obstante, e debido a un efecto de compensación, ese erro perde transcendencia cando o

obxectivo buscado non é o valor de  $h_{\text{int}}$  en si mesmo senón a súa comparación en distintos sistemas, especialmente cando se trata de sistemas homólogos ou pertencentes a unha mesma familia.

É importante seleccionar axeitadamente as moléculas X e Y, pois se non se dese a condición homeomorfa non se chegaría á ec. (4A.11) a partir das expresións (4A.8)-(4A.10). Unha incorrecta elección pode desvirtuar os resultados e levar a conclusións erróneas.<sup>(43)</sup> Este problema foi detectado en todos os exemplos de aplicación da ec. (4A.3) atopados na literatura: xa sexa por inadvertencia ou pola carencia dos datos necesarios, é práctica adoita empregar un mesmo composto inerte como suposto homeomorfo de A (ou de B) en todos os sistemas da familia analizada, tipicamente heptano ou ciclohexano dependendo de se se traballa con moléculas lineares ou cíclicas.<sup>(44)</sup> Así, Letcher e Govender aplicaron o método a mesturas de éteres con alcois baixos, desde metanol até propanol, sendo o heptano a molécula escollida en todos os casos como suposto homeomorfo do alcol!

Por outra banda, tampouco hai unanimidade na literatura tocante ao criterio para a elección da molécula homeomorfa apolar doutra dada.<sup>(45,46,47)</sup> Algúns autores parecen basear a súa escolla na masa molecular  $M$ , de xeito que por exemplo o homeomorfo dun 1-alcanol con  $n$  carbonos sería un  $n$ -alcano con  $n+1$  grupos; así, o homeomorfo do hexanol non sería o hexano senón o heptano (ver táboa 4A.3(a)).<sup>(45)</sup> Outra opción, máis atinada desde o noso punto de vista, é basear a escolla no tamaño e na xeometría das moléculas.<sup>(46)</sup> Como parámetro obxectivo para medir tamaños propoñemos usar aquí a refracción molar  $R$ , que é ademais unha medida directa da polarizabilidade electrónica. (Lémbrese que na definición de molécula homeomorfa apolar doutra dada se sinalou que as polarizabilidades electrónicas de ambas deben ser idénticas.) Con este criterio, o homeomorfo dun 1-alcanol é sempre un  $n$ -alcano co mesmo número de carbonos (ver táboa 4A.3(b)). Non obstante, coidamos que na operación con moléculas cíclicas a igualdade nas xeometrías debe primar sobre calquera outra consideración.

Neste traballo, as cantidades  $C$ ,  $\mathcal{D}$  e  $E$  fan referencia respectivamente a sistemas do tipo {cicloéter + cetona}, {cicloalcano + cetona} e {cicloéter + alcano linear ou cicloalcano}, onde a lonxitude da cadea hidrocarbonada do alcano se escolleu en cada caso atendendo ás pautas devanditas. Así, o ciclopentano tómase como homeomorfo do 1,3-dioxolano, do THF e da ciclopentanona, mentres que o ciclohexano o sería do 1,4-dioxano, do THP e da ciclohexanona, e pentano e heptano substituirían respectivamente á 2-pentanona e 2-heptanona. No caso dos éteres a elección veu determinada só pola súa xeometría, o que

<sup>43</sup> Calvo et al., 1999b

<sup>44</sup> Villamañán et al., 1982; Letcher e Govender, (1995a, 1995b)

<sup>45</sup> Kimura et al., 1983; Gepert e Ernst, 2003

<sup>46</sup> Brown et al., 1964; Diogo et al., 1993

<sup>47</sup> Wingefors, 1981

coincide casualmente coa escolla que resultaría de comparar masas moleculares (táboa 4A.3).

O valor de  $h_{\text{int}}$  para cada sistema, así como os valores dos termos  $C$ ,  $D$  e  $E$  empregados na súa estimación, amósanse na táboa 4A.4. Do seu exame extráese que a contribución das interaccións A-B ás entalpías de exceso aumenta nas seguintes circunstancias:

- (i) ao pasar de monoéter a diéter
- (ii) cando se considera un monoéter (ou diéter) cunha cadea hidrocarbonada máis curta
- (iii) cando decrece a lonxitude da cadea da cetona (linear ou cíclica)

Nalgúns casos estas conclusións xa eran obvias e non precisaban do referendo do cálculo de  $h_{\text{int}}$ , como se deduce da análise cualitativa realizada anteriormente a partir das secuencias de  $h^E$  e da valoración das forzas de cohesión nos líquidos puros. O mérito está en ter descuberto que aqueles resultados parciais se podían xeneralizar ao conxunto de 16 sistemas. Outra consecuencia que un podería tirar da táboa 4A.4, e en concreto da comparación entre as súas partes (a) e (b), é a seguinte:

- (iv) a contribución a  $h^E$  procedente da heteroasociación é maior nas mesturas con cetonas lineares

Esta afirmación non coincide coa nosa discusión previa das entalpías de exceso: unha esmiuzada análise dos datos relativos ás mesturas {diéter + cetona} amosaba sen lugar a dúbidas que o cambio dunha cetona linear pola súa homóloga cíclica incrementa a contribución negativa a  $h^E$ . A tendencia errónea en sentido contrario dada polos valores de  $h_{\text{int}}$  débese ao feito de termos desprezado aquí os efectos estruturais. Nótese que as observacións (i), (ii) e (iii) xurdiron da comparación de sistemas con estruturas similares, de tal xeito que a efectos comparativos as contribucións estruturais a  $h^E$  podían ser ignoradas. Ese non é o caso da anotación (iv), polo que se podía agardar que resultase pouco fiable, como así foi.

Revisando a literatura atopamos tamén un método para avaliar a enerxía de interacción por mol entre os grupos activos de A e B, que denotaremos por  $\Delta H$ . A estimación realízase neste caso non con valores a concentración equimolar senón a partir de datos de entalpías molares parciais de exceso a dilución infinita:<sup>(48)</sup>

$$\Delta H \approx M - N \quad (4A.13)$$

onde

$$M = \bar{h}_A^{E,\infty} (A + B) \quad (4A.14)$$

---

<sup>48</sup> Takigawa et al., 1997

$$N = \bar{h}_A^{E,\infty} (A + Y) \quad (4A.15)$$

e onde o símbolo Y segue representando á molécula homeomorfa apolar de B. Trataremos de xustificar a ec. (4A.13) recorrendo ao mesmo modelo empregado para deducir a ec. (4A.3). Comezamos descompoñendo M e N nas súas tres contribucións (desprezando novamente a estrutural).

$$M = H_{\text{sep}}(A) + H_{\text{cav}}(A \text{ en } B) + H_{\text{int}}^{\text{AB}} \quad (4A.16)$$

$$N = H_{\text{sep}}(A) + H_{\text{cav}}(A \text{ en } Y) + H_{\text{int}}^{\text{AY}} \quad (4A.17)$$

Así resulta que

$$M - N = (H_{\text{int}}^{\text{AB}} - H_{\text{int}}^{\text{AY}}) + [H_{\text{cav}}(A \text{ en } B) - H_{\text{cav}}(A \text{ en } Y)] \quad (4A.18)$$

O primeiro termo no membro da dereita pode visualizarse efectivamente como unha medida da interacción entre os grupos activos de A e B, posto que nesa diferenza se están subtraendo as forzas de van der Waals. O problema é que non parece que o segundo termo se poida desprezar no caso máis xeral, como se facía na demostración anterior, xa que  $H_{\text{cav}}(A \text{ en } B)$  pode ser moito maior que  $H_{\text{cav}}(A \text{ en } Y)$ , e a súa diferenza da mesma orde que  $(H_{\text{int}}^{\text{AB}} - H_{\text{int}}^{\text{AY}})$ . Sendo así coidamos que só tería sentido comparar os valores de  $\Delta H$  dentro dunha serie de sistemas onde o compoñente B fose común e os tamaños e xeometrías de A non diferisen moito entre si. Noutros contextos non nos semella recomendable o uso da ec. (4A.13). Por outra banda esta resulta menos práctica que a ec. (4A.3), xa que existen moitos menos datos dispoñibles de entalpías molares parciais de exceso a dilución infinita que de entalpías de exceso a concentración equimolar. No noso caso só foi posible calcular  $\Delta H$  para tres dos 16 sistemas (táboa 4A.5), dous dous cales cumpren as condicións que vimos de expor: {THF + ciclohexanona} e {1,4-dioxano + ciclohexanona}. Constátase que o valor de  $\Delta H$  é moito máis negativo no segundo caso, en concordancia coa anotación (i).

#### 4A.1.b. Comparación con sistemas do tipo {éter linear + cetona}

Do mesmo xeito que a particular selección de sistemas neste traballo nos permite analizar o efecto da ciclización da cetona, tamén sería de interese estudar o mesmo efecto no éter. Realizamos xa que logo unha busca na literatura de datos de  $h^E$  en mesturas do tipo {éter linear + cetona}, centrándonos nos aneis abertos dos nosos cicloéteres. A 298.15 K atopamos entalpías de exceso para {etil éter + acetona} e {1,2-dimetoxietano + 2-pentanona ou 2-heptanona}.

A fórmula estrutural do etil éter, tamén coñecido como dietil éter ou etoxietano, é

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O. A súa mestura con acetona é endotérmica e fornece a concentración equimolar unha  $h^E$  de 565 J/mol.<sup>(49)</sup> No sistema {THF + acetona},  $h^E(x = 0.5) = 163$  J/mol.<sup>(50)</sup> Isto é, a ciclización do éter conduce a entalpías de exceso con acetona menos positivas, a pesar de que supón un notable incremento nas forzas de cohesión do líquido puro, como se pode comprobar na táboa 4A.1. Logo todo parece indicar que a contribución da heteroasociación a  $h^E$  é maior no caso do THF.

O 1,2-dimetoxietano (ou monoglima) pode considerarse un anel aberto de 1,4-dioxano, pois ten como fórmula estrutural CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. Como no exemplo anterior, as forzas de cohesión son moito menores no éter linear que no cíclico (ver táboa 4A.1), o que esta vez si se reflite no comportamento das mesturas con cetona: para {1,2-dimetoxietano + 2-pentanona ou 2-heptanona} temos  $h^E(x = 0.5) = -99.5$  e  $20.8$  J/mol,<sup>(51)</sup> respectivamente, mentres que con 1,4-dioxano tiñamos 265 e 451 J/mol. De todos os xeitos, o feito de que  $h^E$  mingúe cando o fai a cadea da cetona, acadando incluso valores negativos, apunta a que a heteroasociación segue sendo importante cando se pasa do diéter cíclico ao linear. Para éteres lineares con menores forzas de cohesión, como pode ser o butil éter, a secuencia anterior invértese, isto é, vén xa gobernada polas rupturas:  $h^E(2\text{-heptanona}) < h^E(2\text{-pentanona})$ .<sup>(49)</sup>

O efecto positivo da ciclización sobre as forzas de cohesión no éter puro foi atribuído por Grolier e col.<sup>(52)</sup> á maior exposición dos átomos de osíxeno nos aneis que nas cadeas abertas, o que reforzaría as interaccións intermoleculares.

## 4A.2 Índices de refracción

A análise dos datos de  $n$  en líquidos puros e mesturas céntrase fundamentalmente no estudo de dúas propiedades derivadas: a refracción molar,  $R$ , e o que viñemos en chamar grao de volume libre,  $v/R$ . A dobre interpretación de  $R$  como polarizabilidade electrónica ou volume *hard-core* será de grande utilidade na discusión, ao permitírnos variar o punto de vista en función dos nosos intereses.

### *Líquidos puros*

Xa explicamos no capítulo 2 que o índice de refracción se pode interpretar coma unha

<sup>49</sup> González et al., 1996

<sup>50</sup> Marongiu et al., 1995

<sup>51</sup> Rey e Martín-Gil, 1988

<sup>52</sup> Inglese et al., 1980

medida inversa do grao de volume libre. (Lémbrese que a relación entre ambas as dúas magnitudes viña dada pola ec. (2.10)). Nos líquidos que nos ocupan, a secuencia de aumento do cociente  $v/R$  (coa conseguinte diminución de  $n$ ) é a seguinte:

ciclopentanona < 1,4-dioxano < THP < 2-heptanona < THF < 1,3-dioxolano < 2-pentanona

como se pode constatar nos dous diagramas da figura 4A.4. No primeiro representamos a relación entre os índices de refracción dos éteres (barras verticais) e os das cetonas (liñas horizontais). No segundo facemos o propio cos graos de volume libre, que toman valores ao redor de 4, no intervalo [3.8, 4.3]. Na seguinte figura, 4A.5, amosamos representacións análogas para a refracción molar  $R$  e o volume molar  $v$  nos líquidos puros. A secuencia de crecemento, xa comentada na sección anterior, é a mesma para as dúas propiedades isomorfas e difire substancialmente da anterior:

1,3-dioxolano < THF < 1,4-dioxano < ciclopentanona < THP < 2-pentanona < 2-heptanona

Se visualizamos a refracción molar coma un volume hard-core, ten sentido asociar valores de  $R$  a grupos moleculares. Así, a partir dos nosos datos para as dúas cetonas lineares obtemos por subtracción  $R[\text{CH}_2] = 4.648 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , a comparar coas cantidades 4.644 e 4.642 que resultan de aplicar idéntico método a medidas realizadas no pasado en series de alcanos e alcois, respectivamente.<sup>(53)</sup> En moléculas cíclicas atopamos diferenzas maiores entre contribucións asociadas a diferentes tipos de compostos:  $R[\text{CH}_2] = 4.704$ , 4.752 e 4.804  $\text{cm}^3/\text{mol}$  para monoéteres cíclicos, ciclocetonas<sup>(54)</sup> e diéteres cíclicos, respectivamente. Estes tres valores arrédanse bastante da contribución á refracción molar dun grupo  $\text{CH}_2$  en cicloalcanos: 4.578  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , calculada tomando da literatura<sup>(55)</sup> datos de  $n$  e  $\rho$  para ciclopentano e ciclohexano. Tocante á contribución dun grupo carbonilo, pode obterse nas cetonas lineares supoñendo que  $R[\text{CH}_3]$  acada nelas o mesmo valor que nos alcanos, 5.672  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ; tal suposición baséase no feito de que  $R[\text{CH}_2]$  é moi similar en ambos conxuntos. Entón resulta  $R[\text{C=O}] = 4.716 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , mentres que para as cetonas cíclicas vale só 4.239. Por último,  $R[-\text{O}-] = 1.208$  e 1.237  $\text{cm}^3/\text{mol}$  en monoéteres e diéteres cíclicos, respectivamente. A dependencia das diversas contribucións co tipo de composto debe entenderse como produto da non aditividade estrita da refracción molar, que como xa dixemos é en certo grao unha propiedade constitutiva aínda que o factor aditivo é o predominante.<sup>(56)</sup> Tamén hai que atribuíla en parte ao feito de utilizar luz visible na determinación de  $R$ , xa que a equivalencia aproximada entre refracción molar e volume hard-core foi deducida nun principio para  $R_\infty$ , sendo máis groseira a aproximación cando  $n$

<sup>53</sup> Piñeiro et al., (1999, 2002)

<sup>54</sup> Organic Solvents, 1986; Rao e Reddy, 1987

<sup>55</sup> Organic Solvents, 1986

<sup>56</sup> Glasstone, 1968 (cap. 8)

se mide con luz de finita lonxitude de onda (secc. 2.2).

*Desviación de  $n$  respecto á idealidade nas mesturas binarias*

Na revisión bibliográfica que realizamos na procura de índices de refracción en sistemas homólogos aos nosos, soamente achamos datos para {THF + ciclohexanona},<sup>(57)</sup> que son de escaso interese por estaren medidos a outra temperatura (293.15 K) e teren ademais unha pobre precisión (son fornecidos con 4 cifras decimais), insuficiente para determinar a refracción molar de exceso con certas garantías.

O primeiro que chama a atención na representación de  $\Delta_\phi n$  para os sistemas binarios que nos ocupan (curvas grises referidas aos eixos secundarios na fig. 3B.20) é a pequena orde de magnitude das desviacións, que nunca superan a cota de 0.0008 en valor absoluto, cando para outros tipos de mesturas se chega a valores da orde de 0.01.<sup>(58)</sup> (Na mesma liña, o máximo de  $\Delta_\phi n$  no sistema {THF + ciclohexanona} a 293.15 K está preto de 0.0012.) Isto significa que as desviacións do grao de volume libre respecto á idealidade,  $\Delta(v/R)$ , son tamén relativamente pequenas. Tocante á transcendencia da magnitude de  $\Delta_\phi n$  paga a pena comentar os resultados dun estudo realizado nos anos 60 por Voronkov e col., quen analizaron o comportamento refractométrico dun grande número de sistemas para os cales métodos espectroscópicos ou outras técnicas sinalaban a existencia de heterocomplexos, atopando que en moitos casos se verificaba  $\Delta_\phi n > 0.004$  para algún valor da concentración. Concluíron entón que se pode considerar a anterior desigualdade como indicativa de complexación.<sup>(59)</sup> Dado que esta observación empírica supón unha condición suficiente pero non necesaria, o seu incumprimento non nos axuda no noso caso a facer luz sobre o tipo de interaccións que se establecen entre os cicloéteres e as cetonas.

O deseño das figuras 4A.6 e 4A.7 está encamiñado a unha cómoda comparación das secuencias de  $\Delta_\phi n$ ,  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$  nas series de sistemas que conteñen respectivamente monoéteres e diéteres. En xeral obsérvase unha boa correlación positiva entre  $\Delta(v/R)$  e  $v^E$ , e negativa entre calquera destas dúas magnitudes e  $\Delta_\phi n$ , como xa avanzábase no cap. 2. Só atopamos significativas discrepancias verbo do comportamento esperado nos sistemas {THP + 2-pentanona} e {1,3-dioxolano + ciclopentanona}. Como xa explicamos polo miúdo na sección 2.6.a, as correlacións deficientes xorden por mor dalgún dos seguintes factores (ou da conxunción de ambos):

i) Grande diferenza entre os índices de refracción dos compoñentes puros, o que fai que a

<sup>57</sup> Ratkovics e László-Parragi, 1984

<sup>58</sup> Kinart et al., 2003

<sup>59</sup> Cases et al., 2003

cantidade  $\Delta_{\phi}n$  non sexa unha boa aproximación a  $n-n_{id}$ ; lémbrese que establecíamos o valor de 0.034 como cota superior para  $|n_1-n_2|$ , e que no intervalo [0.024, 0.034] a equiparación entre ambas desviacións debía facerse xa con certas reservas porque supoñía un erro non desprezable.

- ii) Incumprimento da desigualdade  $|R^E| \ll |v^E|$ , o que pode crebar o paralelismo habitual entre a desviación do grao de volume libre e o volume de exceso dentro dunha serie.

Calquera das dúas casuísticas resulta doadamente recoñecible sen máis que incorporar á discusión as gráficas coas curvas  $(n-n_{id})-x$ , como se fixo nas figuras 4A.6-4A.7. O dominio do factor i) é evidente cando a substitución de  $\Delta_{\phi}n$  por  $n-n_{id}$  elimina toda discrepancia respecto á relación esperada entre as diversas secuencias. Pola contra, o factor ii) ten o maior peso cando a devandita substitución non mellora de xeito significativo a correlación dos índices de refracción con  $v^E$ , aínda que si o faga con  $\Delta(v/R)$ .

Nas figs. 4A.6-4A.7 as comparacións son facilitadas por escalas idénticas nas gráficas de  $n-n_{id}$  e  $\Delta_{\phi}n$ ; nótese que sempre se aprecia un desprazamento en sentido negativo ao pasar da primeira á segunda, o que foi convenientemente xustificado ao final da sección 2.6.b. Estas figuras amosan que a sistemática mellora que se produce nas correlacións ao cambiar  $\Delta_{\phi}n$  por  $n-n_{id}$ , só ten en realidade consecuencias importantes para os dous sistemas nos que se detectaron fallas: {1,3-dioxolano + ciclopentanona} e {THP + 2-pentanona}; nos demais casos as secuencias non se ven afectadas por tal cambio. A lectura das gráficas seguindo as pautas arriba descritas, sinala claramente ao factor i) como responsable das deficientes correlacións observadas para eses sistemas, en conxencia co factor ii) no caso do THP. Na mestura de 1,3-dioxolano e ciclopentanona tense que  $|n_1-n_2| = 0.037$ , valor que supera o límite por debaixo do cal a magnitude  $\Delta_{\phi}n$  se pode considerar unha boa aproximación á desviación de  $n$  respecto ao comportamento ideal. Nos restantes sistemas  $|n_1-n_2| < 0.034$ , situándose tres deles na parte dereita do intervalo [0.024, 0.034]: {THP ou 1,4-dioxano + pentanona} e {THF + ciclopentanona}. Por outra banda, a comparación entre  $R^E$  e  $v^E$  realizada na figura 4A.8 para os 12 sistemas confirma que a desigualdade  $|R^E| \ll |v^E|$  se verifica na meirande parte dos casos, sendo o sistema {THP + 2-pentanona} a única excepción a esa regra xeral. Esta particularidade, unida ao feito de que para esa mestura se ten  $|n_1-n_2| = 0.031$ , é a causante de que as secuencias de  $\Delta_{\phi}n$  e  $v^E$  correlacionen peor na serie do THP.

O exame das curvas  $\Delta_x n-x$  na figura 3B.20 pon de manifesto que a pretendida relación que algúns autores<sup>(60)</sup> queren establecer entre  $\Delta_x n$  e a magnitude das interaccións A-B é inexistente. Se unha heteroasociación máis feble conducise a valores máis positivos desa

<sup>60</sup> Bhatia et al., 2002; Ali et al., 2004

desviación, tal e como foi suxerido, entón teríamos por exemplo que os cicloéteres de seis membros interaccionarían máis forte coa 2-heptanona que coa 2-pentanona, en contra das conclusións da sección precedente. Ademais, as interaccións con ciclopentanona serían en calquera caso as máis febles, cando sabemos con seguridade que nas mesturas con diéteres isto non é así (e probablemente nas demais tampouco).

### *Refracción molar de exceso*

Interpretando a refracción molar coma un volume hard-core, resulta que a diferenza  $v^E - R^E$  nos informa sobre a parte do volume de exceso imputable a cambios no volume libre dos líquidos durante a súa mestura. Tendo en conta os signos de  $R^E$  e  $v^E$ , os sistemas poden clasificarse en dous grupos:

- ▶ Signo  $R^E = \text{signo } v^E$ . Durante o proceso de mestura o volume libre varía menos que o volume total.
- ▶ Signo  $R^E \neq \text{signo } v^E$ . Ao mesturar, o volume libre varía máis que o volume total.

Na figura 4A.8 vese que os nosos sistemas se reparten equitativamente entre ambos os dous conxuntos. Cando  $R^E$  se anula dentro da barra de erro experimental e se verifica que  $|R^E| \ll |v^E|$ , como acontece para {1,4-dioxano ou 1,3-dioxolano + 2-pentanona} (ver tamén fig. 3B.24), podemos afirmar que todo o volume de exceso é debido a cambios no volume libre dos compoñentes.

Desde outro punto de vista, a refracción molar de exceso mide<sup>(61)</sup> o cambio neto que se produce na polarizabilidade electrónica do sistema durante o proceso de mestura, debido a que durante o mesmo ten lugar unha ruptura de contactos entre moléculas iguais seguida do establecemento de contactos novos no seo da disolución. Estando clara esta cuestión, parece que non o están tanto os factores que contribúen positiva ou negativamente a  $R^E$ . Na revisión bibliográfica realizada constatamos con certo abraio que é costume xeneralizado discutir esta propiedade de xeito puramente descritivo, sen entrar en máis profundidades nin fornecer interpretacións físicas sobre o porqué do seu comportamento como se fai con outras magnitudes de exceso. Soamente Marchetti e col.<sup>(62)</sup> realizan algunha tentativa nese sentido chegando a conclusións que non compartimos, como se verá deseguida. Aínda que nun principio nos sorprende bater con esas carencias sistemáticas na discusión das refraccións molares de exceso experimentais, o certo é que se xustifican plenamente ao ter en conta que nin sequera existe un consenso sobre como definir  $R^E$ , e que o emprego de

<sup>61</sup> Aminabhavi e Munk, 1979

<sup>62</sup> Marchetti et al., 1999

fraccións volúmicas con tal fin conduce case invariablemente a desviacións negativas (fig. 2.1), o que desde logo ten difícil interpretación, por non falar da confusión que xera.

Na figura 3B.26 observamos a reiteración nas diversas series {cicloéter + cetonas} da secuencia:

$$R^E(\text{ciclopentanona}) < R^E(\text{2-pentanona}) < R^E(\text{2-heptanona})$$

que é xustamente inversa á que se obtén para  $C_p^E$  (figura 3B.16). Tal correlación induce a pensar que a destrución de orde ao mesturar contribúe positivamente aos cambios que sofre a polarizabilidade electrónica, e viceversa. Por outra banda, as figuras 3B.27-3B.29 amosan que para unha cetona dada  $R^E$  é máis positivo canto maiores son a densidade e as forzas de cohesión no éter puro:

$$R^E(\text{THP}) < R^E(\text{THF}) < R^E(\text{1,4-dioxano}) < R^E(\text{1,3-dioxolano})$$

Ao longo da última década o noso grupo publicou datos de densidade<sup>(63)</sup> e índice de refracción<sup>(64)</sup> para sistemas do tipo {THF ou 1,4-dioxano + alcano ou 1-alcanol}. O exame das correspondentes refraccións molares de exceso nas catro series conduce á repetición parcial da secuencia anterior:

$$R^E(\text{THF}) < R^E(\text{1,4-dioxano})$$

Semella xa que logo que a ruptura de interaccións e o desempaquetamento que sofren os líquidos puros durante o proceso de mestura contribúen positivamente á variación da polarizabilidade electrónica. Cos datos dos que dispoñemos podemos comparar, para un éter dado (THF ou 1,4-dioxano), os resultados obtidos nas mesturas con 2-heptanona, 1-heptanol e heptano. En ambos os dous casos achamos que

$$R^E(\text{2-heptanona}) < R^E(\text{1-heptanol}) < R^E(\text{heptano})$$

en coincidencia con idénticas secuencias para  $v^E$  (ver táboa 4A.6) e cun decrecente peso da heteroasociación en  $h^E$  (secc. 4A.1). Isto suxire que tanto as interaccións A-B como un empaquetamento eficiente no seo da disolución, son factores que contribúen negativamente ao cambio da polarizabilidade electrónica ao mesturar.

Recapitulando, a análise dos nosos datos suxire que a refracción molar de exceso resulta de combinar contribucións positivas procedentes da destrución de estrutura, da ruptura das forzas de cohesión e do desempaquetamento acontecidos nos líquidos puros, con contribucións negativas derivadas da creación de orde, do establecemento de interaccións

<sup>63</sup> Pintos et al., 1993; Amigo et al., 1993; Calvo et al., (1998, 1999b); Piñeiro et al., 2002

<sup>64</sup> Piñeiro et al., (1999, 2002); Penas et al., 2000; Calvo et al., 2001

A-B e dun eficiente empacamento na mestura. Nótese que os factores que contribúen positivamente a  $R^E$  son aqueles que aumentan a liberdade de movemento dos electróns nas moléculas (facendo que as nubes electrónicas sexan desprazadas con maior facilidade por un campo externo), e viceversa. Un aumento de temperatura nun líquido puro ten un efecto similar sobre  $R$  (aínda que se precisa dun incremento da orde de varias decenas de Kelvin para que a variación sexa significativa<sup>(65)</sup>). Estas dúas observacións non fan máis que reafirmarnos nas nosas conclusións, que se opoñen frontalmente ás expostas por Marchetti e col. no traballo antes citado. En base aos razoamentos destes autores coidamos que o seu erro radica en confundir a polarizabilidade dunha molécula (medida da facilidade coa cal pode ser polarizada por un campo externo) coa súa capacidade para orixinar dipolos inducidos nas moléculas veciñas. Outro concepto errado<sup>(66)</sup> que atopamos na revisión da literatura, tanto ou máis grave que o anterior, é a identificación de  $R$  (determinada a frecuencias ópticas) coa polarizabilidade molecular  $\alpha$  -constantes multiplicativas aparte-cando é sabido que só mide unha das súas tres compoñentes, a electrónica  $\alpha^e$  (ver secc. 2.2 e ec. (3A.87)).

### 4A.3 Volumes de exceso

O volume de exceso  $v^E$  é unha das propiedades termodinámicas de mestura máis doadas de determinar experimentalmente, pero tamén é ao mesmo tempo unha das máis difíciles de interpretar. A razón fica patente cando se elabora unha relación de todos os factores que poden contribuír a esta magnitude de exceso, tanto en sentido positivo como negativo (ver introdución da secc. 3A.1). Entre os que o fan positivamente citábase a ruptura de forzas de cohesión e destrución de estrutura nos líquidos puros, así como desaxustes xeométricos, microheteroxeneidade e impedimentos estéricos no seo da disolución. Entre os que contribúen negativamente incluíanos a heteroasociación, axustes xeométricos e creación de estrutura na mestura, ademais das diferenzas de volume e/ou volume libre entre compoñentes. Contribucións de signo a priori descoñecido son as orixinadas polos cambios conformacionais que se poden producir nas moléculas cando varía o seu entorno. Vista a cantidade de posibles factores a ter en conta, é en xeral complicado analizar datos de  $v^E$  sen caer na especulación, da que procuramos fuxir. A isto axuda o feito de termos discutido previamente as entalpías de exceso, valorando semicuantitativamente as forzas de cohesión nos puros (táboas 4A.1-4A.2) e mais a heteroasociación (táboa 4A.4). Outras contribucións a  $v^E$  que tamén se poden abordar dun xeito obxectivo son as derivadas das diferenzas de tamaño e/ou volume libre entre compoñentes; para tal fin faremos uso dos datos de  $v$  e  $v/R$

<sup>65</sup> Marchetti et al., 1999; Baraldi et al., 2002

<sup>66</sup> Li et al., 1994

para os líquidos puros, supoñendo que o cociente  $v/R$ : (i) pode considerarse efectivamente unha boa medida do grao de volume libre, (ii) é máis axeitado a estes efectos que a resta  $v-R$ , por tratarse dunha magnitude relativa.

A revisión da literatura na procura de volumes de exceso en sistemas similares aos aquí analizados foi proveitosa, pois achamos datos para {THF ou 1,4-dioxano + ciclohexanona} (ver figura 4A.9),<sup>(67)</sup> aínda que no caso do monoéter as temperaturas de traballo (293.15 e 313.15 K) non cadran coa nosa.

### Series {éter + cetonas}

Examinando as gráficas  $v^E-x$  na figura 3B.1, observamos dúas características comúns ás catro series {éter + cetonas}. Primeira, que os volumes de exceso son en xeral pequenos: algúns sistemas rozan a idealidade e só para {1,4-dioxano + ciclohexanona} se exceden os  $0.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (fig. 4A.9); isto fálanos dun balanço bastante equilibrado entre contribucións de distinto signo. Segunda, que as mesturas con 2-heptanona fornecen sistematicamente valores de  $v^E$  máis positivos que as que conteñen ciclopentanona ou 2-pentanona. Co gallo de valorar o papel que xoga a heteroasociación nese comportamento propoñemos comparar os valores de  $v^E(x=0.5)$  para as mesturas dun éter dado con heptano, 1-heptanol ou 2-heptanona. Os datos aparecen recollidos na táboa 4A.6 e refliten a repetición da seguinte serie de desigualdades:

$$v^E(2\text{-heptanona}) < v^E(1\text{-heptanol}) < v^E(\text{heptano})$$

que en ningún dos catro casos se podería atribuír a diferenzas decrecentes de tamaño ou de volume libre entre os compoñentes da mestura, como se constata examinando os diagramas mixtos de barras e liñas presentados na figura 4A.10. Logo todo apunta á heteroasociación como principal responsable desa secuencia e polo tanto dos pequenos volumes de exceso encontrados nos nosos sistemas. Nótese nos citados exemplos como o empacamento éter-cetona é moito máis eficiente que o éter-alcól.

Para o sistema {THF + ciclohexanona} a 293.15 e 313.15 K,  $v^E(x=0.5) \simeq -0.10$  e  $-0.14 \text{ cm}^3/\text{mol}$  respectivamente. Entón, por extrapolación é previsible que o valor de  $v^E$  a fracción equimolar e 298.15 K sexa lixeiramente máis positivo que o encontrado con ciclopentanona á mesma temperatura:  $-0.12 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (ver figura 4A.9). Na serie do 1,4-dioxano tamén observamos a secuencia  $v^E(\text{ciclopentanona}) < v^E(\text{ciclohexanona})$ . E para as cetonas lineares xa se comentou que a orde é sempre  $v^E(2\text{-pentanona}) < v^E(2\text{-heptanona})$ . Os datos dos que dispoñemos indican polo tanto que o empacamento molecular nos sistemas {cicloéter + cetona} se ve favorecido por unha menor superficie hidrocarbonada

<sup>67</sup> Ratkovics e László-Parragi, 1984; Tamura e Osaki, 2000

na cetona, sexa esta linear ou cíclica. A isto contribúe sen dúbida o feito de que as interaccións A-B son máis fortes cando decrece a lonxitude da cadea dentro desta familia (secc. 4A.1.a).

Fixémonos agora no efecto que produce a ciclización da cetona. Nas súas mesturas con monoéteres temos:

$$v^E(\text{ciclopentanona}) < v^E(\text{ciclohexanona}) < v^E(\text{2-pentanona}) < v^E(\text{2-heptanona})$$

(descoñecemos como se comportaría o sistema {THP + ciclohexanona}). É interesante comparar esta secuencia coa que se observa en mesturas do tipo {cicloéter + alcano (linear o cíclico)},<sup>(68)</sup>

$$v^E(\text{hexano}) < v^E(\text{heptano}) < v^E(\text{ciclohexano})$$

que pode ser en parte atribuída ao feito de que as diferenzas de tamaño e volume libre entre compoñentes son maiores se o alcano é linear, como se pode comprobar doadamente na figura 4A.11. Ao pasar de alcano a cetona, poténciase máis o empacamento no caso das cíclicas, o cal non pode ser explicado con idéntico argumento. En efecto, na figura 4A.5 vese que  $|v_1 - v_2|$  é maior cando as cetonas son lineares, e o mesmo se aplica a  $|(v/R)_1 - (v/R)_2|$  na serie do THP (fig. 4A.4). Na serie do THF si é certo que as diferenzas de grao de volume libre entre compoñentes axudarían a xustificar o efecto negativo da ciclización da cetona. Pero se pretendemos fornecer unha explicación conxunta para os dous monoéteres teremos que fundamentala necesariamente nun peso preponderante das interaccións A-B sobre os volumes de exceso, interaccións que serían máis eficientes nas mesturas de dúas moléculas cíclicas, como xa apuntábamos na sección 4A.1 a raíz da discusión das entalpías, e como se podería esperar tendo en conta o maior momento dipolar reducido dunha cetona cíclica respecto á súa equivalente linear (táboa 4A.2).

Nas series dos diéteres o efecto da ciclización da cetona é positivo:

$$v^E(\text{2-pentanona}) < v^E(\text{ciclopentanona}) < v^E(\text{2-heptanona}) < v^E(\text{ciclohexanona})$$

(tocante á ciclohexanona non dispoñemos de datos cando se mestura con 1,3-dioxolano). Neste caso non se observa pois unha inversión respecto ao comportamento dos alcanos, do cal se infire que o peso relativo da heteroasociación sobre  $v^E$  é menor que o manifestado nas series dos monoéteres. A secuencia anterior pode ser imputada en parte a que  $|v_1 - v_2|$  é maior para as cetonas lineares que para as cíclicas; nos sistemas con dioxano a diferenza  $|(v/R)_1 - (v/R)_2|$  tamén contribúe no mesmo sentido (ver figs. 4A.4-4A.5).

<sup>68</sup> Pintos et al., 1993; Brocos et al., (1996, 1998, 1999a); Calvo et al., 1998

## Series {éteres + cetona}

A consideración de series homólogas nas que o compoñente común é a cetona (figuras 3B.3-3B.5) facilita realizarmos comparacións desde outro ángulo. Estas revelan que o empacamento é máis eficaz cando o monoéter ou o diéter teñen a cadea hidrocarbonada máis curta. Así,

$$v^E(\text{THF}) < v^E(\text{THP})$$

$$v^E(1,3\text{-dioxolano}) < v^E(1,4\text{-dioxano})$$

En mesturas con alcois atopamos idénticas secuencias,<sup>(69)</sup> pero non así con alcanos lineares ou cíclicos;<sup>(70)</sup> os datos da táboa 4A.6 son un bo exemplo disto. Xa que logo, a devandita tendencia é máis unha consecuencia das interaccións A-B que da conxunción de factores volumétricos. Nótese que as contribucións negativas a  $h^E$  decrecen na mesma orde (táboa 4A.4).

A comparación entre monoéter e diéter homeomorfos amosa usualmente volumes de exceso máis positivos nos sistemas que conteñen diéter, como resultado da ruptura do seu denso empacamento durante o proceso de mestura. En efecto, revisando a literatura anotamos a repetición da desigualdade

$$v^E(\text{THF}) < v^E(1,3\text{-dioxolano})$$

en mesturas con compostos inertes,<sup>(71)</sup> aromáticos,<sup>(72)</sup> ou autoasociados,<sup>(73)</sup> así como en disolucións acuosas.<sup>(74)</sup> Tamén apareceu de xeito sistemático na bibliografía consultada a relación

$$v^E(\text{THP}) < v^E(1,4\text{-dioxano})$$

que se dá indistintamente con compostos inertes,<sup>(75)</sup> haloxenados,<sup>(76)</sup> aromáticos<sup>(77)</sup> ou autoasociados.<sup>(78)</sup> Como podería esperarse, ambas as dúas secuencias se aplican ademais ás series {éteres + 2-heptanona} e {éteres + ciclopentanona}. Pola contra, os sistemas que conteñen 2-pentanona son unha excepción a esa regra, como se pode ver na figura 3B.4. Diríase que a heteroasociación favorece o acomodamento de cetonas lineares de pequeno tamaño no medio dos ciclos do diéter, o que contribúe por outra banda a que a ciclización

<sup>69</sup> Amigo et al., 1993; Calvo et al., 1999b; Brocos et al., 1999b

<sup>70</sup> Pintos et al., 1993; Brocos et al., (1996, 1998, 1999a); Calvo et al., 1998

<sup>71</sup> Pintos et al., 1993; Brocos et al., (1996, 1998, 1999a)

<sup>72</sup> Francesconi e Comelli, 1992

<sup>73</sup> Amigo et al., 1993; Brocos et al., 1999b

<sup>74</sup> Blandamer et al., 1969; Morcom e Smith, 1970

<sup>75</sup> Pintos et al., 1993; Brocos et al., (1996, 1999a); Calvo et al., 1998

<sup>76</sup> Guillén e Gutiérrez Losa, 1978; Inglese et al., 1981

<sup>77</sup> Andrews e Morcom, 1971; Francesconi e Comelli, 1992

<sup>78</sup> Amigo et al., 1993; Calvo et al., 1999b

da cetona teña nestes casos un efecto positivo, como antes comentamos. O maior número de carbonos da 2-heptanona fai que o seu comportamento sexa xa distinto, aproximándose máis ao dun alcano. Esta discordancia entre pentanona e heptanona evidencia diferenzas de accesibilidade. Lémbrese que a análise de  $R^E$  nos levaba a concluir (secc. 4A.2) que os volumes de exceso nos sistemas {diéter + 2-pentanona} se deben fundamentalmente a cambios no volume libre dos compoñentes.

A secuencia completa que nos dá a relación entre os volumes molares de exceso nunha serie {cicloéteres + B}:

- i) está claramente rexida pola ruptura das forzas de cohesión e o desempaquetamento que sofren as moléculas de éter durante o proceso de mestura (xa que se correlaciona positivamente coas densidades en estado puro), se B = (ciclo)alcano

$$v^E(\text{THP}) < v^E(\text{THF}) < v^E(1,4\text{-dioxano}) < v^E(1,3\text{-dioxolano})$$

- ii) denota a influencia da heteroasociación, se B = ciclopentanona, 2-heptanona ou 1-alcanol

$$v^E(\text{THF}) < v^E(\text{THP}) < v^E(1,3\text{-dioxolano}) < v^E(1,4\text{-dioxano})$$

e

- iii) revela factores volumétricos que potencian esa influencia, se B = 2-pentanona

$$v^E(1,3\text{-dioxolano}) < v^E(\text{THF}) < v^E(1,4\text{-dioxano}) < v^E(\text{THP})$$

(nótese que o tamaño das moléculas de éter medra na mesma orde).

En resumidas contas, a pesar de que os sistemas {cicloéter + cetona} non presentan volumes de exceso moi negativos ( $-0.15 \text{ cm}^3/\text{mol} < v^E$ ) e incluso son positivos na metade dos casos, o efecto da heteroasociación sobre esta magnitude maniféstase de xeito evidente en todas as series homólogas que se poden definir nese conxunto. Por outra banda, o feito de que os volumes de exceso positivos sexan tamén moderados non convida a pensar que existan interaccións desfavorables entre grupos. Todo isto apoia a conclusión preliminar de que as interaccións A-A, B-B e A-B son esencialmente do mesmo tipo (sección 4A.1). Cómpre sinalar por último que a substitución das curvas  $v^E$ -x polas  $(v^E/v_{id})$ -x (coa oportuna ampliación de escala) non orixinaría cambios importantes nas figuras nin modificaría substancialmente as nosas conclusións, como si acontece cando se estudan outros tipos de sistemas.<sup>(79)</sup>

<sup>79</sup> Calvo et al., 1999b; Brocos et al., 1999b

*Volumes de exceso "reducidos"*

Dada a complexidade inherente ao comportamento volumétrico dunha disolución, non nos será posible extraer da análise de  $v^E/x(1-x)$  tanta información adicional como a que nos forneceron as entalpías "reducidas". Xa explicamos que nun fenómeno como é a variación de volume nun proceso de mestura poden intervir unha grande cantidade de factores, polo que a discusión de resultados debe facerse con certa precaución, limitándose a miúdo á parte descritiva.

Na figura 3B.2, a groseira extrapolación das curvas  $v^E/x(1-x)-x$  amosa que en xeral os volumes molares parciais de exceso a dilución infinita nos dous límites difiren bastante entre si. Unicamente para os sistemas {1,4-dioxano + ciclopentanona}, {1,3-dioxolano + 2-heptanona} e {THF + 2-pentanona} se ten que  $\bar{v}_1^{E,\infty} \simeq \bar{v}_2^{E,\infty}$ . No primeiro mestúranse o éter e a cetona de tamaños máis próximos, mentres que no segundo acontece exactamente o contrario e o terceiro é un caso intermedio entre os dous anteriores (ver fig. 4A.5). Non parece xa que logo que se poida establecer unha relación de causalidade entre  $|\bar{v}_2^{E,\infty} - \bar{v}_1^{E,\infty}|$  e a diferenza  $|v_2 - v_1|$ . Na figura 3B.2 observamos tamén que para un éter dado, o valor de  $\bar{v}_1^{E,\infty}$  depende da cetona que se tome como solvente, indicando que a xeometría e o tamaño desta molécula afectan ao comportamento volumétrico do éter a dilución infinita. Análoga precisión podemos facer tocante ao límite oposto,  $x \rightarrow 1$ , nas figuras 3B.3-3B.5: dada unha cetona, o valor de  $\bar{v}_2^{E,\infty}$  varía en función do éter que se considere como solvente. A única excepción vén dada polas dilucións de 2-pentanona nos éteres homeomorfos 1,4-dioxano e THF (fig. 3B.4).

Aínda que o rango de composicións cuberto polas nosas medidas non permite realizar extrapolacións precisas, cómpre subliñar a coincidencia (dentro da incerteza experimental) entre os volumes molares parciais de exceso a dilución infinita de THF, 1,3-dioxolano e 1,4-dioxano en 2-pentanona (fig. 3B.4), así como dos dous diéteres en 2-heptanona (fig. 3B.5):

$$\bar{v}_{\text{THF}}^{E,\infty} \cong \bar{v}_{1,3\text{-dxi}}^{E,\infty} \cong \bar{v}_{1,4\text{-dx}}^{E,\infty} \quad (\text{en 2-pentanona})$$

$$\bar{v}_{1,3\text{-dxi}}^{E,\infty} \cong \bar{v}_{1,4\text{-dx}}^{E,\infty} \quad (\text{en 2-heptanona})$$

Chama a atención que o éter excluído no primeiro caso é aquel que ten un carácter máis globular, o que dificultaría unha eventual tentativa de aliñamento das moléculas de cetona ao seu redor. Un ordenamento dese tipo cando calquera dos outros tres éteres se dilúe en 2-pentanona podería explicar a igualdade observada. Coa 2-heptanona como solvente a coincidencia queda restrinxida aos dous éteres que teñen un carácter menos globular (ver apéndice II).

No que á dependencia coa concentración se refire, poremos de relevo a similitude no comportamento dos éteres homeomorfos ao seren mesturados cunha cetona dada. Así, a representación de  $v^E/x(1-x)$  fronte a  $x$  é convexa nos sistemas {THF ou 1,3-dioxolano + 2-pentanona}, é cóncava en {THP ou 1,4-dioxano + 2-heptanona}, e é linear para {THF ou 1,3-dioxolano + 2-heptanona}, {THF ou 1,3-dioxolano + ciclopentanona} e {THP ou 1,4-dioxano + 2-pentanona}. Nos tres últimos sistemas tíñamos atopado curvas  $v^E-x$  sigmoides, mentres que as dos demais eran parabólicas (figura 3B.1). Nótese como a ausencia de ligaduras na representación "reducida" descobre paralelismos que nas curvas de exceso estaban enmascarados, ao tempo que fai desaparecer diferenzas que só eran aparentes.

A pendente media da representación "reducida", que aproximaremos pola cantidade  $(\bar{v}_2^{E,\infty} - \bar{v}_1^{E,\infty})$ , aumenta cando o fai a cadea hidrocarbonada do diéter ou do monoéter, é dicir, ao pasar de 1,3-dioxolano a 1,4-dioxano ou de THF a THP (ver figs. 3B.3-3B.5). Isto acontecía tamén coas entalpías "reducidas" e podería explicarse con similares argumentos aos empregados naquel caso, vista a significativa influencia da heteroasociación sobre o comportamento volumétrico dos nosos sistemas. Por outra banda, constatamos que as diferenzas  $(\bar{v}_2^{E,\infty} - \bar{v}_1^{E,\infty})$  e  $(\bar{h}_2^{E,\infty} - \bar{h}_1^{E,\infty})$  se fan máis positivas ao cambiar THP por 1,4-dioxano, o que non se observa de xeito sistemático cos éteres de cinco membros.

## 4A.4 Capacidades caloríficas de exceso

Para unha mellor comprensión dos factores que orixinan as capacidades caloríficas de exceso nos nosos sistemas, analizaremos por separado cada unha das catro series {éter + cetonas} (figura 3B.16). Cómpre anotar que a procura na bibliografía de datos de  $C_p^E$  en sistemas homólogos só deu resultados positivos para {1,4-dioxano + ciclohexanona}.

### THF

As capacidades caloríficas isobáricas de exceso por mol son moi pequenas na serie do THF:  $-0.20 < C_p^E < 0.15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Isto suxire que as grandes contribucións negativas procedentes da destrución de orde dipolar nos líquidos puros se ven máis ou menos compensadas polas contribucións positivas derivadas da heteroasociación, ligada coa creación de novas estruturas e xa que logo coa reaparición de orde na disolución. Na sección 4A.1 postulamos que as interaccións A-A, B-B e A-B son do mesmo tipo nestes sistemas, o que explicaría o equilibrado balanço de contribucións á  $C_p^E$ , xa que a orde que primeiro se destrúe nos puros e logo se crea na mestura sería en ambos os dous casos de carácter dipolar. Ao introducir a secc. 3A.3 comentamos que normalmente se observa  $C_p^E$

<sup>80</sup> Tamura e Osaki, 2000

$\ll 1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  cando o proceso de mestura *non* vai acompañado de efectos estruturais ou (engadimos agora) estes se cancelan entre si. Adquiren entón relevancia<sup>(81)</sup> outras contribucións que no caso máis xeral son ignoradas na discusión das  $C_p^E$ , como a presenza de impedimentos estéricos ou as diferenzas de volume libre entre compoñentes.

Unha característica que si se pode relacionar coa orde, e que ademais se repite en todas as series, é a secuencia

$$C_p^E(2\text{-heptanona}) < C_p^E(2\text{-pentanona})$$

Igual que no seo dos alcanos longos existe unha orde orientacional de curto alcance<sup>(82)</sup> que os mantén aliñados entre si, a mesma tendencia tamén se pode dar entre os segmentos hidrocarbonados doutros compostos lineares<sup>(83)</sup> e en particular nos das cetonas. Canto máis longa é a cadea, maior efecto terá sobre  $C_p^E$  a destrución desa orde orientacional durante a mestura, o que explicaría en parte a secuencia anterior. A ela pode contribuír tamén un maior grao de heteroasociación (e polo tanto de creación de estrutura) no caso da 2-pentanona. Tendencias similares poden atoparse incluso traballando con cetonas máis curtas: p. ex., Grolier e col.<sup>(84)</sup> determinaron as capacidades caloríficas isobáricas de exceso de {2-butanona ou 2-pentanona + benceno ou tetracloruro de carbono}, obtendo os valores máis positivos nos sistemas con butanona.

A comparación das figs. 3B.1 e 3B.16 revela que as secuencias de  $v^E$  (ou  $\Delta(v/R)$ ) e  $C_p^E$  están invertidas na serie {THF + cetonas}:

$$\begin{aligned} v^E(\text{ciclopentanona}) &< v^E(2\text{-pentanona}) < v^E(2\text{-heptanona}) \\ C_p^E(\text{ciclopentanona}) &> C_p^E(2\text{-pentanona}) > C_p^E(2\text{-heptanona}) \end{aligned}$$

A xustificación desta correlación inversa pasa pola separación e análise das diferentes contribucións ás capacidades caloríficas isobáricas de exceso. Comezaremos desdobrando  $C_p^E$  en dúas: posto que  $C_p = C_v + \alpha \gamma v T$ , sendo  $\alpha$  e  $\gamma$  os coeficientes de expansión térmica e piezotérmico, podemos reescribir a ec. (3A.52) como segue

$$C_p^E = \Delta_x(C_v) + \Delta_x(\alpha \gamma v T) \quad (4A.19)$$

onde o subíndice  $x$  expresa unha desviación respecto á linearidade expresada en termos de fracción mol (que para estas magnitudes non coincide coa desviación da idealidade<sup>(85)</sup>). As cantidades  $\Delta_x(\alpha \gamma v T)$  e  $\Delta_x(C_v)$  corresponden a cambios de enerxía debidos respectivamente

<sup>81</sup> de Saint Romain et al., (1979a, 1979b); Andreoli-Ball et al., 1990

<sup>82</sup> Croucher e Patterson, 1974; Bhattacharyya e Patterson, 1979; Costas et al., 1985; Bhattacharyya et al., 1985

<sup>83</sup> Deshpande et al., 1991

<sup>84</sup> Grolier et al., 1975

<sup>85</sup> Benson e Kiyohara, 1979

á expansión e ao incremento da axitación térmica cando  $T$  aumenta. Así,  $\Delta_x(\alpha \gamma \nu T)$  reflite fundamentalmente unha orde intermolecular de tipo orientacional e/ou rotacional, máis sensible ao empacamento, mentres que en  $\Delta_x(C_v)$  se manifesta sobre todo unha orde intramolecular que poderíamos cualificar de conformacional, con maior sensibilidade a cambios de temperatura.<sup>(86)</sup> Á súa vez,  $\Delta_x(C_v)$  pode subdividirse en dúas partes ben diferenciadas seguindo a Deshpande e Bhatgadde, quen expresaron a capacidade calorífica isocórica dun líquido,  $(C_v)_L$ , como a suma de tres termos:<sup>(87)</sup>

$$(C_v)_L = (C_v)_g + C_{tr}' + C_{rot}' + C_{str} = (C_v)_g + C_v^* + C_{str} \quad (4A.20)$$

Na ecuación anterior,  $(C_v)_g$  é a capacidade calorífica a volume constante do vapor ideal,  $C_{str}$  é a contribución debida ás forzas de cohesión -relacionada coa estrutura do líquido-, e  $C_v^*$  é o que os autores denominan capacidade calorífica residual, procedente da translación e rotación impedidas, xa que no estado líquido hai graos de liberdade translacionais e rotacionais que non están libres, como si o estarían no estado de gas ideal. Dado que para este se ten  $C_p - C_v = R$ , é doado ver que  $\Delta_x(C_v)_g$  se anula:

$$\Delta_x(C_v)_g = (C_p)_g^E = 0 \quad (4A.21)$$

co cal nos quedan só dous sumandos en  $\Delta_x(C_v)$

$$\Delta_x(C_v) = \Delta_x(C_v^*) + \Delta_x(C_{str}) \quad (4A.22)$$

Finalmente, combinando as ecs. (4A.19) e (4A.22) obtemos

$$C_p^E = \Delta_x(C_v^*) + \Delta_x(C_{str}) + \Delta_x(\alpha \gamma \nu T) \quad (4A.23)$$

Cando as entalpías de exceso son moi pequenas, como acontece na serie do THF, pode considerarse que a cantidade  $\Delta_x(\alpha \gamma \nu T)$  provén só de dúas fontes:<sup>(88)</sup> por unha banda, o aumento ou diminución de orde durante o proceso de mestura, e pola outra o denominado "efecto de volume libre", usualmente negativo<sup>(89)</sup> e atribuído na teoría de Flory á diferenza de graos de volume libre dos compoñentes. Se ademais as contribucións de estrutura son desprezables ou se compensan unhas con outras, como parece ser o caso nos sistemas {THF + cetona},  $\alpha \gamma \nu T$  variará no sentido que o faga o grao de volume libre (e a teoría de Flory fornecerá boas predicións para  $\Delta_x(\alpha \gamma \nu T)$ ). Pola contra,<sup>(87)</sup> Deshpande e Bhatgadde amosaron que  $C_v^*$  tende a decrecer cando o volume libre medra, e viceversa. Estes autores atoparon en efecto unha relación de proporcionalidade inversa entre ambas as dúas

<sup>86</sup> Bhattacharyya et al., 1985

<sup>87</sup> Deshpande e Bhatgadde, 1971

<sup>88</sup> Patterson, 1994

<sup>89</sup> de Saint Romain et al., 1979a; Rield e Delmas, 1984

magnitudes en familias de compostos quimicamente relacionados. Rield e Delmas<sup>(90)</sup> obtiveron resultados na mesma liña para os cambios durante un proceso de mestura. Recapitulando: en ausencia dunha contribución neta de orde a  $C_p^E$ , a secuencia observada experimentalmente para  $\Delta(v/R)$  na serie do THF

$$\Delta(v/R) \text{ (ciclopentanona)} < \Delta(v/R) \text{ (2-pentanona)} < \Delta(v/R) \text{ (2-heptanona)} < 0$$

traduciríase nas seguintes desigualdades para  $\Delta_x(\alpha \gamma vT)$  e  $\Delta_x(C_v^*)$ :

$$\begin{aligned} \Delta_x(\alpha \gamma vT) \text{ (ciclopentanona)} &< \Delta_x(\alpha \gamma vT) \text{ (2-pentanona)} < \Delta_x(\alpha \gamma vT) \text{ (2-heptanona)} < 0 \\ \Delta_x(C_v^*) \text{ (ciclopentanona)} &> \Delta_x(C_v^*) \text{ (2-pentanona)} > \Delta_x(C_v^*) \text{ (2-heptanona)} > 0 \end{aligned}$$

O exame da figura 3B.16 suxire entón que nos sistemas {THF + cetona} se ten  $\Delta_x(C_v) \gg \Delta_x(\alpha \gamma vT)$ , posto que é a última secuencia a que prevalece. Isto é, a orde nestas mesturas sería moito máis sensible á axitación térmica que ao empacamento.

Grolier e col.<sup>(91)</sup> apuntaron que a influencia do volume de exceso sobre  $\Delta_x(C_v)$  aumenta cando mingua a diferenza entre os volumes molares dos compoñentes. Na serie {THF + cetonas} as secuencias de  $|v_1 - v_2|$  e  $|(v/R)_1 - (v/R)_2|$  están invertidas (ver figs. 4A.4-4A.5), favorecendo así o dominio de  $\Delta_x(C_v)$  sobre  $\Delta_x(\alpha \gamma vT)$ . Por exemplo, as mesturas {THF + ciclopentanona} presentan o máximo valor de  $|(v/R)_1 - (v/R)_2|$ , o cal repercute positivamente sobre  $\Delta_x(C_v^*)$  e negativamente sobre  $\Delta_x(\alpha \gamma vT)$ ; e o feito de que ao mesmo tempo se dea a mínima diferenza  $|v_1 - v_2|$  axuda a que a balanza se incline a favor de  $\Delta_x(C_v^*)$ , e xa que logo de  $\Delta_x(C_v)$ , facendo que  $C_p^E > 0$ .

### THP

As capacidades caloríficas isobáricas na serie do THP arrédanse da idealidade algo máis que na do THF, pero a desviación segue sendo pequena:  $-0.30 < C_p^E < 0.18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Isto fálanos dun balanço neto bastante equilibrado entre contribucións orixinadas pola creación e destrución de orde. Novamente atopamos que as secuencias de  $v^E$  (ou  $\Delta(v/R)$ ) e  $C_p^E$  están invertidas, pero non é posible extraer deste feito conclusións tan rotundas como no caso anterior, porque a influencia das entalpías de exceso sobre  $\Delta_x(\alpha \gamma vT)$  xa non se pode considerar desprezable (o que simplificaba enormemente o noso razoamento). Só podemos dicir que a cantidade  $\Delta_x(C_v^*)$  parece ter un peso importante en  $C_p^E$ , determinando probablemente a secuencia desta propiedade de exceso dentro da serie.

### 1,4-dioxano

Nos sistemas do tipo {1,4-dioxano + cetona} as  $C_p^E$  son grandes e negativas, revelando

<sup>90</sup> Rield e Delmas, 1984

<sup>91</sup> Grolier et al., 1978

a destrución da marcada orde cuadripolar que caracteriza ao diéter puro. A contribución positiva procedente da heteroasociación, que crea unha certa orde na disolución, non é quen de compensar aquela desestruturación. (O efecto que produce en  $C_p^E$  a destrución de orde cuadripolar nun dos líquidos foi discutido no seu día por Patterson.<sup>(92)</sup>) Para calquera das cetonas se ten que

$$C_p^E(1,4\text{-dioxano}) < C_p^E(\text{THP})$$

Tanto o THP como as cetonas presentan en estado puro unha orde dipolar, e o mesmo se aplica ás súas mesturas. A destrución e creación de estruturas similares nos líquidos puros e na disolución respectivamente, produce contribucións a  $C_p^E$  de parecida magnitude, que case se cancelan entre si. Pola contra, a existencia de distintos tipos de orde nos líquidos puros rompe ese equilibrio nos sistemas que conteñen 1,4-dioxano.

Na figura 4A.12 representamos as capacidades caloríficas de exceso para a serie {1,4-dioxano + cetonas}, incluíndo os datos da literatura para o sistema con ciclohexanona.<sup>(93)</sup> Nela vemos que a orde cuadripolar do diéter é máis perturbada polas cetonas con cadea máis longa ou/e con forma máis globular. Nótese a este respecto como un aumento de cadea provoca cambios moito máis drásticos no caso das cetonas cíclicas. A secuencia

$$C_p^E(2\text{-heptanona}) < C_p^E(2\text{-pentanona}) < C_p^E(\text{ciclopentanona})$$

é idéntica á que obtiñamos cos monoéteres, pero xa non se correlaciona coa de  $v^E$  senón que máis ben parece estar gobernada pola heteroasociación, cuxa contribución a  $h^E$  medra no mesmo sentido.

### **1,3-dioxolano**

Na serie {1,3-dioxolano + cetonas} mantense a secuencia anterior, pero os valores de  $C_p^E$  son moito máis positivos: pasamos de movernos no intervalo  $-1.5 < C_p^E(x=0.5) < -0.55 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a facelo no rango  $-0.5 < C_p^E(x=0.5) < 0.25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Un similar desprazamento foi xa observado entre as mesturas de 1,4-dioxano e 1,3-dioxolano con alcanos lineares ou cíclicos,<sup>(94)</sup> (e incluso con alcois<sup>(95)</sup>) o cal suxire que a destrución de estrutura no diéter ten unha menor contribución negativa ás  $C_p^E$  no caso do 1,3-dioxolano. A razón hai que buscala no feito de que a orde neste líquido xa non é xenuinamente cuadripolar, senón que posúe tamén un compoñente dipolar.

Ao comparar as series dos éteres homeomorfos THF e 1,3-dioxolano, constatamos que nas mesturas con cetonas lineares se obtén a desigualdade esperada, tendo en conta que ao

<sup>92</sup> Patterson, 1994

<sup>93</sup> Tamura e Osaki, 2000

<sup>94</sup> Calvo et al., 1998; Brocos et al., (1998, 1999a)

<sup>95</sup> Calvo et al., 1999b; Brocos et al., 1999b

romper o diéter non soamente se destrúe orde dipolar senón tamén cuadripolar:

$$C_p^E(1,3\text{-dioxolano}) < C_p^E(\text{THF})$$

Porén, as contribucións positivas ligadas á creación de orde semellan ser particularmente elevadas no sistema {1,3-dioxolano + ciclopentanona}, até tal punto que a curva  $C_p^E$ - $x$  acadada os valores máis positivos no conxunto dos 12 sistemas estudados, dándose unha inversión da secuencia dominante,  $C_p^E(\text{diéter}) < C_p^E(\text{monoéter})$ . Isto apoia a idea xeral, elaborada en seccións anteriores, dunha interacción éter-ciclopentanona máis forte que a éter-pentanona.

En resumidas contas, a análise esmiuzada das catro series {éter + cetonas} amosa que se ben a secuencia  $C_p^E(2\text{-heptanona}) < C_p^E(2\text{-pentanona}) < C_p^E(\text{ciclopentanona})$  se repite de xeito sistemático, a súa lectura depende do tipo de éter considerado. Nos sistemas que conteñen monoéteres, a destrución e creación de estruturas similares nos líquidos puros e na mestura, respectivamente, fornecen contribucións a  $C_p^E$  da mesma orde de magnitude, de xeito que a súa cancelación parcial outorga aos efectos de volume libre un peso relativamente importante. Así, observamos unha correlación inversa entre as secuencias de  $\Delta(v/R)$  e  $C_p^E$ , o que é consistente cunha ordenación nas disolucións máis sensible á axitación térmica que ao empacamento, isto é, con  $\Delta_x(C_v) \gg \Delta_x(\alpha \gamma vT)$ . Nos sistemas que conteñen diéteres, a presenza de cuadripolos contribúe negativamente ao balance neto de contribucións de orde, e as  $C_p^E$  xa non se correlacionan con  $\Delta(v/R)$  senón que o fan con  $h^E$ , propiedade cuxo comportamento nestas series estaba rexido polas interaccións A-B. A devandita secuencia entendémola polo tanto como un reflexo do grao de heteroasociación.

### *Líquidos puros*

É interesante observar en líquidos puros como o valor de  $C_p$  asociado ao grupo  $\text{CH}_2$  depende do entorno no que se atope ese grupo. Por exemplo,  $C_p[\text{CH}_2] = 29.45 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  nas nosas cetonas lineares, mentres que os correspondentes valores medios para alcanos e 1-alcanois de similares lonxitudes son 28.88 e 32.33  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .<sup>(96)</sup>

$$C_p[\text{CH}_2] (\text{alcano}) < C_p[\text{CH}_2] (\text{cetona}) < C_p[\text{CH}_2] (\text{alcanol})$$

Isto é consistente con graos de liberdade do grupo  $\text{CH}_2$  progresivamente máis impedidos na mesma orde, ou se se quere con graos de volume libre decrecentes (fig. 4A.10):

$$v/R (\text{alcano}) > v/R (\text{cetona}) > v/R (\text{alcanol})$$

<sup>96</sup> Organic Solvents, 1986; Calvo et al., 1999b

Na mesma liña, a comparación de  $v/R$  e  $C_p$  nos líquidos puros (figs. 4A.4 e 4A.13) amosa unha relación de correlación inversa entre ambas as dúas magnitudes cando se consideran compostos de xeometrías similares:

$$C_p(1,3\text{-dioxolano}) < C_p(\text{THF}) < C_p(\text{THP}) < C_p(1,4\text{-dioxano}) < C_p(\text{ciclopentanona})$$

$$v/R(1,3\text{-dioxolano}) > v/R(\text{THF}) > v/R(\text{THP}) > v/R(1,4\text{-dioxano}) > v/R(\text{ciclopentanona})$$

$$C_p(2\text{-pentanona}) < C_p(2\text{-heptanona})$$

$$v/R(2\text{-pentanona}) > v/R(2\text{-heptanona})$$

Todos estes exemplos poñen de manifesto o peso que ten a contribución da translación e rotación impedidas ( $C_v^*$ ) sobre a capacidade calorífica isobárica dos líquidos de traballo.

Na figura 4A.13, o diagrama de barras e liñas correspondente a  $C_p$  vai acompañado doutro similar no que se presentan as capacidades caloríficas volúmicas,  $C_p/v$ , que por suposto varían de forma distinta. Un diagrama deste estilo resulta de grande utilidade á hora de elixir a secuencia de paso dos líquidos puros polo calorímetro Picker (secc. 3A.3.c), en experimentos destinados a avaliar as súas capacidades caloríficas volúmicas; aínda que evidentemente a meirande parte dos datos de  $C_p/v$  empregados para tal ocasión son estimados ou extraídos da literatura.

Táboa 4A.1 *Entalpías molares de exceso* a fracción equimolar e temperatura 298.15 K, en sistemas do tipo {éter ou cetona + heptano}

A	$\frac{h_{x=0.5}^E (A + C_7)}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}$
<b>tetrahidrofurano</b>	816 <sup>(1)</sup>
<b>tetrahidropirano</b>	607 <sup>(1)</sup>
<b>1,3-dioxolano</b>	1938 <sup>(2)</sup>
<b>1,4-dioxano</b>	1784 <sup>(3)</sup>
<b>etil éter</b>	363 <sup>(4)</sup>
<b>butil éter</b>	119 <sup>(5)</sup>
<b>1,2-dimetoxietano</b>	1284 <sup>(6)</sup>
<b>ciclopentanona</b>	1256 <sup>(7)</sup>
<b>ciclohexanona</b>	1139 <sup>(7)</sup>
<b>2-propanona</b>	1704 <sup>(5)</sup>
<b>2-butanona</b>	1338 <sup>(8)</sup>
<b>2-pentanona</b>	1136 <sup>(9)</sup>
<b>2-heptanona</b>	886 <sup>(10)</sup>

<sup>1</sup> Castro et al., 1994

<sup>2</sup> Brocos et al., 1998

<sup>3</sup> Calvo et al., 1998

<sup>4</sup> Benson et al., 1988

<sup>5</sup> González et al., 1996

<sup>6</sup> Christensen et al., 1984

<sup>7</sup> Mahl e Kaur, 1987

<sup>8</sup> Romani et al., 1989

<sup>9</sup> Benson e Handa, 1980a

<sup>10</sup> Benson e Handa, 1980b

Táboa 4A.2 *Momentos dipolares reducidos* dos líquidos puros<sup>(1,2)</sup>  
e  
valores da entalpía molar de exceso nas *mesturas equimolares con heptano*<sup>(3)</sup>

Líquido	$\tilde{\mu}$	$\frac{h_{x=0.5}^E (A + C_7)}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}$
<b>tetrahidropirano</b>	0.14	607 <sup>(4)</sup>
<b>tetrahidrofurano</b>	0.17	816 <sup>(4)</sup>
<b>2-heptanona</b>	0.17 <sup>(5)</sup>	886 <sup>(6)</sup>
<b>2-pentanona</b>	0.21 <sup>(5)</sup>	1136 <sup>(7)</sup>
<b>ciclohexanona</b>	0.23	1139 <sup>(8)</sup>
<b>ciclopentanona</b>	0.24 <sup>(9)</sup>	1256 <sup>(8)</sup>

<sup>1</sup> Non se inclúen os diéteres, para os cales pesa máis o momento cuadripolar.

<sup>2</sup> Tanto os momentos dipolares (medidos en benceno), coma as constantes críticas empregadas no proceso de redución tomáronse de: Organic Solvents, 1986.

<sup>3</sup>  $T = 298.15$  K para ambas magnitudes, se non se indica outra cousa.

<sup>4</sup> Castro et al., 1994

<sup>5</sup>  $T = 295.15$  K

<sup>6</sup> Benson e Handa, 1980b

<sup>7</sup> Benson e Handa, 1980a

<sup>8</sup> Mahl e Kaur, 1987

<sup>9</sup> Temperatura non especificada.

Táboa 4A.3 Criterios para a elección do *homeomorfo apolar dunha molécula dada*a) Comparación das masas molares<sup>(1)</sup>

#	$M / (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$						
	alcano	alcol	cetona	THF	THP	1,3-dxl	1,4-dx
<b>4</b>	58.123	74.122					
<b>5</b>	72.150	88.149	86.133				
<b>6</b>	86.177	102.176					
<b>7</b>	100.203	116.203	114.187				
<b>8</b>	114.230	130.230					
<b>9</b>	128.257	144.257					
<b>10</b>	142.284	158.284					
<b>c5</b>	70.134	86.133	84.118	72.107		74.079	
<b>c6</b>	84.161	100.160	98.144		86.134		88.106

b) Comparación das refraccións molares (calculadas con datos de  $n$  e  $\rho$  a 298.15 K)

#	$R / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$						
	alcano	alcol	cetona	THF	THP	1,3-dxl	1,4-dx
<b>4</b>	20.64	22.16					
<b>5</b>	25.28	26.80	25.35				
<b>6</b>	29.93	31.45					
<b>7</b>	34.57	36.11	34.65				
<b>8</b>	39.21	40.74					
<b>9</b>	43.85	45.39					
<b>10</b>	48.51	50.04					
<b>c5</b>	23.14	24.56 <sup>(2)</sup>	23.25	20.03		16.89	
<b>c6</b>	27.73	28.58	28.00		24.73		21.69

<sup>1</sup> O símbolo # denota o número de grupos ou "segmentos" en que se pode dividir a molécula.<sup>2</sup> Valor calculado a 293.15 K. Porén isto non afecta ás comparacións, porque a refracción molar é practicamente independente da temperatura cando o índice de refracción se mide na rexión óptica (Piñeiro et al., 2002).

Táboa 4A.4 Entalpías molares de exceso a fracción equimolar e 298.15 K  
en *sistemas relacionados homeomorficamente*

a) Os dous compoñentes cíclicos

$$C = h^E (0.5 c\text{-}C_nH_{2n}O_p + 0.5 c\text{-}C_mH_{2m-2}O)$$

$$D = h^E (0.5 c\text{-}C_{n+p}H_{2(n+p)} + 0.5 c\text{-}C_mH_{2m-2}O) \quad C \quad D^{(1)} \quad E^{(2,3)} \quad h_{\text{int}}$$

$$E = h^E (0.5 c\text{-}C_nH_{2n}O_p + 0.5 c\text{-}C_mH_{2m}) \quad \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$h_{\text{int}}(x = 0.5) \equiv h_{\text{int}} = C - D - E$$

	C	D <sup>(1)</sup>	E <sup>(2,3)</sup>	h <sub>int</sub>
<b>THF + ciclopentanona</b>	21	992	608	-1579
<b>THP + ciclopentanona</b>	157	1124	369	-1336
<b>1,3-dioxolano + ciclopentanona</b>	-22	992	1562	-2576
<b>1,4-dioxano + ciclopentanona</b>	74	1124	1224	-2274
<b>THF + ciclohexanona</b>	15	788	751	-1524
<b>THP + ciclohexanona</b>	87	918	462	-1293
<b>1,3-dioxolano + ciclohexanona</b>	172	788	1742	-2358
<b>1,4-dioxano + ciclohexanona</b>	285	918	1588	-2221

<sup>1</sup> Christensen et al., 1984

<sup>2</sup> Éter + ciclopentano: Inglese et al., 1980

<sup>3</sup> Éter + ciclohexano: Brocos et al., 1999a

## b) Un compoñente cíclico e outro linear

---


$$C = h^E (0.5 c\text{-}C_nH_{2n}O_p + 0.5 C_mH_{2m}O)$$

$$\mathcal{D} = h^E (0.5 c\text{-}C_{n+p}H_{2(n+p)} + 0.5 C_mH_{2m}O)$$

$$E = h^E (0.5 c\text{-}C_nH_{2n}O_p + 0.5 C_mH_{2m+2})$$

$$h_{\text{int}}(x = 0.5) \equiv h_{\text{int}} = C - \mathcal{D} - E$$


---

	$C$	$\mathcal{D}^{(4,5,6)}$	$E$	$h_{\text{int}}$
	$J \cdot \text{mol}^{-1}$			
<b>THF + 2-pentanona</b>	-1.6	$d_1$	728 <sup>(7)</sup>	-730- $d_1$
<b>THP + 2-pentanona</b>	91	1147	518 <sup>(8)</sup>	-1574
<b>1,3-dioxolano + 2-pentanona</b>	210	$d_1$	1678 <sup>(9)</sup>	-1468- $d_1$
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	265	1147	1462 <sup>(10)</sup>	-2344
<b>THF + 2-heptanona</b>	-0.8	$d_2$	816 <sup>(11)</sup>	-817- $d_2$
<b>THP + 2-heptanona</b>	57	949	607 <sup>(11)</sup>	-1499
<b>1,3-dioxolano + 2-heptanona</b>	430	$d_2$	1938 <sup>(12)</sup>	-1508- $d_2$
<b>1,4-dioxano + 2-heptanona</b>	451	949	1784 <sup>(13)</sup>	-2282

---

<sup>4</sup> As cantidades  $d_1$  e  $d_2$  son descoñecidas: non existen datos na literatura. Presumiblemente  $d_1 > d_2$ ,  $d_1 < 1147$  J/mol,  $d_2 < 949$  J/mol.

<sup>5</sup> Ciclohexano + 2-pentanona: Christensen et al., 1984

<sup>6</sup> Ciclohexano + 2-heptanona: extrapolado a partir da serie  $\{c\text{-}C_6H_{12} + C_mH_{2m-2}O\}$ ,  $m = 3, 4, 5, 6$  (Christensen et al., 1984).

<sup>7</sup> Extrapolado a partir da serie  $\{c\text{-}C_4H_8O + C_mH_{2m+2}\}$ ,  $m = 6, 7, 8, 9$  (Castro et al., 1994).

<sup>8</sup> Extrapolado a partir da serie  $\{c\text{-}C_5H_{10}O + C_mH_{2m+2}\}$ ,  $m = 6, 7, 8, 9$  (Castro et al., 1994).

<sup>9</sup> Comelli et al., 1990

<sup>10</sup> Takigawa et al., 1997

<sup>11</sup> Castro et al., 1994

<sup>12</sup> Brocos et al., 1998

<sup>13</sup> Calvo et al., 1998

Táboa 4A.5 Entalpías molares parciais de exceso a dilución infinita e 298.15 K  
en *sistemas relacionados homeomorficamente*

a) Os dous compoñentes cíclicos

$M = \bar{h}_1^{E,\infty} (c\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_p + c\text{-C}_m\text{H}_{2m-2}\text{O})$	$M^{(1)}$	$N$	$\Delta H$
$N = \bar{h}_1^{E,\infty} (c\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_p + c\text{-C}_m\text{H}_{2m})$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$		
$\Delta H = M - N$			
<b>THF + ciclohexanona</b>	149	3220 <sup>(2)</sup>	-3071
<b>1,4-dioxano + ciclohexanona</b>	1018	7850 <sup>(3)</sup>	-6832

b) Un compoñente cíclico e outro linear

$M = \bar{h}_1^{E,\infty} (c\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_p + \text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})$	$M$	$N$	$\Delta H$
$N = \bar{h}_1^{E,\infty} (c\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_p + \text{C}_m\text{H}_{2m+2})$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$		
$\Delta H = M - N$			
<b>1,4-dioxano + 2-pentanona</b>	745	6750 <sup>(3)</sup>	-6005

<sup>1</sup> Valores estimados a partir dos coeficientes Redlich-Kister dos nosos axustes (ec. (3B.7)).

<sup>2</sup> Trampe e Eckert, 1991

<sup>3</sup> Takigawa et al., 1997

Táboa 4A.6 Comparación de *volumes molares de exceso* a fracción equimolar e temperatura 298.15 K en sistemas {cicloéter + heptano ou 1-heptanol ou 2-heptanona}

Sistema	$\frac{v^E(x=0.5)}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
<b>tetrahidrofurano + heptano</b>	0.32 <sup>(1)</sup>
+ 1-heptanol	0.081 <sup>(2)</sup>
+ 2-heptanona	-0.029
<b>tetrahidropirano + heptano</b>	0.25 <sup>(1)</sup>
+ 1-heptanol	0.11 <sup>(2)</sup>
+ 2-heptanona	0.044
<b>1,3-dioxolano + heptano</b>	0.75 <sup>(3)</sup>
+ 1-heptanol	0.54 <sup>(4)</sup>
+ 2-heptanona	0.14
<b>1,4-dioxano + heptano</b>	0.73 <sup>(5)</sup>
+ 1-heptanol	0.58 <sup>(6)</sup>
+ 2-heptanona	0.18

<sup>1</sup> Pintos et al., 1993

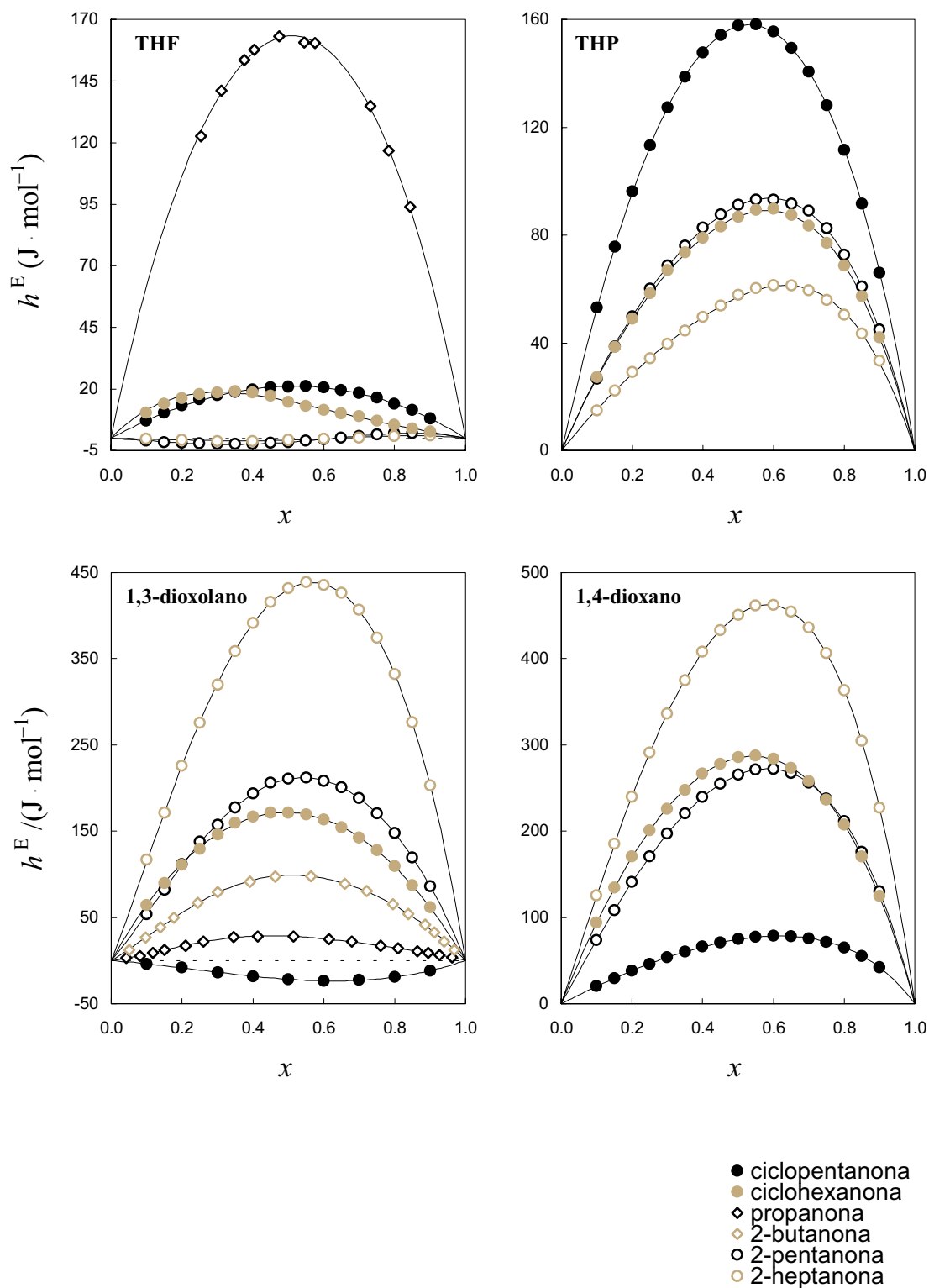
<sup>2</sup> Amigo et al., 1993

<sup>3</sup> Brocos et al., 1998

<sup>4</sup> Brocos et al., 1999b

<sup>5</sup> Calvo et al., 1998

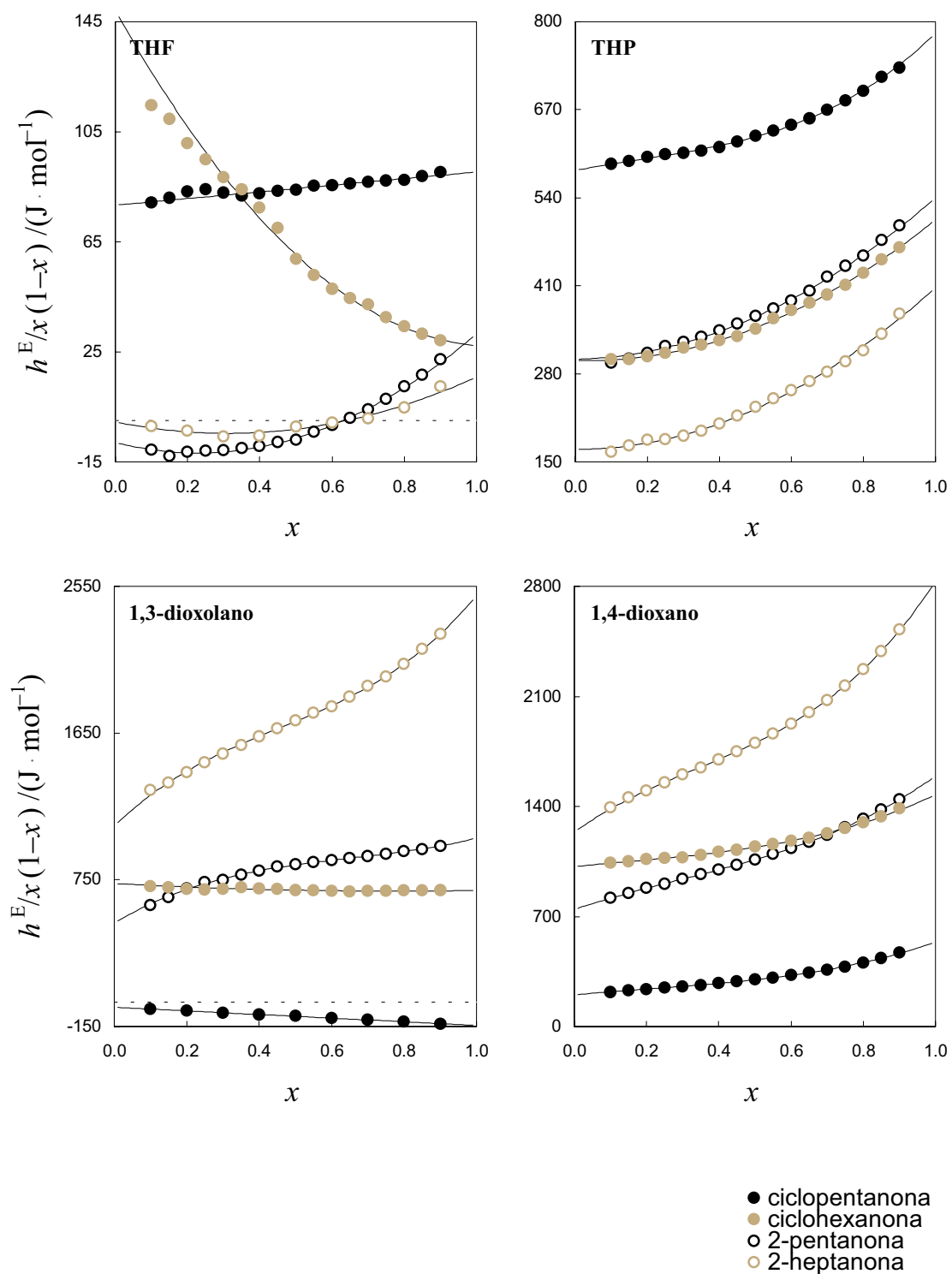
<sup>6</sup> Calvo et al., 1999b



**Figura 4A.1**

$h^E$

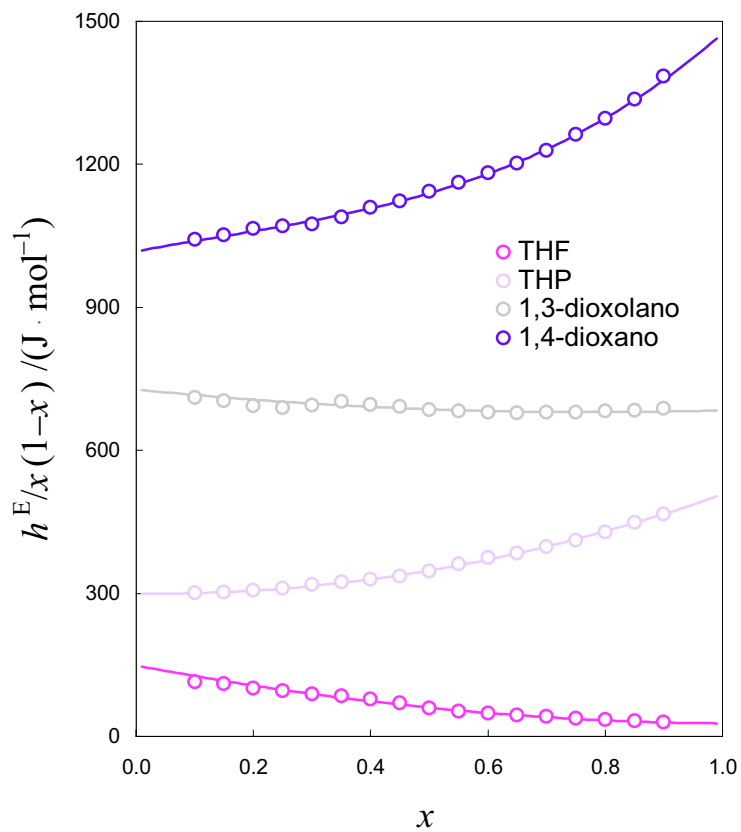
Serie {*éter cíclico* + cetonas} a 298.15 K, incluindo tamén distintos sistemas atopados na revisión bibliográfica da literatura



**Figura 4A.2**

$h^E/x(1-x)$

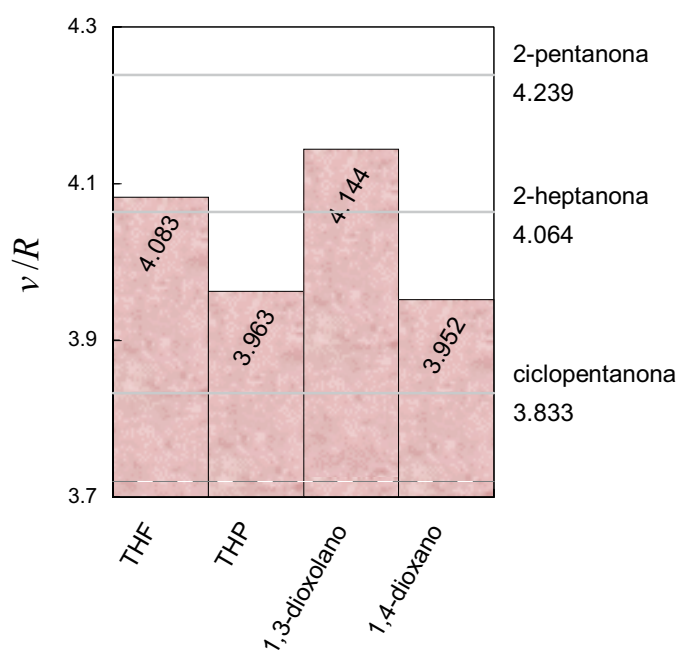
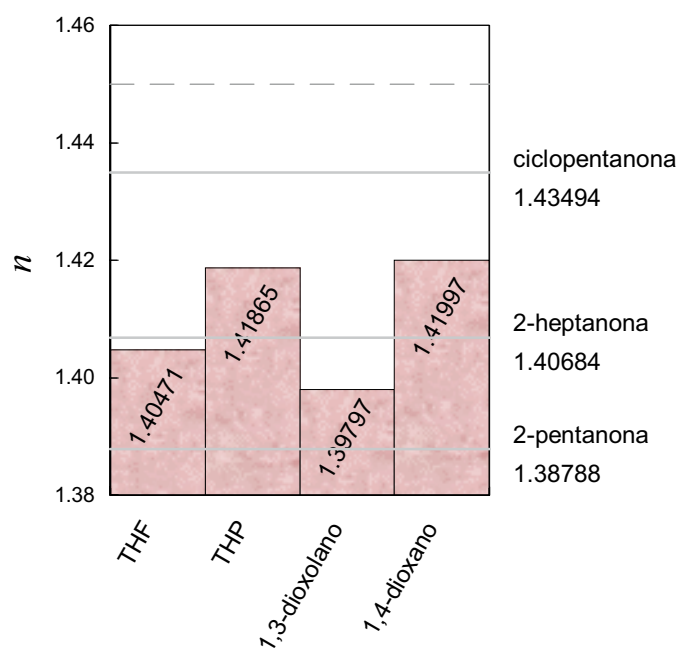
Séries {éter cíclico + cetonas} a 298.15 K, incluindo os sistemas com ciclohexanona extraídos da literatura



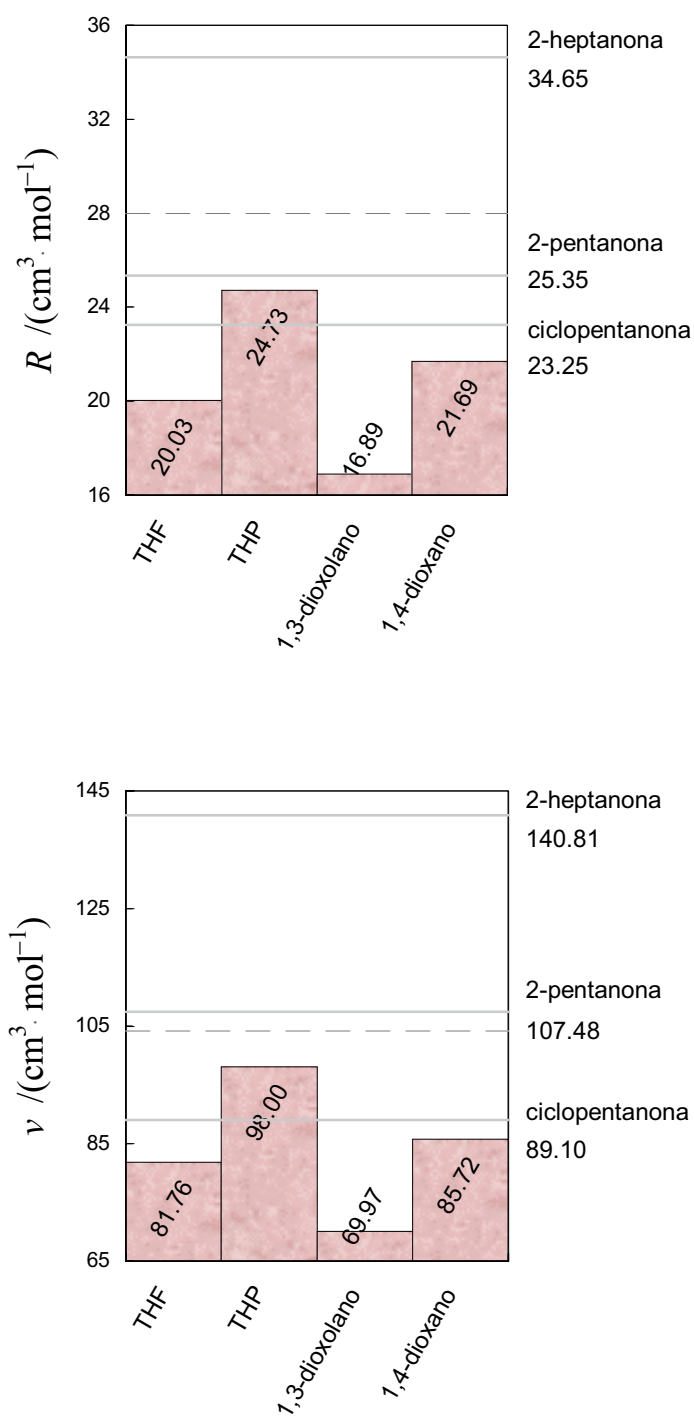
**Figura 4A.3**

$h^E/x(1-x)$

Sistemas {éteres cíclicos + *ciclohexanona*},  $T = 298.15$  K

**Figura 4A.4** $n$  e  $v/R$ Líquidos puros,  $T = 298.15$  K

(A liña descontinua representa á ciclohexanona)

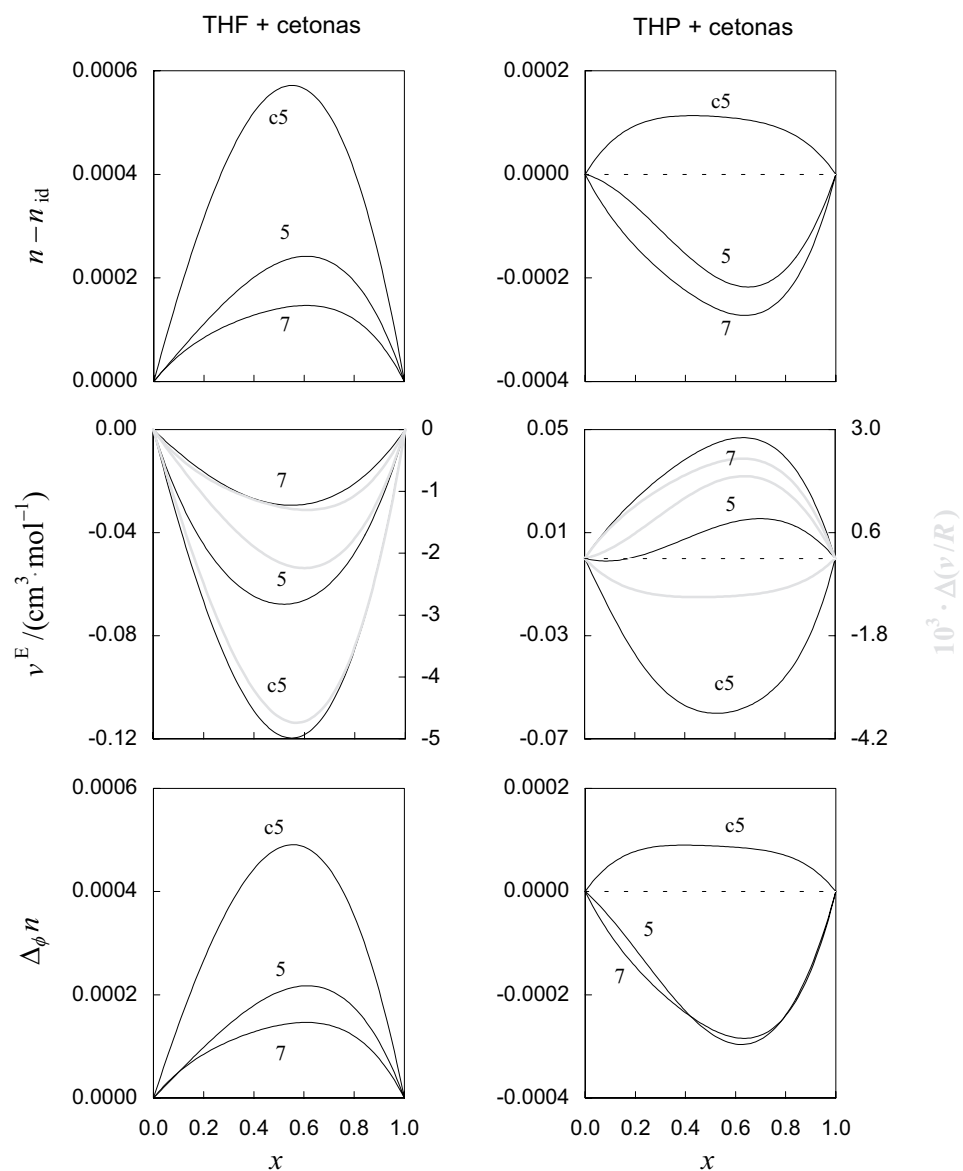


**Figura 4A.5**

$R$  e  $v$

Líquidos puros,  $T = 298.15 \text{ K}$

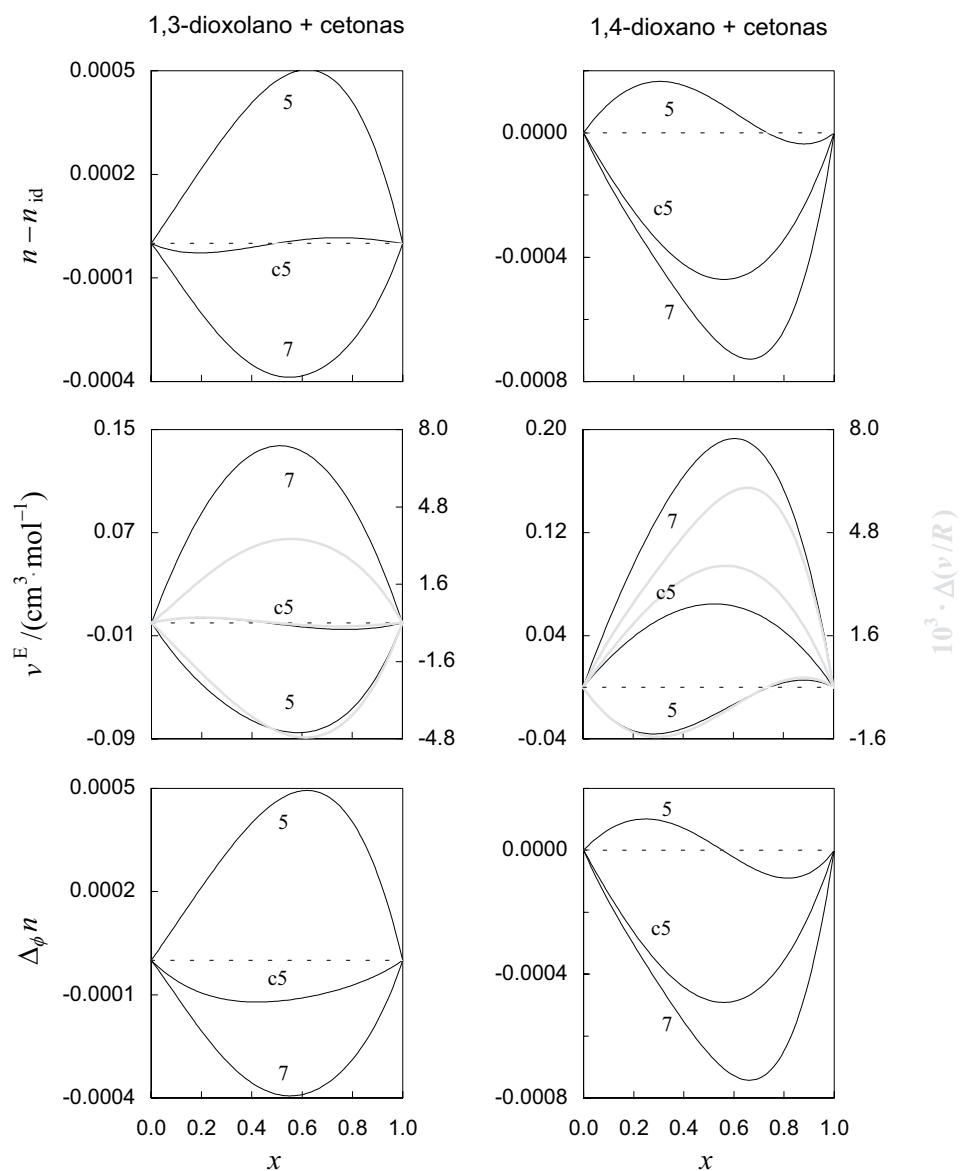
(A línea descontinua representa á ciclohexanona)



**Figura 4A.6**

Comparación das desviacións ( $n - n_{id}$ ) e  $\Delta_{\phi}n$ . A primeira magnitude correlaciona mellor con  $\nu^E$  e  $\Delta(v/R)$ .

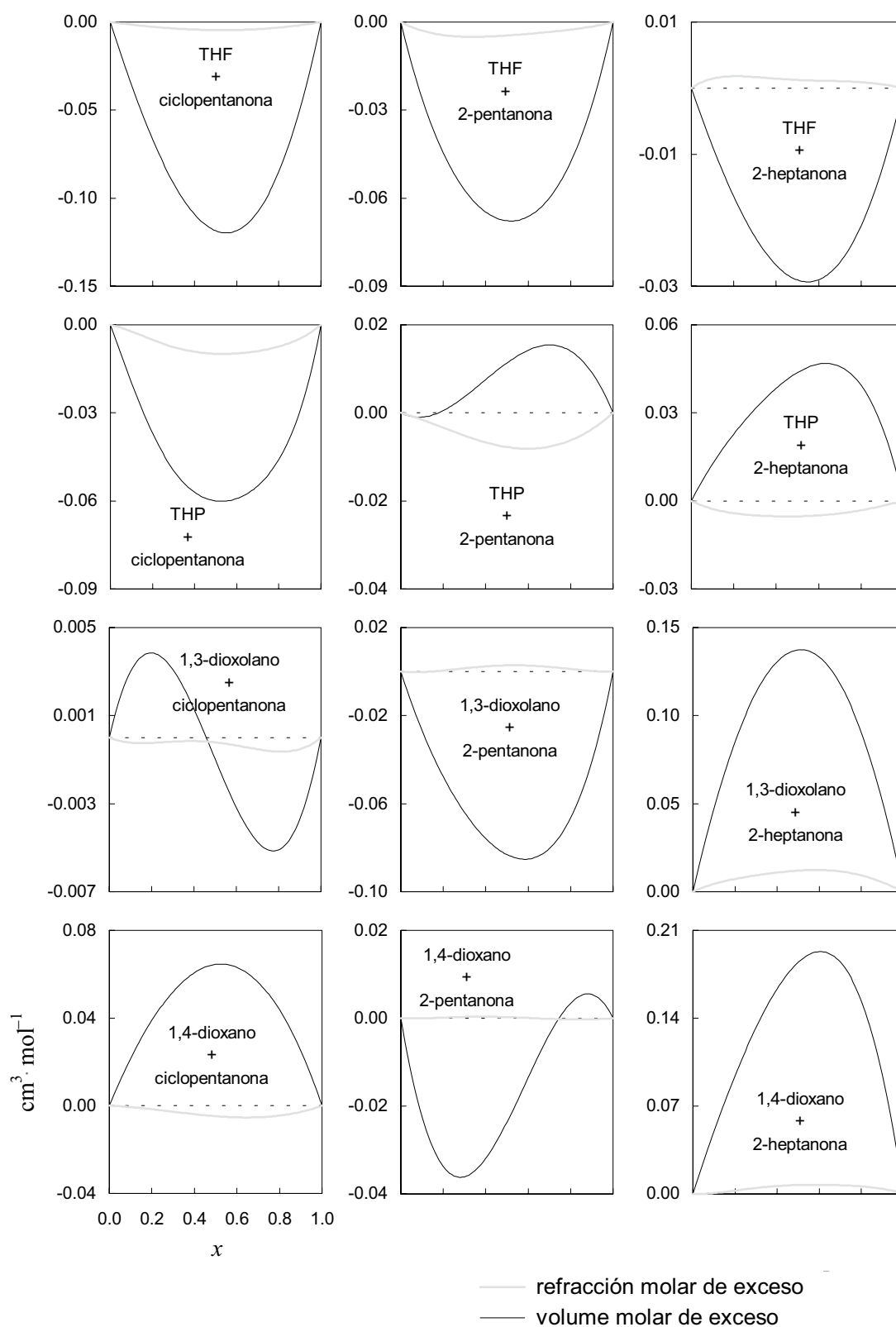
Sistemas {monoéter cíclico + cetona}.



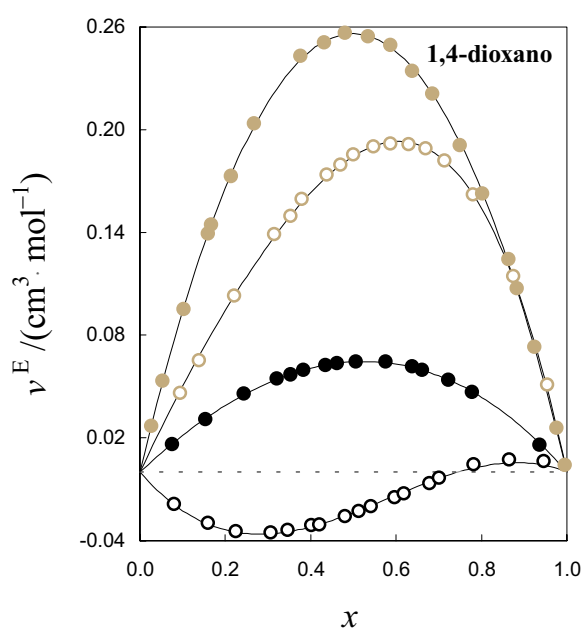
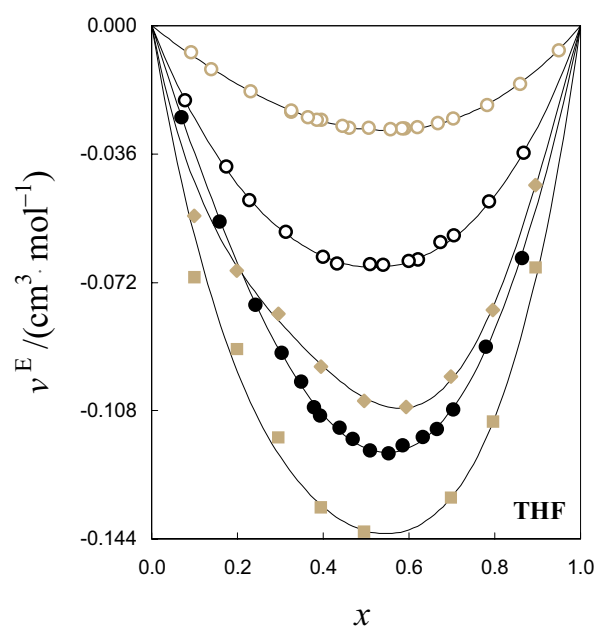
**Figura 4A.7**

Comparación das desviacións  $(n - n_{id})$  e  $\Delta_\phi n$ . A primeira magnitude correlaciona mellor con  $v^E$  e  $\Delta(v/R)$ .

Sistemas {diéter cíclico + cetona}.



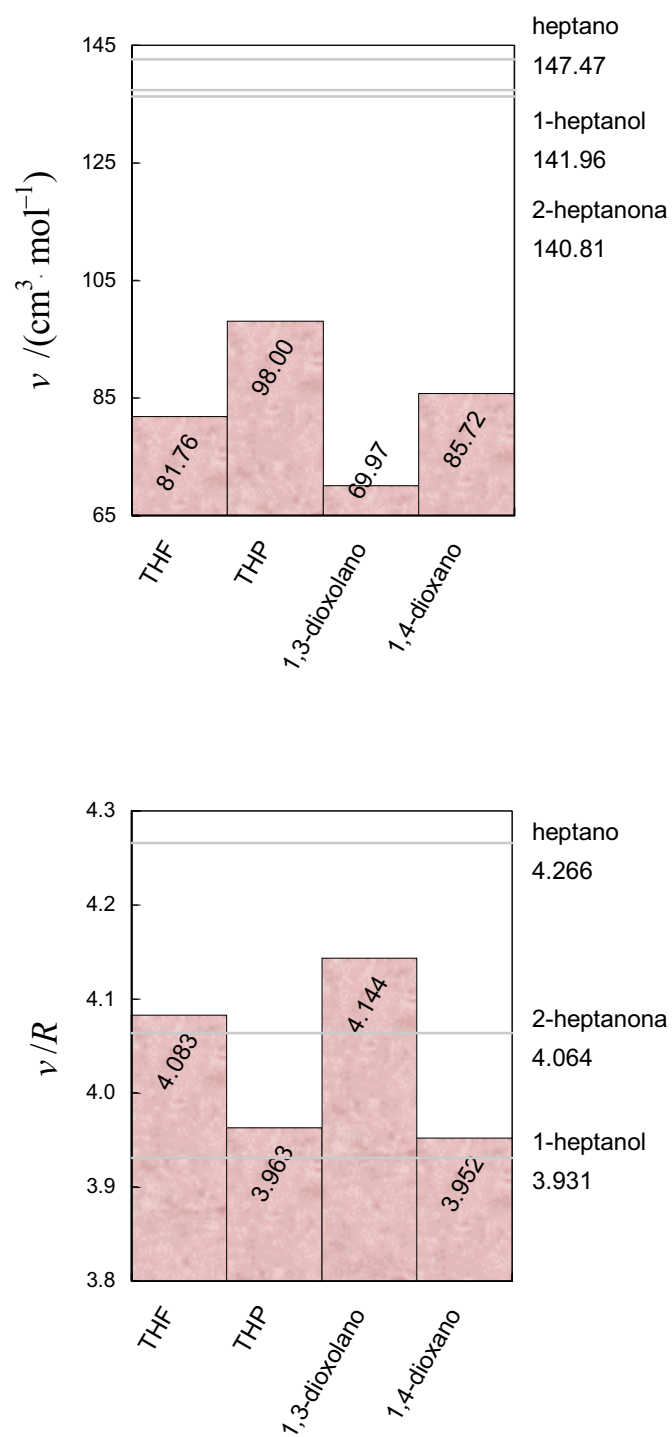
**Figura 4A.8**  
 $R^E$  e  $v^E$   
 Comparación de magnitudes

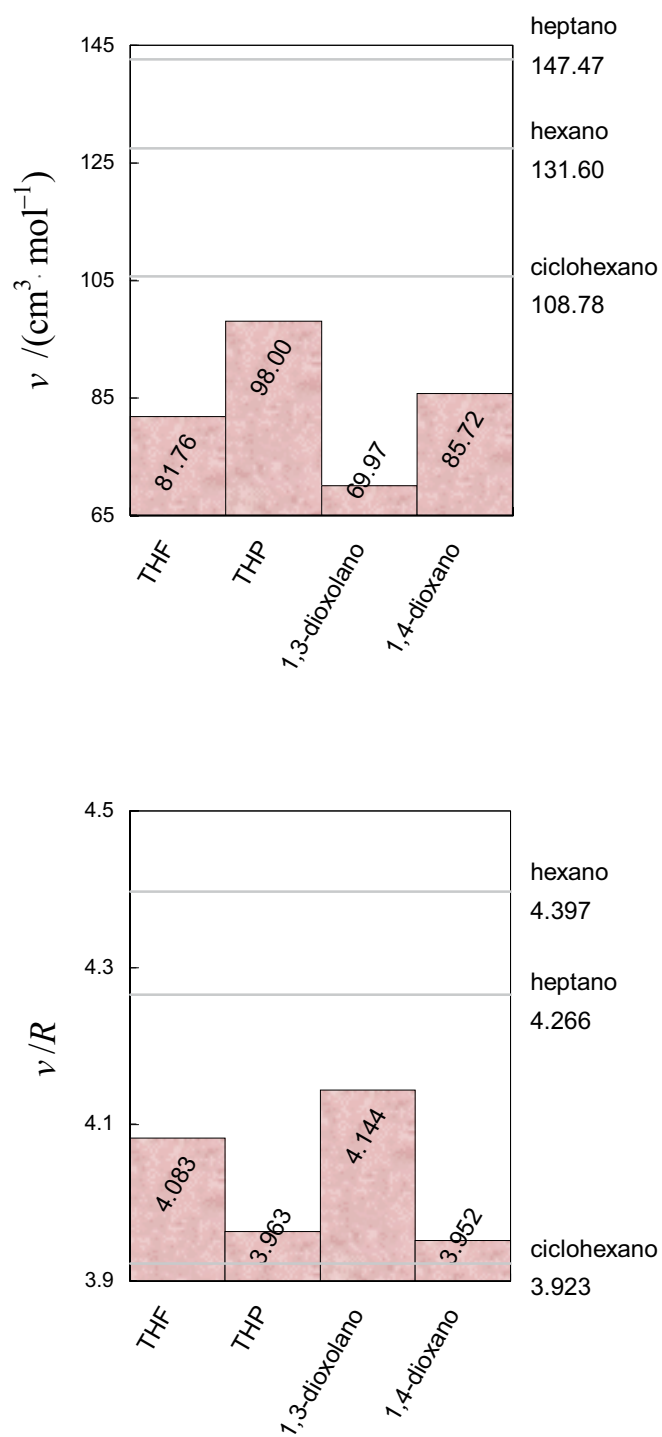


- ciclopentanona
- ciclohexanona
- ◆ ciclohexanona, 20°C
- ciclohexanona, 40°C
- 2-pentanona
- 2-heptanona

**Figura 4A.9**

$v^E$   
Series {THF ou 1,4-dioxano + cetonas},  
incluindo os sistemas atopados na literatura

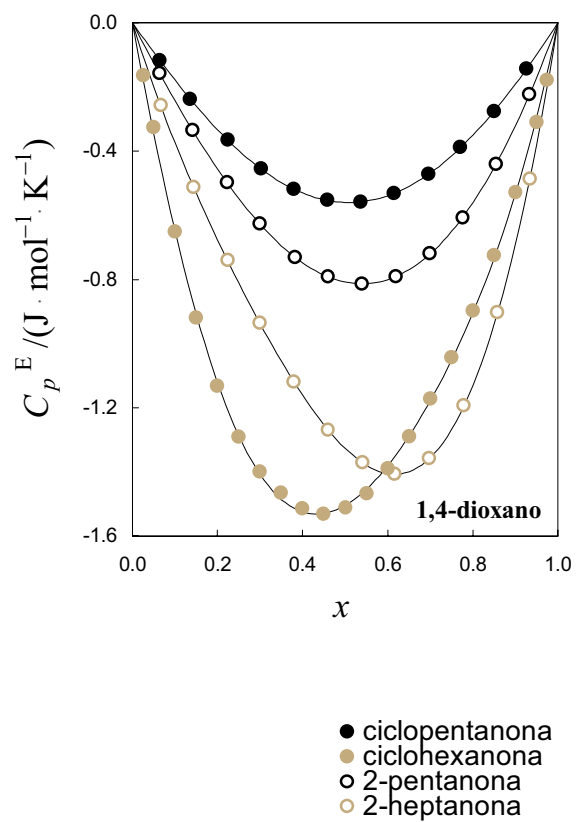
**Figura 4A.10** $v$  e  $v/R$ Comparativa dos cicloéteres com heptano, 1-heptanol e 2-heptanona a  $T = 298.15 \text{ K}$



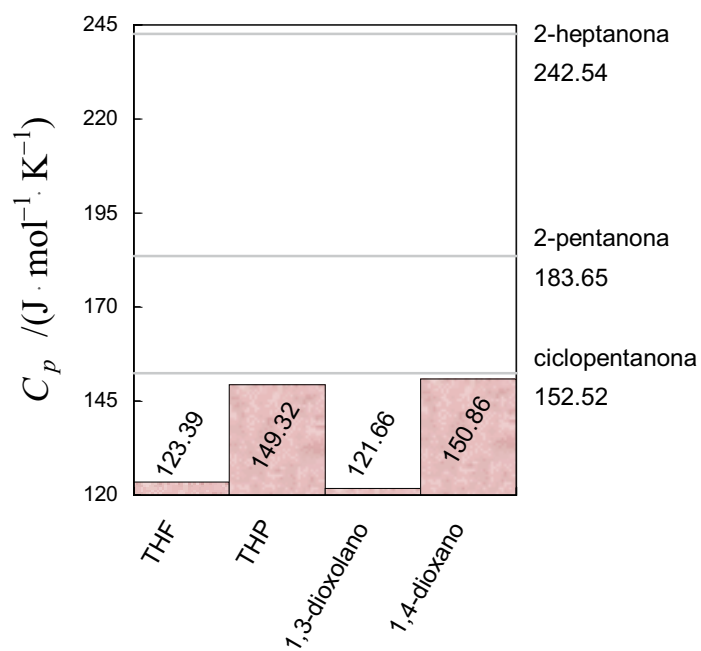
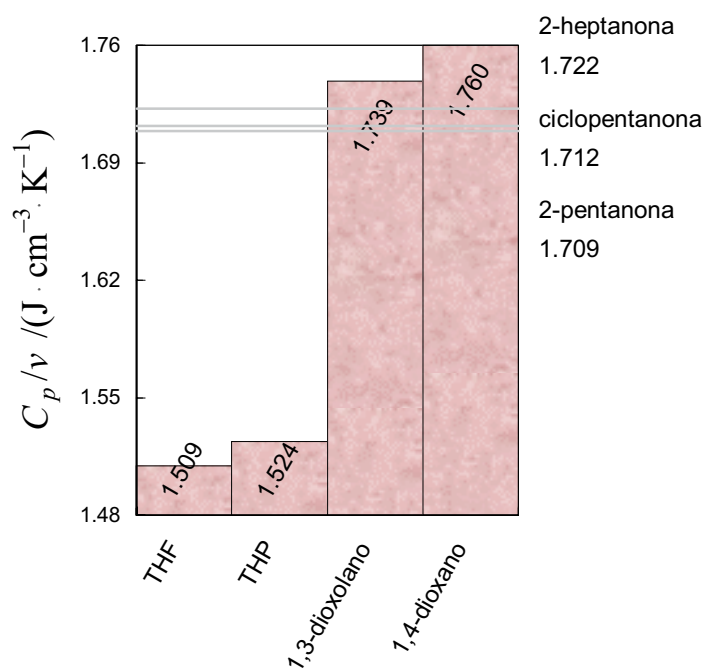
**Figura 4A.11**

$v$  e  $v/R$

Comparativa dos cicloéteres com heptano, hexano e ciclohexano a  $T = 298.15 \text{ K}$

**Figura 4A.12**

$C_p^E$   
 Serie {1,4-dioxano + cetonas} a 298.15 K,  
 incluíndo un sistema atopado na literatura



**Figura 4A.13**

$C_p/v$  e  $C_p$

Líquidos puros,  $T = 298.15 \text{ K}$

## Bibliografía citada

- Ali, A.; Nain, A. K.; Lal, B.; Chand, D. Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures of benzene with isomeric butanols at 30°C. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 1835-1847.
- Alonso, V.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A. Thermodynamic properties of tetrahydropyran + 1-alkanol mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 926-928.
- Amigo, A.; Legido, J. L.; Bravo, R.; Paz-Andrade, M. I. Excess molar enthalpies of (heptan-1-ol + an *n*-alkane) at 298.15 and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 1207-1211.
- Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M. Excess volumes of binary mixtures containing cyclic ethers + alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 141-142.
- Aminabhavi, T. M.; Munk, P. Excess polarizability and volume of mixing and their effect on the partial specific volume and the refractive increment of polymers in mixed solvents. *Macromolecules* **1979**, *12*, 1186-1194.
- Andreoli-Ball, L.; Sun, S. J.; Trejo, L. M.; Costas, M.; Patterson, D. Thermodynamics and structure in non-electrolyte solutions. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 2097-2106.
- Andrews, A. W.; Morcom, K. W. Thermodynamic properties of some hydrocarbon + cyclic ether mixtures. 1. Volumes of mixing. *J. Chem. Thermodyn.* **1971**, *3*, 513-518.
- Baraldi, P.; Giorgini, M. G.; Manzini, D.; Marchetti, A.; Tassi, L. Density, refractive index, and related properties for 2-butanone + *n*-hexane binary mixtures at various temperatures. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 873-893.
- Benson, G. C.; Kiyohara, O. Evaluation of excess isentropic compressibilities and isochoric heat capacities. *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 1061-1064.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1980**, *1*, 73.
- Benson, G. C.; Handa, Y. P. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1980**, *1*, 81.
- Benson, G. C.; Luo, B.; Lu, B. C.-Y. Excess enthalpy. *IDS, Sel. Data Mixtures, Ser A* **1988**, *3*, 175.
- Bhatia, S. C.; Tripathi, N.; Dubey, G. P. Refractive indices of binary liquid mixtures of (decane + benzene) and (hexadecane + benzene, or + hexane) at 303.15, 308.15 and 313.15 K. *Indian J. Chem.* **2002**, *41A*, 266-269.
- Bhattacharyya, S. N.; Patterson, D. Excess heat capacities of cyclohexane + alkane systems and orientational order of *n*-alkanes. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2979-2985.
- Bhattacharyya, S. N.; Costas, M.; Patterson, D.; Tra, H.-V. Thermodynamics of mixtures containing alkanes. *Fluid Phase Equilib.* **1985**, *20*, 27-45.
- Blandamer, M. J.; Hidden, N. J.; Morcom, K. W.; Smith, R. W.; Treloar, N. C.; Wootten, M. J. Thermodynamic, spectroscopic, and ultrasonic absorption studies of water + 1,3-dioxolane mixtures. *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 2633-2638.
- Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Calvo, E.; Bravo, R. Application of the Prigogine-

- Flory-Patterson model to excess volumes of mixtures of tetrahydrofuran or tetrahydropyran with cyclohexane or toluene. *Thermochim. Acta* **1996**, *286*, 297-306.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 2. Binary systems 1,3-dioxolane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 112-116.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 3. Binary systems {tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, or 1,3-dioxolane + cyclohexane or toluene}. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 67-72.
- Brocos, P.; Calvo, E.; Piñeiro, Á.; Bravo, R.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 5. Binary systems 1,3-dioxolane + 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 1341-1347.
- Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Bravo, R.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Thermodynamics of mixtures involving some linear or cyclic ketones and cyclic ethers. 1. Systems containing tetrahydrofuran. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 351-358.
- Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Bravo, R.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Thermodynamics of mixtures involving some linear or cyclic ketones and cyclic ethers. 2. Systems containing tetrahydropyran. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 712-719.
- Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Bravo, R.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Thermodynamics of mixtures involving some linear or cyclic ketones and cyclic ethers. 3. Systems containing 1,4-dioxane. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 1055-1061.
- Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Bravo, R.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Thermodynamics of mixtures involving some linear or cyclic ketones and cyclic ethers. 4. Systems containing 1,3-dioxolane. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 647-657.
- Brown, I.; Fock, W.; Smith, F. Heats of mixing. V. Systems of *n*-alcohols with *n*-hexane. *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 1106-1118.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 1. Binary systems 1,4-dioxane + *n*-alkanes. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 105-111.
- Calvo, E.; Artal, M.; Muñoz Embid, J.; Velasco, I.; Otín, S. Isothermal vapor-liquid equilibria of 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane + hexane or + cyclohexane or + ethanol mixtures at  $T = 308.15$  K. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 193-196.
- Calvo, E.; Brocos, P.; Piñeiro, Á.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G. Heat capacities, excess enthalpies, and volumes of mixtures containing cyclic ethers. 4. Binary systems 1,4-dioxane + 1-alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 948-954.
- Calvo, E.; Penas, A.; Pintos, M.; Bravo, R.; Amigo, A. Refractive indices and surface tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + 1-alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng.*

- Data* **2001**, *46*, 692-695.
- Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Thermodynamic analysis of surface formation of {1,4-dioxane + 1-alkanol} mixtures. *J. Coll. Interface Sci.* **2002**, *253*, 203-210.
- Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Surface tension and density of mixtures of 1,3-dioxolane + alkanols at 298.15 K: analysis under the Extended Langmuir model. *J. Coll. Interface Sci.* **2004**, *272*, 438-443.
- Carey, F. A. *Química orgánica*; McGraw Hill: Madrid, 1999.
- Cases, A. M.; Gómez Marigliano, A. C.; Sólamo, H. N. Excess molar volume, viscosity and refractive index deviations for mixtures of formamide + some carboxylic acids at several temperatures. *Phys. Chem. Liq.* **2003**, *41*, 503-508.
- Castagna, B.; Dumas, J. M.; Guérin, M.; Gomel, M. Contribution à l'étude thermodynamique des solutions des bases organiques. Interactions solute-solute et solute-solvant. *Conf. Int. Thermodyn. Chim.* **1975**, *6*, 191-198.
- Castro, I.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R.; Paz-Andrade, M. I. Excess enthalpies of (tetrahydrofuran or tetrahydropyran + an *n*-alkane) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, *26*, 29-33.
- Christensen, C.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Weidlich, U. *Heats of mixing Data Collection (Chemistry Data Series, vol. III)*; DECHEMA: Frankfurt/Main, 1984.
- Clemett, C. J. Nuclear magnetic resonance study of water dissolved in some ethers. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 455-458.
- Comelli, F. Heat of mixing for 1,3-dioxolane-methylethylketone system. *Chim. Ind. (Milan)* **1989**, *71*, 70-71.
- Comelli, F. Liquid-phase excess enthalpies for the binary systems of 1,3-dioxolane + acetone, + cyclohexanone, and + 4-methylcyclohexanone. *Chim. Ind. (Milan)* **1990**, *72*, 695-699.
- Comelli, F.; Francesconi, R. Liquid-phase excess enthalpies for the binary systems of 1,3-dioxolane with *n*-pentane, 3-methylpentane, or methylcyclopentane. *J. Chem. Eng. Data* **1990**, *35*, 283-284.
- Costas, M.; Bhattacharyya, S. N.; Patterson, D. Liquid structure and the thermal pressure coefficients of cyclohexane + normal- and branched-alkane mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 387-395.
- Croucher, M. D.; Patterson, D. Thermodynamic effects of orientational order in chain-molecule mixtures. 2. Temperature-dependence of heats of mixing of branched and normal alkane mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1479-1487.
- Deshpande, D. D.; Bhatgadde, L. G. Heat capacities at constant volume, free volumes, and rotational freedom in some liquids. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 1817-1822.
- Deshpande, D. D.; Patterson, D.; Andreoli-Ball, L.; Costas, M.; Trejo, L. M. Heat capacities, self-association and complex formation in alcohol-ester systems. *J. Chem.*

- Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 1133-1139.
- Diogo, H. P.; Minas da Piedade, M. E.; Moura Ramos, J. J.; Simoni, J. A.; Martinho Simoes, J. A. Intermolecular forces in solution and lattice energies of ionic crystals. *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, A227-A233.
- Francesconi, R.; Comelli, F. Excess enthalpies and excess volumes of binary mixtures containing toluene + cyclic ethers at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 230-232.
- Gepert, M.; Ernst, S. Interpretation of the excess molar volumes and excess molar compressions of pentan-1-ol + octan-1-ol mixtures on the basis of the homomorph concept. *J. Solution Chem.* **2003**, *32*, 831-852.
- Giavarini, R.; Gomel, M. Structures of hydrogen-bonded complexes deduced from dielectric polarization measurements. *C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C* **1969**, *268*, 1639-1641.
- Glasstone, S. *Tratado de Química Física*; Aguilar: Madrid, 1968.
- González, J. A.; Fernández Martínez, J. M.; García de la Fuente, I.; Cobos, J. C. DISQUAC characterization of the carbonyl-oxygen interactions in binary liquid organic mixtures containing linear molecules: ketones and a monoether, diether, or triether. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1815-1823.
- Grolier, J.-P. E.; Benson, G. C.; Picker, P. Simultaneous measurements of heat capacities and densities of organic liquid mixtures - Systems containing ketones. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 243-246.
- Grolier, J.-P. E.; Wilhelm, E.; Hamed, M. H. Molar heat capacity and isothermal compressibility of binary liquid mixtures: carbon tetrachloride + benzene, carbon tetrachloride + cyclohexane and benzene + cyclohexane. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1282-1290.
- Grolier, J.-P. E.; Roux-Desgranges, G.; Berkane, M.; Wilhelm, E. Heat capacities and densities of mixtures of very polar substances. III. Mixtures containing either trichloromethane or 1,4-dioxane or diisopropylether. *J. Solution Chem.* **1994**, *23*, 153-166.
- Guillén, M. D.; Gutiérrez Losa, C. Excess enthalpies and excess volumes of *n*-hexane + and of tetrachloromethane + furan, + 1,4-dioxane, + tetrahydrofuran, and + tetrahydropyran. *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 567-576.
- Inglese, A.; Wilhelm, E.; Grolier, J.-P. E.; Kehiaian, H. V. Thermodynamics of binary mixtures containing cyclic ethers. 2. Excess enthalpies of oxolane, 1,3-dioxolane, oxane, 1,3-dioxane, and 1,4-dioxane with cycloalkanes. *J. Chem. Thermodyn.* **1980**, *12*, 1047-1050.
- Inglese, A.; Castagnolo, M.; Dell'atti, A. Excess heat capacities and excess volumes of binary liquid mixtures of 1,1,1-trichloroethane with cyclic ethers at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1981**, *47*, 165-177.
- Jones, M., Jr. *Organic chemistry*; W. W. Norton: New York, 2000.
- Kimura, F.; Benson, G. C.; Halpin, C. J. Excess enthalpies of binary mixtures of *n*-heptane

- with hexane isomers. *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *11*, 245-250.
- Kinart, C. M.; Kinart, W. J.; Checinska-Majak, D.; Cwiklinska, A. Refractive properties of binary mixtures containing 2-methoxyethanol and *n*-butylamine, isobutylamine, *sec*-butylamine and *tert*-butylamine. *Phys. Chem. Liq.* **2003**, *41*, 383-389.
- Letcher, T. M.; Govender, U. P. Excess molar enthalpies of an alkanol + a branched chain ether at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 997-1000.
- Letcher, T. M.; Govender, U. P. Excess molar enthalpies of an alkanol + a cyclic ether at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 1097-1100.
- Li, W. B.; Segrè, P. N.; Gammon, R. W.; Sengers, J. V.; Lamvik, M. Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5058-5069.
- Mahl, B. S.; Kaur, H. Excess thermodynamic properties of binary mixtures of *n*-alkanes with cycloalkanones. *Thermochim. Acta* **1987**, *112*, 351-364.
- Marchetti, A.; Tassi, L.; Ulrici, A.; Vaccari, G.; Sanna, G. Refractive indices of binary mixtures of (1,2-dichloroethane + 2-chloroethanol) at various temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 647-660.
- Marongiu, B.; Delitala, C.; Pittau, B.; Porcedda, S. DISQUAC predictions on excess enthalpies of the ternary mixture: cyclohexane + propanone + tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *109*, 67-81.
- Miranda, Y. *Propiedades termodinámicas de mezclas de tetrahidropirano con 1-n-alcoholes* -Tese de licenciatura-; Univ. Nacional Autónoma de México: México D.F., Setembro 2003.
- Morcom, K. W.; Smith, R. W. Thermodynamic behavior of aqueous solutions of cyclic ethers. 1. Enthalpies and volumes of mixing. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 1073-1080.
- Nagata, I. Prediction of heats of mixing for ternary alcohols-saturated hydrocarbon mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 110-113.
- Organic Solvents*, ed.: Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (*Techniques of Chemistry*, ed. Arnold Weissberger, vol. II); Wiley-Interscience: New-York, 1986.
- Patterson, D. Structure and the thermodynamics of non-electrolyte mixtures. *J. Solution Chem.* **1994**, *23*, 105-120.
- Penas, A.; Calvo, E.; Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Refractive indices and surface tensions of binary mixtures of 1,4-dioxane + *n*-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 682-685.
- Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Effect of alkane chain-length on the excess volume of a binary mixture containing a cyclic ether. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, *25*, 337-341.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + *n*-alkanes) at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 931-942.

- Piñeiro, Á.; Amigo, A.; Bravo, R.; Brocos, P. Re-examination and symmetrization of the adjustable parameters of the ERAS model. Review on its formulation and application. *Fluid Phase Equilib.* **2000**, *173*, 211-239.
- Piñeiro, Á. *Modelos termofísicos en mezclas líquidas: Re-formulación y simetrización de los modelos de Flory, RAS y ERAS. Extensión de la isoterma de Langmuir y estudio de aneótropos* -Tese de doutoramento-; Univ. de Santiago de Compostela: Santiago de Compostela, Abril 2001.
- Piñeiro, Á.; Olvera, Á.; García-Miaja, G.; Costas, M. Excess molar enthalpies of tetrahydrofuran or diisopropyl ether + 1-alkanols at 298.15 K, using a newly designed flow mixing cell for an isothermal microcalorimeter. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 1274-1279.
- Piñeiro, Á.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25°C and temperature dependence of  $n$  and  $\rho$  for the pure liquids. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 369-380.
- Piñeiro, Á. Excess volumes and isobaric heat capacities of diisopropyl ether with several alkanols at 298.15 K. Application of the symmetrical extended real associated solution model. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *216*, 245-256.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*; Prentice Hall: Madrid, 2000.
- Rao, K. P.; Reddy, K. S. Excess volumes of trichloroethylene with methylethylketone, diethylketone, methylisobutylketone, cyclohexanone and 1,4-dioxane at 298.15, 308.15 and 318.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *34*, 265-272.
- Ratkovics, F.; László-Parragi, M. Some characteristic properties of cyclohexanone + tetrahydrofuran mixtures. *Magy. Kem. Foly.* **1984**, *90*, 28-33.
- Rey, F. J.; Martín-Gil, J. Excess enthalpies of ketones + diether at 298.15 K. *Thermochim. Acta* **1988**, *130*, 375-379.
- Riedl, B.; Delmas, G. Excess heat capacities and excess volumes of tetraalkyltin compounds:  $\text{SnR}_4 + \text{SnR}'_4$ . Effect of correlations of molecular orientations and steric hindrance. 1. *Can J. Chem.* **1984**, *62*, 1008-1015.
- Romaní, L.; Bravo, R.; Legido, J. L.; Amigo, A.; Fernández, J.; Paz Andrade, M. I. Description-automatization-restitution-correlation (DARC) analysis of binary mixtures. Excess enthalpies of ketone + alkane and ketone + alcohol systems. *Thermochim. Acta* **1989**, *156*, 21-26.
- Roux, A. H.; Wilhelm, E. Excess molar enthalpies of several binary liquid mixtures containing either phenylmethylether (anisole) or benzaldehyde and an aromatic. *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 129-135.
- Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L. *Liquids and liquid mixtures*; Butterworths: London, 1982.
- Saint-Victor, M.-E.; Patterson, D. The W-shape concentration dependence of  $C_p^E$  and

- solution nonrandomness: ketones + normal and branched alkanes. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *35*, 237-252.
- Streitwieser, A., Jr.; Heathcock, C. H. *Química orgánica*; Interamericana: Madrid, 1986.
- de St. Romain, P.; Van, H. T.; Patterson, D. Effects of molecular flexibility and shape on the excess enthalpies and heat capacities of alkane systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 1700-1707.
- de St. Romain, P.; Van, H. T.; Patterson, D. Effects of molecular shape on the excess enthalpies and heat capacities of cycloalkane systems. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 1708-1714.
- Szalai, I.; László-Parragi, M.; Ratkovics, F. Keto-enol tautomerism and the dipole moment of the association in the cyclohexanone + carbon tetrachloride mixture. *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 413-424.
- Takigawa, T.; Ogawa, H.; Nakamura, M.; Tamura, K.; Murakami, S. Thermodynamic properties ( $H_m^E$ ,  $C_{P,m}^E$ ,  $V_m^E$ ,  $\kappa_T^E$ ) of binary mixtures  $\{x1,3\text{-dioxane} + (1-x)\text{cyclohexane}\}$  at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *110*, 267-281.
- Takigawa, T.; Ogawa, H.; Tamura, K.; Murakami, S. Excess enthalpies of binary mixtures  $\{x\text{dioxane isomer} + (1-x)\text{non-polar liquid}\}$  at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *136*, 257-267.
- Tamura, K.; Osaki, A. Thermodynamic properties of the binary mixtures of cyclohexanone with globular species. *Thermochim. Acta* **2000**, *352-353*, 11-17.
- Trampe, D. M.; Eckert, C. A. Calorimetric measurement of partial molar excess enthalpies at infinite dilution. *J. Chem. Eng. Data* **1991**, *36*, 112-118.
- Vaz, P. D.; Ribeiro-Claro, P. J. A. Strong experimental evidence of C-H $\cdots$ O hydrogen bonds in cyclopentanone: The splitting of the  $\nu(\text{C=O})$  mode revisited. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6301-6305.
- Villamañán, M. A.; Casanova, C.; Roux, A. H.; Grolier, J.-P. E. Calorimetric investigation of the interactions between oxygen and hydroxyl groups in (alcohol + ether) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1982**, *14*, 251-258.
- Vollhardt, K. P. C. *Química orgánica*; Omega: Barcelona, 1990.
- Wilhelm, E. Thermodynamics of solutions: selected aspects. *Thermochim. Acta* **1990**, *162*, 43-57.
- Wilhelm, E.; Jiménez, E.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J.-P. E. Excess molar heat capacities and excess molar volumes of some mixtures of propylene carbonate with aromatic hydrocarbons. *J. Solution Chem.* **1991**, *20*, 17-28.
- Wingefors, S. Development of a correlation between the non-polar solubility parameter, refractive index and molecular structure. II. Aliphatic ethers and alcohols. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1981**, *31*, 530-534.

## Lista de símbolos

A, B	líquidos que conforman unha mestura binaria: {A + B}
A-B	relativo á interacción entre moléculas distintas
$A_j$	coeficientes do polinomio Redlich-Kister ( $j = 1, 2, \dots, N$ )
C	entalpía molar de exceso na mestura equimolar de A e B
$C_p$	capacidade calorífica molar a presión constante
$C_{p/v}$	capacidade calorífica volúmica
$C_{rot}'$	contribución a $C_v$ debida aos graos de liberdade rotacionais que non están libres (rotación impedida)
$C_{str}$	contribución a $C_v$ debida ás forzas de cohesión e relacionada coa estrutura do líquido
$C_{tr}'$	contribución a $C_v$ debida aos graos de liberdade translacionais que non están libres (translación impedida)
$C_v$	capacidade calorífica molar a volume constante
$\Delta_x(C_v)$	desviación de $C_v$ respecto á linearidade expresada en termos de fracción mol (contribución a $C_p^E$ que reflicte unha orde sensible a cambios de temperatura)
$C_v^*$	contribución a $C_v$ debida á translación e rotación impedidas: $C_{tr}' + C_{rot}'$
$\Delta_x(C_v^*)$	desviación de $C_v^*$ respecto á linearidade en termos de fraccións molares
$\mathcal{D}$	entalpía molar de exceso na mestura equimolar de X e B
E	entalpía molar de exceso na mestura equimolar de A e Y
g	enerxía de Gibbs molar
h	entalpía molar
$\Delta H$	enerxía de interacción por mol entre os grupos activos de A e B
$H_{cav}$	contribución "de cavidade" á entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita (dá conta da creación de cavidades no solvente para aloxar ao soluto)
$\bar{h}_i^{E,\infty}$	entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita do compoñente $i$ ( $i = 1, 2$ )
$h_{int}$	contribución negativa á entalpía molar de exceso a fracción equimolar
$H_{int}$	contribución "de interacción" á entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita (dá conta das interaccións entre soluto e solvente)
$H_{int}^{pq}$	contribución "de interacción" á entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita de $p$ en $q$ ( $p, q = A, B, X, Y$ )
$H_{sep}$	contribución "de separación" á entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita (dá conta da ruptura de interaccións soluto-soluto)
k	constante de equilibrio para a enolización da cetona
$k_B$	constante de Boltzman
M	masa molecular
M	entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita de A en B
n	número de carbonos

$n$	índice de refracción medido coa luz da liña D do sodio ( $n_D \equiv n$ )
$\Delta_x n$	desviación de $n$ respecto á linearidade en termos de fraccións molares
$\Delta_\phi n$	desviación de $n$ respecto á linearidade en termos de fraccións volúmicas, que é unha boa aproximación ao comportamento ideal
$N$	entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita de A en Y
$N_{Av}$	número de Avogadro
$P_c$	presión no punto crítico
$R$	constante universal dos gases
$R$	refracción molar
$R_\infty$	refracción molar correspondente a radiación de lonxitude de onda infinita
$T$	temperatura
$v$	volumen molar
$\bar{v}_i^{E,\infty}$	volumen molar parcial de exceso a dilución infinita do compoñente $i$ ( $i = 1, 2$ )
$v/R$	grao de volume libre
$\Delta(v/R)$	desviación do grao de volume libre respecto á idealidade (ec. (2.21))
$x$	fracción molar; en ausencia de subíndice alude ao 1º compoñente da mestura; en particular denota a fracción molar do éter nos sistemas {éter + cetona}
$X, Y$	moléculas homeomorfas apolares de A e B, respectivamente

*Letras gregas*

$\alpha$	polarizabilidade molecular media
$\alpha$	coeficiente de expansión térmica
$\alpha^e$	polarizabilidade electrónica media
$\Delta_x(\alpha \gamma vT)$	desviación de $\alpha \gamma vT$ respecto á linearidade expresada en termos de fracción mol (contribución a $C_p^E$ que reflete unha orde sensible ao empacamento)
$\epsilon_0$	permitividade do baleiro
$\gamma$	coeficiente piezotérmico ou de presión térmica
$\mu$	momento dipolar
$\tilde{\mu}$	momento dipolar reducido
$\rho$	densidade

*Superíndices*

E	magnitude de exceso
---	---------------------

*Subíndices*

c	relativo ao punto crítico
g	gas ideal
id	ideal, ou relativo á idealidade
L	líquido

$x$	desviación respecto á linearidade expresada en termos de fracción mol
1	compoñente A
2	compoñente B

# CAPÍTULO 4B

Podemos porque creemos poder

Virgilio

## 4B

# \*\* PREDICIÓN DE VOLUMES OU DE ÍNDICES EMPREGANDO REGRAS DE MESTURA \*\*

### 4B.1

### Regras de mestura

A facilidade coa cal se poden obter datos precisos de índices de refracción en líquidos puros propiciou, xa desde o século XIX, unha entusiástica procura de expresións que relacionasen esta magnitude coa densidade. Con posterioridade tivo lugar a natural extensión do fenómeno ás mesturas, sendo empregadas en moitos casos as devanditas relacións para construír regras de mestura. O fenómeno é comprensible se temos en conta que antes do desenvolvemento dos modernos densímetros de oscilación mecánica, a determinación experimental de volumes de exceso era un proceso longo e tedioso, mentres que os índices de refracción se poden medir con boa precisión e de forma relativamente simple desde hai dous séculos. Incluso hoxe en día, o índice de refracción  $n$  en líquidos e mesturas segue sendo unha propiedade de máis simple e vantaxosa determinación que a densidade  $\rho$ .

O punto de partida é a busca dunha función de  $n$  tal que o cociente  $f(n)/\rho$  non dependa de cambios na temperatura ou no estado da substancia investigada (líquido ou gasoso), senón soamente da lonxitude de onda utilizada para medir o índice de refracción. Cando isto é así, o devandito cociente adquire o rango de propiedade intrínseca do composto e é denominado refracción (ou refractividade) específica, denotándose por  $r$ :

$$r_f = \frac{f(n)}{\rho} = \text{cte} \quad (4B.1)$$

Dado que  $r$  ten unidades de volume por unidade de masa, a extensión a mesturas realízase supoñendo a súa aditividade en termos de fraccións de peso:

$$\frac{f(n)}{\rho} = w_1 \frac{f(n_1)}{\rho_1} + w_2 \frac{f(n_2)}{\rho_2} \quad (4B.2)$$
$$r_f = w_1 r_{f,1} + w_2 r_{f,2} \equiv r_{f,w}$$

Nas ecuacións anteriores o subíndice  $f$  lémbraos cal foi a función elixida, con maior ou menor fortuna, para definir o concepto de refracción específica. Algunhas das  $f(n)$  propostas na literatura son puramente empíricas (Eykmán, Arago-Biot), outras naceron

empíricamente e foron dotadas co tempo de fundamento teórico (Dale-Gladstone, Newton), e hainas que tiveron a súa orixe en modelos ou teorías (Lorentz-Lorenz, Oster e Looyenga) e só despois probaron a súa adecuación parcial ás pautas de comportamento esperadas. Cómpre sinalar neste punto que ningunha das  $f(n)$  propostas verifica de xeito universal a ec. (4B.1), e moito menos a (4B.2); e máis ben acontece que o desempeño de cada unha delas é máis ou menos exitoso dependendo do tipo de compostos involucrados, dos parámetros de operación e do obxectivo que se persiga: predición de  $(\partial n/\partial T)_{P,x}$ , predición de  $n$  ou de  $\rho$  en líquidos puros, emprego da regra de mestura para a predición de  $n$  ou de  $v^E$  en disolucións, estimación de polarizabilidades efectivas, etc. No que segue, citaremos e introduciremos brevemente as  $f(n)$  máis relevantes polo seu interese histórico e/ou polo seu grao de aceptación actual.

A función de Lorentz-Lorenz<sup>(1)</sup>

$$f_{L-L}(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4B.3)$$

foi derivada de forma independente e simultánea a partir das teorías electromagnética (Lorentz) e ondulatoria (Lorenz) da luz, en 1880. Lorenz deduciuna supoñendo que nunha substancia formada por moléculas esféricas e isotropas a velocidade da luz resulta de facer a media ponderada entre o seu valor cando atravesa as moléculas e o que ten no volume libre entre elas. Por outra banda, a clave do desenvolvemento realizado por Lorentz no contexto da teoría do campo electromagnético é o modelo empregado para o cálculo do campo local ou interno (campo medio que actúa sobre cada molécula individual). Un hábil artificio dese modelo é considerar unha esfera de dieléctrico de radio arbitrario centrada na molécula cuxa polarización se quere determinar, resultando finalmente que (constantes de proporcionalidade aparte) a polarizabilidade efectiva da substancia vén dada por  $r_{L-L}$ . A regra de mestura propiamente dita tamén é debida a Lorentz. Hoxe en día é comunmente aceptado<sup>(2)</sup> que a función explicitada en (4B.3) é a máis axeitada para definir a refracción específica e a refracción molar,  $R_{L-L} = Mr_{L-L} \equiv R$ , e para dar conta xa que logo da polarizabilidade efectiva (ver cap. 2, secc. 2.2). A esta aceptación contribúen tanto a fundada base teórica de  $f_{L-L}(n)$  coma o comportamento experimental da razón  $f_{L-L}(n)/\rho$  en líquidos e mesturas, que por regra xeral se achega razoablemente ao descrito polas ecs. (4B.1) e (4B.2). Non obstante, supoñer a constancia deste cociente coa temperatura non sempre conduce a estimacións fiables da derivada  $(\partial n/\partial T)_{P,x}$ . É por iso que moitos investigadores trataron de buscar outras alternativas para  $f(n)$ . Unha función que ofrece nese sentido resultados significativamente mellores é a de Looyenga:<sup>(3)</sup>

<sup>1</sup> Partington, 1953; Heller, 1965

<sup>2</sup> Urbanczyk e Van Hook, 1996

<sup>3</sup> Li et al., 1994

$$f_{\text{Looy}}(n) = n^{2/3} - 1 \quad (4B.4)$$

que se basea na regra de mestura de Landau e Lifshitz para a permitividade relativa,

$$\varepsilon^{1/3} = \phi_1 \varepsilon_1^{1/3} + \phi_2 \varepsilon_2^{1/3} \quad (4B.5)$$

onde as  $\phi_i$  son as fraccións volúmicas ordinarias. (Nótese que a regra de Looyenga se identificaría coa ec. (4B.5) no caso  $v^E = 0$ , previa aceptación da relación de Maxwell.) As funcións de Lorentz-Lorenz e Looyenga coinciden aplicando a condición de gas ideal ( $n \rightarrow 1$ ), como se demostra constatando que as súas expansións a segunda orde en  $n-1$  son idénticas.

O modelo empregado por Lorentz para a estimación do campo local nun líquido está suxeito a certas críticas,<sup>(4)</sup> que non entra dentro do obxectivo do presente capítulo discutir e que deron lugar a outras propostas. Así, por exemplo, Oster considerou máis plausible desde un punto de vista físico o tratamento feito por Onsager, para quen o campo local é aquel que habería nunha cavidade real no interior do medio, supoñendo a este dielectricamente homoxéneo. A elección do campo local de Onsager deriva na función de Oster:

$$f_{\text{Ost}}(n) = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} \quad (4B.6)$$

Cando  $n \rightarrow 1$ , tanto  $f_{\text{L-L}}(n)$  como  $f_{\text{Ost}}(n)$  poden ser substituídas pola función de Newton<sup>(5)</sup> a efectos de avaliar o grao de cumprimento da ec. (4B.1),

$$f_{\text{Nw}}(n) = n^2 - 1 \quad (4B.7)$$

xa que as tres refractividades asociadas amosarán tendencias paralelas nese límite. Así, constantes multiplicativas aparte, a ec. (4B.7) visualízase coma un caso particular das ecs. (4B.3) e (4B.6): o do gas diluído. A súa orixe é non obstante empírica e débese a Newton, como o seu propio nome indica. Anos despois foi deducida por Laplace, quen recorrería curiosamente para tal tarefa á teoría corpuscular da luz (de Newton!). A regra de mestura correspondente pode relacionarse coa definición de permitividade relativa ideal na teoría xeneralizada de Onsager-Kirkwood:<sup>(6)</sup>

$$\varepsilon_{\text{id}} = \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2 \quad (4B.8)$$

A refracción específica de Newton amosou particularmente a súa utilidade predictiva en

---

<sup>4</sup> Oster, 1948

<sup>5</sup> Partington, 1953

<sup>6</sup> Deccroocq, 1964

familias de hidrocarburos isómeros.<sup>(7)</sup>

En medios rarificados, como os gases a baixas presións, o campo macroscópico difire pouco do campo local. Asumindo a súa igualdade pode derivarse a función de Dale-Gladstone, que naceu non obstante de xeito empírico.<sup>(8)</sup>

$$f_{D-G}(n) = n - 1 \quad (4B.9)$$

Posto que nese tipo de medios se ten que  $n \rightarrow 1$ , sería indiferente usar a función de Lorentz-Lorenz, a de Oster, a de Newton ou a de Dale-Gladstone para avaliar a bondade das predicións baseadas na constancia das refractividade: as ecuacións (4B.3), (4B.6) e (4B.7) redúcense en tales condicións á ec. (4B.9) multiplicada por unha constante.

Entre as funcións de  $n$  puramente empíricas ten especial aceptación a de Eykman,

$$f_{EyK}(n) = \frac{n^2 - 1}{n + 0.4} \quad (4B.10)$$

que foi achada aplicando alternativamente a luz de tres liñas espectrais do hidróxeno a un grande número de líquidos transparentes puros a diferentes temperaturas, e que resulta máis axeitada que a de Lorentz-Lorenz para estimar a dependencia de  $n$  con  $T$ ,  $(\partial n / \partial T)_{P,x}$ . De feito, as súas predicións de  $n$  para líquidos puros a altas temperaturas teñen case a mesma fiabilidade que os valores experimentais.<sup>(9)</sup> Nun traballo recente propuxemos unha parametrización da regra de mestura de Eykman consistente na substitución do termo 0.4 por un parámetro  $a$ , dependente dos valores das derivadas  $(\partial n_i / \partial T)_P$  e  $(\partial \rho_i / \partial T)_P$  ( $i = 1, 2$ ). O método deu bos resultados en sistemas do tipo {THF +  $n$ -alcanos}.<sup>(10)</sup>

Unha función empírica de grande simplicidade é a proposta por Arago e Biot, entre outros:<sup>(11)</sup>

$$f_{A-B}(n) = n \quad (4B.11)$$

Se o volume de exceso é nulo, a correspondente regra de mestura para a refractividade coincidirá coa nosa expresión aproximada para describir o comportamento ideal do índice de refracción,  $n_\phi$  (cap. 2, secc. 2.6).

$$n = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2 \equiv n_\phi \quad (4B.12)$$

Idéntico comentario se aplica á regra de mestura de Dale-Gladstone.

<sup>7</sup> Organic Solvents, 1986

<sup>8</sup> Partington, 1953; Li et al., 1994

<sup>9</sup> Eykman, 1895; Organic Solvents, 1986

<sup>10</sup> Piñeiro et al., 1999

<sup>11</sup> Heller, 1965

É doado imaxinar que tamén se poden atopar na literatura regras de mestura para o índice de refracción que non se basean na aditividade da razón  $f(n)/\rho$ . É máis, a miúdo a densidade da mestura está ausente da súa formulación, o que fai que o seu interese sexa limitado xa que non ofrecen, como as anteriores, a posibilidade de predicir volumes de exceso a partir de medidas de  $n$ . Entre as regras máis usadas nese subgrupo citaremos<sup>(12)</sup> a proposta por Eyring e John,

$$(E-J) \quad n = \left( \phi_1 \sqrt{n_1} + \phi_2 \sqrt{n_2} \right)^2 \quad (4B.13)$$

a deducida por Heller supoñendo a equivalencia das ecuacións de *scattering* da luz de Debye e Rayleigh,

$$(H) \quad \frac{n - n_1}{n_1} = \frac{3}{2} \phi_2 \left[ \frac{(n_2/n_1)^2 - 1}{(n_2/n_1)^2 + 2} \right] \quad (4B.14)$$

e a versión simplificada da ecuación de Wiener, que se aplicaría a corpos isotrópos de simetría esférica e presupón a aditividade do volume:

$$(Wie) \quad \frac{n^2 - n_1^2}{n^2 + 2n_1^2} = \phi_2 \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \quad (4B.15)$$

Nótese que a relación funcional empregada na regra de mestura de Wiener nos lembra á de Lorentz-Lorenz. A diferenza estriba esencialmente en que nesta se toma como referencia a constante dieléctrica do baleiro, mentres que naquela se toma a do solvente.

Nun traballo de referencia,<sup>(13)</sup> Heller analizou polo miúdo as regras de mestura de Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Arago-Biot, Wiener e Heller, atopando as interrelacións seguintes:

- Lorentz-Lorenz convértese en Dale-Gladstone aplicando a condición de solución diluída isorrefractiva ( $n \rightarrow n_1$ ,  $n_2 \rightarrow n_1$ ).
- Wiener é equivalente a Lorentz-Lorenz cando esta se simplifica supoñendo  $v^E = 0$ , e ademais  $n_1 \rightarrow 1$ .
- Heller non é máis que a forma límite de Wiener para o caso de solucións diluídas ( $n \rightarrow n_1$ ). (De feito a ec. (4B.14) non se reduce correctamente no límite  $\phi_2 \rightarrow 1$ , a non ser que o sistema sexa isorrefractivo, como ben anotou Aminabhavi.<sup>(14)</sup>)
- Heller en sistemas isorrefractivos ( $n_2 \rightarrow n_1$ ) toma a forma de Dale-Gladstone ou Arago-Biot con aditividade de volumes (ec. (4B.12)).

<sup>12</sup> Heller, 1965; Tasic et al., 1992; Aminabhavi et al., 1994

<sup>13</sup> Heller, 1965

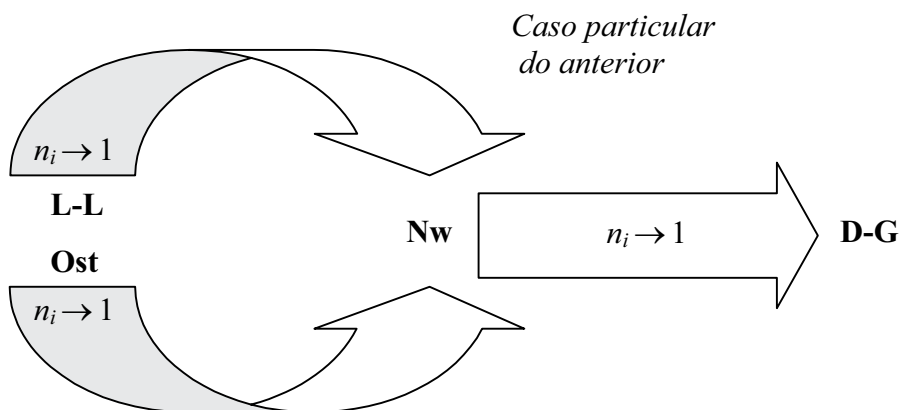
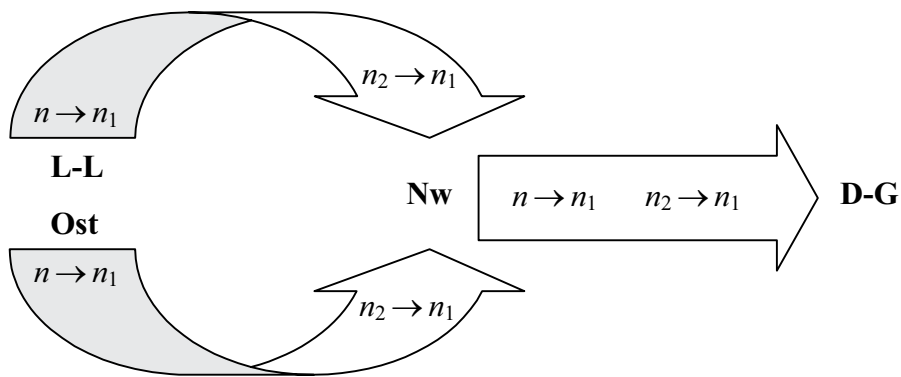
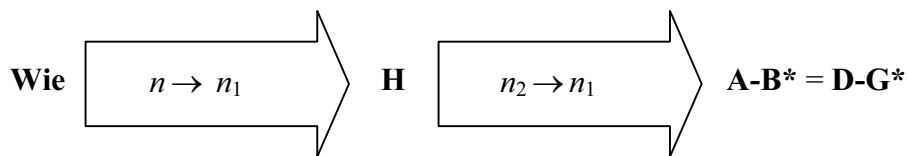
<sup>14</sup> Aminabhavi, 1984

Baseándose nestas observacións, Heller concluíu que a regra de mestura de Lorentz-Lorenz é a que ten máis ampla aplicabilidade, seguida da de Wiener, mentres que as outras tres serían de aplicación moito máis limitada.

Incluindo na análise anterior as regras de mestura de Oster e Newton, e operando de xeito análogo a como o fixera Heller, constatamos que se pode engadir outra anotación á súa lista:

- Oster convértese en Newton ao aplicar a condición de solución diluída isorrefractiva ( $n \rightarrow n_1, n_2 \rightarrow n_1$ ), e á súa vez Newton transfórmase en Dale-Gladstone baixo idénticos límites.

Os seguintes esquemas integran os apuntamentos de Heller e doutros autores coas nosas achegas (os asteriscos denotan a suposición  $v^E = 0$ ):



$$\mathbf{L-L} (n_i \rightarrow 1) = \mathbf{Looy} (n_i \rightarrow 1)$$

$$\mathbf{Wie} (n_1 \rightarrow 1) = \mathbf{L-L}^* (n_1 \rightarrow 1)$$

Se adoptásemos a liña de argumentación de Heller, estas relacións nos levarían a concluír que o ámbito de aplicación das diversas regras de mestura, e por conseguinte a bondade das predicións asociadas, deben minguar conforme ás seguintes secuencias:

$$\mathbf{L-L} > \mathbf{Nw}$$

$$\mathbf{Ost} > \mathbf{Nw}$$

$$\mathbf{Nw} > \mathbf{D-G} > \mathbf{A-B}$$

$$\mathbf{L-L} > \mathbf{Wie} > \mathbf{H}$$

No fondo, isto implicaría que as predicións derivadas dunha regra de mestura son máis fiables canto maior sexa a súa complexidade funcional! Co gallo de probar a validez das súas conclusións Heller avaliou, para un par de sistemas binarios e unha serie reducida de concentracións, as diferenzas entre os valores experimentais de  $n$  e os calculados coas regras de mestura de L-L, D-G, A-B, Wie e H. Ao constatar que non sempre a bondade das predicións seguía a secuencia esperada segundo os seus razoamentos, suxeriu que as discrepancias se debían a unha compensación de signos puramente fortuíta sobre un limitado rango de concentracións.

Neste capítulo pretendemos amosar que o razoamento de Heller era erróneo e que a aparente maior cobertura dunha regra de mestura non garante en absoluto a súa maior fiabilidade a efectos da obtención de predicións. Aínda máis, veremos que o feito de que unha determinada ecuación forneza para un sistema mellores predicións de  $v^E$  que todas as demais, non significa necesariamente que esa preferencia se teña que manter cando a mesma ecuación se emprega en sentido inverso para obter  $n$  a partir de  $\rho$ . Trataremos tamén de dar unha explicación global e racional (sen deixar marxe a sucesos "fortuítos") ao feito de que unha regra de mestura poida conducir a resultados óptimos para un sistema e pésimos para outro.

Co obxectivo devandito utilizamos as regras de mestura de Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Oster, Newton, e Arago-Biot para predicir alternativamente os volumes de exceso e os índices de refracción dos nosos 12 sistemas {cicloéter + cetona}, incluíndo tamén no segundo caso as ecuacións de Wiener e Heller. Na avaliación da bondade das distintas predicións achamos preferible usar en cada caso os 99 puntos da

curva Redlich-Kister, no canto dos datos experimentais orixinais, e esa avaliación realizouse sempre de forma global sobre toda a curva. Operando de tal xeito minimízase o risco de que os erros aleatorios alteren as nosas apreciacións.

## 4B.2 Avaliación da bondade dunha predición

Para cuantificar axeitadamente o éxito dun modelo, teoría, ou ecuación, a efectos da predición de propiedades en sistemas binarios, é desexable que a bondade desas predicións se avalíe de tal xeito que

- i) sexa posible realizar comparacións entre distintos sistemas,
- ii) a fiabilidade desa avaliación non dependa da xeometría ou da simetría das curvas.

Asombrosamente, nunha ampla revisión da literatura non atopamos ningún método para medir a desviación entre valores calculados e experimentais que cumprise ambas as dúas condicións. No que segue expoñeremos e comentaremos criticamente cada unha das opcións existentes, para rematar coa proposta dunha nova alternativa.

A forma máis simple de medir a desviación global,  $\eta$ , entre datos experimentais e valores preditos ou calculados, é facendo unha media aritmética:<sup>(15)</sup>

$$\eta = \frac{1}{n} \sum (y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}) \quad (4B.16)$$

onde  $y$  denota a propiedade física de interese e o sumatorio se fai sobre  $n$  puntos. A clara vantaxe desta ecuación, da que carecen as seguintes, é que nos informa sobre o signo neto das desviacións sobre todo o rango de concentracións. O seu defecto é que non verifica ningunha das dúas condicións amentadas anteriormente. Por unha banda, non se pode usar para comparar resultados en diferentes sistemas ou propiedades, e soamente é útil cando a nosa pretensión é a de confrontar o desempeño de varios modelos na descrición dunha determinada propiedade nun sistema dado. Por outra banda, se a dependencia de  $y$  coa concentración é sigmoide, ou se as curvas experimental e calculada teñen simetrías diferentes con valores máximos (ou mínimos) similares, é moi probable que a ec. (4B.16) subestime o erro da predición, xa que as contribucións positivas e negativas a  $\eta$  poden chegar a cancelarse en grande medida. Este último problema desaparece cando a media se realiza sobre os valores absolutos das desviacións,<sup>(16)</sup>

$$\eta = \frac{1}{n} \sum |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}| \quad (4B.17)$$

<sup>15</sup> Nath e Bender, 1981; Aminabhavi, 1984

<sup>16</sup> Nagata, 1975; Marchetti et al., 1999

ou (máis comunmente) sobre os seus cadrados,<sup>(17)</sup> o que se coñece como RMSD (*Root Mean Square Deviation*),

$$\eta = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}})^2}{n}} \quad (4B.18)$$

pero en ambos os dous casos segue persistindo o carácter específico que tiña a ec. (4B.16). A solución pasa entón por traballar con desviacións relativas, dando o valor de  $\eta$  en tanto por cento,<sup>(18)</sup>

$$\eta = \frac{100}{n} \sum \left| \frac{y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}}{y_{\text{exp}}} \right| \quad (4B.19)$$

ou en tanto por un.<sup>(19)</sup> A desvantaxe das desviacións relativas é que diverxen cando  $y_{\text{exp}} \rightarrow 0$ , o que resulta especialmente problemático en curvas sigmoides, que se ven discriminadas respecto ás parabólicas por unha clara sobreestimación do erro en aquelas. Unha variante da ecuación anterior atopada durante a revisión bibliográfica<sup>(20)</sup>

$$\eta = \frac{100}{n} \left| \sum \frac{y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}}{y_{\text{exp}}} \right| \quad (4B.20)$$

presenta idéntico inconveniente, que se vería talvez compensado pola cancelación parcial de contribucións positivas e negativas que producirían o efecto oposto. De todos os xeitos, e ao igual que acontecía coa ec. (4B.16), o erro sería sistematicamente subestimado en certos casos de dependencia parabólica de  $y$  coa concentración e diferente simetría das curvas experimental e calculada.

Mención aparte merece unha definición que roza o absurdo e que podemos achar nalgúns traballos de Tassi e col., no contexto da análise de índices de refracción:<sup>(21)</sup>

$$\eta = \frac{100}{n} \sum |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}| \quad (4B.21)$$

Sendo  $y = n$ , é doado supoñer que o factor 100 ten a finalidade de minimizar o número de cifras decimais da desviación (é inusual que a súa primeira cifra significativa se atope antes do terceiro decimal). Isto non sería en absoluto criticable se non fose porque os autores a presentan coma unha porcentaxe (*calculated average percent deviation (%)*), o que non

<sup>17</sup> Romani et al., 1989; Tasic et al., 1992; Aznárez et al., 1998; Giner et al., 2005

<sup>18</sup> Nagata, 1975

<sup>19</sup> Pina e Francesconi, 1998

<sup>20</sup> Arancibia e Katz, 1993

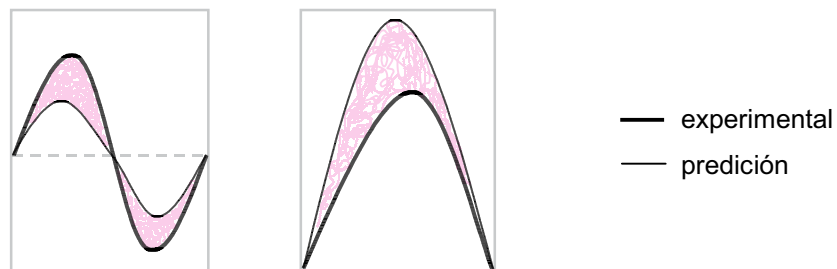
<sup>21</sup> Franchini et al., 2001; Baraldi et al., 2002

responde á realidade e transmite a falsa idea de estar fornecendo unha magnitude relativa.

A seguinte ecuación é a nosa proposta para definir unha desviación global  $\eta$  que non presente ningún dos inconvenientes anteriores:

$$\eta = 100 \frac{\sum |y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}|}{\sum |y_{\text{exp}}|} \quad (4B.22)$$

O cociente de sumatorios mantén o carácter relativo das ecs. (4B.19) e (4B.20) evitando ao mesmo tempo a diverxencia do denominador, mentres que a suma de valores absolutos imposibilita a cancelación parcial de contribucións. Cando se opera cun número elevado de puntos cubrindo todo o rango de concentracións, como é o noso caso ( $n = 99$ ), o cociente de sumas pode visualizarse coma unha razón de integrais, é dicir, coma unha razón de áreas. Nos exemplos de abaixo,  $\eta$  sería o produto de dividir a área raiada entre a área baixo as curvas experimentais,



tomándose sempre as dúas con signo positivo.

A ec. (4B.22) empregouse neste traballo para avaliar nos nosos sistemas a bondade das predicións de  $v^E(x)$  e  $\Delta_\phi n(x)$  a partir das diferentes regras de mestura, realizándose despois unha análise comparativa. Posto que en ambas as dúas magnitudes temos casos de curvas sigmoides, a ec. (4B.19) non tería servido con eficacia aos nosos intereses: non se podería garantir que as inevitables diverxencias non fosen afectar ás conclusións finais. A ausencia de diverxencias é tamén a razón que nos leva a recomendar o uso da ec. (4B.22) como **función obxectivo** en técnicas de minimización das desviacións para axustar datos experimentais a ecuacións teóricas.

### 4B.3 Predición de volumes de exceso

Dar por boa a ec. (4B.2) para unha determinada  $f(n)$  abre a porta á predición de  $n$  ou de  $\rho$  en mesturas, estimando unha magnitude a partir da outra. Concretamente, para predicir a

densidade deben coñecerse os índices de refracción da mestura e dos líquidos puros, así como as densidades destes últimos. O salto cualitativo que supón tratar de estimar tamén o volume de exceso, aínda que inmediato, é relativamente recente.<sup>(22)</sup> A expresión analítica que nos fornece o valor predito para  $v^E$  xa foi analizada en profundidade no cap. 2 (secc. 2.6.a):

$$(v^E)_f = x_1 v_1 \left( \frac{f(n_1)}{f(n)} - 1 \right) + x_2 v_2 \left( \frac{f(n_2)}{f(n)} - 1 \right) \quad (4B.23)$$

Empregando as funcións de Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Oster, Arago-Biot e Newton, aplicamos a ec. (4B.23) aos nosos datos; os resultados recóllense nas figuras 4B.1-4B.12, onde as predicións para cada sistema binario son presentadas na secuencia devandita. Ao pé de cada figura, unha pequena táboa informa da bondade das distintas predicións en termos de erros relativos (ec. (4B.22)), entendendo neste contexto a palabra "erro" como unha desviación dos valores preditos respecto aos experimentais. Nas mini-táboas aparecen ordenadas as funcións por erro relativo crecente, co gallo de facilitar posteriormente as comparacións entre sistemas. Chegados aquí cómpre lembrar que eses erros se refiren ao sistema na súa globalidade, e que na nosa definición de  $\eta$  non se inclúe ningún factor de ponderación para privilexiar unhas fraccións molares respecto a outras. Tal aclaración parece necesaria á vista dalgún caso paradoxal: Por exemplo, para o sistema {THF + 2-heptanona} (fig. 4B.9), parecería a primeira vista que a peor predición é a de Arago-Biot, cando na táboa o último lugar o ocupa a función de Newton. Esta aparente contradición débese a que a nosa percepción visual tende a centrarse nas diferenzas entre os máximos (ou mínimos) das curvas. O certo é que a relación  $|(v^E)_f|_{\text{máx}} > |v^E|_{\text{máx}}$  repercute positivamente en  $\eta$ , mentres que a relación inversa o fai negativamente, debido ao peso das diferenzas nas concentracións extremas. Este factor é o que determina a ordenación da parte final da táboa no exemplo sinalado, xa que a curva de Newton é máis negativa que a experimental mentres que a de Arago-Biot é menos negativa.

Nas figuras 4B.1-4B.12 non soamente se comparan as curvas  $v^E$ - $x$  experimentais coas preditas ( $x$  denota a fracción molar do éter), senón que cada gráfica deste tipo vai acompañada doutra na que se representa a desviación real de  $r$  da presunta linearidade (ec. (4B.2)), na que se baseou a predición. Adoptando o formalismo do cap. 2, denotamos esta desviación por  $\Delta_w r$ :

$$(\Delta_w r)_f = r_f - r_{f,w} = r_f - (w_1 r_{f,1} + w_2 r_{f,2}) \quad (4B.24)$$

Un detido exame das 12 figuras permítenos apreciar dúas dobres implicacións:

$$(\Delta_w r)_f > 0 \Leftrightarrow (v^E)_f < v^E$$

<sup>22</sup> Fucaloro et al., 1978; Nakata e Sakurai, 1987; Arancibia e Katz, 1993

$$(\Delta_w r)_f < 0 \Leftrightarrow (v^E)_f > v^E$$

Para explicalas consideraremos en particular o caso  $r_f = r_{L-L}$ , para o cal se ten que

$$(\Delta_w r)_{L-L} = \frac{R^E}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{R^E}{M} \quad (4B.25)$$

Lémbrese que a refracción molar  $R$ , e polo tanto tamén a refractividade específica de Lorentz-Lorenz, poden ser relacionadas ben co volume hard-core, ben coa polarizabilidade electrónica (cando  $n$  se mide a frecuencias ópticas), en función dos nosos intereses (cap. 2, secc. 2.2), mentres que as outras refractividades se visualizarían como aproximacións máis ou menos deficientes ao mesmo concepto. Entón, en virtude da ec. (4B.25),  $(\Delta_w r)_{L-L} > 0$  indica un aumento do volume hard-core ao mesturar: é polo tanto natural que unha predición de volume baseada na suposta aditividade de  $r_{L-L}$  peque por defecto, e de aí que  $(v^E)_{L-L} < v^E$ . E viceversa, ignorar unha diminución do volume hard-core durante a mestura implica realizar unha estimación de  $v^E$  por exceso.

As diversas representacións de  $(\Delta_w r)_f$  fixéronse directamente cos puntos experimentais, sen recorrer a curvas derivadas de axustes. Deste xeito pode observarse que a bondade das predicións de  $v^E$  en cada sistema parece estar relacionada coa dispersión dos puntos nas gráficas  $\Delta_w r$ - $x$ : a maior dispersión mellor predición. Cualitativamente, esta tendencia obedecería a que as estimacións do volume de exceso son mellores canto menos se desvíe  $r$  do suposto comportamento aditivo, é dicir, canto menor sexa o cociente  $\Delta_w r/r_w$ , situación na que se amplifican os erros experimentais aleatorios.

A figura 4B.13 é un exemplo detallado do método seguido para elaborar as predicións e construír as 12 figuras anteriores. Eliximos o sistema {1,4-dioxano + 2-pentanona} e a regra de mestura de Lorentz-Lorenz, para a cal se obtén unha desviación global  $\eta$  do 3.1% entre o volume de exceso estimado e o experimental. A representación de  $\Delta_x n/x(1-x)$  fronte a  $x$ , con puntos pouco dispersos verbo da curva de axuste, suxire que os datos de índice de refracción son de alta calidade. Cando estes datos se combinan coas densidades (necesariamente interpoladas, posto que  $\rho$  e  $n$  non se mediron a concentracións idénticas) e se calcula  $(\Delta_w r)_{L-L}$ , obtense unha nube de puntos ao redor da liña do cero. Por iso a regra de mestura de Lorentz-Lorenz fornece predicións tan boas nese sistema. Estas realizáronse directamente a partir dos puntos experimentais, logo os volumes de exceso resultantes foron axustados a unha curva Redlich-Kister. O cálculo de  $\eta$  fíxose entón cos 99 puntos de cada curva, a real e a predita.

Chegados a este punto xorde a pregunta obrigada: Que é o que determina o éxito dunha regra de mestura na predición de  $v^E$ ? Nas figuras que vimos de comentar obsérvase que

para unha mesma  $f(n)$ ,  $\eta$  toma un amplo abano de valores nos 12 sistemas estudados; por exemplo, para  $f_{L-L}(n)$  o erro relativo varía desde o 3.1% até o 270%. Nunha exhaustiva (e francamente desesperante) análise inicial dos datos, non fomos quen de atopar unha explicación racional a esas variacións. Centramos a nosa atención na función de Lorentz-Lorenz, que tiña desde un principio un especial atractivo para nós debido á posibilidade de traballar directamente coa refracción molar. Así, no caso  $r_f = r_{L-L}$  a ec. (4B.2) é equivalente á definición de  $R_{id}$ ,

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 = R_{id} \quad (4B.26)$$

e no canto de fixarnos en  $\Delta_w r$  podemos considerar  $R^E$  (ec. (4B.25)). Pois ben, tentamos sen éxito achar unha correlación entre a bondade das predicións de  $v^E$  baseadas na ec. (4B.26) e algunha das magnitudes relacionadas, como  $R^E$ ,  $R^E/R_{id}$ ,  $v^E$ ,  $\Delta(v/R)$  ou  $\Delta_\phi n$ , entre outras. Por suposto, nesta fracasada busca non nos limitamos a manexar a nosa definición de  $\eta$  (ec. (4B.22)) senón que consideramos inicialmente todas as existentes na literatura, que foron revisadas na sección anterior. Pareceu entón tomar forma a decepcionante idea de que a fiabilidade das predicións era algo puramente aleatorio. A clave para saírmos do impase déunola un comentario aparentemente trivial de Fucaloro,<sup>(23)</sup> a propósito do emprego da ec. (4B.26) para predicir densidades: o autor afirma que en ausencia de datos experimentais de  $\rho$ , é mellor estimalas supoñendo  $R = R_{id}$  que  $v = v_{id}$ ; logo explica que isto se debe a que a función  $R(x)$  adoita ser moito máis linear que  $v(x)$ , polo que a primeira aproximación é moito menos groseira que a segunda. Tal reflexión levounos de inmediato ao seguinte razoamento:  $(v^E)_f$  se achegará tanto máis a  $v^E$  canto máis linear sexa o produto  $Mr_f$  con respecto a  $v$ . En concreto, no caso Lorentz-Lorenz a bondade das predicións deberá correlacionarse coa razón  $|R^E/v^E|$ , ou mellor aínda, co cociente entre as correspondentes magnitudes relativas:  $|(R^E/R_{id})/(v^E/v_{id})|$ . E unha regra de mestura xenérica do tipo expresado na ec. (4B.2) fornecerá mellores predicións do volume de exceso canto menor sexa a razón  $|(\Delta_w r/r_w)/(v^E/v_{id})|$ . Non obstante, posto que o índice empregado para medir a bondade das predicións,  $\eta$ , dá conta da desviación entre dúas curvas (e non entre dous valores de  $v^E$  a unha  $x$  dada), para poder establecer comparacións deben introducirse sumatorios nos anteriores cocientes, cubrindo todo o rango de concentracións; e con argumentos idénticos aos empregados na sección 4B.2 isto farase de xeito que se eviten as diverxencias. Así, a razón a comparar con  $\eta_{L-L}$  sería  $\Sigma|R^E/R_{id}|/\Sigma|v^E/v_{id}|$ .

Na figura 4B.14 representamos conxuntamente as magnitudes  $R^E/R_{id}$  e  $v^E/v_{id}$  para cada un dos nosos sistemas. Se comparamos esta figura coa 4A.8, na que se confrontaban  $R^E$  e  $v^E$ , apreciaremos que naquel caso as ordes de magnitude das dúas propiedades diferían moito máis. É dicir, a desigualdade  $|R^E| \ll |v^E|$ , que se cumpría na meirande parte dos sistemas, non se mantén necesariamente cando cambiamos as cantidades absolutas polas

<sup>23</sup> Fucaloro, 2002

relativas. Afondando nisto descubrimos a seguinte relación empírica:

$$\frac{\sum \left| \frac{R^E}{R_{id}} \right|}{\sum \left| \frac{v^E}{v_{id}} \right|} \cong 4 \frac{\sum |R^E|}{\sum |v^E|} \quad (4B.27)$$

(Os sumatorios cobren como de costume todo o rango de concentracións.)

A única diferenza entre as figuras 4B.14 e 4B.15 é a ordenación dos sistemas: mentres que na primeira se presentan na secuencia habitual, na segunda colócanse as gráficas seguindo a orde crecente da razón  $\sum |R^E/R_{id}| / \sum |v^E/v_{id}|$ , ao tempo que se sinala o seu valor. Nos cálculos utilizáronse os 99 puntos empregados para pintar cada unha das curvas de axuste.

Finalmente, a figura 4B.16 amosa que a nosa hipótese era correcta e que existe unha excelente correlación linear entre  $\eta_{L-L}$  e  $\sum |R^E/R_{id}| / \sum |v^E/v_{id}|$ :

$$\eta_{L-L}/100 = 1.0109 \cdot \left[ \frac{\sum |R^E/R_{id}|}{\sum |v^E/v_{id}|} \right] - 0.0014 \quad (4B.28)$$

[0.0062] [0.0051]

Aínda máis, tendo en conta que o termo independente se anula dentro da banda de erro (número entre corchetes) e que a pendente é practicamente a unidade, xa non cómpre falar dunha simple correlación senón dunha identidade!

$$\frac{\sum |(v^E)_{L-L} - v^E|}{\sum |v^E|} \cong \frac{\sum \left| \frac{R^E}{R_{id}} \right|}{\sum \left| \frac{v^E}{v_{id}} \right|} \quad (4B.29)$$

Co gallo de corroborar isto ampliamos o número de sistemas de 12 a 28: incluímos no estudo mesturas do tipo {THF + *n*-alcano} e {THF + 1-alcol}, desde hexano até decano e desde hexanol até decanol, así como os sistemas binarios {ciclohexano + hexano, + benceno, ou + tolueno}, {hexano ou heptano + etanol}, e {*o*-xileno + benceno}.<sup>(24)</sup> Os coeficientes do axuste linear non variaron, dentro das barras de erro, obténdose unha desviación estándar  $s = 0.012$  e un grao de correlación  $r = 0.9997$ . Ao substituír  $\sum |R^E/R_{id}| / \sum |v^E/v_{id}|$  por  $\sum |R^E| / \sum |v^E|$  a calidade do axuste descende lixeiramente:  $s = 0.016$  e  $r = 0.9994$ , e o factor de proporcionalidade entre  $\eta_{L-L}/100$  e o novo cociente resulta ser

<sup>24</sup> Watson et al., 1965; Singh et al., 1968; Ruel, 1973; Letcher, 1975; Treszczanowicz e Benson, 1977; Amigo et al., 1993; Pintos et al., 1993; Piñeiro et al., (1999, 2000, 2002); Apéndice I

moi próximo a 4 (como se deduce tamén combinando as ecs. (4B.27) e (4B.29)).

Pode parecer sorprendente que se atopasen correlacións tan claras a pesar de que a incerteza e a dispersión dos datos de  $R^E$  adoita ser relativamente importante (lembrar por exemplo as figs. 3B.23-3B.25). Coidamos que a isto contribuíron dous factores: i) o feito de operar coas curvas de axuste Redlich-Kister no canto de facelo cos puntos orixinais, e ii) a flexibilidade intrínseca na nosa definición de  $\eta$  (ec. (4B.22)), que ao visualizar o sistema coma un todo favorece a compensación de erros de distinto signo.

Á vista das figuras 4B.1-4B.12 un conclúe rapidamente que as regras de mestura analizadas non resultan en xeral satisfactorias de cara á predición de  $v^E$  nos nosos sistemas, xa que as desviacións absolutas entre os valores experimentais e os preditos son por termo medio unha orde de magnitude maiores que a incerteza experimental típica. Falando en termos relativos tampouco os resultados son bos (como se pode apreciar examinando as mini-táboas da parte inferior), o que se relaciona por partida dobre e en virtude da discusión anterior co feito de que os volumes de exceso son moi pequenos. Con  $v^E$  grandes a bondade das predicións adoita ser bastante mellor;<sup>(25)</sup> así, non é casual que obtivéramos os menores valores de  $\eta$  para o sistema con maiores volumes de exceso, a pesar de que estes non exceden os 0.2 cm<sup>3</sup>/mol (fig. 4B.12, {1,4-dioxano + 2-heptanona}).

Chama especialmente a atención a regra de mestura de Arago-Biot, que a pesar de fornecer sempre moi malas predicións (con erros relativos maiores do 50%) se converte nunha das mellores opcións cando o sistema está moi preto da idealidade, como acontece con {1,3-dioxolano + ciclopentanona} ou {THP + 2-pentanona}, debido a que nestas circunstancias as demais regras se comportan moito peor. Isto tamén foi observado por Heller<sup>(26)</sup> e lévanos a inferir que Arago-Biot resulta de certa utilidade cando se prevén volumes de exceso ínfimos.

Outro dato relevante que nos achegan as mini-táboas das figs. 4B.1-4B.12 é que as previsións de Heller (secc. 4B.1) non sempre se cumpren. Só é certo que Lorentz-Lorenz e/ou Oster se comportan mellor que Newton, ou que Dale-Gladstone supera a Arago-Biot, no 75% dos casos; e tocante á suposta supremacía de Newton sobre Dale-Gladstone só acontece en 2 dos 12 sistemas. A regra de mestura de Lorentz-Lorenz é a que achega as mellores predicións en 8 dos sistemas estudados, e nos casos restantes este primeiro posto corresponde dúas veces a Newton, unha a Dale-Gladstone, e unha a Arago-Biot. Noutro estudo comparativo onde se aplicaron as mesmas funcións a un conxunto heteroxéneo de sistemas (que inclúe os do Apéndice I), as regras de Eykman e Oster resultaron ser

<sup>25</sup> Nakata e Sakurai, 1987; Arancibia e Katz, 1993; Piñeiro et al., 2000

<sup>26</sup> Partington, 1953; Heller, 1965

netamente superiores nalgúns casos.<sup>(27)</sup> O que determina a bondade dunha predición non é polo tanto a forma funcional da  $f(n)$  elixida, senón (como vimos de explicar) o grao de linearidade que presenta realmente  $Mr_f$  respecto a  $v$  en cada sistema particular, o que é imposible coñecer a priori. Non obstante, é necesario admitir que a regra de mestura de Lorentz-Lorenz é a que estatisticamente fornece na literatura<sup>(28)</sup> mellores predicións para  $v^E$ , o que axuda a explicar a ampla aceptación do cociente  $f_{L-L}(n)/\rho$  como medida da refractividade específica.

Aínda que non aparece reflectido nas figuras, tamén analizamos o comportamento da regra de Looyenga. Constatamos que mellora considerablemente os resultados de Newton na meirande parte dos casos, pero non os de Lorentz-Lorenz. Soamente nos sistemas {diéter + 2-heptanona}, para os cales Lorentz-Lorenz non é unha das mellores opcións, é preferible Looyenga. Así pois, a superioridade de Looyenga sobre Lorentz-Lorenz parece limitarse ao ámbito das predicións da derivada  $(\partial n/\partial T)_{p,x}$ .<sup>(29)</sup>

## 4B.4 Predición de índices de refracción

Coñecidas as densidades da mestura e dos líquidos puros, e os índices de refracción destes, a ec. (4B.2) pode ser empregada para estimar o valor de  $n$  na mestura. A expresión analítica  $n = n(\rho_i, \rho; n_i)$  é diferente para cada  $f(n)$ ; Tasic et al.<sup>(30)</sup> revisaron algunhas delas.

As regras de mestura utilizadas na sección anterior para predicir  $v^E$  (ou  $\rho$ ) a partir de  $n$  foron aplicadas tamén en sentido inverso, coa finalidade de comparar as súas capacidades predictivas en ambos os dous sentidos. Realizáronse ademais estimacións de  $n$  coas regras de Heller e Wiener (ecs. (4B.14), (4B.15)), que por supoñer a aditividade de volumes carecen da dobre utilidade das outras. Na figura 4B.17 compárase a curva experimental  $\Delta_x n-x$  coas preditas a partir das 8 regras de mestura analizadas, para o sistema {1,3-dioxolano + ciclopentanona}. Unha táboa situada na parte inferior reflite a bondade das distintas predicións, calculada coma decote coa ec. (4B.22). Nótese que, a efectos de ordenar as diversas regras pola súa capacidade predictiva nun sistema dado, é indiferente operar con  $n$ ,  $\Delta_x n$  ou  $\Delta_\phi n$ . A representación de simples datos de  $n$  foi desbotada porque as diferenzas entre as curvas terían sido case imperceptibles, e a elección de  $\Delta_x n$  no canto de  $\Delta_\phi n$  foi só unha cuestión de comodidade.

Da confrontación das figs. 4B.3 e 4B.17, e máis en concreto das mini-táboas que as

<sup>27</sup> Piñeiro et al., 2000

<sup>28</sup> Urbanczyk e Van Hook, 1996

<sup>29</sup> Li et al., 1994

<sup>30</sup> Tasic et al., 1992

acompañan, extráese que a superioridade dunha función sobre outra a efectos de predición de volumes non ten por que manterse cando ambas se empregan para estimar índices de refracción. Así, a regra de mestura de Arago-Biot aplicada ao sistema {1,3-dioxolano + ciclopentanona} conduce a mellores estimacións de  $v^E$  pero peores predicións de  $n$  que a regra de Eykman ou a de Dale-Gladstone. Só no 25% dos sistemas estudados se observou idéntica ordenación das funcións por erros relativos crecentes na predición de  $v^E$  e  $n$ .

Co gallo de entender a orixe desta discrepancia imos definir, para unha concentración dada, as cantidades  $\delta_v$  e  $\delta_n$ :

$$\delta_v = v^E - (v^E)_f = v - v_f \quad (4B.30)$$

$$\delta_n = n - n_f \quad (4B.31)$$

Combinando as dúas formas da ec. (4B.2),  $\delta_v$  pode escribirse de forma xenérica como

$$\delta_v = \frac{v}{f(n)} [f(n) - \rho r_{f,w}] \quad (4B.32)$$

Pola contra,  $\delta_n$  non pode ser explicitada sen determinar previamente  $f(n)$ . Imos facelo para os tres casos máis simples: Arago-Biot, Dale-Gladstone e Newton.

$$(A-B) \quad \delta_n = n - \rho r_{A-B,w} = f_{A-B}(n) - \rho r_{A-B,w} \quad (4B.33)$$

$$(D-G) \quad \delta_n = (n-1) - \rho r_{D-G,w} = f_{D-G}(n) - \rho r_{D-G,w} \quad (4B.34)$$

$$(Nw) \quad \delta_n = n - \sqrt{1 + \rho r_{Nw,w}} \quad (4B.35)$$

É claro que a relación entre  $\delta_v$  e  $\delta_n$  dependerá da  $f(n)$  considerada. Por exemplo, para as tres funcións anteriores temos:

$$(A-B) \quad \frac{\delta_n}{\delta_v} = \frac{n}{v} = \frac{f_{A-B}(n)}{v} \quad (4B.36)$$

$$(D-G) \quad \frac{\delta_n}{\delta_v} = \frac{n-1}{v} = \frac{f_{D-G}(n)}{v} \quad (4B.37)$$

$$(Nw) \quad \delta_n = n - \sqrt{n^2 - \delta_v \frac{f_{Nw}(n)}{v}} \quad (4B.38)$$

Á vista destas expresións enténdese que dadas dúas funcións  $f$  e  $f'$ , pode acontecer doadamente que  $\delta_v(f) < \delta_v(f')$  mentres que  $\delta_n(f) > \delta_n(f')$ . Dito con outras palabras, unha determinada regra de mestura pode predicir o volume de exceso dunha solución mellor do

que o fai outra e fornecer non obstante unha peor estimación do seu índice de refracción.

Tocante ás predicións de  $n$  nos nosos sistemas, as ecuacións que amosan en xeral o peor comportamento son as de Heller, Wiener e Arago-Biot. Isto xa era de esperar nos casos de Wiener e Heller, pola perda de información que supón ignorar o volume de exceso; de feito, ambas as dúas regras fornecen estimacións notablemente mellores cando os volumes se aproximan á idealidade, como acontece nos sistemas {1,4-dioxano ou THP + 2-pentanona} e {1,3-dioxolano + ciclopentanona}. Por outra banda, observamos que en sistemas isorrefractivos a desviación global  $\eta$  é practicamente a mesma para Wiener que para Heller. A coincidencia obedece ao feito de que unha ecuación é a forma límite da outra para o caso de solucións diluídas, e a que a fronteira entre o que é diluído e o que non o é se desdébuxa cando  $n_2 \rightarrow n_1$ . En canto ás 6 regras de mestura da forma (4B.2), Lorentz-Lorenz resulta ser a mellor na metade dos casos, mentres que nunha terceira parte este posto é ocupado por Newton e en dous dos sistemas son Arago-Biot e Dale-Gladstone as superiores. Se incluímos na análise os sistemas do Apéndice I atopamos que o primeiro lugar corresponde tamén ás veces a Oster ou Eykman.

Sobra dicir que tampouco agora se verifican as previsións de Heller sobre a suposta superioridade intrínseca dunhas regras de mestura sobre outras (secc. 4B.1): non sempre as ecuacións de Lorentz-Lorenz e Oster funcionan mellor que a de Newton, nin é certo que esta dea mellores resultados que Dale-Gladstone de xeito sistemático. Tampouco acontece na práctica que a ec. de Wiener funcione mellor que a de Heller por ser esta unha forma límite daquela; de feito, as posicións invértense no 50% dos casos. Incluso hai un sistema, {THP + ciclopentanona}, para o cal as estimacións de Lorentz-Lorenz son tan malas que tanto Wiener como Heller as melloran, en contra de toda previsión.

Chegados a este punto xorde a consabida pregunta, análoga á que formulábase na sección anterior: Que factor determina o éxito da ec. (4B.2) na predición de índices de refracción? A resposta obtense seguindo un razoamento tamén análogo. Se as estimacións de  $\Delta_\phi n$  se basean en supoñer que a magnitude  $r_f$  é aditiva, serán tanto mellores canto máis linear sexa a función  $r_f(w)$  verbo de  $n(\phi)$ , isto é, canto menor sexa o cociente adimensional  $|(\Delta_w r/r_w)/(\Delta_\phi n/n_\phi)|$ . (É obvio que agora xa non é indiferente razoar en termos de  $n$ ,  $\Delta_x n$  ou  $\Delta_\phi n$ .) As figuras 4B.18 e 4B.19 exemplifican isto no caso Lorentz-Lorenz, paralelamente a como o facíamos nas figs. 4B.15 e 4B.16 cos volumes de exceso. Lembremos que para  $f_{L-L}$  se ten que  $\Delta_w r/r_w = R^E/R_{id}$ . Na primeira das figuras representamos para cada sistema as magnitudes  $R^E/R_{id}$  e  $\Delta_\phi n/n_\phi$  fronte á fracción molar  $x$  do éter. As 12 gráficas aparecen ordenadas por valores crecentes da razón  $\Sigma|R^E/R_{id}|/\Sigma|\Delta_\phi n/n_\phi|$ . Na figura seguinte vese que, tal e como presumíamos, hai unha correlación linear moi boa entre o devandito cociente e a bondade das predicións de  $\Delta_\phi n$  usando a regra de Lorentz-Lorenz:

$$\eta_{L-L}/100 = 0.3914 \cdot [\Sigma|R^E/R_{id}|/\Sigma|\Delta_\phi n/n_\phi|] - 0.008 \quad (4B.39)$$

$$[0.0056] \quad [0.010]$$

É máis, posto que o termo independente se anula dentro da banda de erro, pode dicirse que hai unha proporcionalidade directa entre ambas as dúas cantidades. Nótese que a derradeira gráfica en 4B.18 corresponde ao sistema {THP + ciclopentanona}, para o cal o cociente  $\Sigma|R^E/R_{id}|/\Sigma|\Delta_\phi n/n_\phi|$  vale 5.6; isto explica que se tivesen obtido pésimas estimacións dos seus índices de refracción con  $f_{L-L}$ , como comentábamos máis arriba.

Se comparamos as figuras 4B.15 e 4B.18, observamos que en liñas xerais semella moito menos xustificable desprezar  $R^E/R_{id}$  fronte a  $\Delta_\phi n/n_\phi$  que facelo fronte a  $v^E/v_{id}$ . Non obstante, esta diferenza non se reflite na práctica en peores estimacións de  $\Delta_\phi n$  que de  $v^E$ , xa que se ve compensada por un factor de proporcionalidade menor que a unidade na ecuación de correlación (4B.39): o erro relativo global que se comete na predición de  $\Delta_\phi n$  é unhas 2.55 veces menor que a razón  $[\Sigma|R^E/R_{id}|/\Sigma|\Delta_\phi n/n_\phi|]$ . Así, as figuras 4B.16 e 4B.19 amosan por exemplo que en ambos casos hai 7 sistemas de 12 para os que se consegue predicir a magnitude de interese cun erro relativo menor do 30%. Claro que eses 7 sistemas non son os mesmos nun caso e noutro, como se comproba cotexando as secuencias de ordenación das gráficas nas figs. 4B.15 e 4B.18.

O único paralelismo que apreciamos entre as predicións de  $\Delta_\phi n$  e de  $v^E$  é que ambas van sempre no mesmo sentido: ou son as dúas máis positivas que os valores experimentais, ou son máis negativas. En linguaxe matemática,

$$\begin{aligned} (\Delta_w r)_f > 0 &\Leftrightarrow (v^E)_f < v^E \Leftrightarrow (\Delta_\phi n)_f < \Delta_\phi n \\ (\Delta_w r)_f < 0 &\Leftrightarrow (v^E)_f > v^E \Leftrightarrow (\Delta_\phi n)_f > \Delta_\phi n \end{aligned}$$

Na sección anterior xa analizamos a primeira parte de cada cadea de implicacións. Para explicar a segunda parte centrarémonos no caso  $r_f = r_{L-L}$ , como fixéramos daquela. Escribir  $(\Delta_w r)_{L-L} > 0$  equivale a dicir que o volume hard-core  $R$  aumenta durante o proceso de mestura. Dispoñemos de datos experimentais de  $v$ , e para predicir  $n$  supoñemos  $R$  aditivo. Se en realidade acontece que  $R^E > 0$ , entón nos nosos cálculos estaremos sobreestimando o grao de volume libre  $v/R$  e, pola ec. (2.10), subestimaremos o valor do índice de refracción, de xeito que  $n_{L-L} < n$  e polo tanto  $(\Delta_\phi n)_{L-L} < \Delta_\phi n$ .

Tras constatar que nos nosos sistemas a capacidade predictiva das regras de mestura analizadas é máis ben baixa, xa sexa nun sentido ou noutro, faise necesaria unha xustificación a este mal comportamento xeneralizado, tan sequera no que atinxe ás ecuacións con base teórica como Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Oster, Newton, Wiener

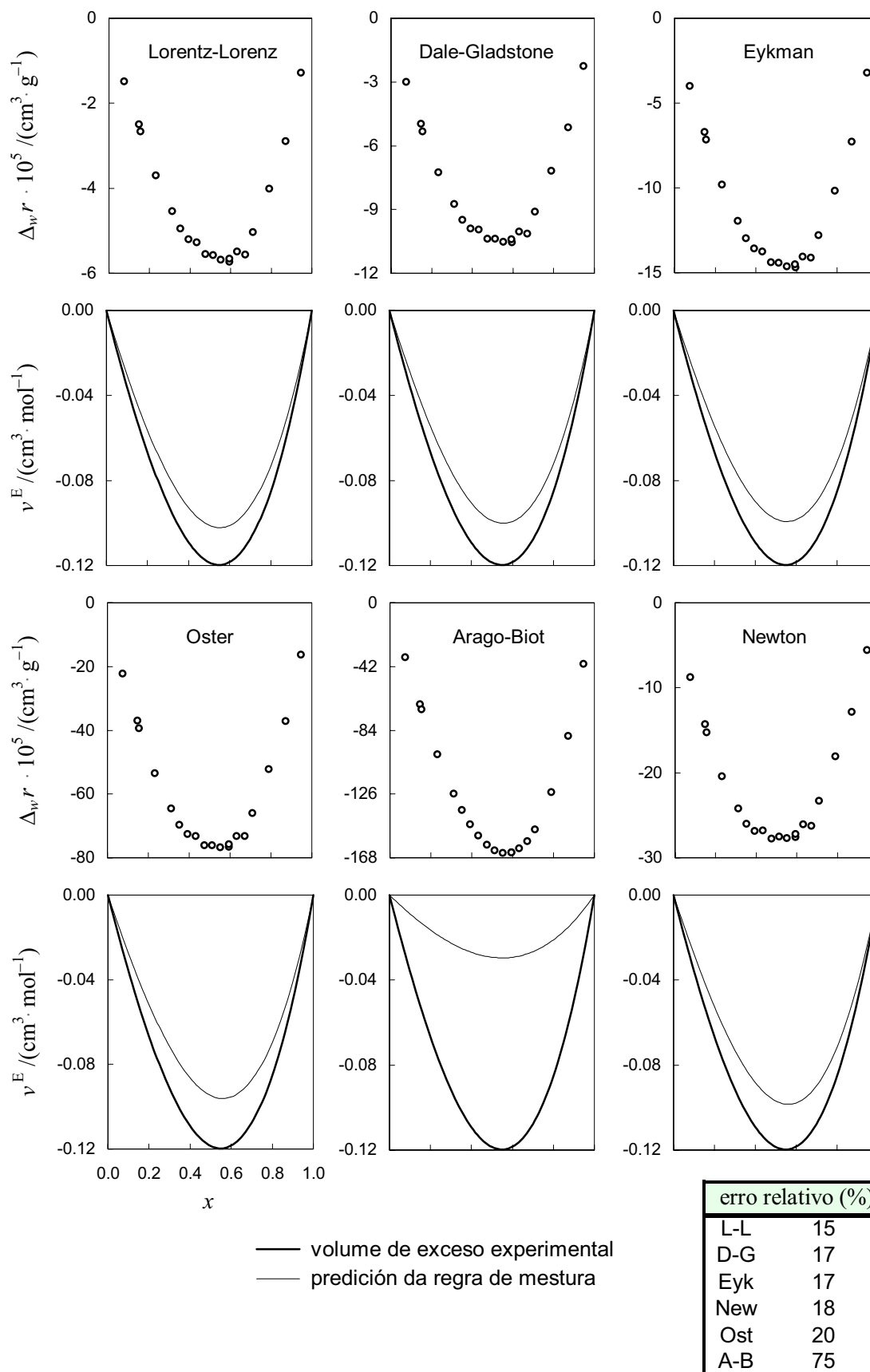
e Heller. Obviando o feito de que as dúas últimas ignoran o volume de exceso, todas eles teñen en común a restrición implícita de imaxinar medios isótropos e homoxéneos: as moléculas posúen simetría esférica e só en presenza dun campo externo se ven como dipolos ou conxuntos de dipolos inducidos. Nas mesturas {cicloéter + cetona} é evidente que esta descrición dista moito da real. Por outra banda, admitir a ec. (4B.2) en calquera das súas formas implica supoñer que a polarizabilidade efectiva dun líquido non varía durante o proceso de mestura, en consonancia coa visualización desta propiedade coma unha característica intrínseca das moléculas, e independente polo tanto da presión, da temperatura e (nas disolucións) da composición. Tal imaxe é a todas luces insatisfactoria: en xeral os procesos de mestura levan asociado un cambio neto de polarizabilidade, debido á perturbación creada pola desaparición duns tipos de contactos e a aparición doutros novos.<sup>(31)</sup>

## @ Resumindo...

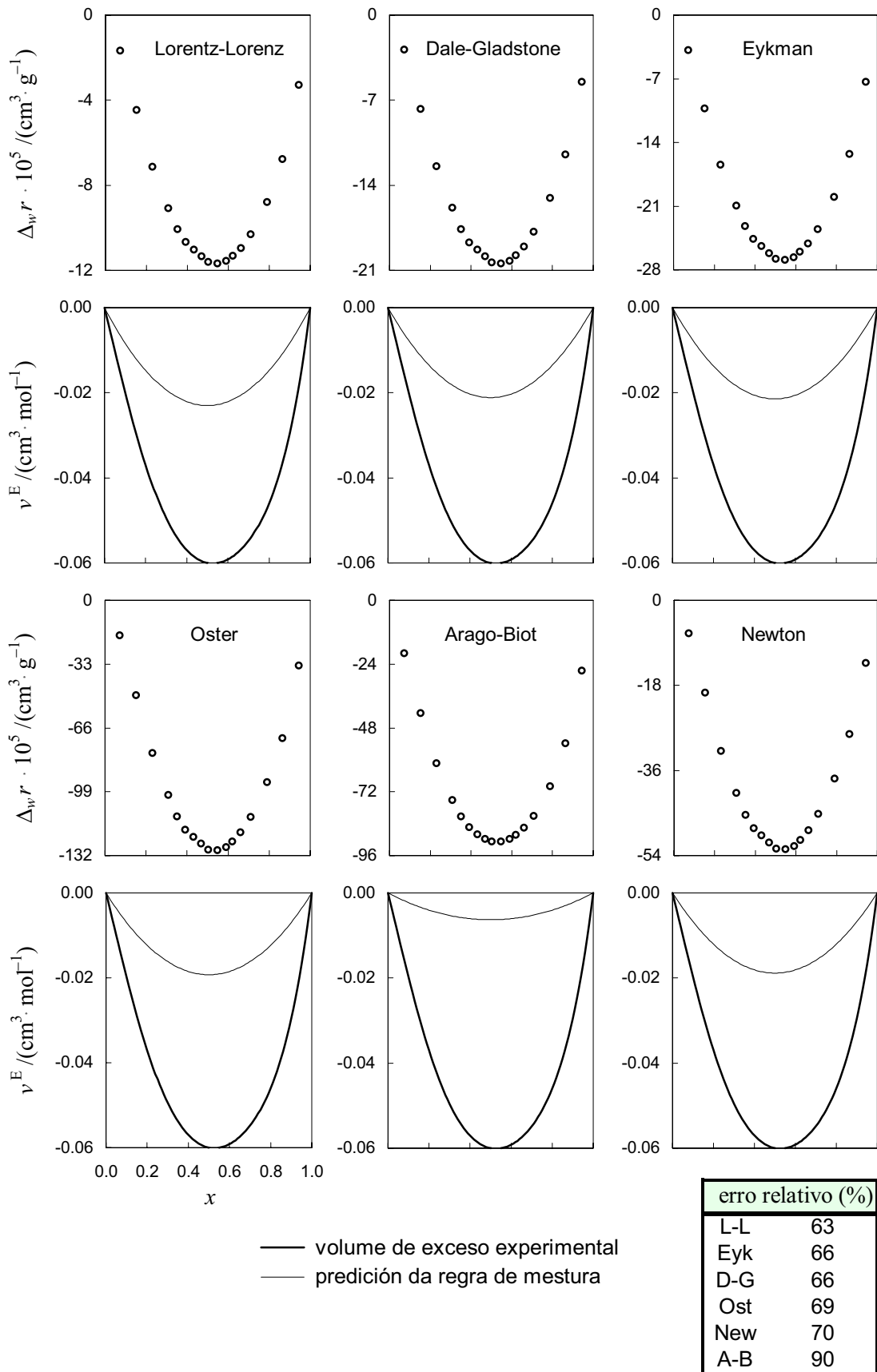
Como principais achegas deste capítulo citaremos en primeiro termo a nosa proposta para avaliar a bondade dunha predición, que coidamos representa unha notable mellora sobre os métodos existentes na literatura. Por outra banda, xustificouse racionalmente a extrema variación que se observa duns sistemas a outros na capacidade predictiva dunha regra de mestura, sexa  $\Delta_{\phi}n$  ou sexa  $v^E$  a magnitude de interese, o que leva a botar por terra as previsións de Heller. Por último analizamos desde un punto de vista teórico a interrelación entre as predicións de  $\Delta_{\phi}n$  e as de  $v^E$ .

---

<sup>31</sup> Aminabhavi e Munk, 1979

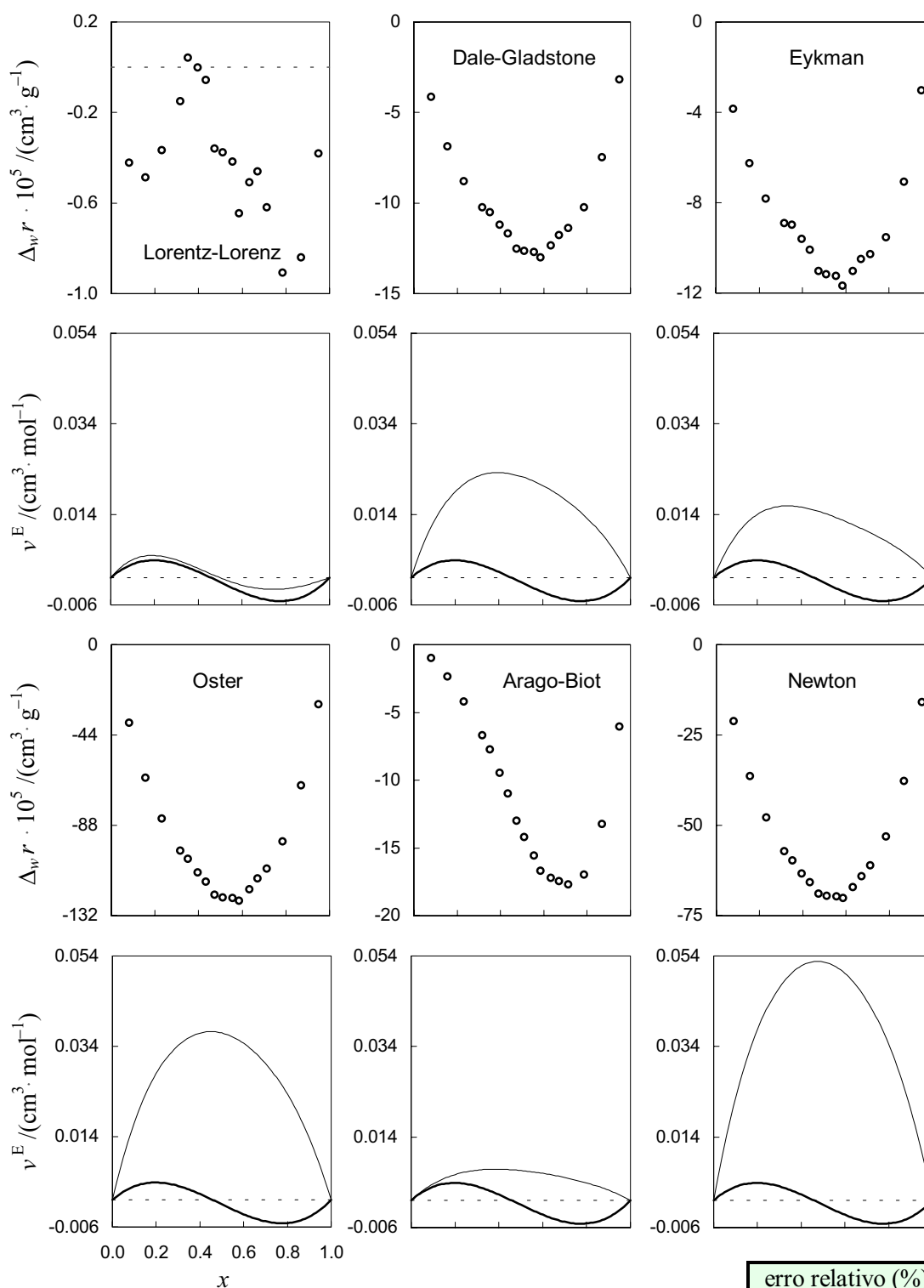


**Figura 4B.1**  
 Predición de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {THF + ciclopentanona}

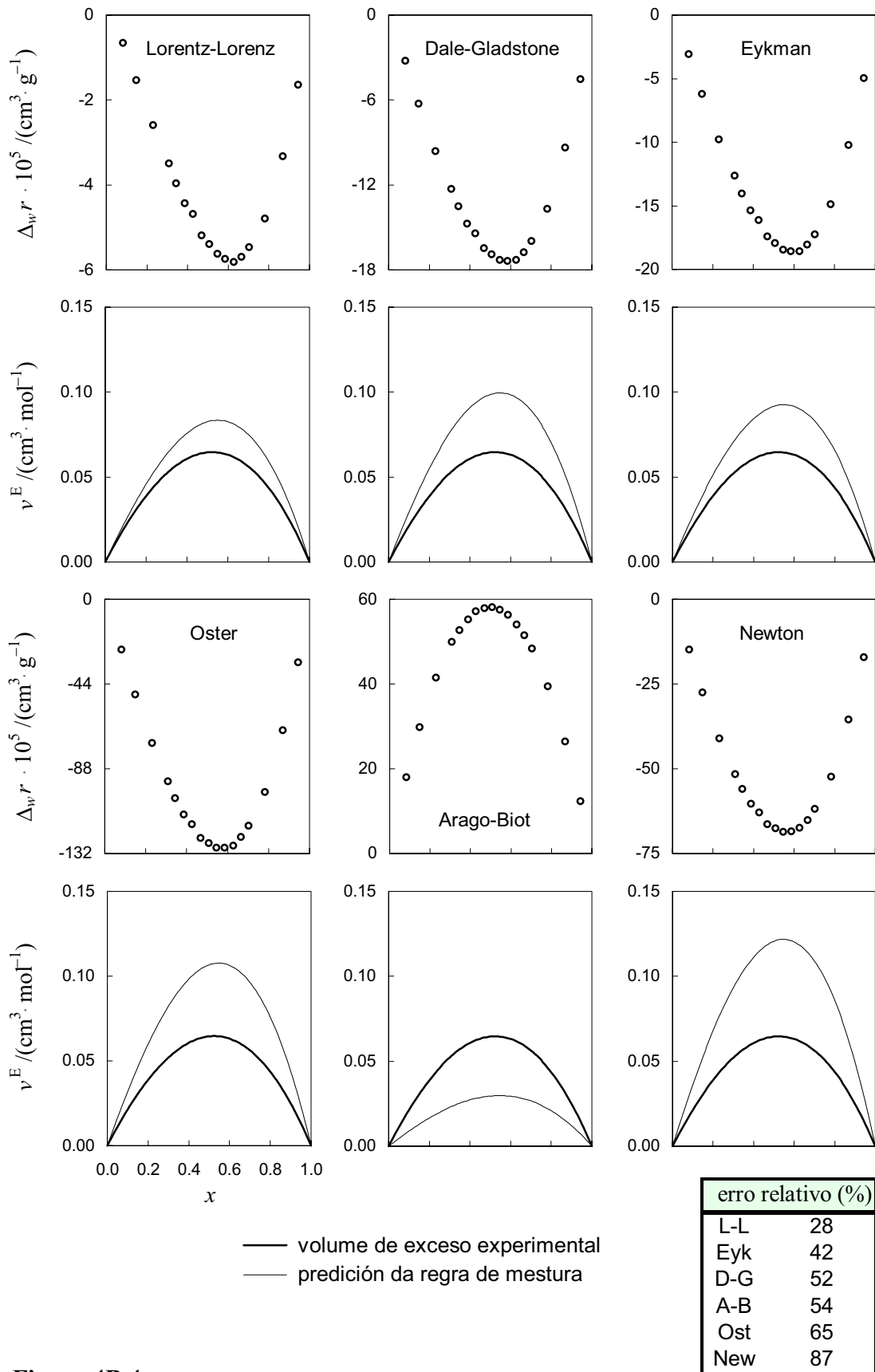


**Figura 4B.2**

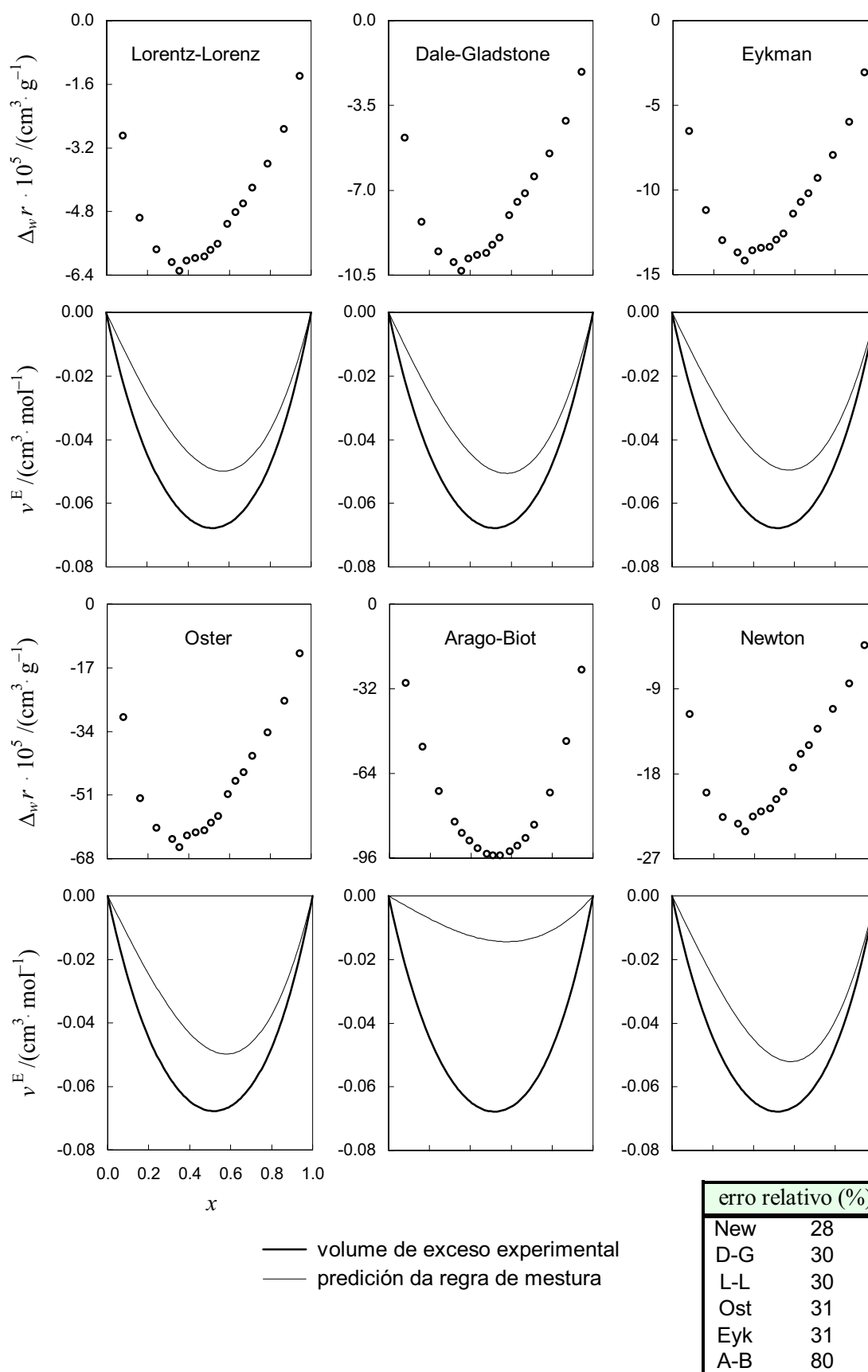
Predición de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {THP + ciclopentanona}



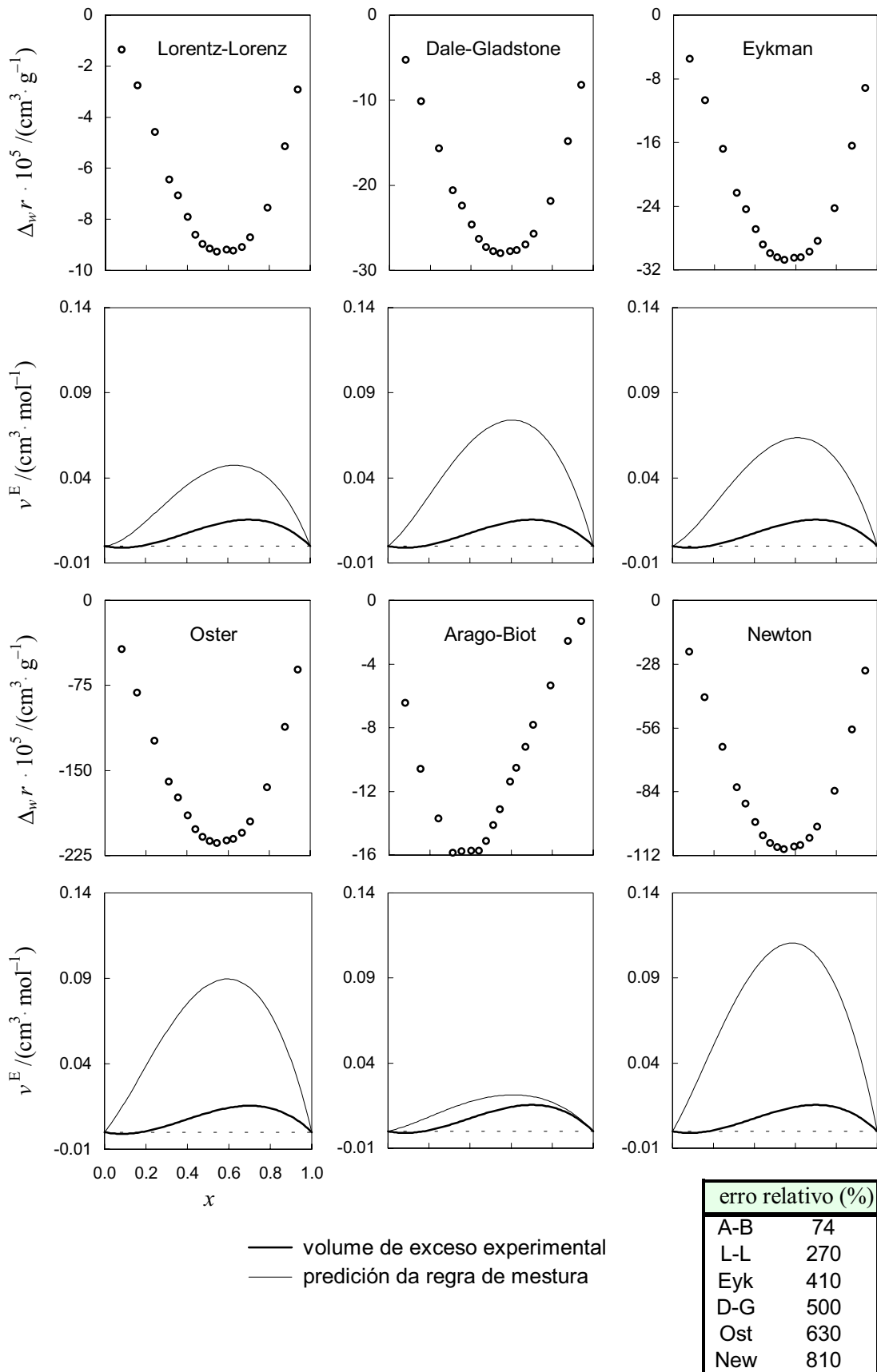
**Figura 4B.3**  
 Predição de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {1,3-dioxolano + ciclopentanona}



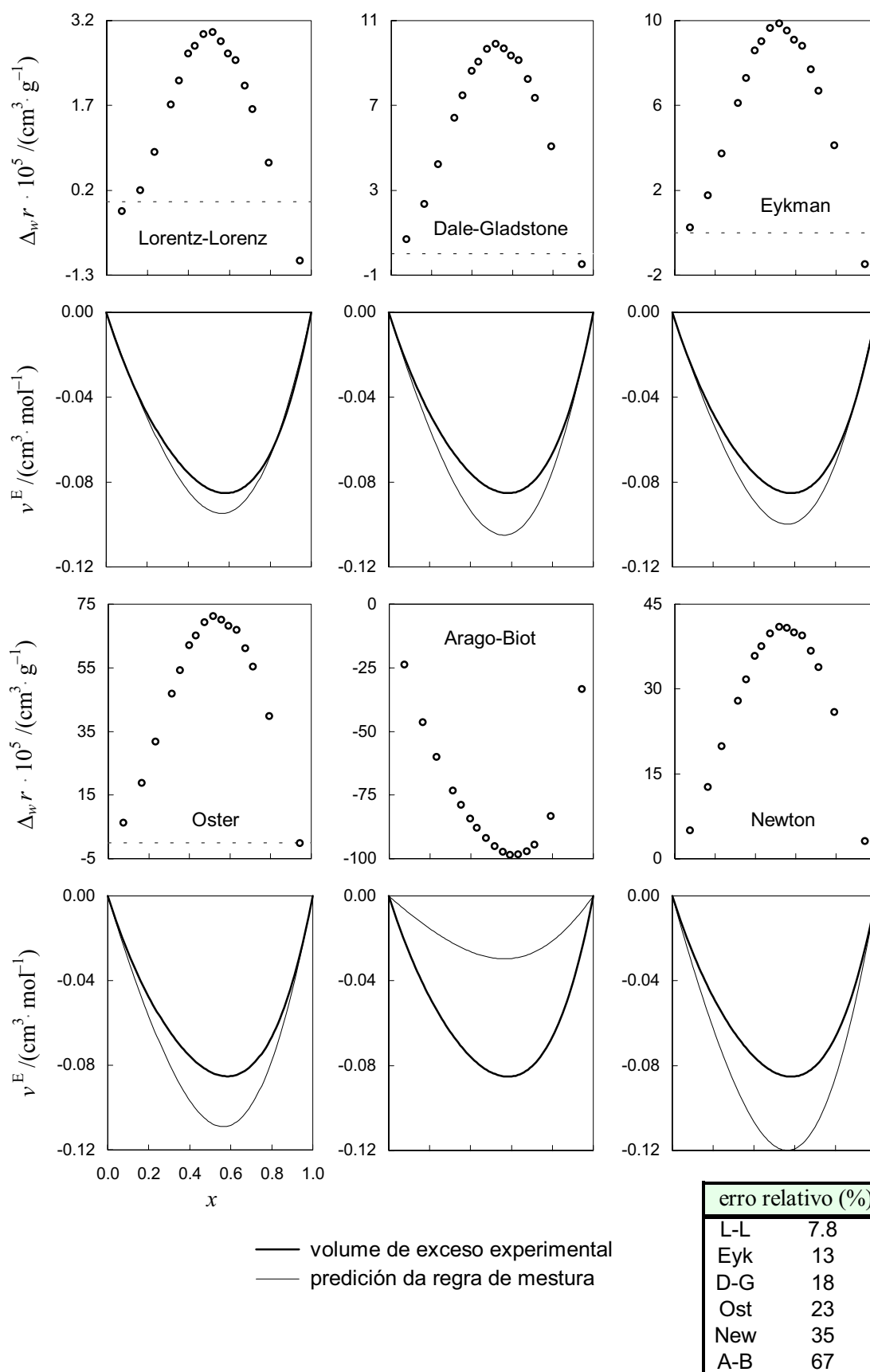
**Figura 4B.4**  
 Predición de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {1,4-dioxano + ciclopentanona}



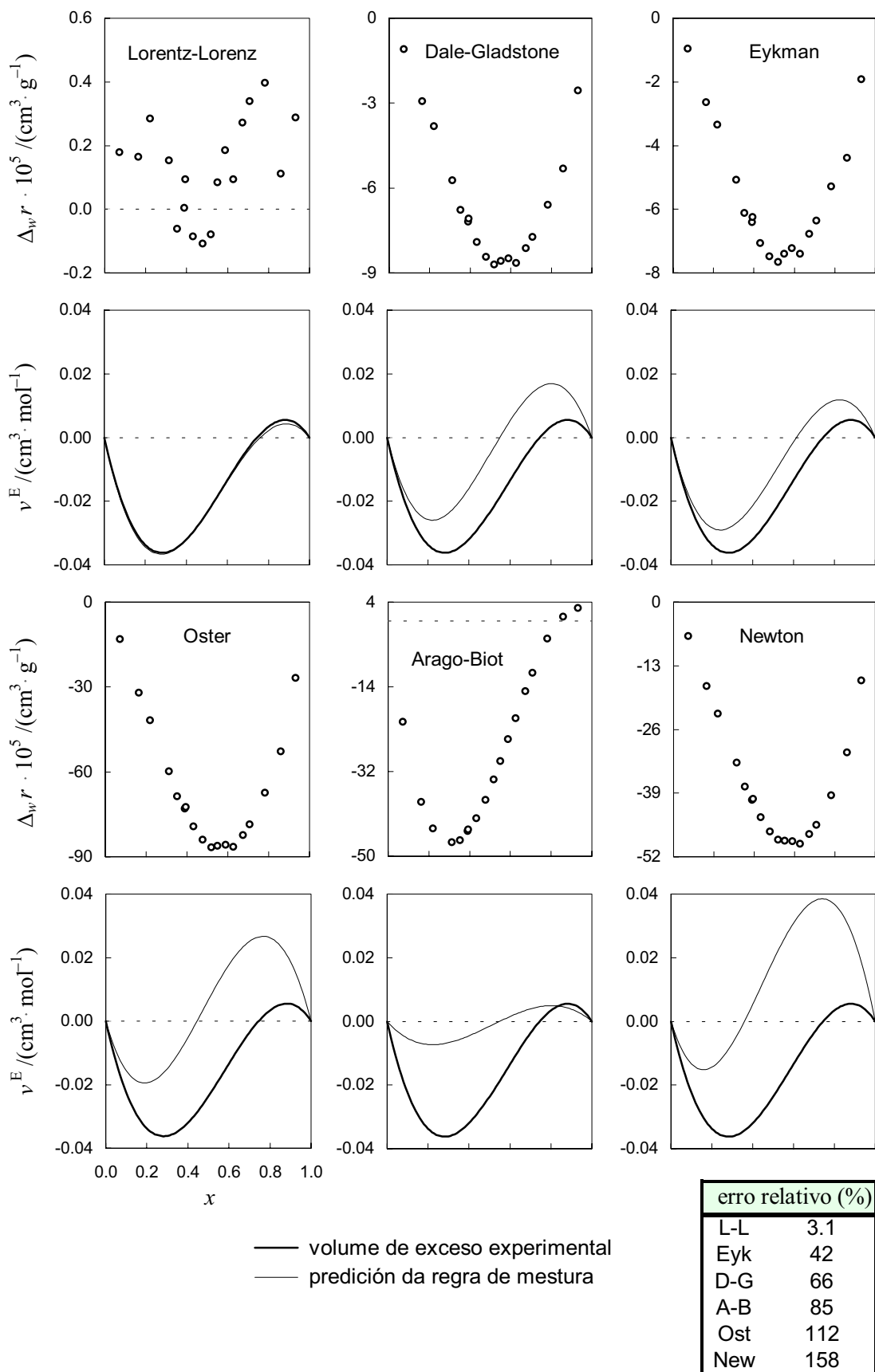
**Figura 4B.5**  
 Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {THF + 2-pentanona}



**Figura 4B.6**  
 Predición de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas reglas de mestura  
 Sistema {THP + 2-pentanona}



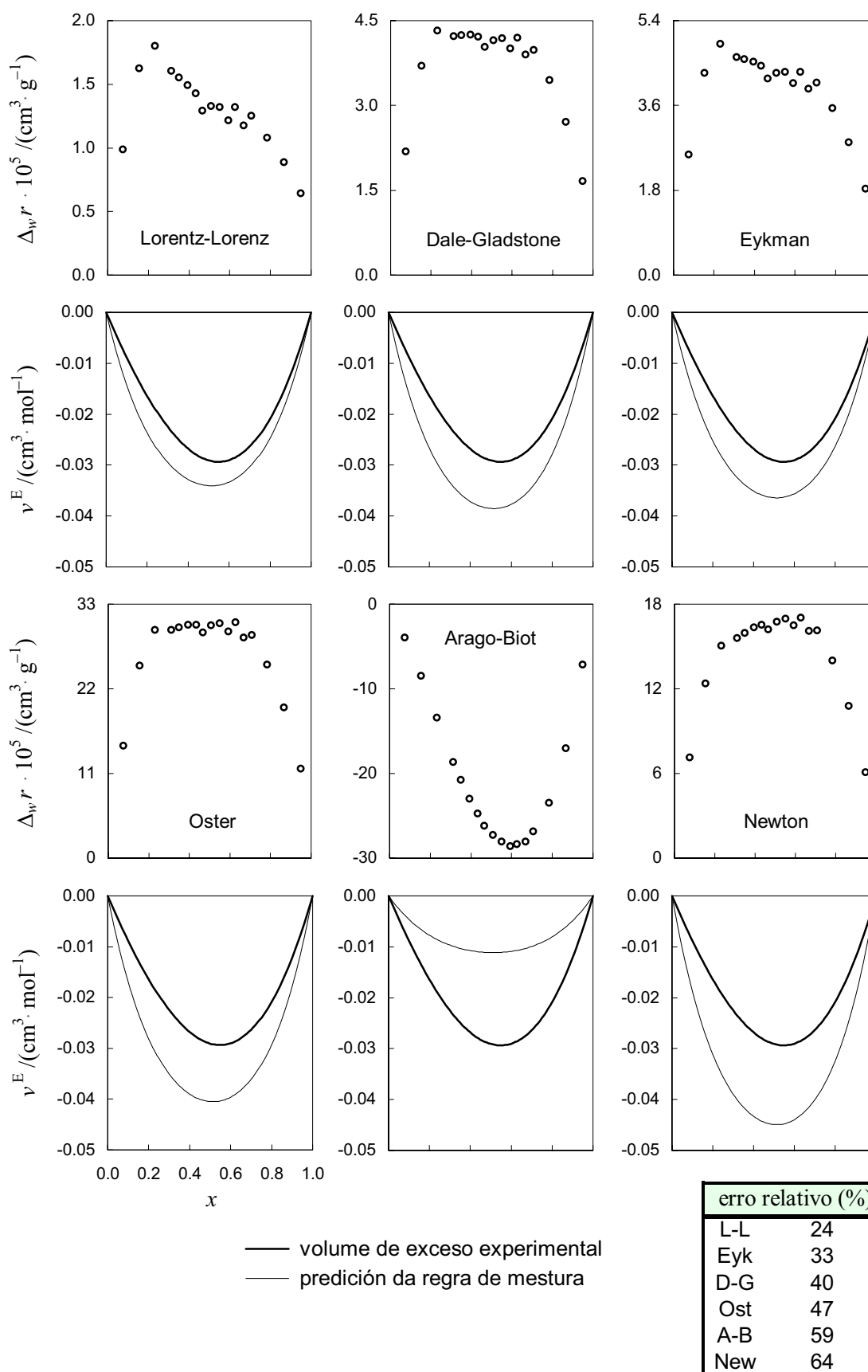
**Figura 4B.7**  
 Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {1,3-dioxolano + 2-pentanona}



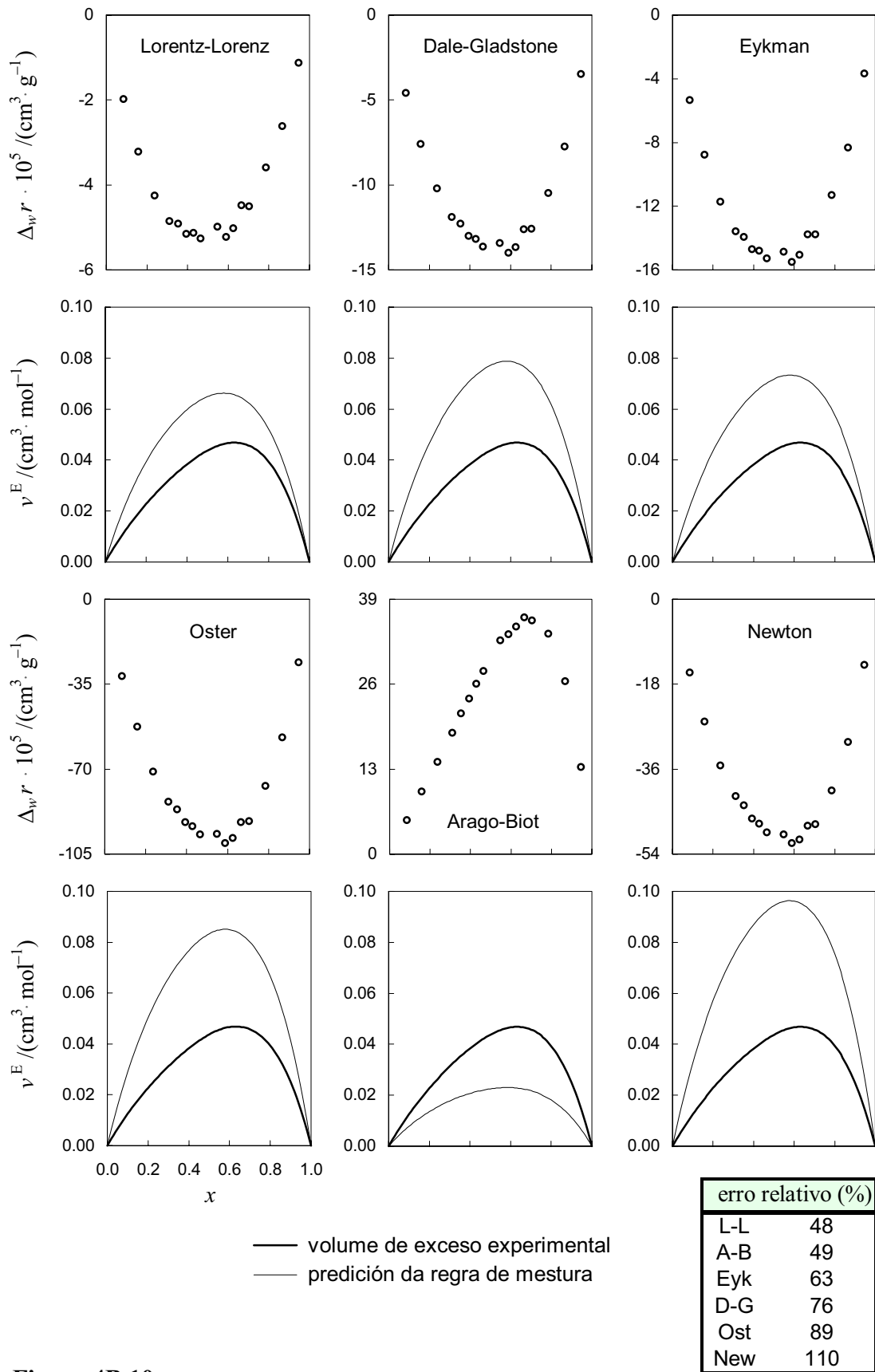
**Figura 4B.8**

Predición de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas reglas de mestura

Sistema {1,4-dioxano + 2-pentanona}

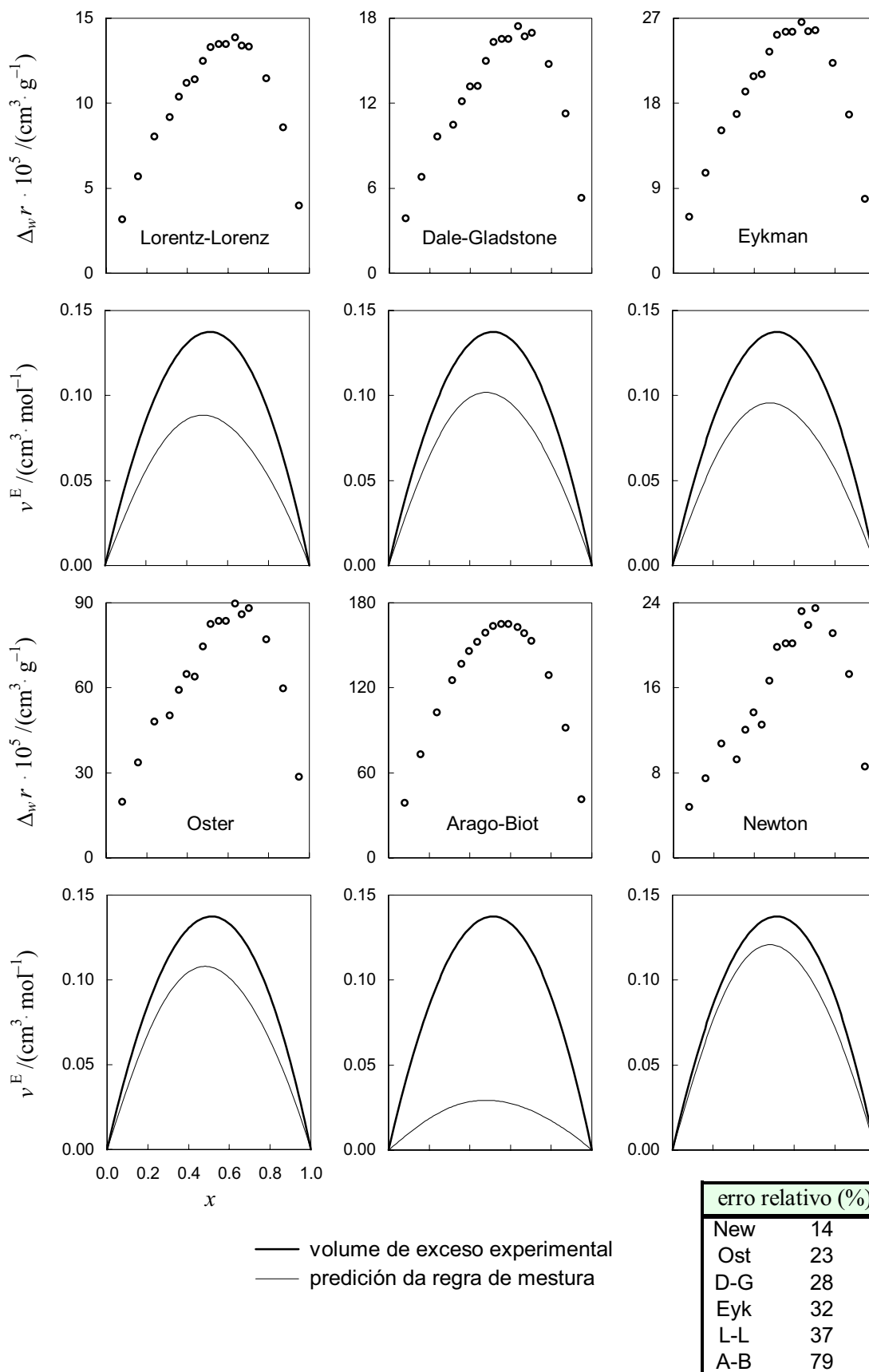


**Figura 4B.9**  
 Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {THF + 2-heptanona}

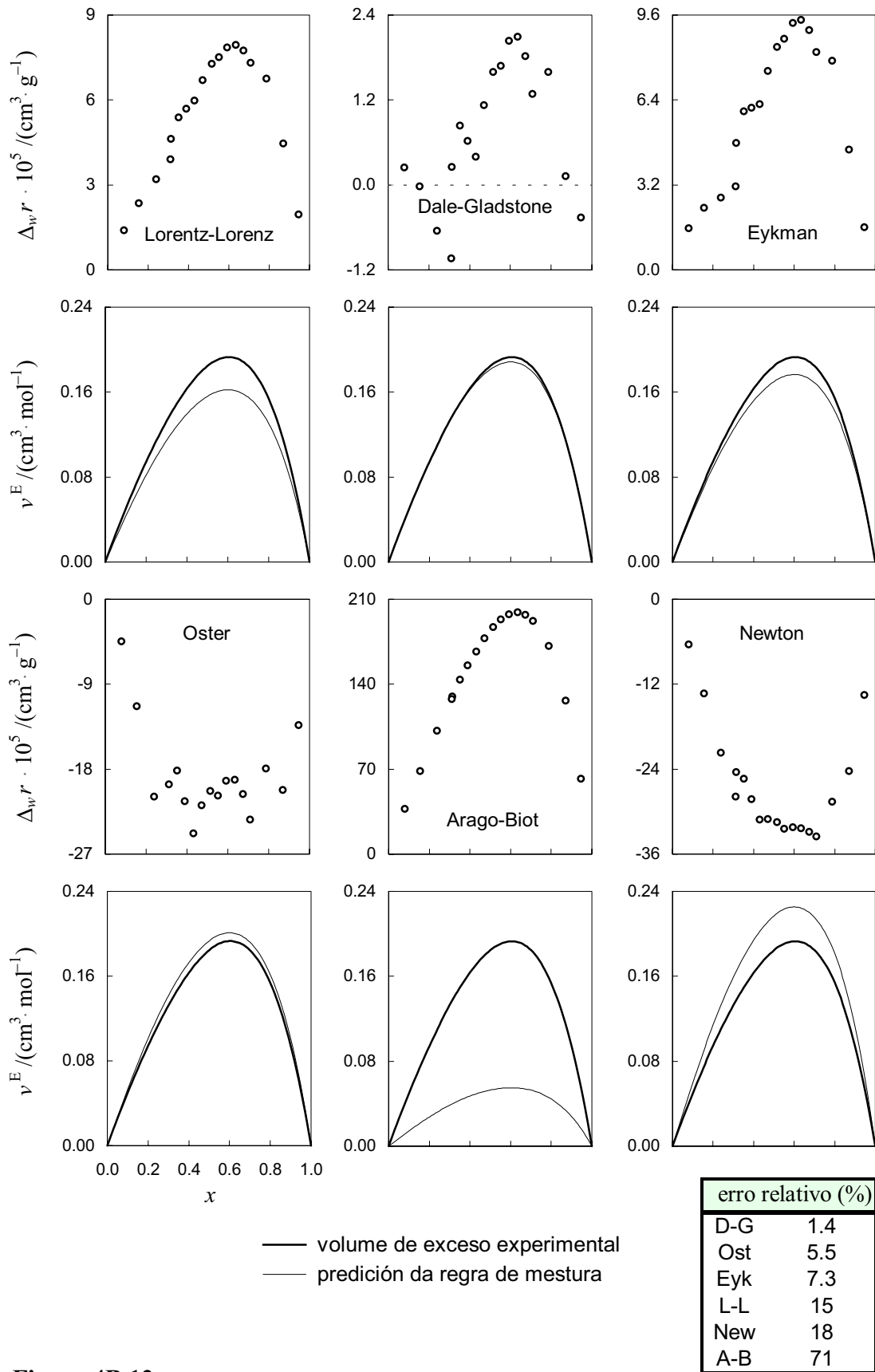


**Figura 4B.10**

Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {THP + 2-heptanona}



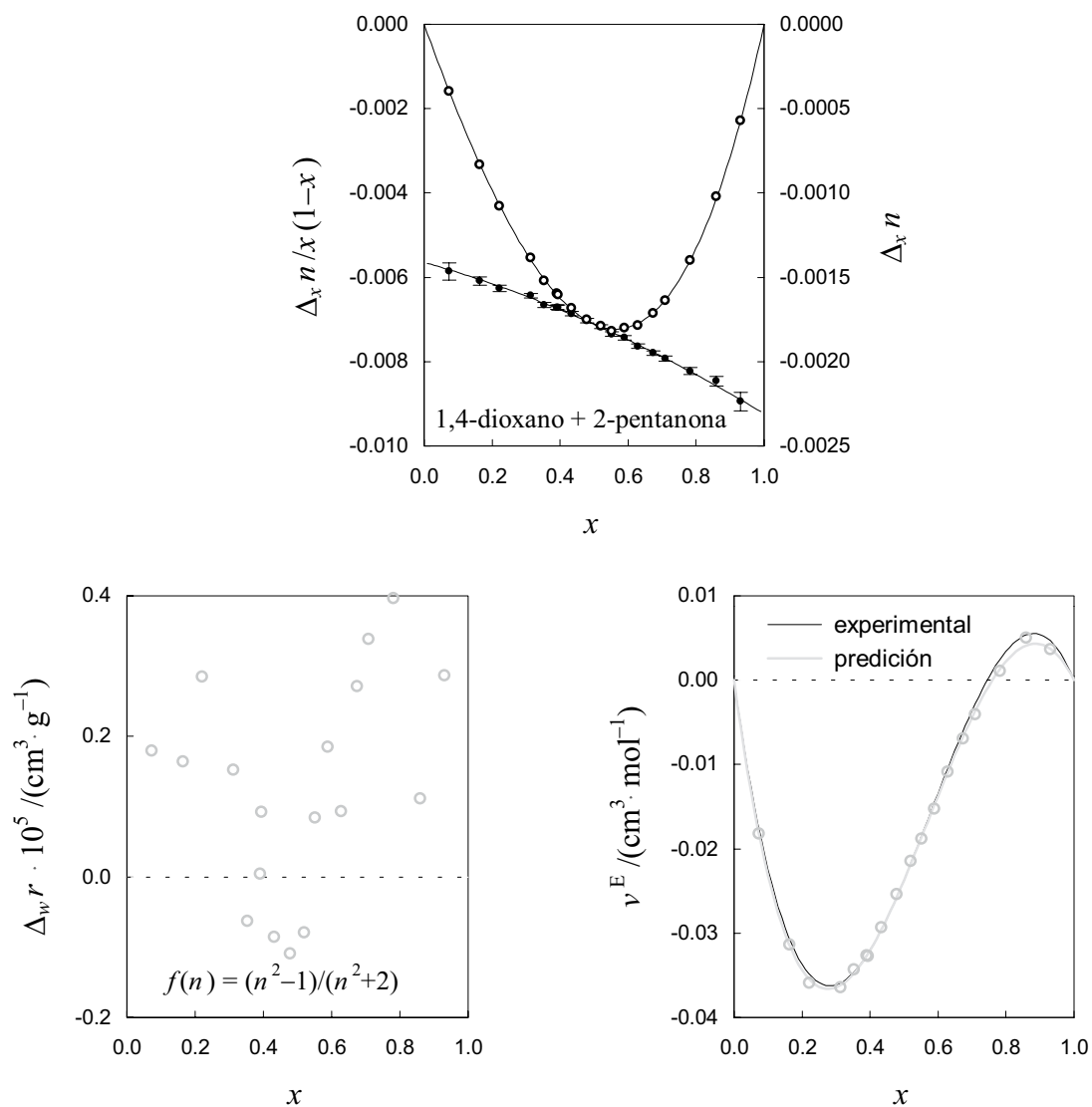
**Figura 4B.11**  
 Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {1,3-dioxolano + 2-heptanona}



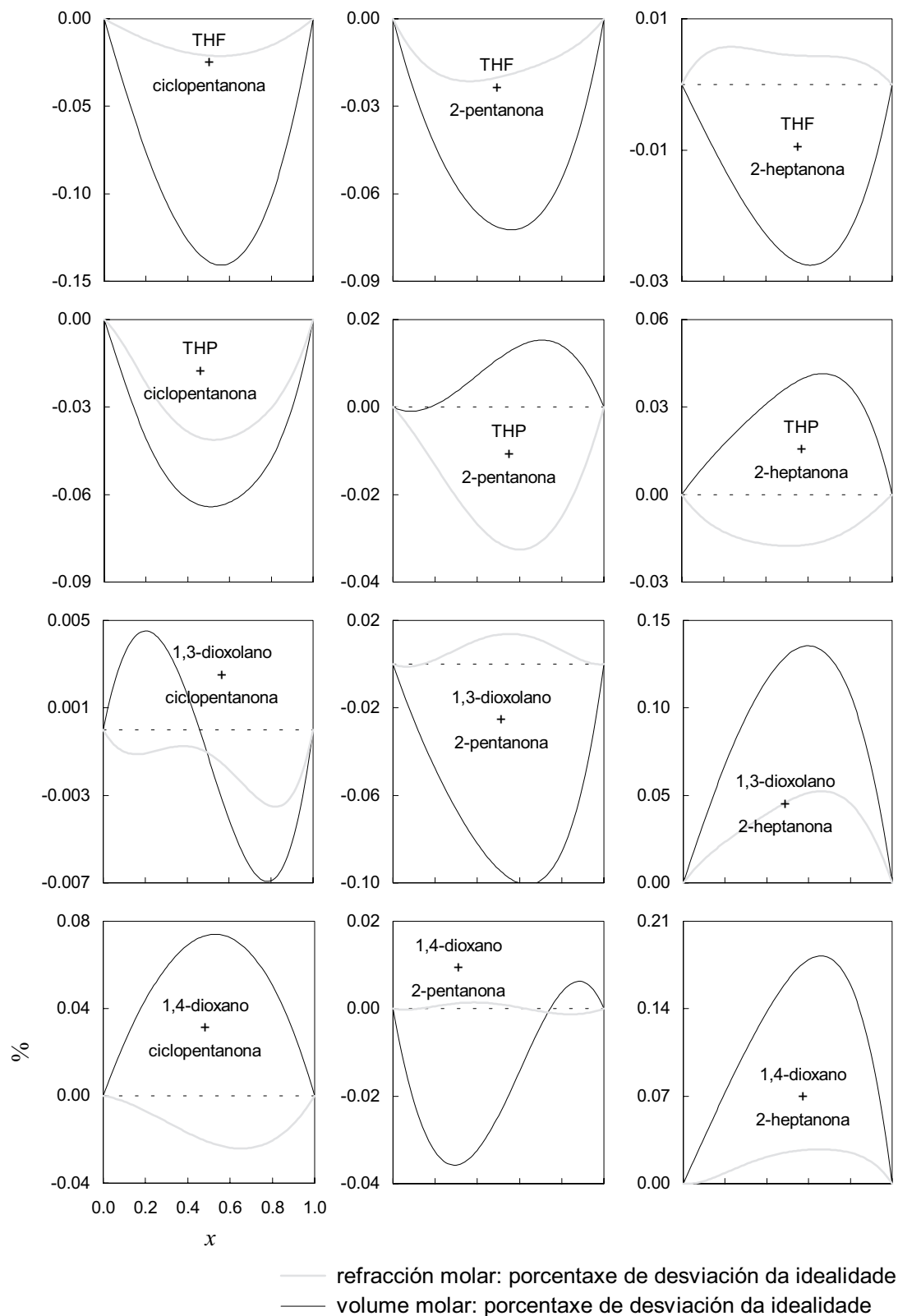
**Figura 4B.12**

Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ , usando diversas regras de mestura

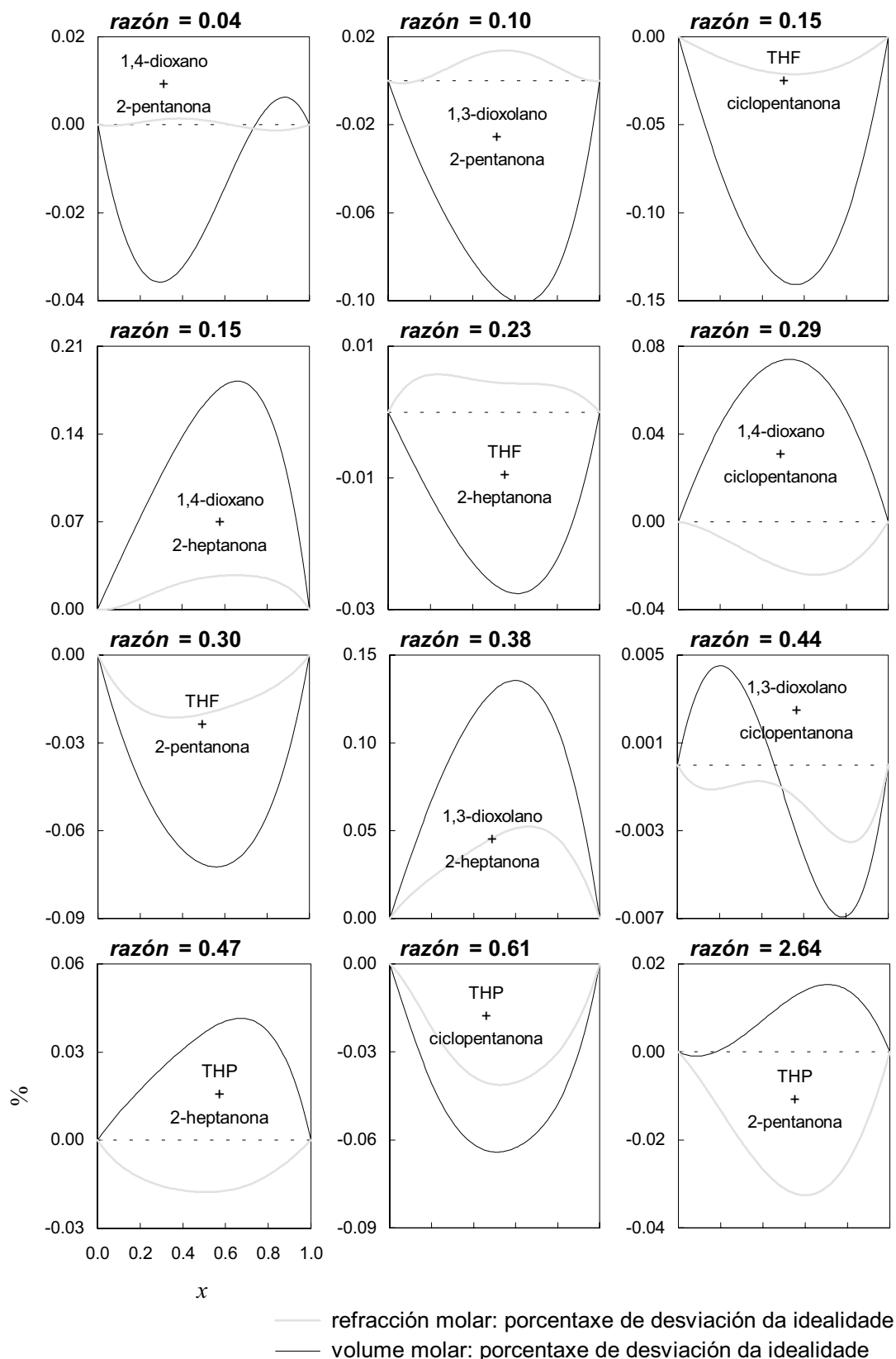
Sistema {1,4-dioxano + 2-heptanona}



**Figura 4B.13**  
 Predicción de  $v^E$  a partir de  $n$ : ejemplo detallado do método



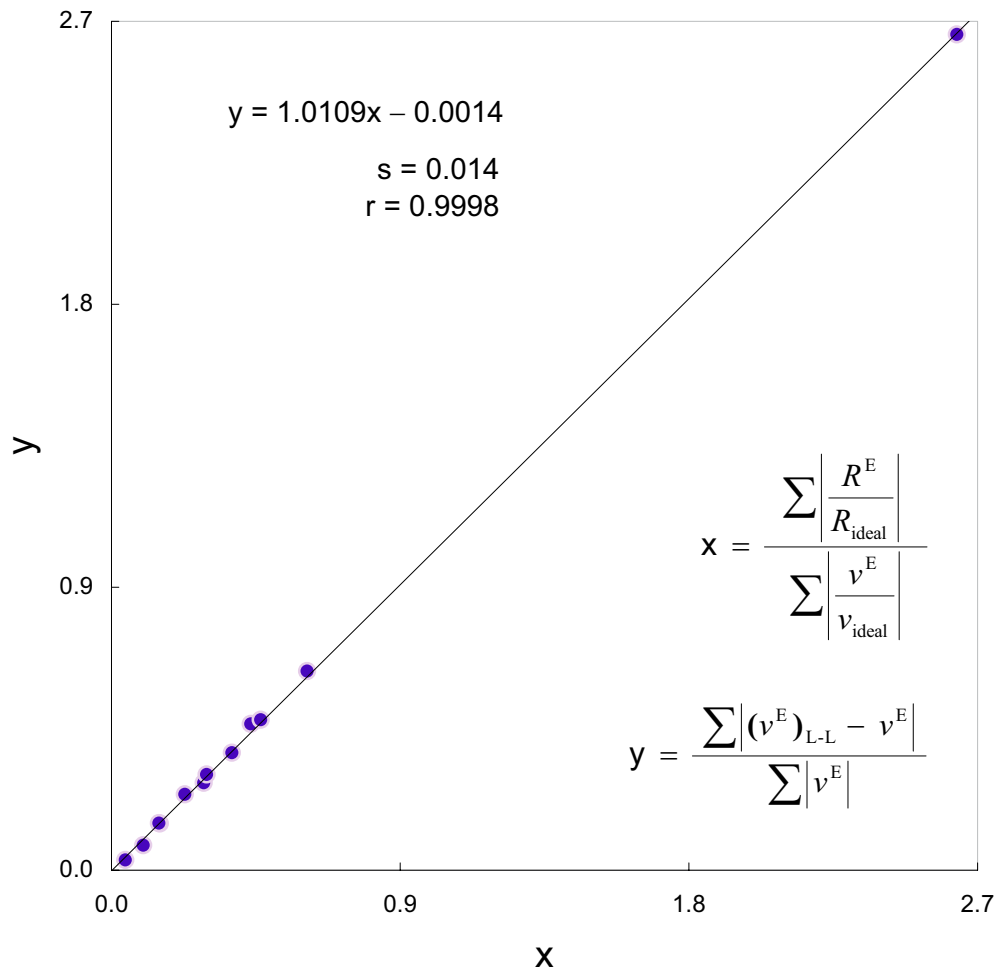
**Figura 4B.14**  
 $100(R^E/R_{ideal})$  e  $100(v^E/v_{ideal})$   
 Comparación de magnitudes



**Figura 4B.15**

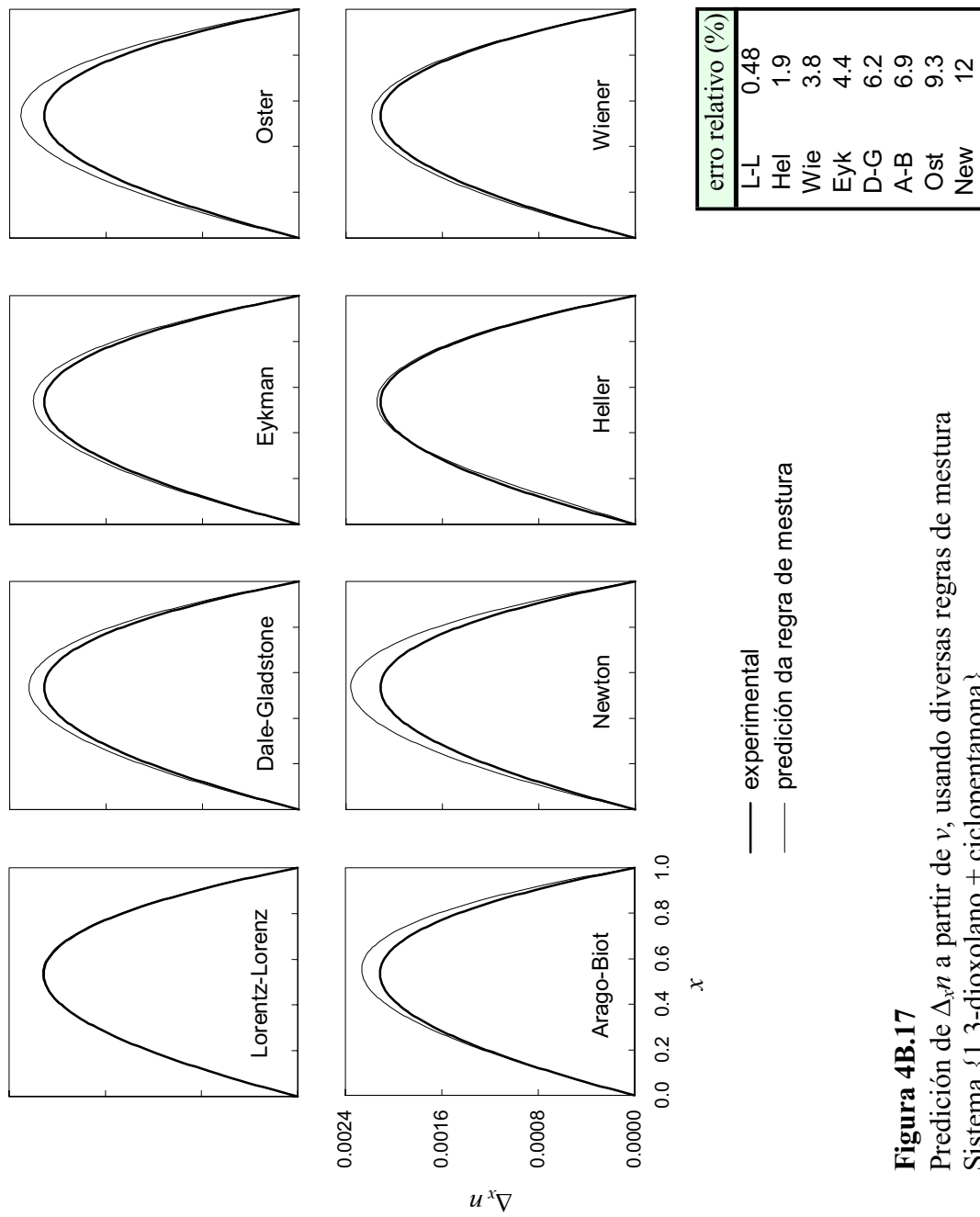
$100(R^E/R_{ideal})$  e  $100(v^E/v_{ideal})$

Sistemas ordenados polo cociente  $\Sigma|R^E/R_{ideal}| / \Sigma|v^E/v_{ideal}|$ , en sentido crecente



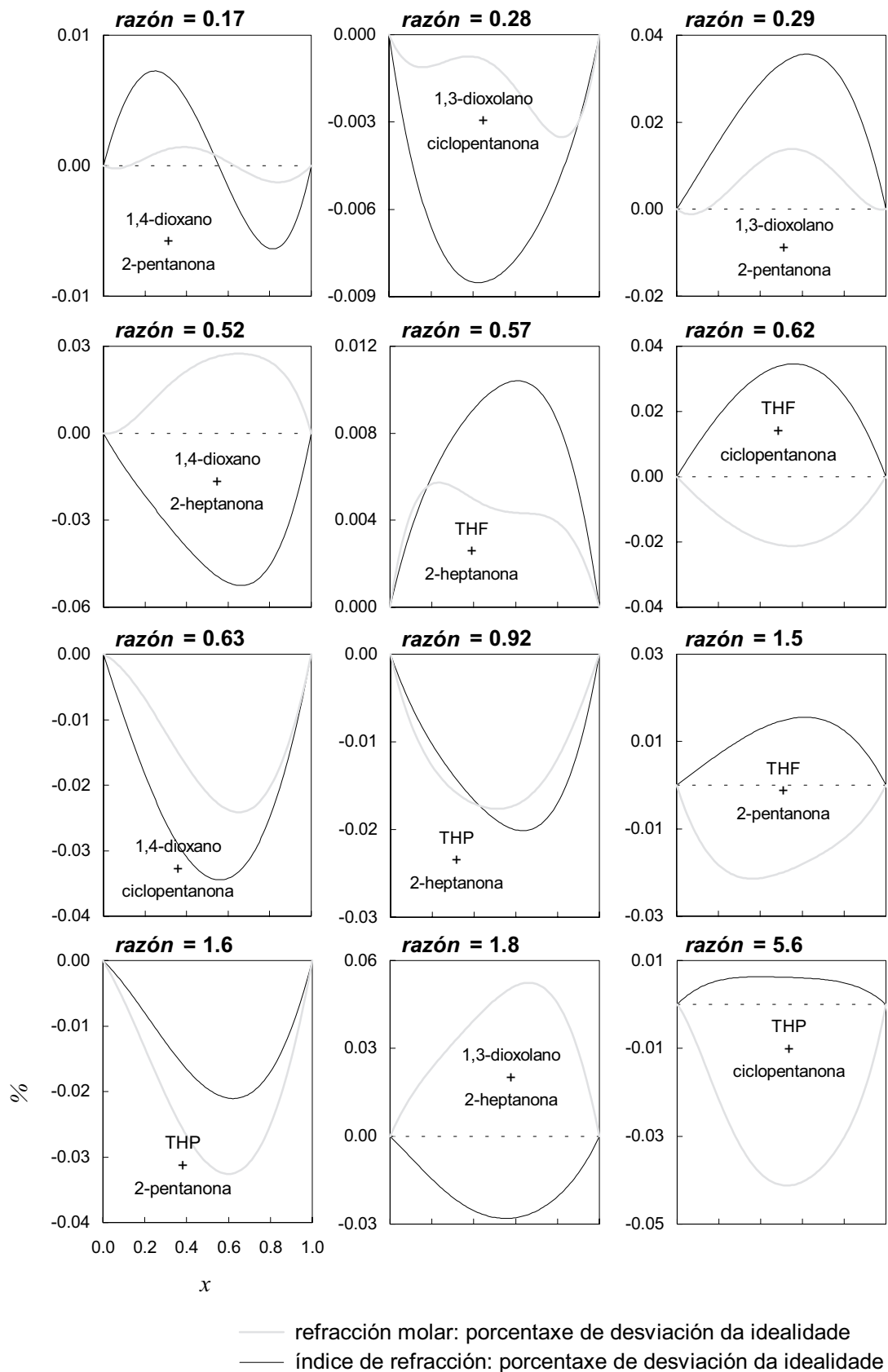
**Figura 4B.16**

Correlación do cociente  $\Sigma|R^E/R_{ideal}| / \Sigma|v^E/v_{ideal}|$  co erro relativo na predición de  $v^E$  usando a regra de mestura de Lorentz-Lorenz



**Figura 4B.17**

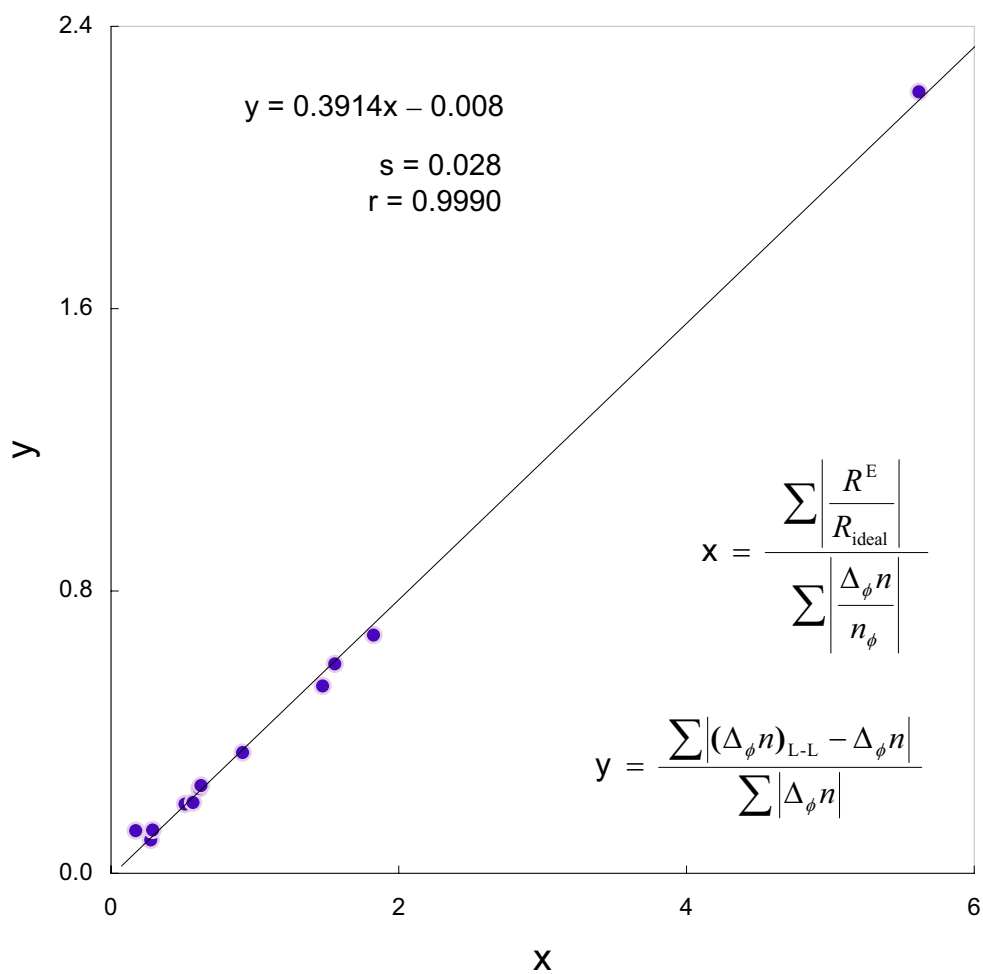
Predición de  $\Delta_n$  a partir de  $\nu$ , usando diversas regras de mestura  
 Sistema {1,3-dioxolano + ciclopentanona }



**Figura 4B.18**

$100(R^E/R_{ideal})$  e  $100(\Delta_\phi n/n_\phi)$

Sistemas ordenados polo cociente  $\Sigma|R^E/R_{ideal}| / \Sigma|\Delta_\phi n/n_\phi|$ , en sentido crecente

**Figura 4B.19**

Correlación do cociente  $\Sigma|R^E/R_{\text{ideal}}| / \Sigma|\Delta_{\phi}n/n_{\phi}|$  co erro relativo na predición de  $\Delta_{\phi}n$  usando a regra de mestura de Lorentz-Lorenz

## Bibliografía citada

- Amigo, A.; Bravo, R.; Pintos, M. Excess volumes of binary mixtures containing cyclic ethers + alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 141-142.
- Aminabhavi, T. M.; Munk, P. Excess polarizability and volume of mixing and their effect on the partial specific volume and the refractive increment of polymers in mixed solvents. *Macromolecules* **1979**, *12*, 1186-1194.
- Aminabhavi, T. M. Use of mixing rules in the analysis of data for binary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 54-55.
- Aminabhavi, T. M.; Phayde, H. T. S.; Khinnavar, R. S.; Gopalakrishna, B.; Hansen, K. C. Densities, refractive indices, speeds of sound, and shear viscosities of diethylene glycol dimethyl ether with ethyl acetate, methyl benzoate, ethyl benzoate, and diethyl succinate in the temperature range from 298.15 to 318.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 251-260.
- Arancibia, E. L.; Katz, M. Relationship between excess molar volume and refractive index in binary non-electrolyte mixtures. *Phys. Chem. Liq.* **1993**, *26*, 107-112.
- Aznárez, S.; Postigo, M. A.; Pedrosa, G. C.; Acevedo, I. L.; Katz, M. Densities, refractive indexes, and excess properties of mixing of the *n*-hexanol + ethanenitrile + dichloromethane ternary system at 25°C. *J. Solution Chem.* **1998**, *27*, 949-964.
- Baraldi, P.; Giorgini, M. G.; Manzini, D.; Marchetti, A.; Tassi, L. Density, refractive index, and related properties for 2-butanone + *n*-hexane binary mixtures at various temperatures. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 873-893.
- Decroocq, D. La constante diélectrique statique des mélanges liquides. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 127-136.
- Eykman, J. F. Recherches refractométriques (suite). *Rec. Trav. Chim.* **1895**, *14*, 185-202.
- Franchini, G.; Marchetti, A.; Seeber, R.; Tassi, L.; Zannini, P. Refractive properties of binary mixtures containing *N,N*-dimethylformamide + 2-methoxyethanol or 1,2-dimethoxyethane. *Phys. Chem. Liq.* **2001**, *39*, 277-300.
- Fucaloro, A. F.; Billington, C.; Varnavas, M. Relating partial molar volumes to molar refractivities. *J. Chem. Educ.* **1978**, *55*, 793.
- Fucaloro, A. F. Partial molar volumes from refractive index measurements. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 865-868.
- Giner, B.; Villares, A.; López, M. C.; Royo, F. M.; Lafuente, C. Refractive indices and molar refractions for isomeric chlorobutanes with isomeric butanols. *Phys. Chem. Liq.* **2005**, *43*, 13-23.
- Heller, W. Remarks on refractive index mixture rules. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1123-1129.
- Letcher, T. M. The excess volumes of some mixtures of saturated and unsaturated C<sub>6</sub> hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* **1975**, *7*, 205-209.

- Li, W. B.; Segrè, P. N.; Gammon, R. W.; Sengers, J. V.; Lamvik, M. Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5058-5069.
- Marchetti, A.; Tassi, L.; Ulrici, A.; Vaccari, G.; Sanna, G. Refractive indices of binary mixtures of (1,2-dichloroethane + 2-chloroethanol) at various temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 647-660.
- Nagata, I. Prediction of heats of mixing for ternary alcohols-saturated hydrocarbon mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 110-113.
- Nakata, M.; Sakurai, M. Refractive index and excess volume for binary liquid mixtures. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2449-2457.
- Nath, A.; Bender, E. On the thermodynamics of associated solutions. II. Vapor-liquid equilibria of binary systems with one associating component. *Fluid Phase Equilib.* **1981**, *7*, 289-307.
- Organic Solvents*, ed.: Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. (*Techniques of Chemistry*, ed. Arnold Weissberger, vol. II); Wiley: New-York, 1986.
- Oster, G. The scattering of light and its applications to Chemistry. *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 319-365.
- Partington, J. R. *An advanced treatise on Physical Chemistry*, vol. 4; Longmans & Green: Londres, 1953, Sección X.
- Pina, C. G.; Francesconi, A. Z. New applications of the ERAS-model: excess volumes of binary liquid mixtures of 1-alkanols with acetonitrile. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *143*, 143-152.
- Pintos, M.; Amigo, A.; Bravo, R. Effect of alkane chain-length on the excess volume of a binary mixture containing a cyclic ether. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, *25*, 337-341.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + *n*-alkanes) at  $T = 298.15$  K. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 931-942.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Prediction of excess volumes and excess surface tensions from experimental refractive indices. *Phys. Chem. Liq.* **2000**, *38*, 251-260.
- Piñeiro, A.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25°C and temperature dependence of  $n$  and  $\rho$  for the pure liquids. *J. Solution Chem.* **2002**, *31*, 369-380.
- Romaní, L.; Bravo, R.; Legido, J. L.; Amigo, A.; Fernández, J.; Paz Andrade, M. I. DARC analysis of binary mixtures. Excess enthalpies of ketone + alkane and ketone + alcohol systems. *Thermochim. Acta* **1989**, *156*, 21-26.
- Ruel, M. Volumes of mixing for systems of ethanol and *n*-alkanes. *An. Quím.* **1973**, *69*, 821-824.

- Singh, J.; Pflug, H. D.; Benson, G. C. Molar excess enthalpies and volumes of benzene-isomeric xylene systems at 25°C. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1939-1944.
- Tasic, A. Z.; Djordjevic, B. D.; Grozdanic, D. K.; Radojkovic, N. Use of mixing rules in predicting refractive indices and specific refractivities for some binary liquid mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **1992**, *37*, 310-313.
- Treszczanowicz, A. J.; Benson, G. C. Excess volumes for *n*-alkanols + *n*-alkanes. I. Binary mixtures of methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol + *n*-heptane. *J. Chem. Thermodyn.* **1977**, *9*, 1189-1197.
- Urbanczyk, A.; Van Hook, W. A. The correlation of excess molar refraction and excess volume for some binary solutions; a new approach. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 975-986.
- Watson, A. E. P.; McLure, I. A.; Bennett, J. E.; Benson, G. C. Excess properties of some aromatic-alicyclic systems. I. Measurements of enthalpies and volumes of mixing. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 2753-2758.

## Lista de símbolos

$a$	parámetro que substitúe á constante 0.4 na función de Eykman parametrizada
A-B	(relativo á) función de Arago-Biot
D-G	(relativo á) función de Dale-Gladstone
E-J	(relativo á) regra de mestura de Eyring e John
Eyk	(relativo á) función de Eykman
$f(n)$	función do índice de refracción definida co propósito de que o cociente $f(n)/\rho$ represente a refracción específica
H	(relativo á) regra de mestura de Heller
L-L	(relativo á) función de Lorentz-Lorenz
Looy	(relativo á) función de Looyenga
$M$	masa molecular
$n$	número de puntos empregados para calcular a desviación global $\eta$
$n$	índice de refracción
$\Delta_x n$	desviación de $n$ respecto á aditividade en termos de fraccións molares
$\Delta_\phi n$	desviación de $n$ respecto á aditividade en termos de fraccións volúmicas ( $n_\phi$ )
$(\Delta_\phi n)_f$	valor predito para $\Delta_\phi n$ supoñendo que a ec. (4B.2) se verifica para unha $f(n)$ dada
$n_\phi$	índice de refracción da mestura supoñendo aditividade en termos de fraccións volúmicas; é unha boa aproximación a $n_{id}$ (ver cap. 2)
Nw	(relativo á) función de Newton
Ost	(relativo á) función de Oster
$P$	presión
$r$	coeficiente de regresión dun axuste
$r$	refractividade específica ou refracción específica
$R$	refracción molar
$\Delta_w r$	desviación de $r$ respecto á aditividade en termos de fraccións de peso ( $r_w$ )
$r_f$	refractividade específica definida como $f(n)/\rho$
$(\Delta_w r)_f$	desviación de $r_f$ respecto á aditividade en termos de fraccións de peso ( $r_{f,w}$ )
$r_{f,w}$	refractividade específica da mestura supoñendo a aditividade de $r_f$ en termos de fraccións de peso (ec. (4B.2))
$r_w$	refractividade específica da mestura supoñendo aditividade en termos de fraccións de peso
$s$	desviación estándar dun axuste
$T$	temperatura
$v$	volumen molar
$(v^E)_f$	predición para o volumen molar de exceso supoñendo que a ec. (4B.2) se verifica para unha $f(n)$ dada
$v/R$	grao de volumen libre

$\Delta(v/R)$	desviación do grao de volume libre respecto ao comportamento ideal (ec. (2.21))
$w$	fracción de peso
Wie	(relativo á) regra de mestura de Wiener
$x$	fracción molar (nos sistemas {cicloéter + cetona} e en ausencia de subíndice, $x$ denota a fracción molar do éter)
$y$	propiedade física xenérica, da que se pretende avaliar a desviación entre valores experimentais e calculados
*	suposición de aditividade de volumes

### *Letras gregas*

$\delta_n$	desviación do valor experimental de $n$ verbo do predito pola ec. (4B.2), a unha $x$ dada
$\delta_v$	desviación do valor experimental de $v$ verbo do predito pola ec. (4B.2), a unha $x$ dada
$\varepsilon$	permitividade relativa
$\phi$	fracción volúmica definida en termos dos volumes dos líquidos puros
$\eta$	desviación global dunha curva calculada, ou predita teoricamente, respecto da experimental; cando é avaliada coa ec. (4B.22) responde tamén ao nome de "erro relativo". (Outra denominación usada no contexto de técnicas de minimización é a de "función obxectivo".)
$\rho$	densidade

### *Superíndices*

E	magnitude de exceso
---	---------------------

### *Subíndices*

calc	valor calculado
exp	valor experimental
$i$	compoñente dunha mestura ( $i = 1, 2$ )
id	ideal
máx	valor máximo
1	1º compoñente dunha mestura (solvente)
2	2º compoñente dunha mestura (soluto)

# APÉNDICE I



Táboa A-I.1 Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $x$ ,  
 $T = 298.15$  K  
 Medidas realizadas co gallo de comparar coa literatura e valorar a dependencia da fonte

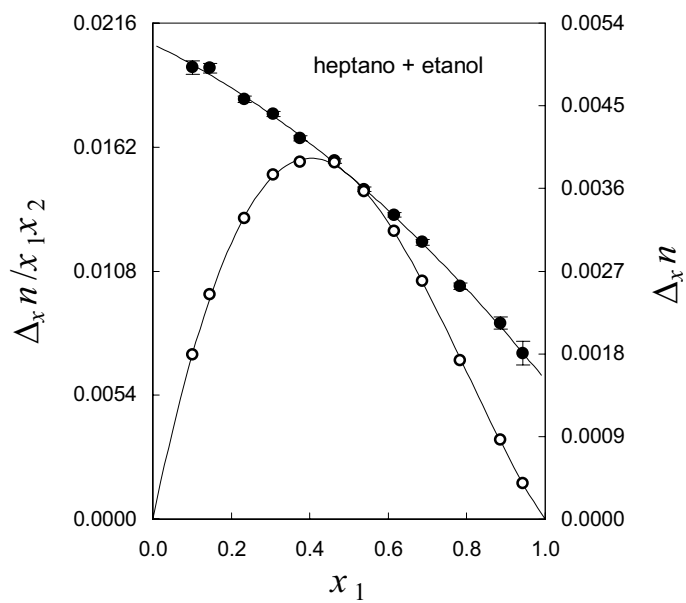
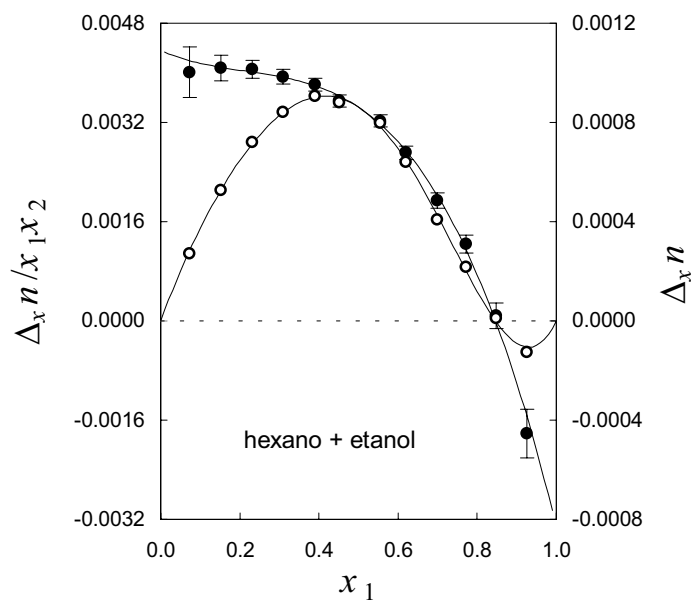
$x_1$	$\Delta_x n$	$x_1$	$\Delta_x n$	$x_1$	$\Delta_x n$
<b>hexano + etanol</b>					
0.0726	0.00027	0.3899	0.00091	0.6992	0.00041
0.1523	0.00053	0.4522	0.00088	0.7718	0.00022
0.2307	0.00072	0.5543	0.00080	0.8480	0.00001
0.3094	0.00084	0.6197	0.00064	0.9248	-0.00013
<b>heptano + etanol</b>					
0.1011	0.00179	0.3756	0.00389	0.6871	0.00259
0.1460	0.00245	0.4631	0.00388	0.7826	0.00173
0.2337	0.00327	0.5378	0.00357	0.8856	0.00086
0.3063	0.00375	0.6145	0.00314	0.9432	0.00039
<b>ciclohexano + hexano</b>					
0.0680	-0.00067	0.3805	-0.00279	0.6918	-0.00293
0.1477	-0.00139	0.4755	-0.00308	0.7628	-0.00259
0.2356	-0.00203	0.5333	-0.00315	0.8435	-0.00199
0.3073	-0.00245	0.6246	-0.00311	0.9315	-0.00104
<b>ciclohexano + benceno</b>					
0.0731	-0.00217	0.3915	-0.00706	0.7102	-0.00570
0.1544	-0.00411	0.4728	-0.00724	0.7856	-0.00459
0.2346	-0.00553	0.5457	-0.00710	0.8619	-0.00318
0.3176	-0.00655	0.6217	-0.00665	0.9494	-0.00124
<b>ciclohexano + tolueno</b>					
0.0712	-0.00082	0.3928	-0.00299	0.7721	-0.00242
0.1447	-0.00154	0.4514	-0.00314	0.7856	-0.00233
0.2294	-0.00218	0.5401	-0.00320	0.8495	-0.00180
0.3117	-0.00266	0.6181	-0.00311	0.9393	-0.00083
0.3155	-0.00268	0.6797	-0.00292		

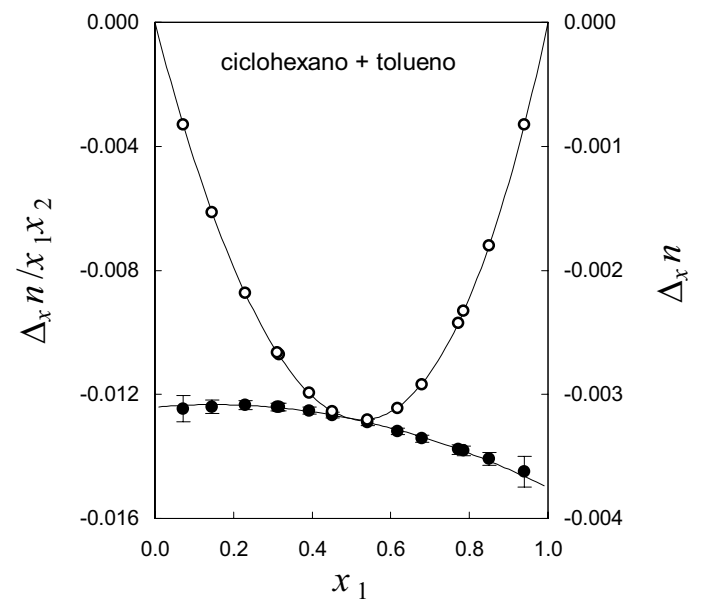
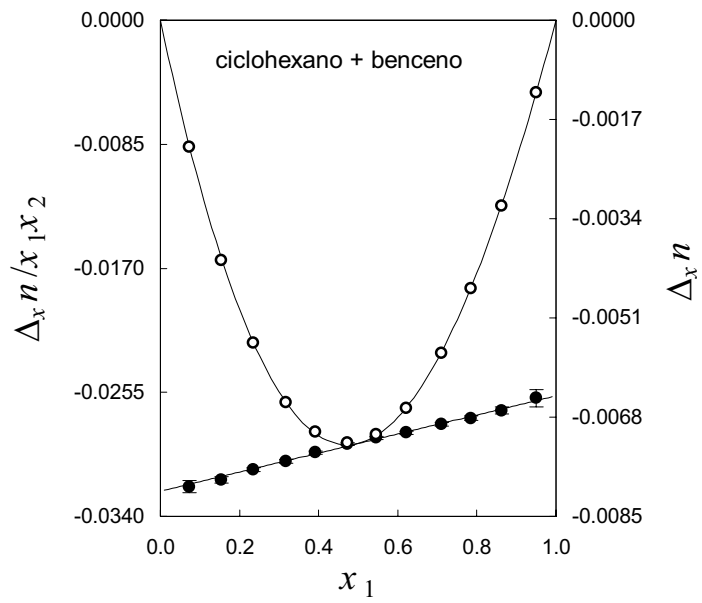
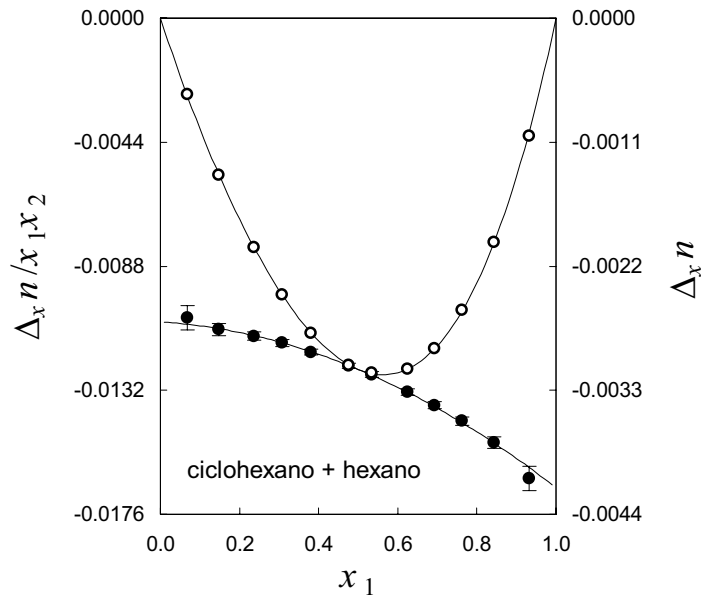
Táboa A-I.2

Desviación dos índices de refracción respecto á linearidade en  $x$  :  
 Coeficientes de axuste Redlich-Kister  
 Sistemas elixidos para comparar coa literatura

Sistema	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s \cdot 10^6$
<b>hexano + etanol</b>	0.00345	-0.00213	-0.00292	-0.00170	16
<b>heptano + etanol</b>	0.01497	-0.00731	-0.00160		23
<b>ciclohexano + hexano</b>	-0.01246	-0.00294	-0.00126		10
<b>ciclohexano + benceno</b>	-0.02901	0.00326			20
<b>ciclohexano + tolueno</b>	-0.01279	-0.00130	-0.00092		7

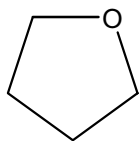
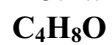
## Figuras A-I





# APÉNDICE II



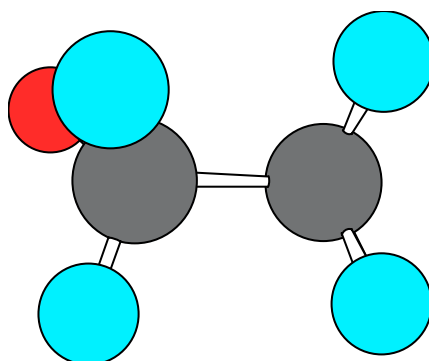
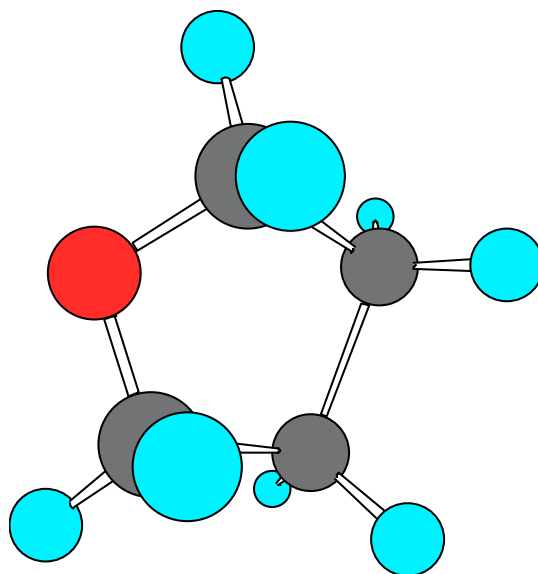
**Tetrahidrofurano**

Desviación cuadrática media do plano

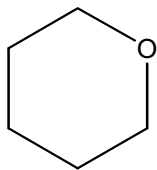
0.732Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.704Å



## Tetrahidropirano

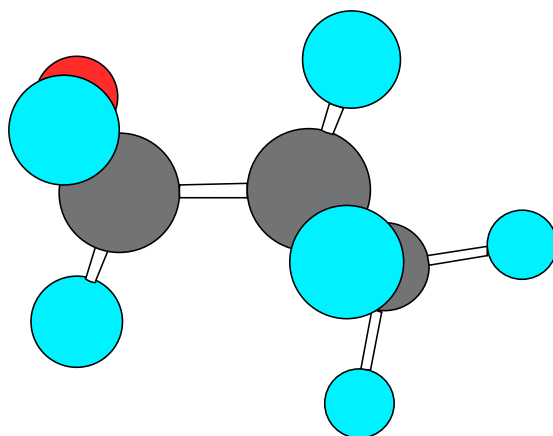
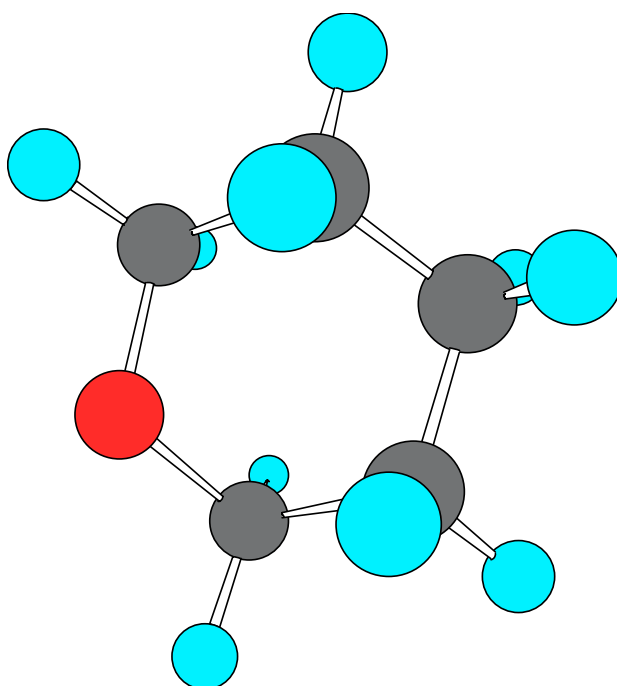


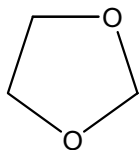
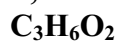
Desviación cuadrática media do plano

0.754Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.755Å



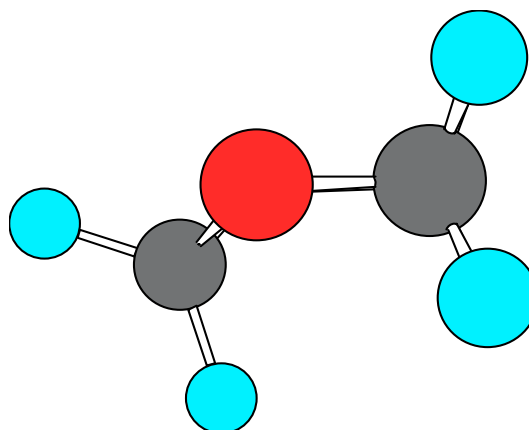
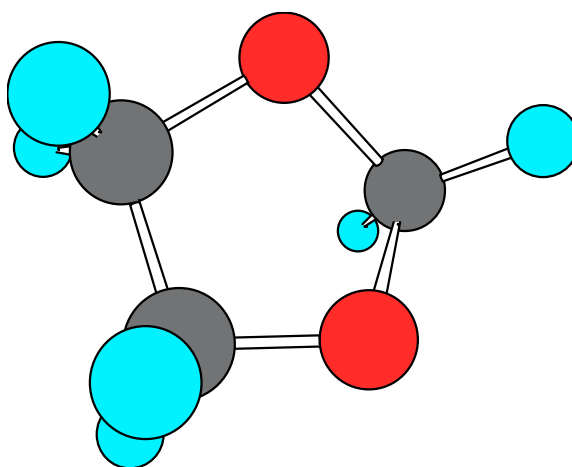
**1,3-Dioxolano**

Desviación cuadrática media do plano

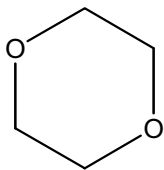
0.702Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.671Å



**1,4-Dioxano**  
**C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>**

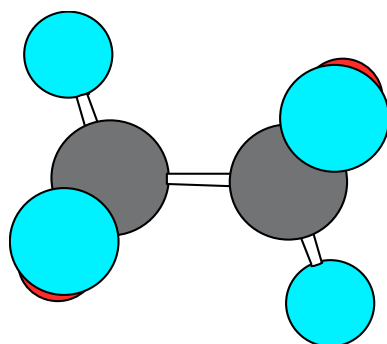
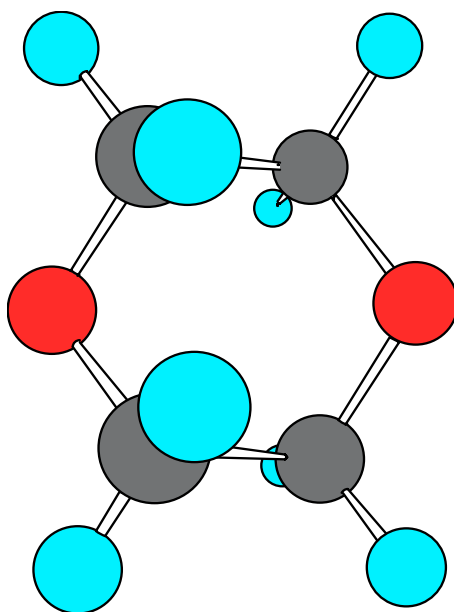


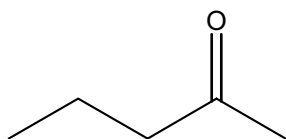
Desviación cuadrática media do plano

0.685Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.672Å



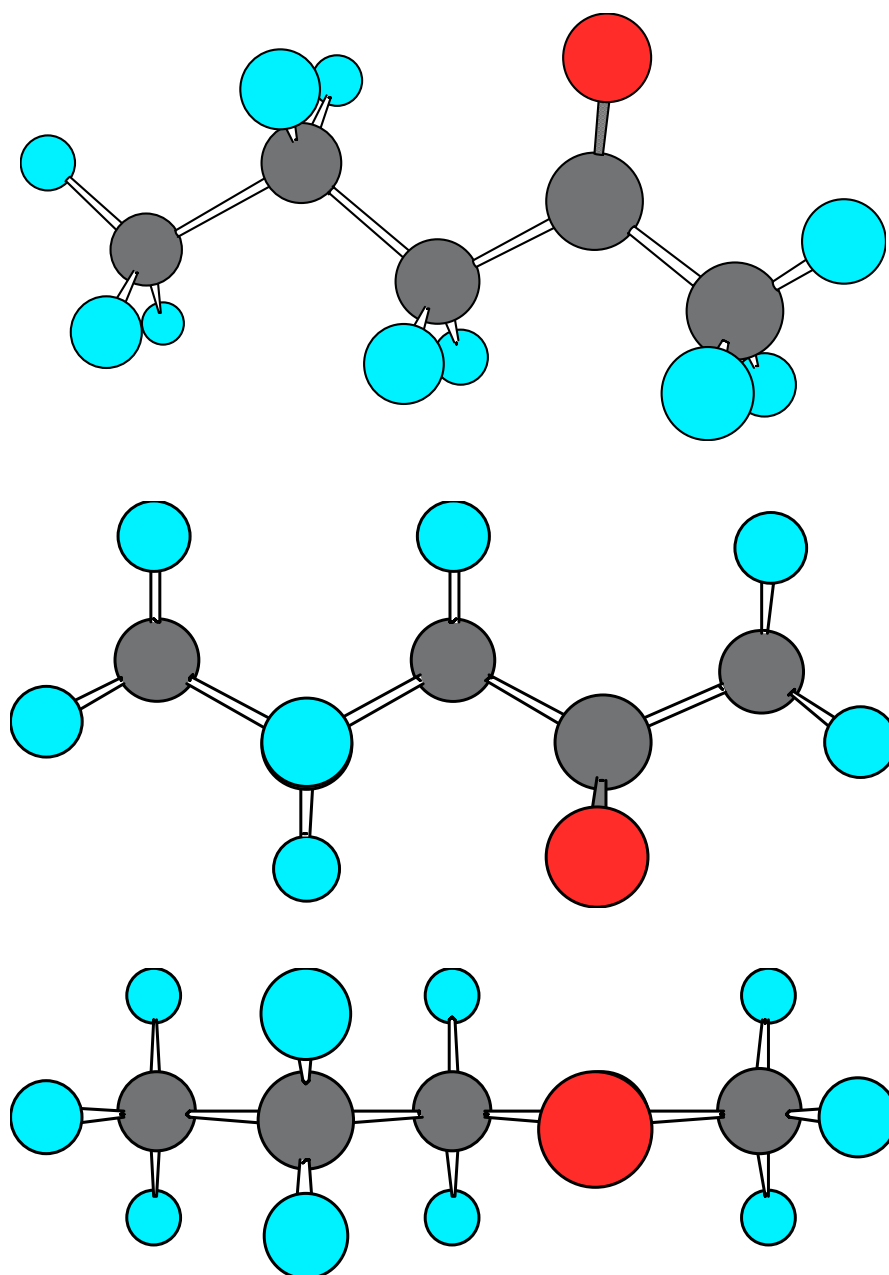
**2-Pentanona****C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O**

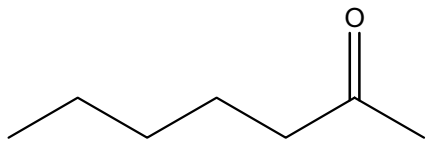
Desviación cuadrática media do plano

0.644Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.638Å



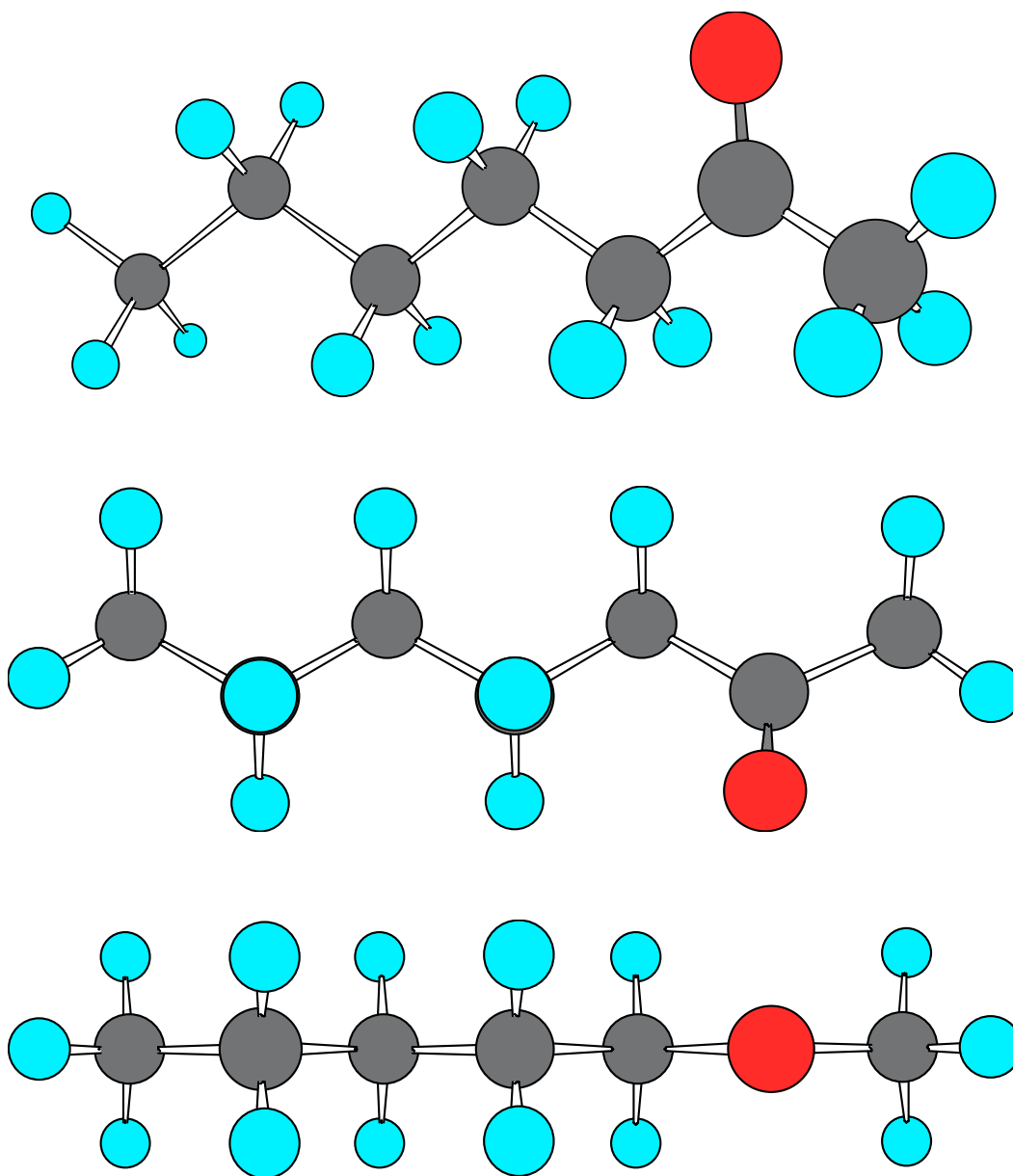
**2-Heptanona**  
**C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O**

Desviación cuadrática media do plano

0.672Å

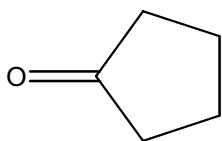
Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.666Å



## Ciclopentanona

$C_5H_8O$

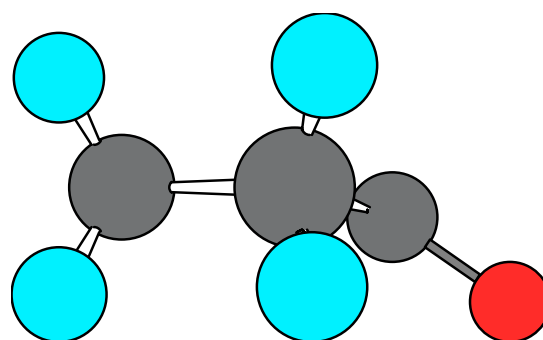
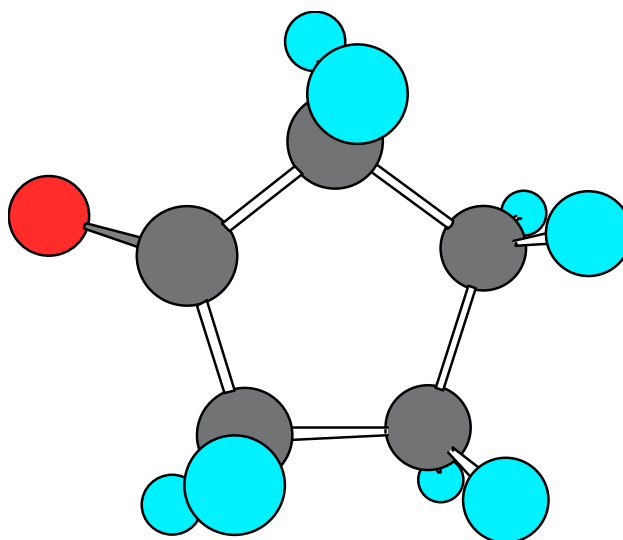


Desviación cuadrática media do plano

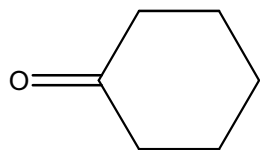
0.725Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.698Å



## Ciclohexanona

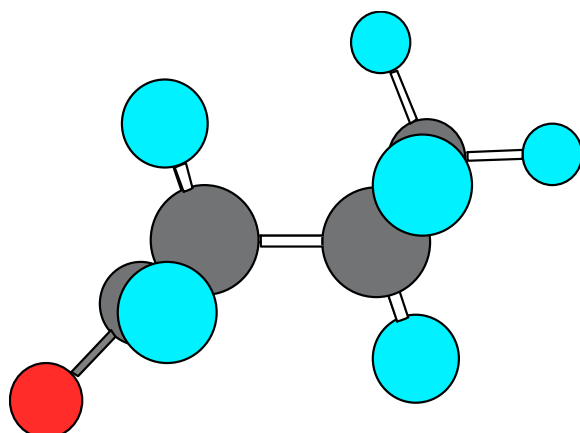
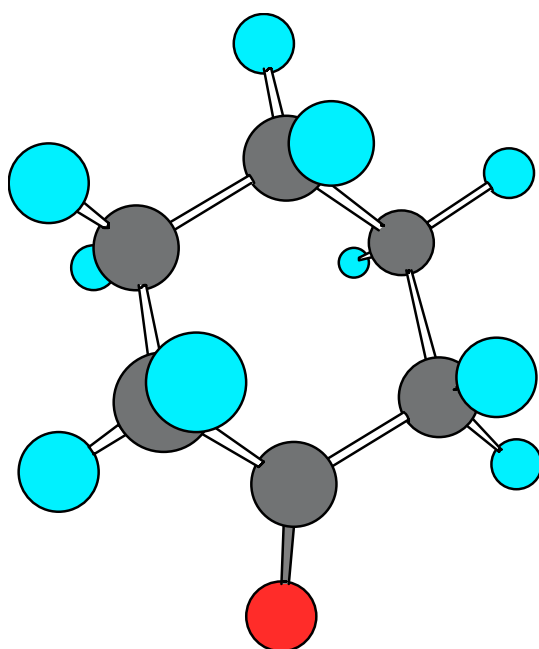


Desviación cuadrática media do plano

0.777Å

Desviación cuadrática media do plano no estado de mínima enerxía

0.765Å



**Nomes actuais no *Chemical Abstracts***  
**Outras posibles denominacións**

**Formula:**  $C_4 H_8 O$   
**CA Index Name:** Furan, tetrahydro- (7CI,8CI,9CI)

**Other Names:** Butane  $\alpha,\delta$ -oxide; Butane, 1,4-epoxy-; Cyclotetramethylene oxide; Furanidine; NSC 57858; Oxacyclopentane; Oxolane; THF; Tetrahydrofuran; Tetramethylene oxide

**Formula:**  $C_5 H_{10} O$   
**CA Index Name:** 2H-Pyran, tetrahydro- (8CI,9CI)

**Other Names:** NSC 65448; Oxacyclohexane; Oxane; Pentamethylene oxide; THP; Tetrahydro-2H-pyran; Tetrahydropyran; Tetrahydropyrane

**Formula:**  $C_3 H_6 O_2$   
**CA Index Name:** 1,3-Dioxolane (6CI,8CI,9CI)

**Other Names:** Dioxolane (7CI); 1,3-Dioxacyclopentane; 1,3-Dioxolan; 1,3-Dioxole, dihydro-; 5-Crown-2; Ethylene glycol formal; Formal glycol; Glycolformal

**Formula:**  $C_4 H_8 O_2$   
**CA Index Name:** 1,4-Dioxane (9CI)

**Other Names:** p-Dioxane (8CI); 1,4-Diethylene dioxide; 1,4-Dioxacyclohexane; 1,4-Dioxan; 1,4-Dioxin, tetrahydro-; Diethylene dioxide; Diethylene ether; Diethylene oxide; Dioxan; Dioxane; Dioxyethylene ether; NE 220; NSC 8728; p-Dioxan

**Formula:**  $C_5 H_{10} O$   
**CA Index Name:** 2-Pentanone (8CI,9CI)

**Other Names:** 4-Methyl-2-butanone; Ethylacetone; Methyl n-propyl ketone; Methyl propyl ketone; NSC 5350; Propyl methyl ketone

**Formula:**  $C_7 H_{14} O$   
**CA Index Name:** 2-Heptanone (8CI,9CI)

**Other Names:** 1-Methylhexanal; 2-Oxoheptane; Amyl methyl ketone; Butylacetone; Methyl amyl ketone; Methyl n-amyl ketone; Methyl n-pentyl ketone; Methyl pentyl ketone; NSC 7313; Pentyl methyl ketone; n-Amyl methyl ketone; n-Pentyl methyl ketone

**Formula:**  $C_5 H_8 O$   
**CA Index Name:** Cyclopentanone (8CI,9CI)

**Other Names:** Adipic ketone; Adipin keton; Dumasin; Ketocyclopentane; Ketopentamethylene; NSC 4122



# CONCLUSIÓN

If you take a path others have not taken,  
you will see things others have not seen

(Proverbio chinés)

## **\*\* CONCLUSIONES \*\***

Citamos a continuación as principais achegas e conclusións deste traballo.

- ▶ Realizamos unha revisión crítica da literatura relacionada con datos de índices de refracción en mesturas líquidas, incidindo nas deficiencias e erros conceptuais máis frecuentes: confusión entre verdadeiras e falsas fraccións volúmicas, uso de funcións desviación sen significado físico claro para a presentación de resultados, pretensión de extraer desas funcións información sobre as interaccións moleculares, emprego de nomenclatura e notacións pouco axeitadas, ou xeneralización das discusións de resultados puramente descritivas.
- ▶ A dobre cara da refracción molar, que a frecuencias ópticas se pode visualizar como un volume hard-core ou coma unha medida da polarizabilidade electrónica media, resultou de grande utilidade para demostrar que a desviación de  $R$  definida en base a fraccións volúmicas,  $\Delta_\phi R$ , carece de sentido físico, mentres que si o ten aquela que se constrúe con fraccións molares,  $\Delta_x R$ , que vén a ser a refracción molar de exceso.
- ▶ A interpretación da refracción molar como un volume hard-core foi clave para definir o comportamento ideal do índice de refracción, que nestas condicións é unha función cóncava da fracción volúmica. Amosamos que a desviación de  $n$  respecto á linearidade definida en termos de fraccións volúmicas,  $\Delta_\phi n$ , é unha boa aproximación á desviación da idealidade,  $n-n_{id}$ , sempre que a diferenza entre os índices de refracción dos puros non sexa elevada. Non recomendamos realizar tal aproximación cando esta diferenza supera 0.034. Demostramos que a pretendida correlación inversa entre a magnitude das interaccións A-B e a desviación de  $n$  definida en termos de fraccións molares,  $\Delta_x n$ , é inexistente, en contra do suxerido por outras fontes.
- ▶ Propuxemos usar o cociente  $v/R$  para medir o grao de volume libre dun líquido e definimos a súa desviación respecto ao comportamento ideal en mesturas,  $\Delta(v/R)$ . Predixemos -e atopamos efectivamente analizando un grande número de sistemas- unha correlación positiva entre esta desviación e o volume molar de exceso, e unha correlación negativa entre calquera destas magnitudes e  $n-n_{id}$ . Isto fai que esta última cantidade, e polo tanto  $\Delta_\phi n$ , se poida interpretar como unha medida de  $\Delta(v/R)$  co signo invertido. Eses achados permitíronos propoñer un test de consistencia para datos experimentais de índice de refracción e densidade, baseado nas devanditas correlacións. O test pode realizarse sempre que a refracción molar de exceso sexa desprezable respecto ao volume molar de exceso, e amosou xa a súa utilidade na detección de datos

erróneos na literatura.

- ▶ A esmiuzada análise das catro técnicas experimentais empregadas neste traballo e dos correspondentes procedementos estivo encamiñada a recoñecer as fontes de erros e derivou en recomendacións para tratar de minimizalos ou evitalos. Realizouse en cada caso unha extensa revisión da literatura relacionada, co gallo de contextualizar o estudo e dispoñer da máxima información.
- ▶ O estudo das diversas propiedades de exceso nas mesturas {cicloéter + cetona} suxire que as interaccións A-B son da mesma natureza que as existentes nos líquidos puros, e que o grao de liofobicidade entre moléculas distintas é moito menor que o atopado en sistemas do tipo {cicloéter + alcano ou 1-alcanol}. A ciclización da cetona, o paso de monoéter a diéter, ou a redución da cadea hidrocarbonada en calquera dos dous compoñentes son factores que favorecen a heteroasociación. Esta reflítese a miúdo na magnitude das propiedades de exceso ou nas súas secuencias dentro das distintas series homólogas. No comportamento de capacidades caloríficas e entalpías de exceso, a heteroasociación ten un peso maior no caso dos diéteres, mentres que nos volumes de exceso é máis evidente a súa influencia nas series que conteñen monoéteres.
- ▶ En xeral, os sistemas {monoéter + cetona} son os que se desvían menos da idealidade, amosando un balanço bastante equilibrado entre contribucións de distinto signo ás diversas propiedades de exceso. Os efectos de volume libre teñen un peso importante nas súas capacidades caloríficas de exceso, e a relación entre  $C_p^E$  e  $\Delta(v/R)$  suxire que a orde nestas mesturas é máis sensible á axitación térmica que ao empacquetamento.
- ▶ O emprego de momentos dipolares reducidos e entalpías equimolares con heptano para avaliar as forzas de cohesión nos líquidos puros, as comparacións entre sistemas homólogos e/ou homeomorficamente relacionados, e o uso de magnitudes "reducidas" para complementar a información fornecida polas de exceso, foron algunhas das estratexias empregadas para analizar os resultados experimentais. Tamén resultou de utilidade na discusión o concepto de grao de volume libre, representado pola razón  $v/R$ . Por outra banda, as correlacións atopadas entre propiedades permitiron en ocasións valorar o peso relativo das distintas contribucións a unha magnitude de exceso dada.
- ▶ Combinando datos de entalpías de exceso a fracción equimolar para sistemas homeomorficamente relacionados, avaliamos semicuantitativamente a heteroasociación nos sistemas obxecto de estudo. Realizamos unha análise do método e das súas limitacións, así como unha crítica da súa incorrecta aplicación na literatura.
- ▶ Interpretando a refracción molar como unha medida da polarizabilidade electrónica

media, e analizando para sistemas do tipo {cicloéter + alcano, cetona, ou 1-alcanol} as correlacións parciais de  $R^E$  con  $v^E$ , con  $C_p^E$ , coas forzas de cohesión nos puros e co peso da heteroasociación en  $h^E$ , deducimos os factores dun e doutro signo que contribúen á refracción molar de exceso, enchendo así unha lagoa existente na literatura. Concluimos que o desempaquetamento, a destrución de estrutura e a ruptura das forzas de cohesión acontecidos nos líquidos puros durante o proceso de mestura son factores que contribúen positivamente a  $R^E$ , mentres que a creación de orde, a heteroasociación e un empacamento eficiente no seo da mestura contribúen de xeito negativo.

- Propuxemos un método para avaliar a bondade relativa das predicións dunha propiedade de exceso ou de mestura, coa pretensión de cubrir un amplo espectro de casuísticas e posibilitar as comparacións entre todo tipo de sistemas e entre diferentes propiedades. Recomendamos empregalo tamén para definir a función obxectivo en técnicas de minimización de desviacións, encamiñadas ao axuste de datos experimentais a ecuacións teóricas.
- A predición de índices de refracción ou de volumes de exceso nos nosos sistemas a partir das tradicionais regras de mestura para  $n$ , serviu como escusa para abordar este tema en profundidade. Demos coa clave das grandes variacións que se observan na capacidade predictiva dunha regra entre uns sistemas e outros e estudamos a interrelación entre as predicións daquelas dúas propiedades.