

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Comprensibilidad isotérmica de líquidos puros y mezclas
binarias**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Gloria Tardajos Rodríguez

DIRECTOR:

Mateo Díaz Peña

Madrid, 2015

TAK
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303527650

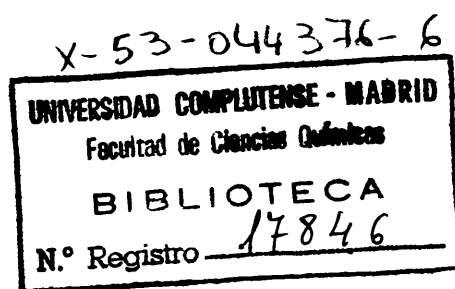
COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA DE LIQUIDOS
PUROS Y DE MEZCLAS BINARIAS

MEMORIA

que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

GLORIA TARDAJOS RODRIGUEZ



Departamento de Química-Física

Madrid 1975

A mis padres

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física, a quien expreso mi agradecimiento.

Deseo manifestar, asimismo, mi reconocimiento al Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, Catedrático de Estructura Atómico-Molecular y Espectroscopía, Director del mencionado Departamento.

Estimo la ayuda prestada por el Dr. D. Marcelino Benítez de Soto, en el comienzo de este trabajo.

También quiero agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia la beca concedida del Plan de Formación de Personal Investigador, a través del I.F.Q. Rocasolano del C.S.I.C.

Debo, por último, manifestar públicamente las facilidades que me han sido concedidas por el Centro de Cálculo de esta Universidad.

CAPITULO I.- INTRODUCCION	1
CAPITULO II.- TECNICA EXPERIMENTAL	9
2.1.- INTRODUCCION	9
2.2.- APARATOS	10
2.2.1.- <u>Instalación de vacío</u>	10
2.2.1.a.- Llenado de ampollas	10
2.2.1.b.- Llenado de piezómetros	12
2.2.2.- <u>Sistema de presión</u>	16
2.2.2.a.- Cámara de presión	16
2.2.2.b.- Manómetro de medida	16
2.2.3.- <u>Termostato y accesorios</u>	16
2.2.4.- <u>Catetómetro</u>	18
2.3.- DEDUCCION DE FORMULAS	19
2.3.1.- <u>Compresibilidad isotérmica, κ_T y $(\partial v/\partial p)_T$</u>	19
2.3.2.- <u>Funciones de exceso. $(\partial v^E/\partial p)_T$</u>	22
2.3.3.- <u>Cálculo del volumen de mercurio</u>	24
2.4.- COMPROBACION DE LA TECNICA.....	26
2.4.1.- <u>Calibrado de la sección del capilar</u>	26
2.4.2.- <u>Método operacional</u>	27
2.4.3.- <u>Disposición de resultados experimentales</u> .	28
2.4.4.- <u>Errores</u>	33
2.4.4.a.- Error de κ_T	33
2.4.4.b.- Error de $(\partial v/\partial p)_T$	35
2.4.5.- <u>Compresibilidad del benceno. Comparación de resultados</u>	36

CAPITULO III.- SUSTANCIAS PURAS 38

3.1.- PUREZA DE LAS SUSTANCIAS 38

3.1.1.- Mercurio 38

3.1.2.- n-alcoholes 38

3.1.3.- Benceno y n-alcenos 42

3.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE n-ALCOHOLES .. 46

3.2.1.- Compresibilidad isotérmica 46

3.2.2.- Variación del volumen molar con la presión: $(\partial v/\partial p)_T$ 52

3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE n-ALCANOS 56

3.3.1.- Compresibilidad isotérmica 56

3.3.2.- Variación del volumen molar con la presión 60

3.4.- DISCUSION DE RESULTADOS 65

3.5.- INTERPRETACION DE RESULTADOS 70

CAPITULO IV.- MEZCLAS BINARIAS DE BENCENO Y n-ALCANOS 72

4.1.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION 72

4.2.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR DE EXCESO CON LA PRESION: $(\partial v^E/\partial p)_T$ 98

4.3.- AJUSTE DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DE $(\partial v^E/\partial p)_T$ 105

4.4.- VOLUMENES DE EXCESO 109

4.5.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA 111

4.6.- INTERPRETACION DE RESULTADOS 120

CAPITULO V.- APLICACION DE LA TEORIA DE FLORY	121
5.1.- INTRODUCCION	121
5.2.- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER	123
5.3.- GRADOS DE LIBERTAD DE PRIGOGINE	127
5.4.- ECUACION DE ESTADO EN LA TEORIA DE FLORY .	129
5.5.- TEORIA DE FLORY PARA MEZCLAS BINARIAS	133
5.6.- PARAMETROS DE LIQUIDOS PUROS	137
5.6.1.- <u>Coefficiente de expansibilidad y cálculo de v, V^*, T^* y P^*</u>	138
5.7.- OBTENCION DE v^* , r_1 y r_2	142
5.8.- CALCULO DE LA FRACCION DE SUPERFICIE, θ_2 .	144
5.9.- COMPROBACION DE LA TEORIA	146
5.9.1.- <u>Obtención de X_{12} A PARTIR DE $(\partial v/\partial p)_T$</u> ..	146
5.9.2.- <u>Cálculo de calor de mezcla</u>	153
5.9.3.- <u>Cálculo del volumen de exceso</u>	158
5.10.- DISCUSION DE LA TEORIA DE FLORY	161
	:
RESUMEN Y CONCLUSIONES	163
BIBLIOGRAFIA	166

CAPITULO I

INTRODUCCION

Dos intereses concretos han movido a realizar el presente trabajo. El primero, ~~aportar datos de compresibilidades isotérmicas a la bibliografía,~~ surgió debido al escaso número de medidas que existen en ésta para líquidos puros y prácticamente su ausencia para mezclas binarias. Este hecho ha favorecido nuestro proyecto, pues hemos podido elegir libremente los sistemas a medir, para mejor realizar el segundo objetivo: la comprobación de las teorías que actualmente existen sobre el estado líquido.

Existen varias técnicas experimentales para la medida de la compresibilidad isotérmica que se pueden dividir en tres grupos generales: a) Medidas directas de la compresibilidad isotérmica. b) Por medidas directas de la compresibilidad adiabática. c) A partir de medidas de la velocidad del sonido.

Las medidas del grupo b^{1,2} han de hacer uso de la relación

$$\kappa_T = \kappa_S + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 / c_p v$$

donde κ_S es la compresibilidad adiabática y κ_T la isotérmica. Esta relación también ha de ser utilizada por los que calculan la compresibilidad adiabática a partir de la velocidad del sonido u , siendo $\kappa_S = Vu^{-2}$. De esta forma han medido compresibilidades adiabáticas gran número de investigadores ³⁻⁹.

Dado que el término $T(\partial v/\partial T)_p^2/c_p$ es del orden de un 30% del valor de κ_T y puesto que depende de la capacidad calorífica a presión constante, cuyos valores generalmente varían de unos investigadores a otros, no se ha considerado conveniente medir compresibilidades adiabáticas.

Otra técnica más reciente obtiene la compresibilidad isotérmica por ultracentrifugación. El método debido a Dayantis¹⁰ utiliza una ecuación que relaciona la compresibilidad isotérmica con datos del índice de refracción, datos de un sistema óptico y velocidad de giro del sistema. El procedimiento es bastante complicado, actualmente además de Dayantis lo han utilizado, con alguna variante, Richard y Rogers.^{11,12}

En este trabajo se ha preferido utilizar un método más directo y es el que obtiene la compresibilidad directamente a partir del cambio de volumen con la presión. Esta forma de medida ha sido utilizada por varios investigadores,¹³⁻¹⁸ aunque, en general, de una técnica a otra existen notables diferencias. Aquí se ha utilizado una técnica semejante a la expuesta por Díaz Peña y McGlashan¹⁷, que será descrita ampliamente en el capítulo II.

La segunda parte de este trabajo, ha sido la comprobación con nuestras medidas experimentales de alguna de las teorías que existen sobre el estado líquido.

El obtener una función de partición y, por tanto, una ecuación de estado aplicable a líquidos puros y a mezclas, que prediga correctamente las propiedades P, V, T y el valor de las magnitudes de exceso ha sido objeto de numerosos estudios.

La teoría del estado líquido se inicia con los trabajos de van der Waals en 1890-1900 al aplicar su ecuación de estado a componentes puros y mezclas. Las desvia-

ciones a la ley de las disoluciones perfectas aparecen como una consecuencia de diferencias en el covolumen debidas, a su vez, a diferencias entre las interacciones de los distintos pares de moléculas presentes en el sistema. En cierto sentido el modelo del potencial medio, ampliamente usado en teorías posteriores, es una versión moderna del tratamiento de van der Waals.

Sin embargo, la ecuación empírica de van der Waals, lógicamente, no sirve para el tratamiento cuantitativo de las propiedades termodinámicas en fases condensadas. Por el aspecto especial del estado líquido, moléculas muy próximas entre sí, orden local, etc., en común con el estado cristalino se han hecho varios intentos para basar una teoría de disoluciones líquidas en un modelo de red. Este, fue introducido por varios autores: Porter¹⁹ (1920), van Laar y Lorentz²⁰ (1929), Heitler²¹ (1926), Hildebrand²² (1929), Guggenheim²³ (1935), Fowler y Guggenheim²⁴ (1939), Hildebrand y Scott²⁵ (1949). Sin embargo, quien más ha contribuido a un tratamiento riguroso ha sido Guggenheim²⁶ en 1952. Este modelo como prueba Prigogine²⁷ no es suficiente para describir las funciones termodinámicas de disoluciones, sin embargo, tiene gran interés - pues introduce muy directamente problemas tales como el efecto orden-desorden y el factor combinatorial en moléculas de diferente tamaño.

Este modelo reduce el movimiento de las moléculas a simples oscilaciones alrededor de una posición de equilibrio, lo cual es cierto para sólidos pero sólo una aproximación demasiado drástica para líquidos. Al considerar la red como rígida no tiene en cuenta los cambios en la distancia intermolecular debidos a cambios en composición, es decir

$$v^M = v^E = 0$$

donde v^M y v^E son los volúmenes de mezcla y exceso respectivamente. Esta suposición, como demuestra Prigogine²⁷, sólo es

correcta a muy bajas temperaturas, mientras que los cambios en la distancia de la red, debidos a cambios de composición, aportan una importante contribución a las funciones de exceso.

Por estos motivos, esta teoría no es útil para aplicarla a nuestro caso, pues es incapaz de hacer cualquier predicción sobre magnitudes que impliquen cambios de volumen, como es el caso que nos ocupa, a través de la compresibilidad de la mezcla o de $(\partial v^E / \partial p)_T$

Se hacia, pues, necesaria una nueva aproximación. Un paso decisivo lo dieron en 1937 Eyring y Hirschfelder²⁸ al iniciar la teoría del volumen libre o teoría de celda, que fue poco después ampliada por Lennard-Jones y Devonshire²⁹, que además fueron los primeros en usar el modelo de celda para interpretar las propiedades termodinámicas de un líquido en términos de fuerzas intermoleculares.

Este modelo se basa en consideraciones análogas a las de su predecesor, el modelo de red, es decir, en la semejanza que existe entre el estado líquido y sólido. Supone que la molécula está confinada en su propia celda, dentro de la cual puede moverse con ciertas restricciones, pues las distancias entre moléculas vecinas menores que el diámetro molecular, σ , están prohibidas por las fuerzas repulsivas, mientras que las distancias mucho mayores que la distancia intermolecular media son estadísticamente poco probables. Esto introduce una regularidad en el espaciado entre moléculas con una distancia intermolecular media del orden del diámetro molecular.

Es evidente que este modelo sobreestima grandemente el orden local en líquidos y se han propuesto diversos intentos de mejorarlo, el más importante sea quizás, la teoría con huecos³⁰⁻³² análoga a la anterior, pero en la que se supo

ne que algunas de las celdas están vacías.

El modelo de celda se puede ampliar fácilmente a sistemas multicomponentes, como hicieron en 1.950 Prigogine y Garikian³³, y ampliaron posteriormente, Salsburg y Kirkwood³⁴ y Rowlinson³⁵, quienes introducen una ecuación de estado basada en las ideas del modelo de celda, que faltaba en las hipótesis del modelo de red.

La ventaja que presenta esta adaptación del modelo de celda frente al de red, es que no necesita suponer el volumen de exceso igual a cero, esto lo haría más aplicable a nuestras medidas. Sin embargo, esta teoría también hace una aproximación demasiado drástica del estado líquido y como han mostrado Hildebrand y Scott³⁶ al fijar las posiciones de las moléculas más próximas a una dada, suprime la idea de azar, que es una de las principales características del estado líquido. Esta irregularidad en la distribución de unas moléculas con otras, que estaría expresada por una función de distribución radial, está artificialmente suprimida por la suposición de un orden cuasi-cristalino. La energía intermolecular de una molécula moviéndose en una celda formada por vecinos fijos, en una disposición regular, no es representativa de la energía de dicha molécula rodeada de otras colocadas irregularmente. Por esta serie de motivos la teoría de celda no ha sido utilizada en la presente memoria.

En 1.951 Longuet-Higgins³⁷ publicó su teoría de las disoluciones conformes. Su punto de partida fue el teorema de los estados correspondientes en la versión desarrollada por Pitzer, Guggenheim de Boer y otros. Longuet-Higgins demostró que las propiedades de mezcla pueden describirse directamente a partir de fuerzas intermoleculares y de las propiedades termodinámicas de los compuestos puros, sin ayuda de un modelo estadístico específico.

En 1956 Prigogine, Bellemans y Englert-Chowles³⁸ proponen la teoría del potencial medio, en la que combinan las ventajas del modelo de celda y de las disoluciones conformes. Esta, hace un uso continuado del teorema de los estados correspondientes e introduce constantes de interacción dependientes de la composición. Esta formulación, basada en el teorema de los estados correspondientes, aplicada al rango completo de los n-alcanos dio excelentes resultados; sin embargo, este modelo es demasiado gráfico.

Estos éxitos animaron a Flory, Orwoll y Vrig³⁹ a buscar una función de partición para líquidos en cadena, por medio de la cual racionalizar una serie de datos experimentales. Así han obtenido una expresión analítica para la función de partición y la ecuación de estado, lo cual es preferible a un método gráfico-empírico como es la aplicación del teorema de los estados correspondientes.

Obtienen su función de partición suponiendo que la energía intermolecular depende sólo del volumen y adoptan un potencial repulsivo de esferas rígidas para los segmentos de la cadena. De este modo, obtienen una ecuación de estado igual a la de Eyring y Hirschfelder^{28,40}, aunque los parámetros son diferentes.

La ecuación de estado de Flory se puede aplicar a moléculas de diferente forma y generalizar muy fácilmente a mezclas, como ellos mismos hacen^{39,41,42} y el manejo de las expresiones analíticas obtenidas es relativamente simple. Todos los parámetros de su ecuación de estado se pueden obtener a partir del coeficiente de expansibilidad, el de compresibilidad isotérmica y el volumen molar, lo cual la hace de gran aplicación a nuestras medidas, por depender directamente de la compresibilidad.

La formulación de Flory tiene la ventaja, en su

aplicación a mezclas, de mantener la misma ecuación de estado que para líquidos puros, introduciendo un único parámetro arbitrario que representa las interacciones vecinas.

Esta teoría da resultados bastante buenos en volúmenes de exceso, a menudo ignorados en teorías precedentes, lo mismo que en calores de mezcla y otras propiedades termodinámicas. Fueron los razonamientos anteriormente expuestos, unido a su fácil manejo, y a que adopta las mejores ideas de sus predecesores, además de añadir muchas nuevas, lo que nos animó a su uso como ampliamente se describe en el capítulo V.

Esta teoría, posteriormente, ha sufrido alguna modificación⁴³, pero son más bien de forma que de fondo, por lo cual se utilizará en su forma original.

La comprobación de la teoría de Flory se ha realizado a partir de los datos experimentales de compresibilidad obtenidos para la serie de n-alcanos, desde n-hexano a n-hexadecano (capítulo III), así como con los resultados de las mezclas de estos hidrocarburos con benceno (capítulo IV). Se han elegido estas sustancias porque deseábamos completar la serie de medidas que sobre funciones de exceso se vienen realizando en este Departamento y que han sido: medidas del calor de mezcla de n-alcanos con benceno y de volúmenes de exceso de estas mismas sustancias, que, junto con los valores de la compresibilidad permiten hacer un estudio muy completo de esta teoría. Por otra parte, era necesario medir sistemas para los cuales existiesen datos de volúmenes de exceso, pues éste aparece como una corrección al valor de la compresibilidad de la mezcla.

Se ha medido, por último, la compresibilidad isotérmica de los n-alcoholes (capítulo III). Esta serie de medidas ha sido aislada y su interés principal está en aportar datos necesarios para sistemas binarios de n-alcoholes medidos

en este laboratorio, aunque no se ha intentado aplicarlos ninguna teoría, ya que no se dispone de adecuadas para sistemas polares.

CAPITULO II

TECNICA EXPERIMENTAL

2.1.- INTRODUCCION

De las diversas técnicas existentes para la medida de la compresibilidad isotérmica se ha preferido utilizar el método directo, que consiste en la medida de los cambios de volumen con la presión. Algunos investigadores miden en un intervalo muy amplio de presiones, hasta unas 1.400 atmósferas, con objeto de obtener la variación de la compresibilidad con la presión; para conseguir el valor de la compresibilidad, extrapolada a presión cero, utilizan generalmente la ecuación de Tait⁴⁴ o la de Huddleston⁴⁵. En este trabajo, el intervalo de presiones estudiado fue mucho menor, con lo que se consiguió una variación lineal del volumen con la presión, lo que permite una mayor precisión en la zona estudiada y hace innecesaria la extrapolación a presión cero.

El fundamento del método utilizado es el siguiente: el líquido a medir se confina a vacío en un piezómetro, que posee un capilar calibrado en el que, con un catetómetro, se mide como varía la altura del líquido con la presión. Esta última operación se realiza a temperatura constante. Los aparatos necesarios se describen seguidamente.

2.2.- APARATOS

Se montaron tres instalaciones generales:

- a) Instalación de vacío para desgasificación de sustancias y llenado de piezómetros.
- b) Sistema de presión constituido básicamente por unas cámaras especiales y un manómetro de precisión.
- c) Sistema de regulación de la temperatura compuesto por un termostato y todos sus accesorios.

Las variaciones de la altura del líquido se midieron con un catetómetro.

2.2.1.- Instalación de vacío

La sustancia objeto de medida ha de ser una cantidad perfectamente conocida y estar totalmente desgasificada. La muestra se introduce en una ampolla, se desgasifica y se trasvasa a un piezómetro. El procedimiento operativo, así como la forma de la línea de vacío, constituida esencialmente por dos ramas, una dedicada al llenado de ampollas y otra al de piezómetros, se describen a continuación.

2.2.1.a.- Llenado de ampollas

En la parte A de la figura 2.1, se puede ver una ampolla del tipo de las utilizadas en este trabajo; fabricadas en vidrio Pyrex y de capacidad conocida, 8 a 10 cc, van provistas de un cono esmerilado, por el cual se unen a la línea de vacío, existiendo entre el cono y la ampolla un estrangulamiento. Poseen además un punto de rotura, r, en el que el vidrio es menos resistente. Las ampollas se limpian, se secan y se pesan hasta peso constante.

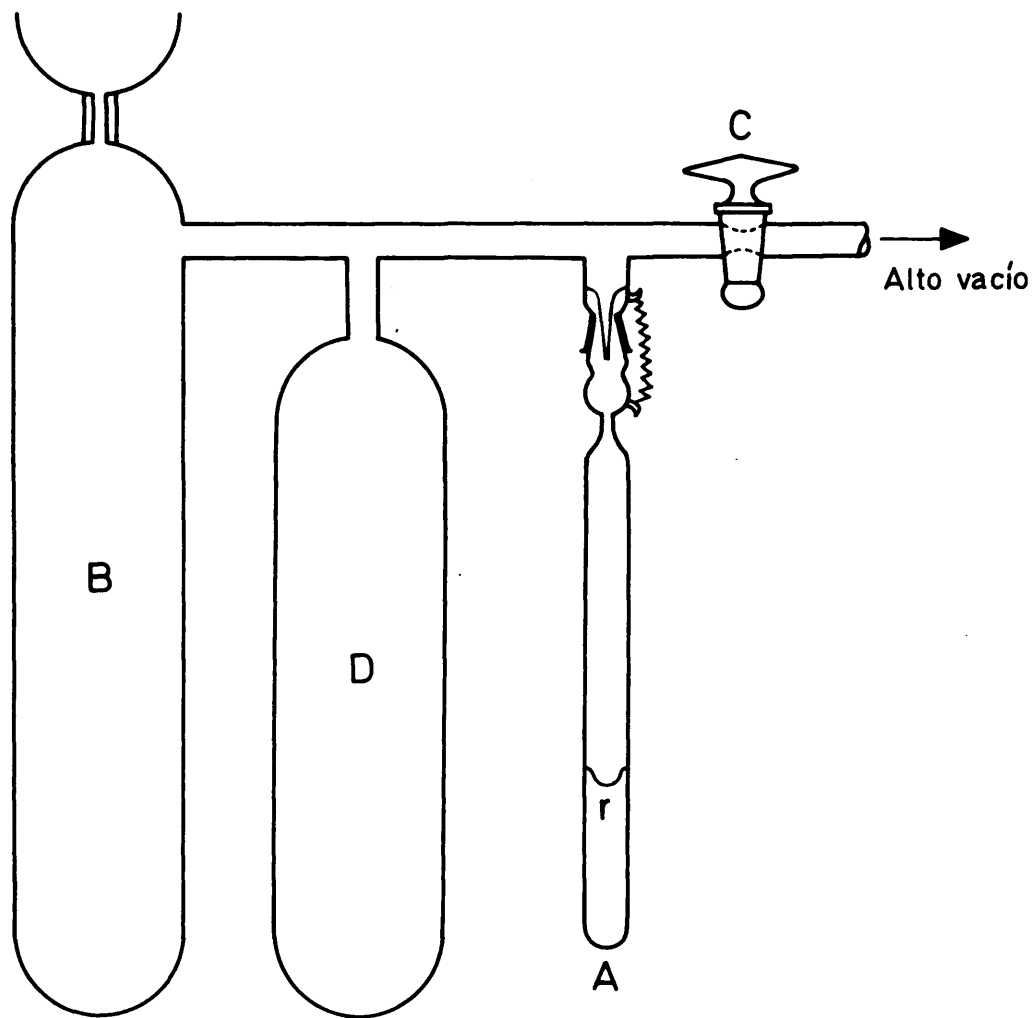


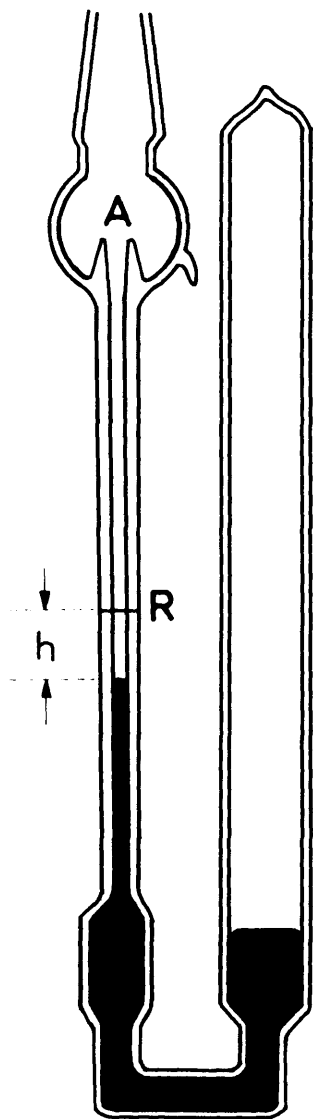
Fig. 2.1.— Llenado de ampolla

La sustancia a medir se introduce en el depósito B (fig. 2.1) por la parte superior y se congela con mezcla frigorífica adecuada, generalmente aire líquido. A continuación se hace vacío, abriendo la llave C y se cierra a la llama el depósito B por su estrangulamiento. Cuando se ha extraído el aire se funde la sustancia, para lo cual es necesario cerrar la llave C. Esta operación se debe repetir cuantas veces sea necesario, normalmente de 6 a 8, hasta que fundida y congelada la sustancia con la llave cerrada se conserve el vacío. Trazas de aire darían un color característico con el detector de vacío.

Seguidamente se destila el líquido del depósito B al D, enfriando éste con aire líquido y calentando, si es preciso, la sustancia en el depósito B. Una vez la sustancia en el depósito D, se congela y se funde de forma análoga a como se hacía en B, aunque normalmente no será necesario pues la sustancia ya estará desgasificada. A continuación y de forma semejante, se recoge en A la cantidad de líquido necesaria. Se utilizan dos o tres ampollas a la vez, en las que se recoge distinta cantidad de líquido, con objeto de preparar las mezclas. Se congela el líquido de las ampollas y de los depósitos, se hace vacío y las ampollas se cierran a la llama por el estrangulamiento. En esta operación se debe evitar que salten trozos de vidrio o se formen hebras, puesto que las dos partes de la ampolla, una conteniendo el líquido y otra el cono esmerilado, han de pesarse, una vez limpias y secas.

2.2.1.b.- Llenado de piezómetros

El piezómetro, análogo al utilizado por DIAZ PEÑA y McGLASHAN¹⁷, es de vidrio Pyrex y consta de dos ramas, una formada por un capilar perfectamente calibrado de unos 0,075 cm. de diámetro, que termina en un ensanchamiento y un cono esmerilado, y otra por un tubo de unos 0,9 cm. de diámetro interno (fig. 2.2)



Escala 1:1

Fig. 2.2.- Piezómetro

El piezómetro se monta según el esquema de la fig. 2.3. La rama sin calibrar se une a través de un estrechamiento a la ampolla o ampollas, según sea una sustancia pura o una mezcla lo que se desee medir. En la parte inferior del estrangulamiento se introduce en el caso de mezclas, un pequeño muelle que puede moverse desde el exterior con un imán, para lograr una buena mezcla de las sustancias. Debajo de cada ampolla y entre éstas y el piezómetro se coloca un imán.

Montado el piezómetro en la forma descrita se hace vacío exhaustivo. Aplicando una ligera sobrepresión en el depósito A (fig. 2.3) se introduce una pequeña cantidad de mercurio en la parte inferior del piezómetro y se solidifica con aire líquido para hacer de cierre. Los tubos capilares que se observan en la fig. 2.3, tienen como objeto el evitar que el mercurio se reparta por la instalación de vacío

Rompiendo las ampollas por su punto débil, por medio de los imanes B y C movidos desde el exterior con otro imán, el líquido cae al piezómetro donde se solidifica con aire líquido; una vez que ha pasado todo el líquido se cierra a la llama por el estrangulamiento D. Es imprescindible que no quede nada de líquido en las ampollas, lo que se consigue debido a que la presión de vapor de las sustancias a la temperatura de la mezcla frigorífica utilizada (-160°C , -170°C) es despreciable. Una vez cerrado se deja a temperatura ambiente, añadiéndose el mercurio necesario para completar el volumen del piezómetro; se cierra la llave E y se abre otra auxiliar F para introducir aire y poder retirarlo

El ensanchamiento superior del piezómetro tiene por objeto recoger el mercurio, que se desplaza por elevación de la temperatura, necesario para ajustar el menisco a la altura deseada para comenzar la experiencia. El mercurio desplazado en estas sucesivas elevaciones de temperatura se recoge en la esferilla A (fig. 2.2) y se tiene en cuenta a la hora de realizar los cálculos

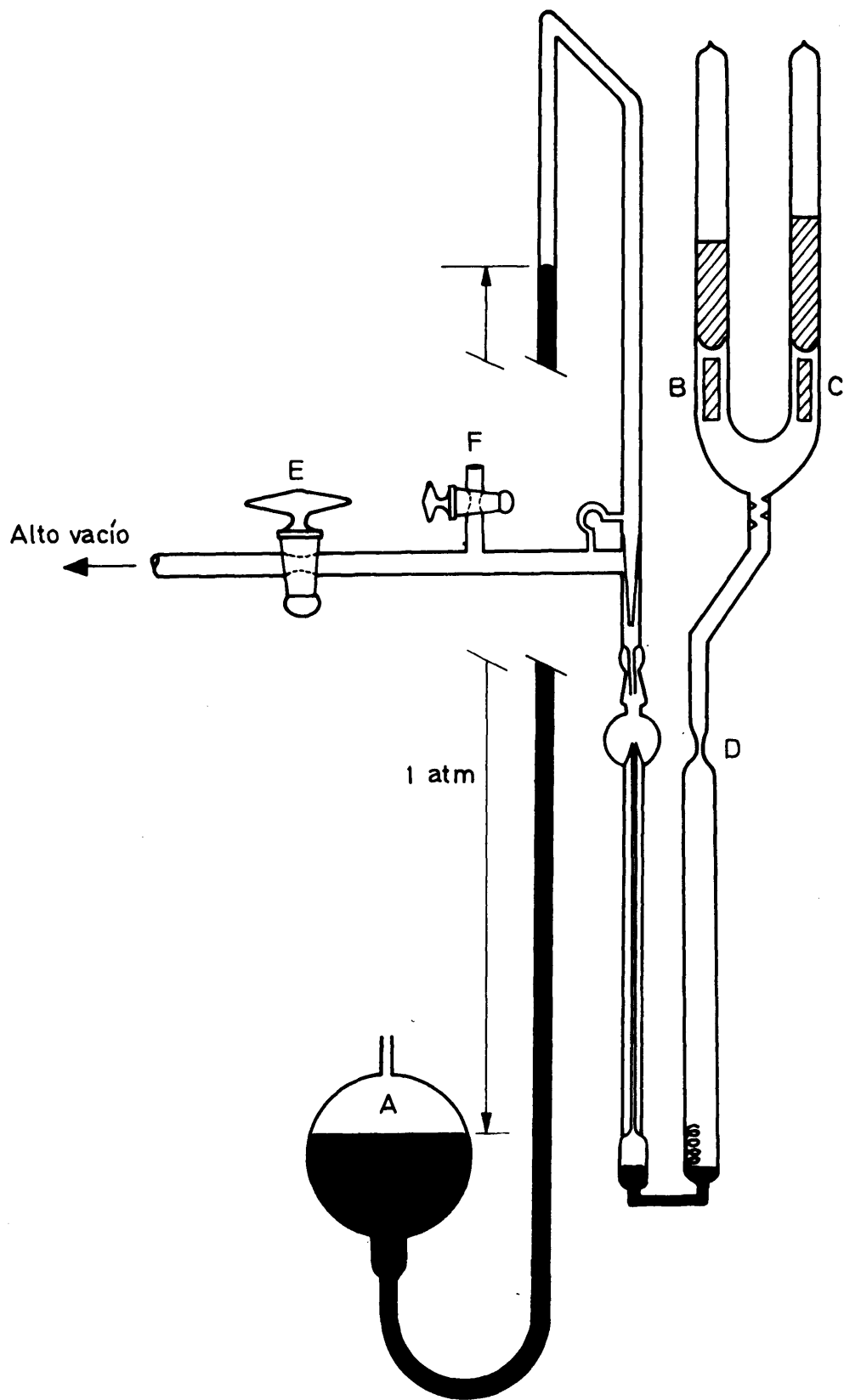


Fig 2.3.-Llenado de piezómetro

2.2.2.- Sistema de presión

2.2.2.a.- Cámaras de presión

Son los aparatos destinados a alojar los piezómetros para la determinación de la compresibilidad. Construidos en bronce según el esquema de la fig. 2.4, consisten en bloques paralelepípedicos con dos cavidades cilíndricas comunicadas a lo largo de sus ejes y de diámetro suficiente para permitir alojar en su interior los piezómetros con mínima holgura.

Dos ventanillas longitudinales, enfrentadas entre sí, permiten observar el capilar del piezómetro. Estas ventanillas se cerraron con placas de vidrio de 5 mm. de espesor y juntas de teflón.

Las cámaras se llenan de agua para conseguir un buen contacto térmico con el piezómetro.

2.2.2.b.- Manómetro de medida

La presión se aplica a través de un sistema de válvulas desde una botella de nitrógeno comprimido y se mide con un manómetro BUDENBERG GAUGE CO LTD. graduado de 0 a 40 atmósferas en intervalos de 0,2 atmósferas.

2.2.3.- Termostato y accesorios

El termostato utilizado, de forma cúbica de unos 60 litros de capacidad y construido en latón con un revestimiento exterior de corcho de 5 cm. de espesor, está provisto de una ventana de 30x33 cm de vidrio Vidur y cerrado en su parte superior por una tapa de latón también recubierta de corcho, con unos pequeños orificios que permiten el paso de

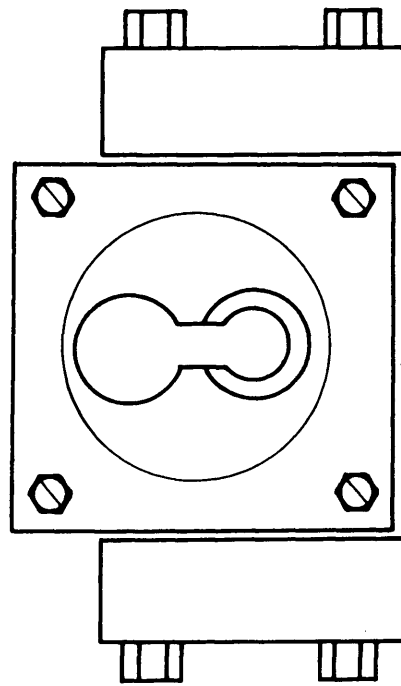
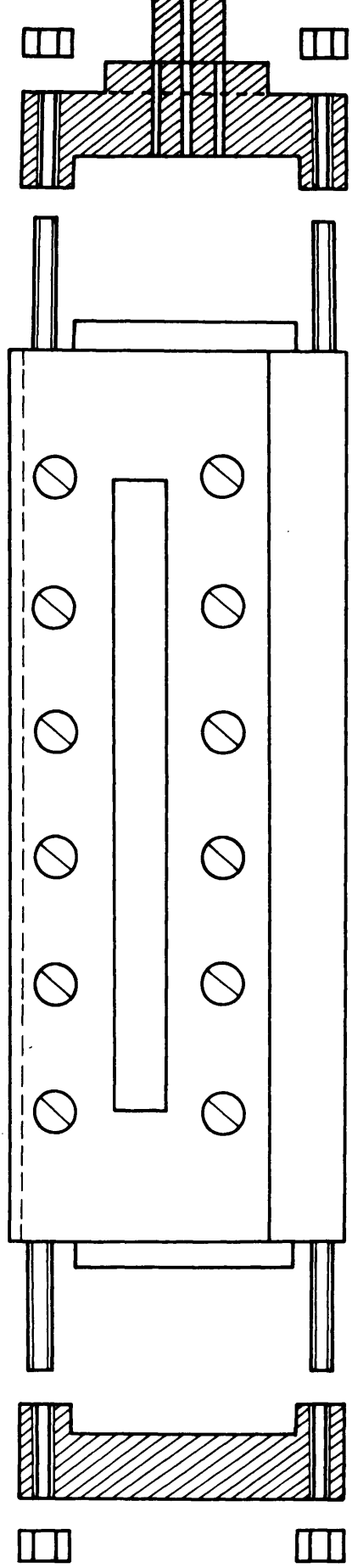


Fig. 2.4.- Cámara

los tubos de cobre que van de las cámaras al sistema de presión.

El sistema de agitación, situado en la parte posterior, consiste en tres agitadores de doble paleta, colocados en el interior de tubos perforados en su parte superior y accionados eléctricamente. En el fondo del termostato, debajo de los tubos de los agitadores, se encuentra una plancha cóncava de latón perforada, con objeto de aumentar la turbulencia producida por la corriente de agua que sale de los tubos.

La calefacción se efectúa mediante tres calentadores de 550 watios, situados dentro de los tubos de los agitadores. Los dos calentadores extremos, regulados por un variac, suministran un fondo de calefacción continua, mientras que el central actúa como regulador en conexión con un relé electrónico de tiratrón y un termómetro de contacto graduado en intervalos de 0,05 °C. Para medir la temperatura del baño se utilizan termómetros de precisión de centésimas.

El sistema de refrigeración, necesario para trabajar a temperaturas próximas a la ambiente, consiste en un serpentín de cobre plano, apoyado en el fondo del termostato. Como líquido de baño termostático se utilizó agua.

Con estos dispositivos se logra una regulación de la temperatura de $\pm 0,002$ °C.

2.2.4.- Catetómetro

El catetómetro fue calibrado a 20 °C y puede apreciar variaciones de 0,001 cm. Se desplaza mediante un motor eléctrico.

2.3.- DEDUCCION DE FORMULAS

2.3.1.- Compresibilidad isotérmica κ_T y $(\partial v/\partial p)_T$

La compresibilidad isotérmica viene definida por la expresión

$$\kappa_T = -V^{-1}(\partial V/\partial p)_T \quad (2.1)$$

La magnitud que se mide es la variación de la altura del menisco de mercurio en el capilar, esto es, $(\partial h/\partial p)_T$ que resulta de los efectos combinados de la presión sobre el volumen de líquido estudiado confinado en el piezómetro, el volumen de mercurio del cierre y el del vidrio del piezómetro. Hay que tener en cuenta que la presión es igual en las paredes interiores y exteriores del piezómetro.

Llamando V_R al volumen del piezómetro hasta una marca de referencia, R, (fig. 2.2), V_L al volumen del líquido estudiado y V_{Hg} al del mercurio, todos ellos a una cierta presión p, h a la altura del menisco de mercurio sobre la marca de referencia y A a la sección del capilar, podemos establecer

$$V_L + V_{Hg} = V_R + A.h \quad (2.2)$$

Derivando respecto a p a temperatura constante y dividiendo por V_L

$$\begin{aligned} (1/V_L)(\partial V_L/\partial p)_T + (1/V_L)(\partial V_{Hg}/\partial p)_T &= (1/V_L)(\partial V_R/\partial p)_T + \\ + (A/V_L)(\partial h/\partial p)_T + (h/V_L)(\partial A/\partial p)_T &\quad (2.3) \end{aligned}$$

y teniendo en cuenta la definición de compresibilidad

$$\begin{aligned} \kappa_T &= (V_{\text{Hg}}/V_L)\kappa_{\text{Hg}} = (1/V_L)(\partial V_R/\partial p)_T + \\ &+ (A/V_L)(\partial h/\partial p)_T + (h/V_L)(\partial A/\partial p)_T \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde κ_T es la compresibilidad del líquido y κ_{Hg} la del mercurio.

Los términos $(\partial V_R/\partial p)_T$ y $(\partial A/\partial p)_T$ se calcularon de acuerdo con la teoría de la elasticidad, suponiendo que el vidrio es homogéneo e isotrópico, según las ecuaciones

$$\begin{aligned} (\partial V_R/\partial p)_T &= -V_R\kappa_g \\ (\partial A/\partial p)_T &= -\frac{2}{3}A\kappa_g \end{aligned} \quad (2.5)$$

Sustituyendo (2.2) y (2.5) en (2.4) se obtiene finalmente

$$\kappa_T = -\frac{A}{V_L}(\frac{\partial h}{\partial p})_T - \frac{V_{\text{Hg}}}{V_L}\kappa_{\text{Hg}} + (1 + \frac{V_{\text{Hg}}}{V_L} - \frac{1}{3}\frac{hA}{V_L})\kappa_g \quad (2.6)$$

En la expresión anterior los valores de A, h, V_L y $(\partial h/\partial p)_T$ se miden experimentalmente. En el caso de mezclas, V_L viene definido por

$$V_L = V_1 + V_2 + V^E \quad (2.7)$$

donde V_1 y V_2 , volúmenes de los componentes puros, se calculan a partir del peso, hecha la correspondiente corrección de vacío, y de la densidad. Esta se determina experimentalmente a las diferentes temperaturas de trabajo. V^E , volumen de exce

so, se interpola de los datos de Núñez Delgado.⁴⁶

El volumen de mercurio, V_{Hg} , se calculó también a partir de la relación peso/densidad, estimada esta última por la ecuación⁴⁷

$$\rho_{Hg} = 13,5951 / (1 + 1,81456 \cdot 10^{-4}t + 9,205 \cdot 10^{-9}t^2 + 6,608 \cdot 10^{-12}t^3 + 6,732 \cdot 10^{-14}t^4) \text{ g/cm}^3 \quad (2.8)$$

siendo t la temperatura en °C.

Los valores de la compresibilidad isotérmica del mercurio son los obtenidos por Díaz Peña y McGlashan⁴⁸, y vienen dados por la ecuación

$$\kappa_{Hg} = 3,97 \cdot 10^{-6} + 5,0 \cdot 10^{-9}t \text{ atm}^{-1} \quad (2.9)$$

La compresibilidad del vidrio Pyrex, medida por varios investigadores^{49,50,51}, en función de la temperatura, se puede expresar por la ecuación

$$\kappa_g = 2,96 \cdot 10^{-6} + 5,8 \cdot 10^{-10}t \text{ atm}^{-1} \quad (2.10)$$

Un término que se usará con frecuencia en este trabajo es $(\partial v / \partial p)_T$, que representa la variación con la presión del volumen de un mol de líquido y viene dado por

$$(\partial v / \partial p)_T = (A/n)(\partial h / \partial p)_T + (V_{Hg}/n)\kappa_{Hg} - (V_L/n + V_{Hg}/n - hA/3n)\kappa_g \quad (2.11)$$

siendo n el número de moles. Esta magnitud tiene la ventaja de no estar afectada, en el caso de mezclas, por el volumen de exceso, ya que este aparece como una corrección de $(\partial v / \partial p)_T$

a través del término V_{Lk}^g/n , siendo su valor, V_{Lk}^E/n , depreciable. Las unidades utilizadas para $(\partial v/\partial p)_T$ son $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

2.3.2.- Funciones de exceso $(\partial v^E/\partial p)_T$

La diferencia entre el valor real de una cierta función termodinámica y el que tendría a la misma presión, temperatura y composición, si la mezcla fuera ideal, se denomina función de exceso.

En este trabajo la función de exceso medida experimentalmente ha sido la variación del volumen de exceso con la presión, $(\partial v^E/\partial p)_T$

El volumen de una mezcla de dos componentes viene dado por 2.7 o bien, en el caso de un mol de mezcla, por

$$v = x_1 v_1 + x_2 v_2 + v^E \quad (2.12)$$

donde v^E es el volumen molar de exceso y v_1 y v_2 son los volúmenes molares de los componentes 1 y 2 respectivamente y x_i la fracción molar del componente i.

$$v^E = v - x_1 v_1 - x_2 v_2 \quad (2.13)$$

La variación del volumen de exceso con la presión se obtiene derivando 2.13 respecto a esta

$$(\partial v^E/\partial p)_T = (\partial v/\partial p)_T - x_1 (\partial v_1/\partial p)_T - x_2 (\partial v_2/\partial p)_T \quad (2.14)$$

lo que esta de acuerdo con la definición de función de exceso dada anteriormente.

La compresibilidad de exceso, κ^E , se obtiene, según Prigogine²⁷ restando a la compresibilidad de la mezcla real, la compresibilidad de una solución ideal de v^E nulo

$$\kappa^E = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \left(\frac{\partial (x_1 v_1 + x_2 v_2)}{\partial p} \right)_T \quad (2.15)$$

o expresado en términos de la compresibilidad de los componentes puros y de la compresibilidad de la mezcla

$$\kappa^E = \kappa - \frac{x_1 v_1 \kappa_1 + x_2 v_2 \kappa_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (2.16)$$

Sin embargo 2.15 no corresponde con la expresión de la compresibilidad de exceso, que debería ser

$$\kappa^E = - \frac{1}{v^E} \left(\frac{\partial v^E}{\partial p} \right)_T \quad (2.17)$$

Orwoll y Flory⁴² definen la compresibilidad de exceso, como

$$\kappa^E = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v^E}{\partial p} \right)_T = - \kappa - (x_1 v_1 \kappa_1 + x_2 v_2 \kappa_2) / v \quad (2.18)$$

que se obtiene de 2.14 dividiendo por el volumen molar de la mezcla real. No obstante, esta expresión no está de acuerdo con la definición dada de función de exceso, por lo que en este trabajo se prefiere $(\partial v^E / \partial p)_T$ cuando se trate de funciones de exceso, ya que entonces tiene una definición unívoca.

Por otra parte, para calcular $(\partial v^E / \partial p)_T$ no es necesario conocer el volumen de exceso de la mezcla, de este modo los errores en el cálculo de esta función son menores.

2.3.3.- Cálculo del volumen de mercurio

El volumen de mercurio que aparece en 2.6 y 2.11 es diferente a cada temperatura, ya que en el calentamiento entre dos temperaturas sucesivas, parte del mercurio se desplaza a la esfera A del piezómetro (fig. 2.2). Experimentalmente se puede conocer el peso de mercurio desplazado a la esfera A al final de la experiencia, w_{Tf}^A , y el peso de mercurio dentro del piezómetro a la temperatura final, w_{Tf}^P . El peso total de mercurio será

$$w^T = w_{Tf}^A + w_{Tf}^P \quad (2.19)$$

A partir de w^T , que representa el peso de mercurio dentro del piezómetro a la temperatura más baja de la experiencia y de la densidad dada por la ecuación 2.8 se puede calcular el volumen de mercurio a la temperatura inicial

$$v_{T_2}^{Hg} = w^T / \rho_{T_i}^{Hg} \quad (2.20)$$

La expresión 2.2 permite conocer el volumen del piezómetro hasta la marca de referencia a la temperatura T_i

$$v^R = v^L + v^{Hg} - (h \cdot A) \quad (2.21)$$

El volumen de mercurio a otra temperatura T, vendrá dado por :

$$v_T^{Hg} = v_{T_i}^R (1 + \alpha_g \Delta T) - V_T^L + (h \cdot A)T \quad (2.22)$$

siendo α_g el coeficiente de dilatación cúbica del vidrio Pyrex⁵², $9,7 \cdot 10^{-6}$ grado⁻¹. El valor de V_T^L se obtiene a partir de los valores de la densidad a dicha temperatura

$$V_T^L = V_T^1 + V_T^2 + V_T^E \quad (2.23)$$

A la temperatura final de la experiencia el volumen de mercurio se calcula a partir del peso de mercurio en el piezómetro a esa temperatura

$$V_{Tf}^{Hg} = W_{Tf}^P / \rho_{Tf} \quad (2.240)$$

2.4.- COMPROBACION DE LA TECNICA

Se calibró la sección de los capilares y todo el sistema se probó midiendo la compresibilidad del benceno, única sustancia de las medidas en este trabajo para la que existen abundantes datos de compresibilidades isotérmicas en la bibliografía.

2.4.1.- Calibrado de la sección del capilar

Las tres magnitudes de mayor influencia en el cálculo de la compresibilidad son la sección del capilar, $(\partial h / \partial p)_T$ y el volumen del líquido. Los demás términos son correcciones por la compresibilidad del vidrio y del mercurio

Se utilizaron capilares de la marca Veridra. La constancia de su sección se comprobó observando que la longitud de una gota de mercurio que se va desplazando a lo largo del capilar permanecía constante. La sección se calculó pesando la gota y aplicando

$$A = W / \rho \cdot l \quad (2.25)$$

donde W es el peso del mercurio, ρ , su densidad y l , es longitud del mercurio en el capilar, que se midió con un catetómetro.

Las oscilaciones de temperatura durante la medida fueron inferiores a $0,1$ °C, lo que garantiza un error menor de $3/10^6$ al considerar la densidad constante.

La variación de la sección, A , del capilar con la temperatura, se calculó teniendo en cuenta las teorías de expansibilidad, considerando el vidrio homogéneo e isotérmico, según

$$A_T = A_0 (1 + 2/3 \alpha_g \Delta T) \quad (2.26)$$

Para una variación de temperatura de 35 °C, intervalo máximo medido, se obtiene un aumento de la sección menor de 1/4.000 que está dentro del error experimental con que fue medida, por lo que se puede considerar la sección constante.

La desviación de la media obtenida en las medidas de la sección fue siempre menor de $0,002 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

2.4.2.- Método operacional

El piezómetro se introduce en la cámara llena de agua, con el mercurio enrasado a presión cero (presión atmosférica) en la parte superior del capilar.

El intervalo de presiones medido fue de 0 a 20 atmósferas. La presión se varía de manera alternativa para evitar los posibles errores debidos a fenómenos de inercia. Después de cada variación de presión es necesario esperar unos 15 minutos, para realizar la siguiente lectura de la altura del menisco de mercurio, ya que la compresión o expansión que haya ocurrido hace variar la temperatura de la cámara.

El piezómetro no se saca de la cámara hasta que se han realizado las medidas a todas las temperaturas. Por tanto, para conseguir que quede enrasado en la parte superior del capilar, a las sucesivas temperaturas, se eleva ésta, unos 5 °C por encima de la temperatura a la que se desea realizar la siguiente medida.

Cuando se han medido los valores correspondientes a la última temperatura, se saca el piezómetro de la cámara y se pesa el mercurio desplazado a la esfera A (W_{Tf}^A) y el mercurio dentro del piezómetro (W_{Tf}^P) por se-

parado. Previamente el mercurio se lavó con un disolvente volátil, elegido según la naturaleza de la sustancia medida y a continuación se secó convenientemente.

2.4.3.- Disposición de resultados experimentales

Las sustancias puras fueron medidas por duplicado utilizando piezómetros diferentes.

En el caso del benceno se incluyen en las tablas 2.1 y 2.2, correspondientes cada una a piezómetros diferentes, todos los datos experimentales necesarios para obtener κ_T y $(\partial v/\partial p)_T$. En dichas tablas, para cada temperatura, se han dispuesto en columnas los valores experimentales de la presión, p , y el correspondiente valor de la altura, h , del menisco de mercurio en el capilar, con relación a la marca de referencia R.

Estos valores están representados en las figuras 2.5 y 2.6; se ha elegido un origen común para las diversas temperaturas, reduciendo al origen los valores experimentales de h a presión cero. En las figuras se observa que en el intervalo de presiones medido, la variación de h , y por tanto del volumen es lineal con la presión.

Los resultados experimentales de h y p fueron, por tanto, ajustados a una recta por mínimos cuadrados, con cuyos coeficientes se ha obtenido la línea de trazo continuo de las fig. 2.5 y 2.6. En las tablas 2.1 y 2.2 la tercera columna corresponde a las diferencias entre h experimental y h calculada con la ecuación de ajuste.

El error standard se calculó según la expresión

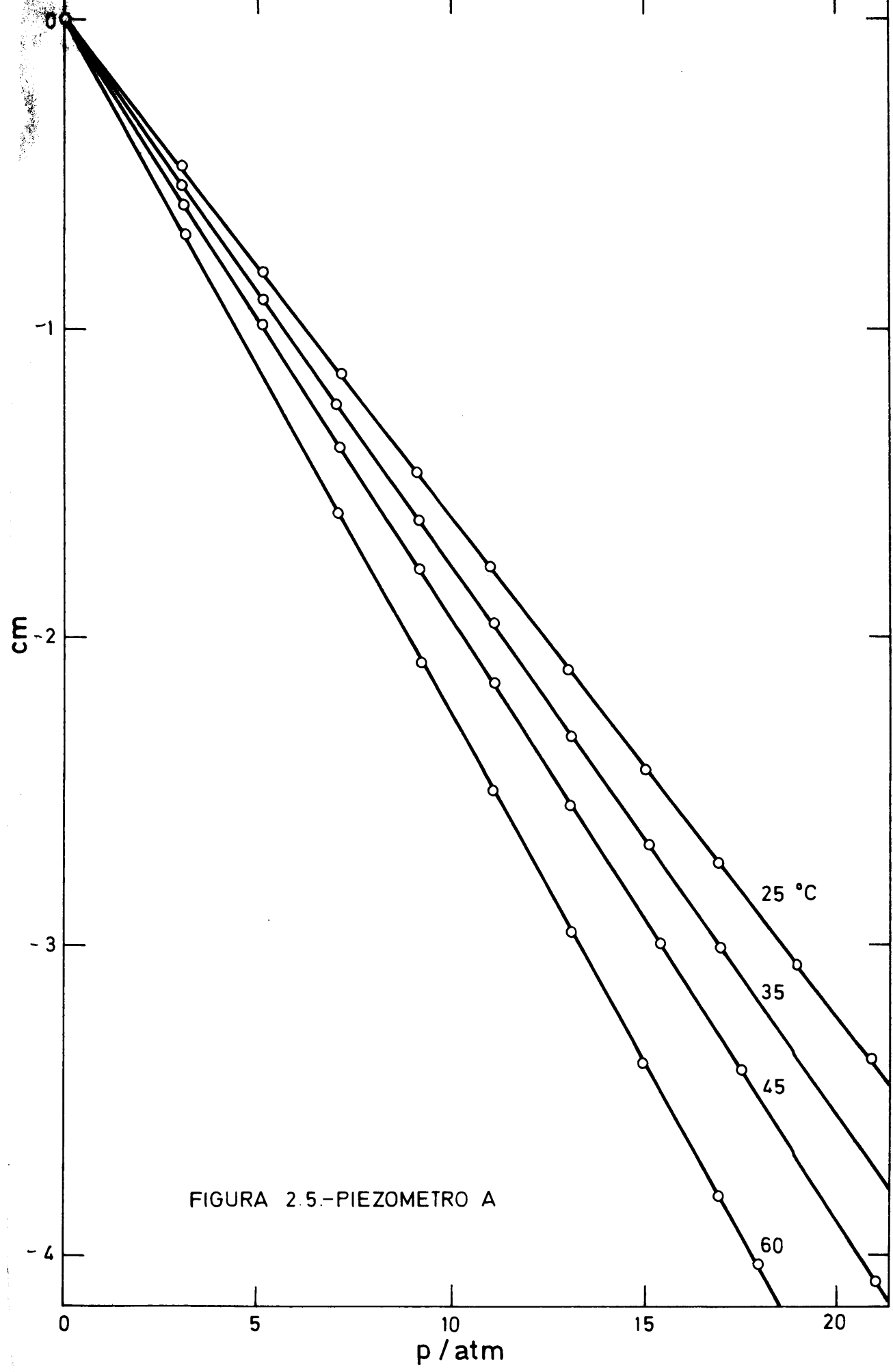


FIGURA 2.5.-PIEZOMETRO A

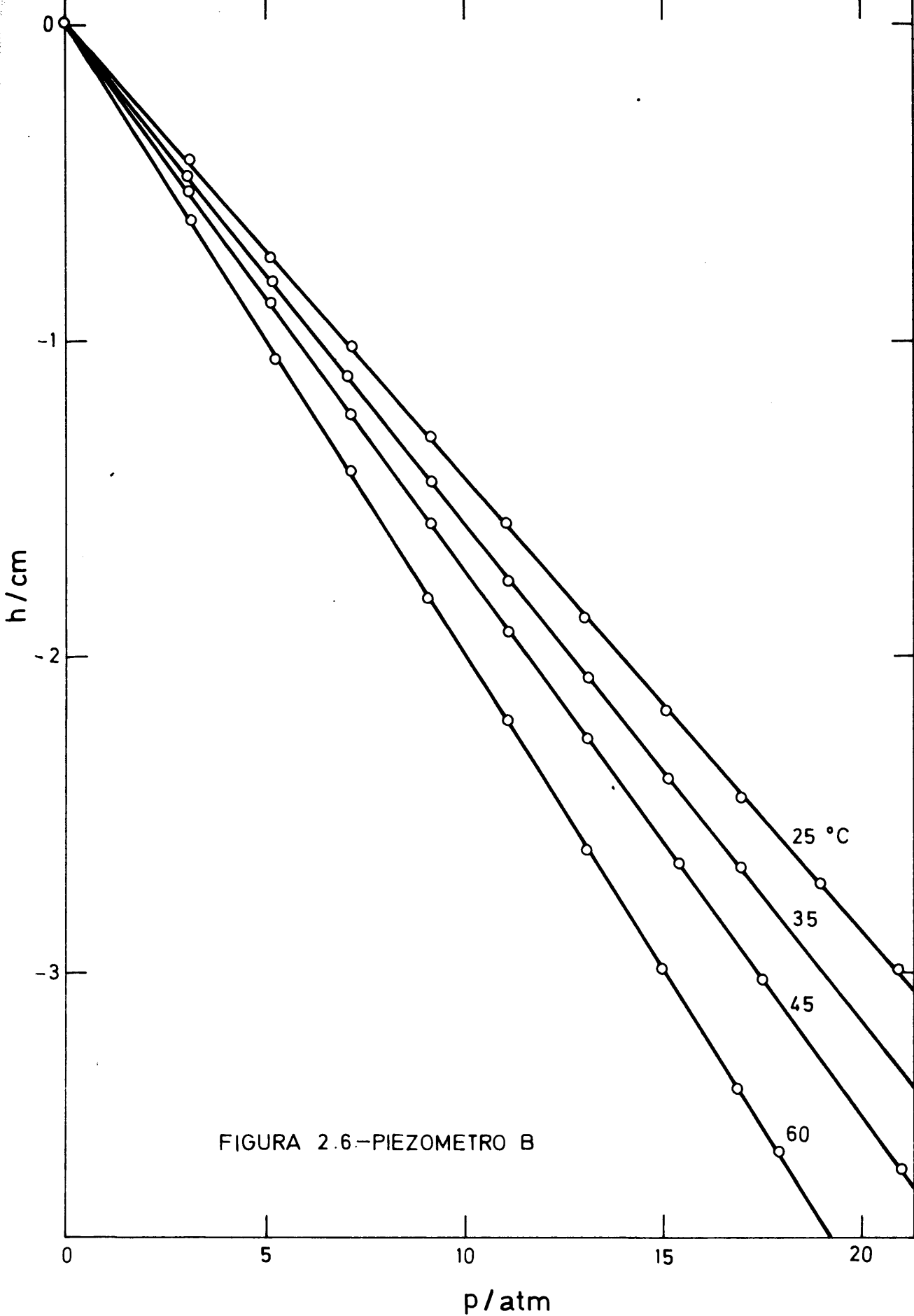


FIGURA 2.6--PIEZOMETRO B

TABLA 2.1.- Compresibilidad isotérmica del benceno

Piezómetro A Sección = $4,330 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2$					
$m_L = 6,45264 \text{g}$ $m_{\text{Hg piezómetro}} = 12,46584 \text{g}$ $m_{\text{Hg esfera}} = 4,51767 \text{g}$					
$t=25^\circ\text{C}$		$\rho=0,87367 \text{g/cm}^3$			
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>	<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>
0,00	2,165	-0,016	0,00	-0,320	-0,007
3,08	1,697	0,015	3,06	-8,857	0,000
5,14	1,347	-0,001	5,19	-1,230	0,004
7,17	1,022	0,003	7,07	1,566	0,002
9,14	0,710	0,010	9,18	1,937	0,005
11,01	0,400	0,004	11,11	-2,281	0,005
13,04	0,058	-0,008	13,09	-2,645	-0,007
15,07	-0,269	-0,005	15,10	-3,330	-0,003
16,94	-0,573	-0,006	16,96	-2,995	0,000
18,98	-0,895	0,002			
20,91	-1,208	0,002			
Error st.=0,009cm			Error st.=0,005cm		
$(\partial h/\partial p)_T = -0,16221 \pm 0,00045$ cm/atm			$(\partial h/\partial p)_T = -0,17764 \pm 0,00034$ cm/atm		
$\kappa_T = (97,89 \pm 0,34) \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$			$\kappa_T = (105,68 \pm 0,27) \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$		
$(\partial v/\partial p)_T = (-87,52 \pm 0,31) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹			$(\partial v/\partial p)_T = (-95,66 \pm 0,24) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		
$t=45^\circ\text{C}$		$\rho=0,85220 \text{g/cm}^3$			
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>	<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>
0,00	3,244	-0,005	0,00	2,743	-0,004
3,07	2,654	0,002	3,15	2,048	0,011
5,12	2,256	0,005	7,11	1,149	0,006
7,12	1,861	0,000	9,07	0,690	-0,009
9,16	1,464	0,000	11,08	0,242	-0,003
11,10	1,087	0,002	13,07	-0,210	0,006
13,07	0,694	-0,006	14,96	-0,645	0,013
15,38	0,246	-0,003	16,90	-1,067	0,002
17,51	-0,162	0,002	17,92	-1,285	0,015
20,98	-0,841	0,001			
Error st.=0,004cm			Error st.=0,010cm		
$(\partial h/\partial p)_T = -0,19502 \pm 0,00021$ cm/atm			$(\partial h/\partial p)_T = -0,22584 \pm 0,00060$ cm/atm		
$\kappa_T = (114,34 \pm 0,20) \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$			$\kappa_T = (129,56 \pm 0,42) \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$		
$(\partial v/\partial p)_T = (-104,81 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹			$(\partial v/\partial p)_T = (-121,07 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		
$t=60^\circ\text{C}$		$\rho=0,83594 \text{g/cm}^3$			
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>	<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>
0,00	3,244	-0,005	0,00	2,743	-0,004
3,07	2,654	0,002	3,15	2,048	0,011
5,12	2,256	0,005	7,11	1,149	0,006
7,12	1,861	0,000	9,07	0,690	-0,009
9,16	1,464	0,000	11,08	0,242	-0,003
11,10	1,087	0,002	13,07	-0,210	0,006
13,07	0,694	-0,006	14,96	-0,645	0,013
15,38	0,246	-0,003	16,90	-1,067	0,002
17,51	-0,162	0,002	17,92	-1,285	0,015
20,98	-0,841	0,001			
Error st.=0,004cm			Error st.=0,010cm		
$(\partial h/\partial p)_T = -0,19502 \pm 0,00021$ cm/atm			$(\partial h/\partial p)_T = -0,22584 \pm 0,00060$ cm/atm		
$\kappa_T = (114,34 \pm 0,20) \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$			$\kappa_T = (129,56 \pm 0,42) \cdot 10^{-6} \text{atm}^{-1}$		
$(\partial v/\partial p)_T = (-104,81 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹			$(\partial v/\partial p)_T = (-121,07 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		

Tabla 2.2.- Compresibilidad isotérmica del Benceno

Piezómetro B - Sección = $4,367 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$					
$m_L = 5,77078\text{g}$		$m_{\text{Hg piezómetro}} = 20,80435\text{g}$		$m_{\text{Hg esfera}} = 4,13347\text{g}$	
$t=25^\circ\text{C}$			$\rho=0,87367\text{g/cm}^3$		
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>	<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>
0,00	,381	-0,011	0,00	-0,300	-0,004
3,08	0,959	0,011	3,06	-0,778	0,001
5,14	0,647	-0,004	5,19	-1,112	0,004
7,17	0,368	0,008	7,07	-1,410	0,003
9,14	0,084	0,007	9,18	-1,745	0,001
11,00	-0,185	0,006	11,11	-2,058	-0,005
13,04	-0,493	-0,007	13,09	-2,370	-0,004
15,07	-0,787	-0,008	15,10	-2,684	0,000
16,94	-1,063	-0,015	16,96	-2,974	0,003
18,98	-1,339	0,002			
20,91	-1,609	0,010			
Error st.=0,01cm			Error st.=0,004cm		
$(\partial h/\partial p)_T = -0,14400 \pm 0,00047$ cm/atm			$(\partial h/\partial p)_T = -0,15815 \pm 0,00026$ cm/atm		
$\kappa_T = (97,82 \pm 0,38) \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$			$\kappa_T = (105,88 \pm 0,24) \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$		
$(\partial v/\partial p)_T = (-87,46 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$			$(\partial v/\partial p)_T = (-95,84 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		
$t=45^\circ\text{C}$			$\rho=0,85220\text{g/cm}^3$		
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>	<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>
0,00	3,838	-0,006	0,00	1,674	-0,005
3,07	3,318	0,005	0,00	1,678	-0,001
5,12	2,963	0,005	3,15	1,056	0,007
7,12	2,611	0,000	5,24	0,626	-0,004
9,16	2,263	0,003	7,11	0,268	0,010
11,10	1,917	-0,006	9,07	-0,142	-0,004
13,07	1,579	-0,003	9,07	-0,135	0,001
15,38	1,183	0,000	11,08	-0,534	0,003
17,50	0,813	-0,001	13,08	-0,944	-0,007
20,98	0,216	0,002	13,07	-0,933	0,002
			14,96	-1,322	-0,007
			16,90	-1,709	-0,006
			17,92	-1,896	0,011
Error st.=0,004cm			Error st.=0,007cm		
$(\partial h/\partial p)_T = -0,17305 \pm 0,00022$ cm/atm			$(\partial h/\partial p)_T = -0,20008 \pm 0,00034$ cm/atm		
$\kappa_T = (114,24 \pm 0,21) \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$			$\kappa_T = (129,23 \pm 0,30) \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$		
$(\partial v/\partial p)_T = (-104,71 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$			$(\partial v/\partial p)_T = (-120,76 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		
$t=60^\circ\text{C}$			$\rho=0,83594\text{g/cm}^3$		
<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>	<u>p/atm</u>	<u>h/cm</u>	<u>d/cm</u>
0,00	3,838	-0,006	0,00	1,674	-0,005
3,07	3,318	0,005	0,00	1,678	-0,001
5,12	2,963	0,005	3,15	1,056	0,007
7,12	2,611	0,000	5,24	0,626	-0,004
9,16	2,263	0,003	7,11	0,268	0,010
11,10	1,917	-0,006	9,07	-0,142	-0,004
13,07	1,579	-0,003	9,07	-0,135	0,001
15,38	1,183	0,000	11,08	-0,534	0,003
17,50	0,813	-0,001	13,08	-0,944	-0,007
20,98	0,216	0,002	13,07	-0,933	0,002
			14,96	-1,322	-0,007
			16,90	-1,709	-0,006
			17,92	-1,896	0,011
Error st.=0,004cm			Error st.=0,007cm		
$(\partial h/\partial p)_T = -0,17305 \pm 0,00022$ cm/atm			$(\partial h/\partial p)_T = -0,20008 \pm 0,00034$ cm/atm		
$\kappa_T = (114,24 \pm 0,21) \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$			$\kappa_T = (129,23 \pm 0,30) \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$		
$(\partial v/\partial p)_T = (-104,71 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$			$(\partial v/\partial p)_T = (-120,76 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		

$$\sigma_h = \sqrt{\sum d_i^2 / (n-2)} \quad (2.27)$$

donde d_i son las diferencias entre los valores experimentales y los obtenidos con la ecuación de ajuste, una recta en este caso; n es el número de medidas.

El error de la pendiente se define por

$$\sigma_{(\partial h / \partial p)_T} = \sigma_h \sqrt{n / (n \sum p_i^2 - (\sum p_i)^2)} \quad (2.28)$$

Los errores dados en 2.1 y 2.2 para κ_T y $(\partial v / \partial p)$ han sido calculados como se indica en el apartado 2.4.4.

2.4.4.- Errores

2.4.4.a.- Error de κ_T

La compresibilidad se calculó aplicando la ecuación 2.6, la cual está compuesta de tres términos. El primero, se refiere a la variación del volumen total con la presión, siendo los restantes, correcciones debidas a la compresibilidad del mercurio y vidrio. Estas son mucho menores que la de los líquidos medidos en este trabajo, por tanto el error de κ_T se puede considerar

(2.29)

$$\Delta \kappa_T = (\Delta A/A + \Delta V_L/V_L + \Delta(\partial h / \partial p)_T / (\partial h / \partial p)_T) \kappa_T \cdot \text{atm}^{-1}$$

El error de la sección, ΔA , es $\pm 0,002 \text{ cm}^2$ como ya se indicó.

El error del volumen del líquido, ΔV_L , para el caso de una mezcla que es donde alcanza su máximo valor es

$$\Delta V_L^{\text{Mezcla}} = \Delta V_1 + \Delta V_2 + \Delta V^E = \Delta V_1 + \Delta V_2 \quad (2.30)$$

puesto que el volumen de exceso, para un piezómetro con volumen medio de $6,5 \text{ cm}^3$, es muy pequeño.

$$\Delta V_L^{\text{Mezcla}} = (\Delta g_1/g_1 + \Delta \rho_1/\rho_1)V_1 + (\Delta g_2/g_2 + \Delta \rho_2/\rho_2)V_2 \quad (2.31)$$

siendo g y ρ los gramos y la densidad del líquido y Δg y $\Delta \rho$ sus errores respectivos.

El error de una pesada es $\Delta g = 0,00005 \text{ g}$, por tanto el error en dos pesadas será $\Delta g_1 = \Delta g_2 = 0,0001 \text{ g}$ y el error de la densidad $\Delta \rho = 0,00004 \text{ g/cm}^3$, siendo este valor la desviación máxima de la media de las densidades medidas en este trabajo.

Estos datos introducidos en 2.31 dan un error máximo en el caso más desfavorable

$$\Delta V_L^{\text{Mezcla}} < \pm 0,0006 \text{ cm}^3$$

El error de la pendiente, $\Delta(\partial h/\partial p)_T$, se calculó a partir de la ecuación 2.28.

Sustituyendo los valores, $\Delta A/A$ y $\Delta V_L/V_L$ en 2.29, se obtiene una expresión general para el cálculo del error de la compresibilidad en función del de la pendiente, que es el término que tiene el error máximo

$$\Delta \kappa_T = (0,0006 + \Delta(\partial h/\partial p)_T / (\partial h/\partial p)_T) \kappa_T \text{ atm}^{-1} \quad (2.32)$$

Sustituyendo los resultados de las tablas 2.1 y 2.2 se obtiene el valor de $\Delta \kappa_T$ dado en ellas.

2.4.4.b.- Error de $(\partial v/\partial p)_T$

Se utilizó la ecuación 2.11 para obtener $(\partial v/\partial p)_T$. Con el mismo tipo de aproximaciones que en el caso de la compresibilidad se obtiene

$$\Delta(\partial v/\partial p)_T = \left\{ \Delta A/A + \Delta n/n + \Delta(\partial h/\partial p)_T/(\partial h/\partial p)_T \right\} (\partial v/\partial p)_T$$

$$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \quad (2.33)$$

El error en el número de moles, Δn , suponiendo una mezcla binaria, es

$$\Delta n = \Delta n_1 + \Delta n_2 \quad (2.34)$$

donde n_1 y n_2 son los números de moles de los componentes 1 y 2 respectivamente. Sustituyéndolos en función del número de gramos y del peso molecular, M , resulta

$$\Delta n = \Delta(g_1/M_1) + \Delta(g_2/M_2) = (\Delta g_1/g_1 + \Delta M_1/M_1)n_1 +$$

$$+ (\Delta g_2/g_2 + \Delta M_2/M_2)n_2 \text{ moles} \quad (2.35)$$

Suponiendo $\Delta g_1 = \Delta g_2 = 0,0001\text{g}$ y $\Delta M_1 = \Delta M_2 = 0,005\text{ g/mol}$ se obtiene

$$\Delta n = 6 \cdot 10^{-6} \text{ moles}$$

siendo este el valor máximo que se obtiene en este trabajo

Sustituyendo este valor en 2.33

$$\Delta(\partial v/\partial p)_T = \left\{ 0,0006 + \Delta(\partial h/\partial p)_T/(\partial h/\partial p)_T \right\} (\partial v/\partial p)_T$$

$$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \quad (2.36)$$

Los resultados de $\Delta(\partial v/\partial p)_T$ dados en las tablas 2.1 y 2.2 se han obtenido sustituyendo los ~~datos de~~ ~~estas tablas~~ en 2.36

2.4.5. Compresibilidad del benceno. Comparación de resultados.

Los valores de $(\partial v/\partial p)_T$ y κ_T y sus errores respectivos se resumen en la tabla 2.3, en la que además se dan los valores de κ_T obtenidos de la bibliografía extrapolados a presión-cero.

TABLA 2.3

Resultados experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$ y κ_T del benceno
Comparación de los valores de κ_T con los de la bibliografía

t °C	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ . mol ⁻¹ . atm ⁻¹	$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
	Este trabajo	Este trabajo	Bibliografía (Ref.)
25	-87,52 ± 0,31	97,89 ± 0,34	97,78(18), 98,24(18)
	-87,46 ± 0,34	97,82 ± 0,38	98,33(18), 98,0(13) 96,7±1,7(12), 98(53)
35	-95,66 ± 0,24	105,68 ± 0,27	105,7(13), 105(53)
	-95,84 ± 0,22	105,88 ± 0,24	
45	-104,81 ± 0,18	114,34 ± 0,20	114,7(13), 117(53)
	-104,71 ± 0,20	114,24 ± 0,21	
60	-121,07 ± 0,39	129,56 ± 0,42	131,30(18), 129(53)
	-120,76 ± 0,28	129,23 ± 0,30	129,9(1), 132,9(2)

Se observa que los valores de dicha tabla son dentro del margen de error de este tipo de medidas, concordantes con los de la bibliografía.

Por otra parte, es notable la gran reproducibilidad de las medidas. En cualquier resultado no sólo del benceno, sino de todos los datos en este trabajo, el error en un valor de compresibilidad fue generalmente menor a un 0,5% y el error para $(\partial v/\partial p)_T$ es del mismo orden.

CAPITULO III

SUSTANCIAS PURAS

3.1.- PUREZA DE LAS SUSTANCIAS

3.1.1.- Mercurio

El mercurio se lavó con gasolina, metanol, ácido nítrico al 10%, agua, hidróxido sódico al 10% y agua destilada. Se secó a unos 130 °C en corriente de aire. Finalmente se bidestilló a presión reducida.

3.1.2.- n-Alcoholes

Se han utilizado los doce primeros n-alcoholes primarios de la serie. Su procedencia se da en la tabla 3.1. Fueron utilizados sin ningún tratamiento que aumentara su calidad de origen. Como criterio de pureza se utilizó en algunos casos la cromatografía de gases y el índice de refracción. La densidad, que fue el criterio general, ha sido medida para todas las sustancias a las diferentes temperaturas de trabajo.

Los alcoholes son difíciles de purificar, esto hace que las densidades que aparecen en la bibliografía difieran

en valor apreciable. En la tabla 3.1 se comparan las densidades medidas en este trabajo con las dadas por las tablas --- A.P.I.⁵⁴ a 25 °C. En la 3.2 se dan nuestros valores de la densidad a 35, 45 y 60 °C y a esta última temperatura se comparan los de la bibliografía.⁵⁴

A 25 °C los resultados experimentales son concordantes con los valores de A.P.I., sin embargo a 60 °C las desviaciones con respecto a la ref. 54 son muy altas en algunos casos. Concretamente son inadmisibles para 1-heptanol y 1-octanol.

TABLA 3.1

Densidad de n-Alcoholes a 25 °C

<u>n</u> -alcohol	Procedencia	$\rho^{25} \text{ g/cm}^3$	
		Este trabajo	Ref. 54
Metanol	RIEDEL p. cromatografía	0,78686	0,78664
Etanol	FLUKA puriss	0,78560	0,78509
1-Propanol	FLUKA purum	0,79991	0,79975
1-Butanol	RIEDEL p. cromatografía	0,80584	0,8060
1-Pentanol	CARLO ERBA RP	0,81097	0,8115
1-Hexanol	FLUKA puriss	0,81565	0,8159
1-Heptanol	FLUKA puriss	0,81942	0,8186
1-Octanol	RIEDEL puro	0,82260	0,8222
1-Nonanol	MERCK p. síntesis	0,82447	0,8247
1-Decanol	FLUKA puriss	0,82623	0,8265
1-Undecanol	MERCK p. síntesis	0,82919	0,8297
1-Dodecanol	FLUKA purum	0,82995	0,8304

En la fig. 3.1 se han representado las densidades dadas en las tablas 3.1 y 3.2 frente al número de átomos de

carbono del n-alcohol. Se observa en dicha figura que la densidad crece continuamente con la longitud de la cadena, excepto el metanol que presenta un valor mucho mayor del esperado al compararlo con los restantes términos de la serie. La línea de trazo continuo representa los valores dados por un ajuste por mínimos cuadrados de las densidades de este trabajo. El metanol, lógicamente, no se incluye en el ajuste.

TABLA 3.2

Densidad de n-Alcoholes a 35, 45 y 60 °C

<u>n</u> -Alcohol	35 °C	45 °C	60 °C	60 °C
	Densidad en g/cm ³			
	Este trabajo			Ref. 54
Metanol	0,77716	0,76759	0,75294	0,7546
Etanol	0,7764	0,7678*	0,7550*	0,7550
1-Propanol	0,79185	0,78359	0,77080	0,7704
1-Butanol	0,79802	0,79018	0,77810	0,7786
1-Pentanol	0,80361	0,79605	0,78444	0,7853
1-Hexanol	0,80854	0,80123	0,78995	0,7894
1-Heptanol	0,81228	0,80510	0,79405	0,7914
1-Octanol	0,81552	0,80842	0,79758	0,7954
1-Nonanol	0,81758	0,81062	0,79991	0,801
1-Decanol	0,81946	0,81258	0,80203	0,8020
1-Undecanol	0,82336	0,81551	0,80495	0,805
1-Dodecanol	0,82320	0,81633	0,80606	0,8067

* Datos interpolados de Ref. 54

Es evidente, como se indica en la figura, que a 25°C los datos de este trabajo y los bibliográficos están represen

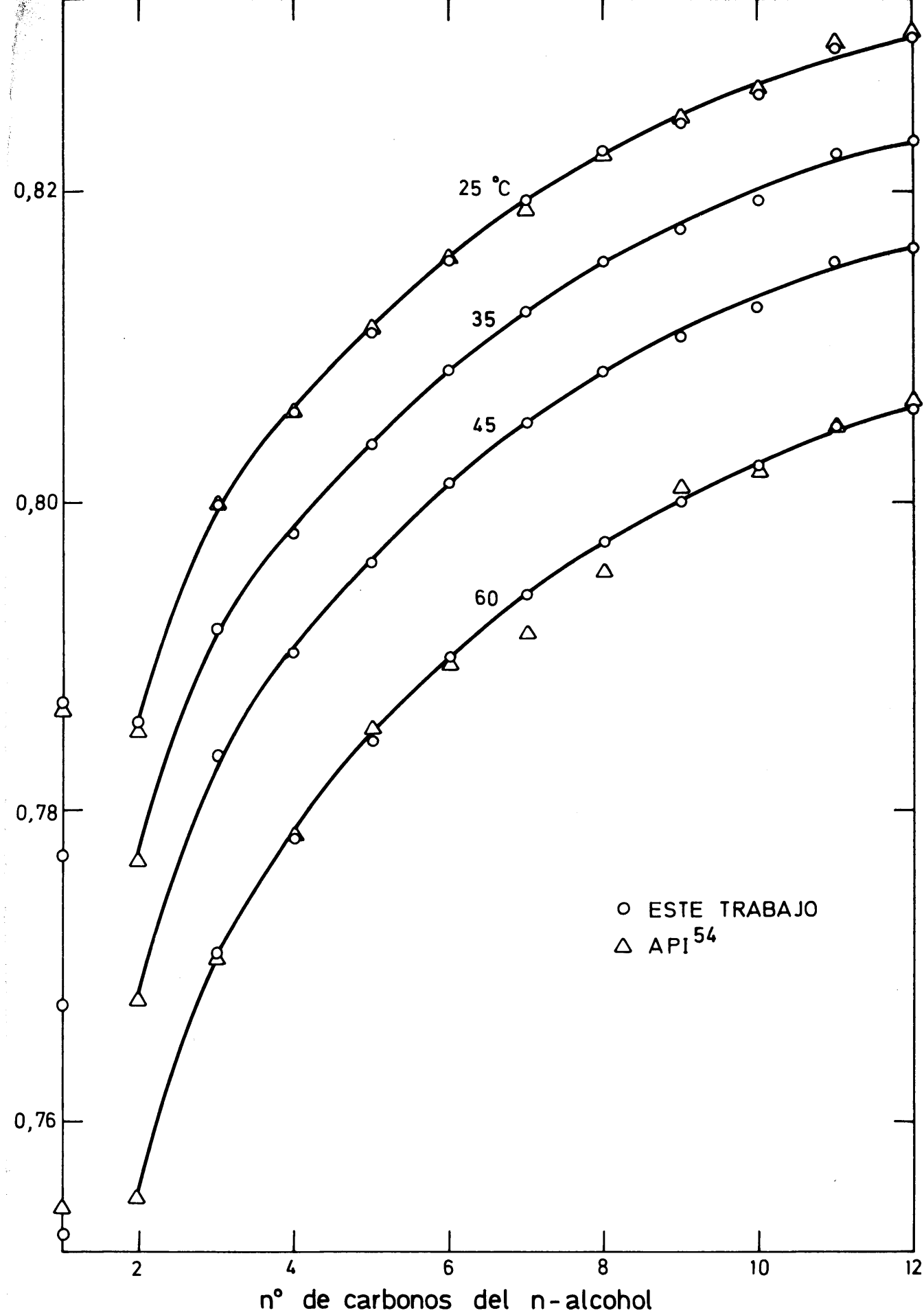


Fig. 3.1

tados aproximadamente por la misma ecuación empírica. A 60 °C las densidades del n-heptanol y n-octanol dadas por la bibliografía son mucho menores de las que cabría esperar dado el hábito de las curvas. Esto no ocurre con los resultados de este trabajo, por lo cual se decidió que a 60 °C ambos tipos de valores no son comparables para decidir si el compuesto es suficientemente puro o no, ya que parece ser que algunos de los valores recogidos en la ref. 54 no han sido medidos con suficiente precisión.

Puesto que a 25 °C nuestros valores de densidad concuerdan aceptablemente con las diferentes fuentes bibliográficas, se decidió que los compuestos tenían la pureza suficiente para la ejecución del presente trabajo.

3.1.3.- Benceno y n-Alcanos

El criterio de pureza ha sido idéntico al utilizado con los n-alcoholes: cromatografía de gases, índice de refracción y densidad.

Para eliminar posibles trazas de agua estas sustancias fueron tratadas con sodio hilado.

En la tabla 3.3 se da la procedencia del benceno y n-alcanos utilizados, junto con los valores medidos a 25 °C de la densidad. Estos últimos se comparan con los datos de la bibliografía que se muestran en la columna de la derecha.

En la tabla 3.4 se recogen los valores experimentales de la densidad a 35, 45 y 60 °C y a esta última temperatura se comparan con los de la bibliografía⁵⁴.

Dada la concordancia entre valores experimentales y bibliográficos se decidió que la pureza de estas sustancias

era buena para la ejecución de este trabajo. El pentadecano presenta la desviación máxima, pero aún así es aceptable. El hexano, a 60 °C se desvia apreciablemente, pero en las diversas fuentes bibliográficas también existen discrepancias a esa temperatura, dado que está muy próxima a su punto de ebullición.

TABLA 3.3

Densidad de Benceno y n-Alcanos a 25 °C

Sustancia	Procedencia	ρ g/cm ³	
		Este trabajo	Ref. 54
Benceno	CARLO ERBA R.S.	0,87367	0,87370
<u>n</u> -Hexano	MERCK p.a.	0,65489	0,65481
<u>n</u> -Heptano	FLUKA puriss	0,67977	0,67951
<u>n</u> -Octano	MERCK z.s.	0,69861	0,69849
<u>n</u> -Nonano	FLUKA purum	0,71411	0,71381
<u>n</u> -Decano	FLUKA purum	0,72625	0,72625
<u>n</u> -Undecano	FLUKA purum	0,73645	0,73655
<u>n</u> -Dodecano	FLUKA purum	0,74517	0,74516
<u>n</u> -Tridecano	FLUKA purum	0,75276	0,7528
<u>n</u> -Tetradecano	FLUKA puriss	0,75915	0,7593
<u>n</u> -Pentadecano	FLUKA purum	0,76542	0,7650
<u>n</u> -Hexadecano	HOPKIN WILLIAMS	0,76997	0,76996

En la fig. 3.2 se han representado los valores experimentales de la densidad frente al número de carbonos del n-alcano. La línea de trazo continuo corresponde a la ecuación que mejor ajusta estos valores. La densidad crece de forma continua con la longitud de la cadena.

TABLA 3.4

Densidad de Benceno y de n-Alcanos a 35, 45 y 60 °C

Sustancia	ρ g/cm ³			
	Este trabajo			Ref. 54
	35 °C	45 °C	60 °C	60 °C
Benceno	0,86296	0,85220	0,83594	0,8359
<u>n</u> -Hexano	0,64578	0,63639	0,62210	0,6214
<u>n</u> -Heptano	0,67123	0,66257	0,64937	0,6493
<u>n</u> -Ocatano	0,69054	0,68232	0,66988	0,6701
<u>n</u> -Nonano	0,70633	0,69843	0,68652	0,6864
<u>n</u> -Decano	0,71872	0,71109	0,69955	0,6996
<u>n</u> -Undecano	0,72907	0,72162	0,71044	0,7106
<u>n</u> -Dodecano	0,73792	0,73066	0,71966	0,7198
<u>n</u> -Tridecano	0,74560	0,73845	0,72770	0,7277
<u>n</u> -Tetradecano	0,75209	0,74505	0,73445	0,7346
<u>n</u> -Pentadecano	0,75843	0,75145	0,74102	0,7406
<u>n</u> -Hexadecano	0,76305	0,75614	0,74582	0,7459

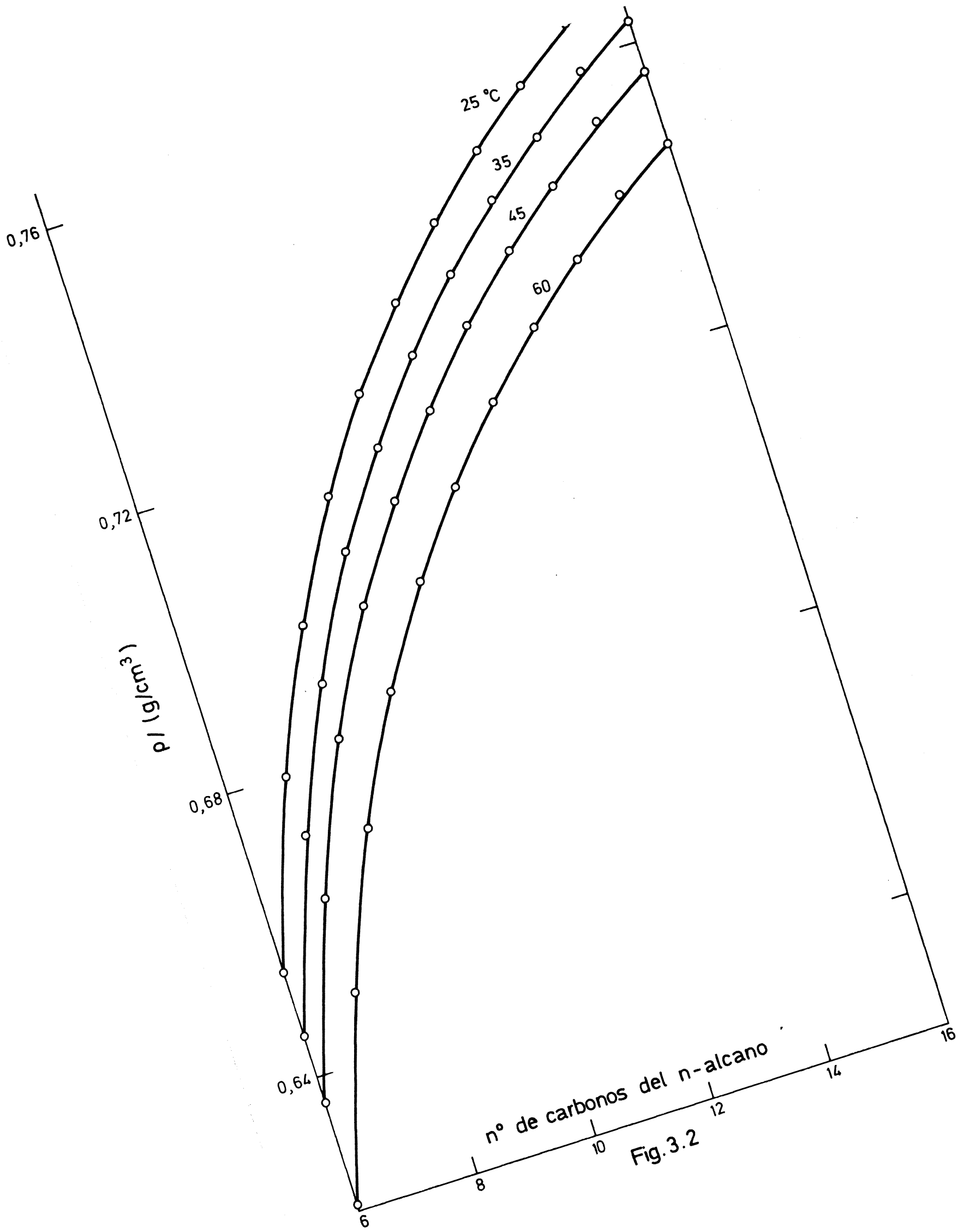


Fig. 3.2

3.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE n-ALCOHOLES

3.2.1.- Compresibilidad isotérmica

Se ha medido la compresibilidad a 25, 35, 45 y 60°C de los n-alcoholes primarios desde metanol a dodecanol, ambos inclusive. Los resultados se indican en la tabla 3.5.

En la fig. 3.3 se representan los valores de κ_T frente al número de átomos de carbono del n-alcohol. La compresibilidad disminuye al crecer la longitud de la cadena y, por tanto, al aumentar la densidad.

El metanol tiene, análogamente a lo que sucede con su densidad, un comportamiento anómalo, presentando un valor de la compresibilidad mucho menor del esperado al compararlo con los otros n-alcoholes.

Los valores de κ_T se han ajustado por mínimos cuadrados en función del número de carbonos, n , a un polinomio del tipo

$$y = \sum_{i=0}^m A_i X^i \quad (3.1)$$

donde A_i son los coeficientes y m el grado, elegido de forma que sea el mínimo que de un error standard aceptable, en este caso fue tres.

El metanol y el etanol no se han incluido en el ajuste, el primero por no seguir el hábito de la curva y el segundo porque hacía necesario aumentar el grado para obtener igual error standard. En la tabla 3.6 se dan los coeficientes y el error standard del ajuste a las diversas temperaturas. En la fig. 3.3 la línea de trazo continuo es la obtenida con la ecuación de ajuste.

En la tabla 3.5, junto a los valores experimentales de κ_T , dispuestos en diferentes columnas, se dan también los calculados con la ecuación de ajuste y las diferentes κ_T exp. - κ_T cal.

En la fig. 3.4 se representa la compresibilidad del n-alcohol frente a la temperatura. La variación no es lineal, sino que aumenta con la temperatura de forma aproximadamente exponencial para los primeros términos de la serie y, a medida que avanzamos en ésta, la variación de la compresibilidad con la temperatura disminuye, siendo prácticamente lineal para el 1-dodecanol.

Puesto que sólo se ha medido κ_T a cuatro temperaturas no hacemos ningún tipo de ajuste para obtener las ecuaciones que den esta variación. Sin embargo, dado el hábito tan regular que presentan todas las curvas, se podrían obtener muy exactamente por interpolación valores a otras temperaturas.

TABLA 3.6

Coefficientes del ajuste de compresibilidad en función del número de átomos de carbono, n, del n-Alcohol

$$\kappa_T = \sum_{i=0}^3 A_i n^i \quad (3 \leq n \leq 12)$$

Coefficientes atm ⁻¹	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
$A_0 \cdot 10^6$	131,83	141,62	160,02	176,20
$A_1 \cdot 10^6$	-12,467	-13,637	-18,193	-19,827
$A_2 \cdot 10^6$	0,92378	1,0121	1,5260	1,6281
$A_3 \cdot 10^6$	-0,02509	-0,02770	-0,04703	-0,04944
Error st. $\cdot 10^6$	0,28	0,45	0,43	0,47

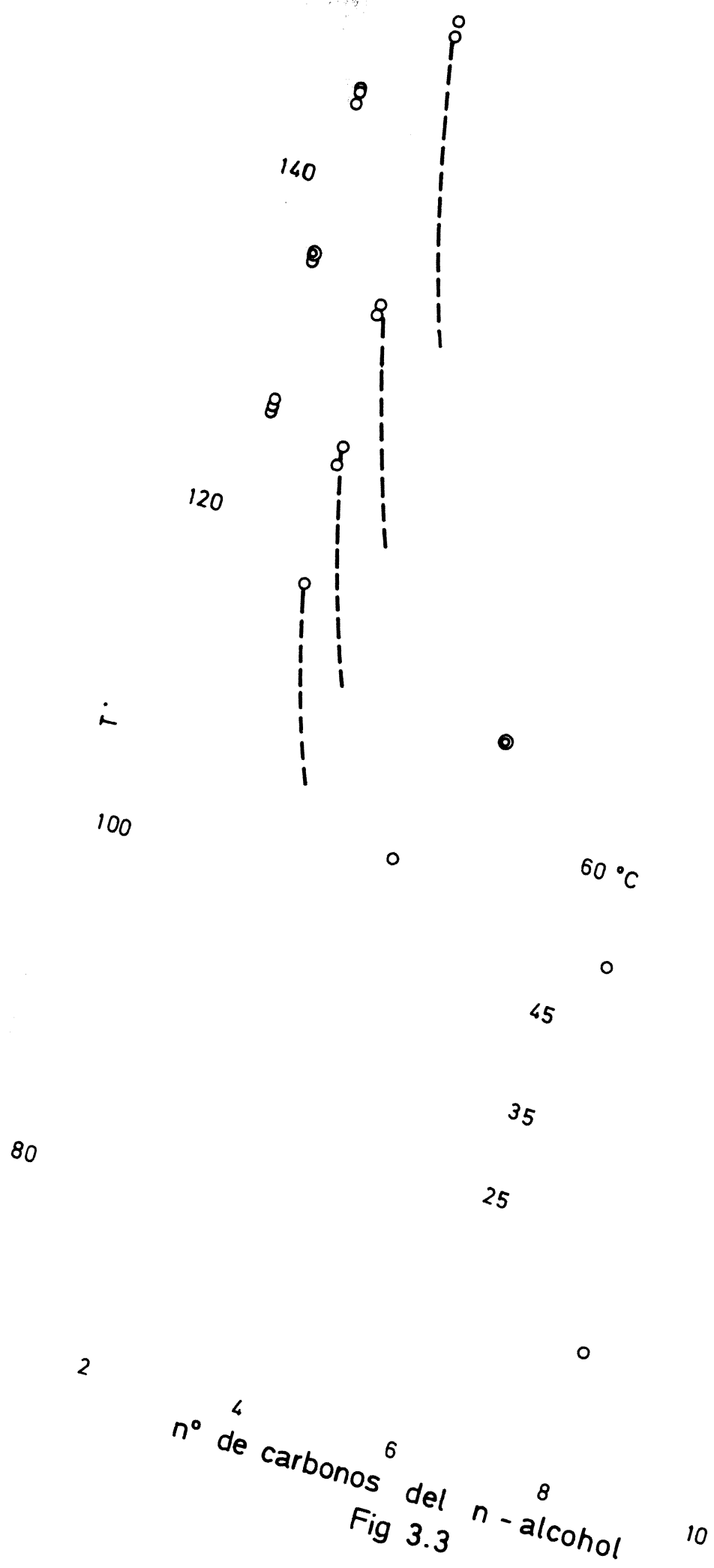


Fig 3.3

TABLA 3.5

Compresibilidad de n-Alcoholes

<u>n</u> -Alcohol	$\kappa_T \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$					
	25 °C			35 °C		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
Metanol	126,12			135,14		
	126,44			135,49		
	126,73			135,56		
Etanol	116,80			125,22		
				123,96		
1-Propanol	101,77	102,07	-0,30	109,37	109,07	0,30
	102,14		0,07	108,66		-0,41
1-Butanol	95,49	95,14	0,35	102,39	101,49	0,90
				101,14		-0,35
1-Pentanol	89,52	89,45	0,07	94,53	95,27	-0,74
	89,59		0,14	94,92		-0,35
1-Hexanol	84,65	84,86	-0,21	90,94	90,25	0,69
	84,77		-0,09	90,37		0,12
1-Heptanol	81,59	81,22	0,37	86,16	86,25	-0,09
	80,97		-0,25			
	80,61		-0,61			
1-Octanol	78,73	78,37	0,36	83,24	83,12	0,12
				83,35		0,23
				83,20		0,08
1-Nonanol	76,11	76,16	-0,05	80,32	80,68	-0,36
	76,36		0,20	80,27		-0,41
1-Decanol	74,53	74,45	0,08	78,56	78,76	-0,21
	74,03		-0,42			
1-Undecanol	72,97	73,07	-0,10	77,23	77,21	0,02
	73,50		0,43	77,96		0,75
1-Dodecanol	71,65	71,89	-0,24	75,90	75,86	0,04
	72,01		0,12	75,52		-0,34

TABLA 3.5
(Continuación)

n-Alcohol	$\kappa_T \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$					
	45 °C			60 °C		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
Metanol	145,46 144,79 146,08			162,18 162,50		
Etanol	133,96 133,14			150,10 151,02		
1-Propanol	117,94	117,91	0,03	129,58 130,50	130,04	-0,46 0,46
1-Butanol	108,88 108,89	108,65	0,23 0,24	120,33	119,78	0,55
1-Pentanol	100,63 101,33	101,33	-0,70 0,00	110,88 110,95	111,59	-0,71 -0,64
1-Hexanol	95,01 95,76	95,64	-0,63 0,12	105,45 105,62	105,17	0,28 0,45
1-Heptanol	91,39 91,07 91,42	91,31	0,08 -0,24 0,11	99,52 100,87	100,23	-0,71 0,64
1-Octanol	88,73 88,77 88,20	88,06	0,67 0,71 0,14	97,17 96,34 96,38	96,47	0,70 -0,13 -0,09
1-Nonanol	85,45 85,84	85,61	-0,16 0,23	93,43 93,69	93,59	-0,16 0,10
1-Decanol	82,87	83,66	-0,79	91,00	91,30	-0,29
1-Undecanol	81,41	81,95	-0,54	89,14 82,25	89,30	-0,16 -0,05
1-Dodecanol	80,45 80,42	80,19	0,26 0,23	87,50	87,29	0,21

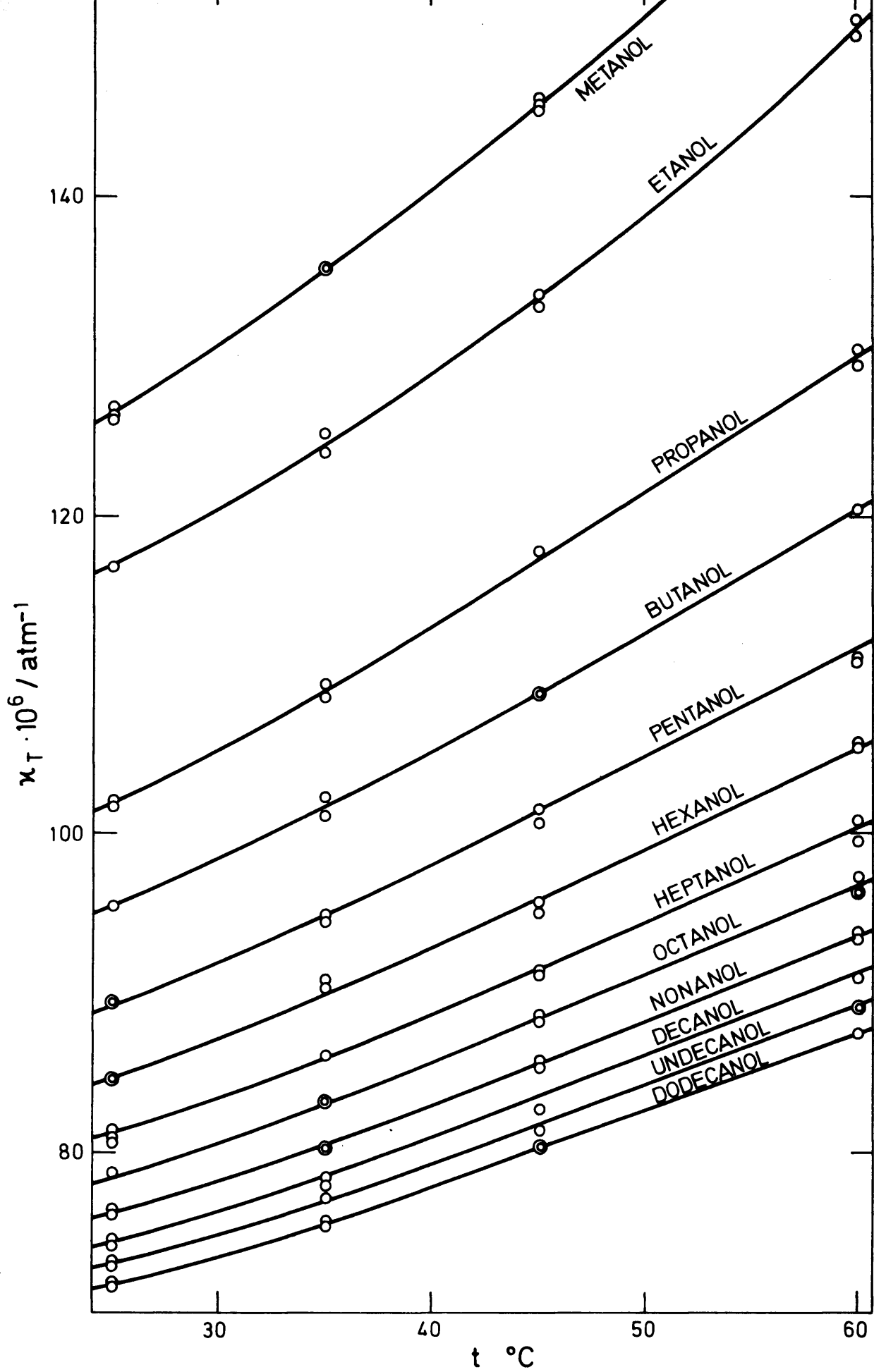


Fig. 3.4

3.2.2.- Variación del volumen molar con la presión: $(\partial v/\partial p)_T$

Los resultados experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$ se reúnen en la tabla 3.7. Estos han sido representados en la fig. 3.5 frente al número de carbonos. La variación del volumen molar con la presión crece linealmente, en valor absoluto, con la longitud de la cadena. El metanol vuelve a presentar, y en esta gráfica es aún más notorio, un comportamiento diferente al resto de la serie, siendo su valor menor del esperado.

Los resultados experimentales obtenidos, desde etanol a 1-dodecanol, se han ajustado a una recta en función del número de carbonos. En la fig. 3.5 la línea continua es la obtenida con la ecuación de ajuste. Los coeficientes de esta recta y el error standard se incluyen en la tabla 3.8

TABLA 3.8

Coeficientes del ajuste de $(\partial v/\partial p)_T$ en función del número de átomos de carbono, n, del n-Alcohol

$$(\partial v/\partial p)_T = A_0 + A_1 \cdot n \quad (2 \leq n \leq 12)$$

Coeficientes $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
$A_0 \cdot 10^4$	-49,98	-54,75	-60,30	-69,37
$A_1 \cdot 10^4$	-9,283	-9,757	-10,240	-11,063
Error st $\cdot 10^4$	0,71	0,86	0,65	0,72

En la tabla 3.7, junto a los valores experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$ aparecen los calculados con los coeficientes de la recta y las diferencias entre experimentales y calculados.

TABLA 3.7

$(\partial v/\partial p)_T$ de n-Alcoholes

n-Alcohol	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$					
	25 °C			35 °C		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
Metanol	-51,36			-55,72		
	-51,49			-55,86		
	-51,62			-55,82		
Etanol	-68,50	-68,55	0,05	-74,31	-74,27	-0,04
				-73,56		0,71
1-Propanol	-76,46	-77,83	1,37	-83,00	84,02	1,02
	-76,74		1,09	-82,46		1,56
1-Butanol	-87,84	-87,12	-0,72	-95,10	-93,78	-1,32
				-93,94		-0,16
1-Pentanol	-97,30	-96,40	-0,90	-103,69	-103,54	-0,15
	-97,38		-0,98	-104,12		-0,58
1-Hexanol	-106,04	-105,68	-0,36	-114,92	-113,29	-1,63
	-106,20		-0,52	-114,20		-0,91
1-Heptanol	-114,82	-114,97	0,15	-123,26	-123,05	-0,21
	-115,69		-0,72			
	-114,30		0,67			
1-Octanol	-124,69	-124,25	-0,39	-132,88	-132,81	-0,07
				-133,13		-0,32
				-132,93		-0,12
1-Nonanol	-133,17	-133,53	0,36	-141,72	-142,57	0,85
	-133,61		-0,08	-141,63		0,94
1-Decanol	-142,82	-142,82	0,00	-151,80	-152,32	0,52
	-141,86		0,96			
1-Undecanol	-151,64	-152,10	0,46	-161,83	-162,08	0,25
	-152,75		-0,65	-163,35		-1,27
1-Dodecanol	-160,87	-161,38	0,51	-171,80	-171,84	0,04
	-161,68		-0,30	-170,94		0,90

TABLA 3.7
(Continuación)

n-Alcohol	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$					
	45 °C			60 °C		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
Metanol	-60,72			-69,02		
	-60,64			-69,15		
	-60,84					
Etanol	-80,40	-80,77	0,38	-91,68	-91,50	-0,18
	-79,88		0,89	-92,24		-0,74
1-Propanol	-90,55	-91,02	0,47	-101,03	-102,56	1,53
				-101,75		0,81
1-Butanol	-102,15	-101,25	-0,89	-114,63	-113,63	-1,00
	-102,16		-0,90			
1-Pentanol	-111,43	-111,49	0,68	-124,60	-124,69	0,09
	-112,21		-7,11	-124,68		0,01
1-Hexanol	-121,17	-121,73	0,57	-136,40	-135,75	-0,65
	-122,12		-0,38	-136,62		-0,87
1-Heptanol	-131,47	-131,97	0,51	-147,61	-146,81	-0,80
	-131,93		0,05	-145,63		1,18
	-131,97		0,00			
1-Octanol	-142,11	-142,21	1,09	-157,39	-157,88	0,49
	-143,03		-0,81	-157,31		0,57
	-142,94		-0,72	-158,66		-0,78
1-Nonanol	-152,07	-152,46	0,39	-168,50	-168,94	0,44
	-152,76		-0,30	-168,96		-0,02
1-Decanol	-161,51	-126,70	1,19	-180,00	-180,00	0,00
1-Undecanol	-172,02	-172,94	0,92	-190,83	-191,06	0,23
				-191,06		0,00
1-Dodecanol	-183,63	-183,18	0,45	-202,45	-202,13	-0,32
	-183,58		-0,40			

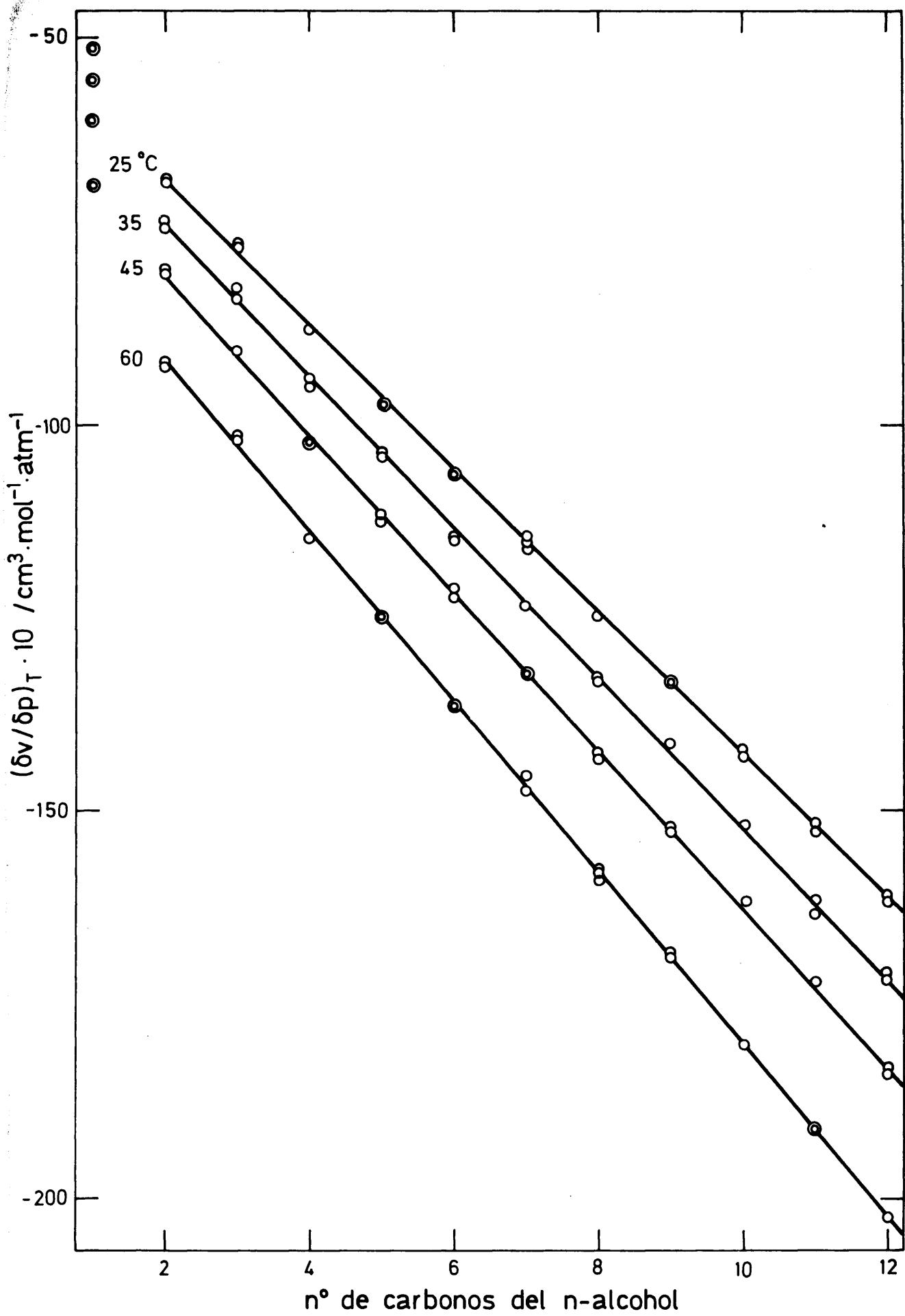


Fig. 3.5

3.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE n-ALCANOS

3.3.1.- Compresibilidad isotérmica

Se ha medido la compresibilidad isotérmica de n-alcanos desde n-hexano a n-hexadecano, ambos inclusive, a 25, 35, 45 y 60 °C. Los resultados se muestran en la tabla 3.9.

Los valores de κ_T se han representado frente al número de átomos de carbonos, n, en la fig. 3.6. Los resultados de κ_T , excepto el correspondiente al n-hexano a 60 °C, se han ajustado a un polinomio del tipo dado por la ecuación 3.1, - siendo cuatro el grado que mejor ajustaba estos puntos. A 60°C el n-hexano no se ha incluido en el ajuste porque tiene una compresibilidad muy alta exigiendo, si se introduce, un aumento del grado del polinomio para mantener el mismo error standard. Hay que indicar que a esa temperatura el n-hexano está próximo a su punto de ebullición normal.

Los coeficientes del ajuste junto con el error standard se reúnen en la tabla 3.10. Con estos coeficientes se han dibujado las líneas de trazo continuo de la fig. 3.6

En la tabla 3.9 junto a los valores experimentales de κ_T se incluyen los calculados con la ecuación de ajuste y las diferencias entre κ_T exp.- κ_T cal.

La compresibilidad aumenta al hacerle la temperatura, en el caso del n-hexano κ_T crece exponencialmente con ella, mientras que el n-hexadecano lo hace linealmente, análogamente a lo sucedido con el primer y último n-alcohol de la serie medidos.

TABLA 3.9

Compresibilidad de n-Alcanos

<u>n</u> -Alcano	$\kappa_T \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$					
	25 °C			35 °C		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
<u>n</u> -Hexano	169,43	168,93	0,50	185,88	185,36	0,52
	168,85		-0,08	185,17		-0,19
<u>n</u> -Heptano	145,99	146,10	-0,11	159,17	159,18	-0,01
	145,34		-0,76	158,90		-0,28
<u>n</u> -Octano	129,97	129,97	0,00	140,46	140,81	-0,35
	129,90		-0,07	140,29		-0,52
<u>n</u> -Nonano	119,22	118,69	0,53	128,46	128,02	0,44
	118,86		0,27	128,09		0,07
<u>n</u> -Decano	110,92	110,70	0,22	119,38	118,97	0,41
	110,82		0,12	119,36		0,39
<u>n</u> -Undecano	104,66	104,81	-0,15	112,20	112,26	-0,06
	104,36		-0,45	112,40		0,14
<u>n</u> -Dodecano	100,14	100,11	0,03	106,30	106,89	-0,59
	100,11		0,00	107,12		0,13
<u>n</u> -Tridecano	95,96	96,04	-0,08	101,97	102,26	-0,29
	96,17		0,13	101,94		-0,32
<u>n</u> -Tetradecano	92,00	92,38	-0,38	98,51	98,19	0,32
	92,47		0,09	97,87		-0,32
<u>n</u> -Pentadecano	89,03	89,18	-0,15	95,21	94,92	0,29
	89,74		0,56	95,30		0,38
<u>n</u> -Hexadecano	86,83	86,88	-0,05	93,13	93,08	0,05
	86,79		-0,09	92,77		-0,31

TABLA 3.9
(Continuación)

<u>n</u> -Alcano	$\kappa_T \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$					
	45 °C			60 °C		
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
<u>n</u> -Hexano	205,28	205,25	0,03	241,88		
	205,58		0,33	241,50		
<u>n</u> -Heptano	173,45	174,11	-0,65	199,72	199,20	0,52
			-0,11	199,31		
<u>n</u> -Octano	152,60	152,55	0,05	173,11	173,49	-0,38
	152,64		0,09	172,48		-1,01
<u>n</u> -Nonano	137,66	137,81	-0,15	155,63	155,50	0,13
	137,84		0,03	155,61		0,11
<u>n</u> -Decano	127,87	127,62	0,25	142,82	142,93	-0,11
			1,00	143,93		
<u>n</u> -Undecano	120,13	120,23	-0,10	133,83	133,92	-0,09
	120,50		0,27	134,03		0,11
<u>n</u> -Dodecano	114,60	114,39	0,21	126,81	127,04	-0,22
	114,80		0,41	127,31		0,28
<u>n</u> -Tridecano	108,87	109,36	-0,49	120,72	121,32	-0,60
	108,94		-0,42	121,07		-0,24
<u>n</u> -Tetradecano	104,74	104,88	-0,14	116,23	116,23	0,00
	104,61		-0,27	116,53		0,30
<u>n</u> -Pentadecano	101,60	101,23	0,37	111,42	111,69	-0,27
	101,64		0,41	112,16		-0,47
<u>n</u> -Hexadecano	98,94	99,18	-0,24	107,91	108,05	-0,14
	99,20		0,02	108,12		0,07

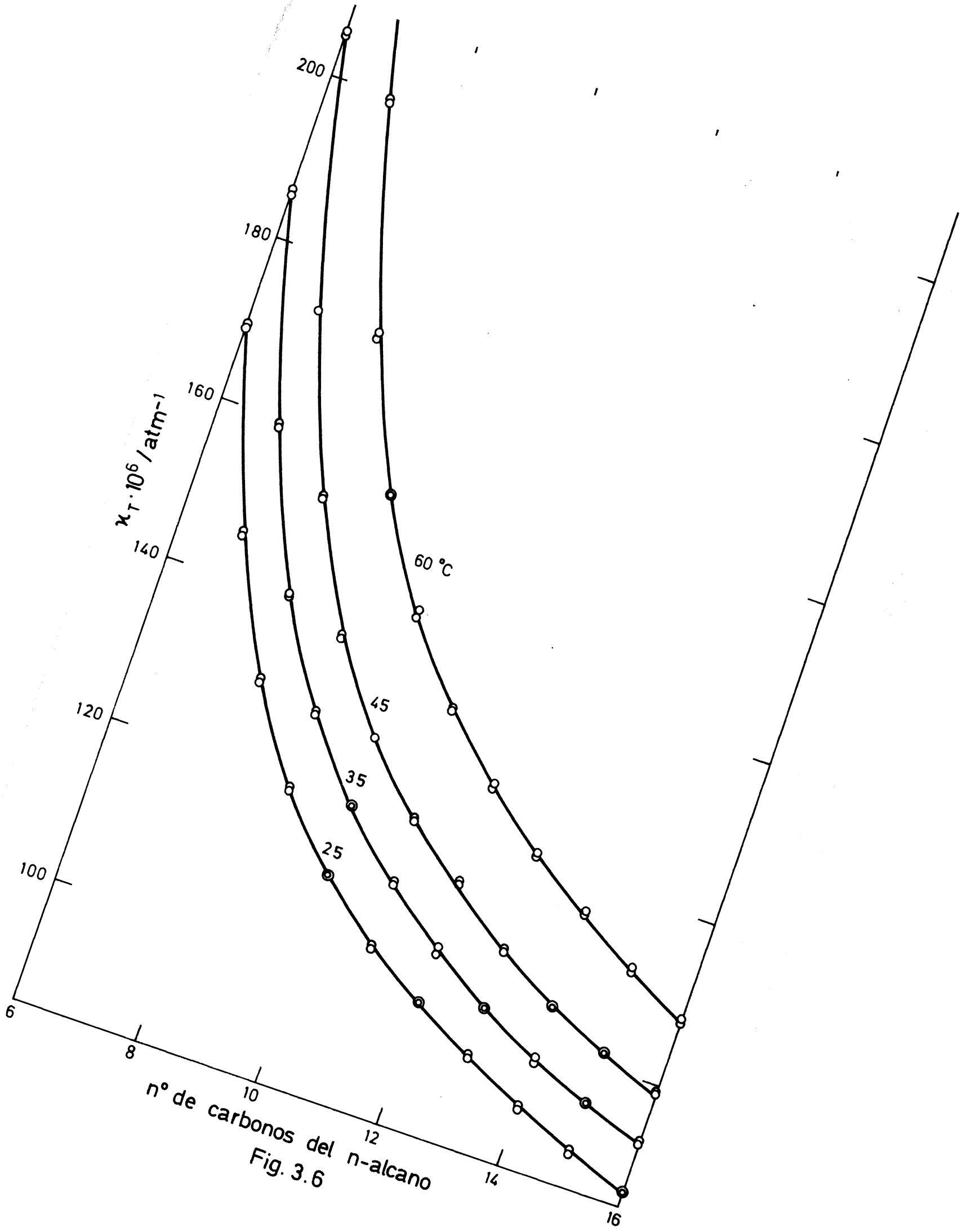


Fig. 3.6

TABLA 3.10

Coefficientes del ajuste de la compresibilidad en función del número de átomos de carbono, n, del n-Alcano

$$\kappa_T = \sum_{i=0}^4 A_i n^i$$

Coeficientes atm ⁻¹	Intervalo de aplicación			
	6 ≤ n ≤ 16	6 ≤ n ≤ 16	6 ≤ n ≤ 16	7 ≤ n ≤ 16
	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
A ₀ · 10 ⁶	598,50	693,12	820,50	910,65
A ₁ · 10 ⁶	-136,740	-163,555	-198,932	-212,399
A ₂ · 10 ⁶	14,7973	18,0464	22,0258	22,5332
A ₃ · 10 ⁶	-0,740948	-0,922720	-1,12369	-1,10111
A ₄ · 10 ⁶	0,0140851	0,0179516	0,0217546	0,0204094
Error St ± 10 ⁶	0,33	0,37	0,33	0,46

3.3.2.- Variación del volumen molar con la presión

Los valores de $(\partial v / \partial p)_T$ se reúnen en la tabla 3.11. Se han representado en función del número de átomos de carbono en la fig. 3.7. La variación del volumen molar con la presión en función del número de carbonos del n-alcano tiene una forma muy diferente a lo que sucedía con los n-alcoholes. En valor absoluto $(\partial v / \partial p)_T$ presenta un mínimo que corresponde a 25 °C al n-octano, desplazándose al aumentar la temperatura hasta situarse a 60 °C entre nonano y decano.

$(\partial v / \partial p)_T$ se ha ajustado por mínimos cuadrados a un polinomio de cuarto grado del tipo 3.1.

Los coeficientes del ajuste para cada temperatura, así como el error standard, se muestran en la tabla 3.12. El error standard es muy bajo tanto en este caso como cuando se refería al ajuste de κ_T , lo cual indica que estas propiedades varían uniformemente con la longitud de la cadena. En la fig 3.7 la línea continua es la obtenida con puntos de ajuste.

TABLA 3.12

Coeficientes del ajuste de $(\partial v/\partial p)_T$ en función del número de átomos de carbono, n, del n-Alcano

$$(\partial v/\partial p)_T = \sum_{i=0}^4 A_i n \quad (6 \leq n \leq 16)$$

Coeficientes $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
$A_0 \cdot 10^4$	-491,59	-612,27	-782,95	-1040,23
$A_1 \cdot 10^4$	94,4998	129,958	178,339	241,478
$A_2 \cdot 10^4$	-11,2620	-16,0044	-21,8014	-28,2574
$A_3 \cdot 10^4$	0,560748	0,847792	1,15521	1,43290
$A_4 \cdot 10^4$	-0,010520	-0,0170658	-0,0231603	-0,0272654
Error St. 10^4	0,58	0,60	0,64	0,89

En la tabla 3.11, en distintas columnas aparecen los resultados experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$, los calculados con la ecuación de ajuste (3.1) y las diferencias entre experimentales y calculados.

TABLA 3.11

$(\partial v/\partial p)_T$ de n-Alcanos

<u>n</u> -Alcano	25 °C			35 °C		
	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$					
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
<u>n</u> -Hexano	-222,95	-222,49	-0,46	-248,04	-247,61	-0,43
	-222,17		0,32	-247,09		0,52
<u>n</u> -Heptano	-215,20	-214,89	-0,30	-237,61	-237,03	-0,59
	-214,25		0,65	-237,21		-0,19
<u>n</u> -Octano	-212,50	-212,39	-0,11	-232,33	-232,79	-0,45
	-212,38		0,01	-232,06		0,72
<u>n</u> -Nonano	-214,10	-213,56	-0,55	-233,22	-232,95	-0,27
	-213,45		0,11	-232,55		0,40
<u>n</u> -Decano	-217,31	-217,22	-0,09	-236,34	-235,96	-0,38
	-217,10		0,12	-236,29		-0,34
<u>n</u> -Undecano	-222,12	-222,42	0,29	-240,55	-240,65	0,10
	-221,49		0,92	-240,97		-0,32
<u>n</u> -Dodecano	-228,91	-228,46	-0,45	-245,37	-246,26	0,89
	-228,85		-0,39	-247,27		-1,01
<u>n</u> -Tridecano	-235,01	-234,87	-0,14	-252,13	-252,39	0,26
	-235,53		-0,66	-252,06		0,32
<u>n</u> -Tetradecano	-240,44	-241,42	0,98	-259,85	-259,04	-0,81
	-241,66		-0,24	-258,17		0,88
<u>n</u> -Pentadecano	-247,04	-248,12	1,08	-266,61	-266,61	0,00
	-249,01		-0,88	-266,87		-0,26
<u>n</u> -Hexadecano	-255,38	-255,23	-0,15	-276,41	-275,88	-0,53
	-255,28		-0,06	-275,32		0,56

TABLA 3.11
(continuación)

<u>n</u> -Alcano	45 °C			60 °C		
	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$					
	Exp.	Cal.	Dif.	Exp.	Cal.	Dif.
<u>n</u> -Hexano	-277,96	-278,96	0,24	-335,05	-334,38	-0,67
	-278,37		-0,17	-334,52		-0,15
<u>n</u> -Heptano	-262,33	-262,31	-0,02	-308,18	-308,55	0,37
				-307,54		1,01
<u>n</u> -Octano	-255,45	-255,01	-0,44	-295,16	-294,99	-0,17
	-255,52		-0,51	-294,10		0,90
<u>n</u> -Nonano	-252,75	-253,64	0,89	-290,69	-290,09	-0,60
	-253,08		0,56	-290,65		-0,56
<u>n</u> -Decano	-255,84	-256,04	0,20	-290,48	-290,89	0,41
				-292,73		-1,84
<u>n</u> -Undecano	-260,22	-260,62	0,40	-294,45	-295,04	0,59
	-261,00		-0,38	-294,88		0,16
<u>n</u> -Dodecano	-267,18	-266,28	-0,90	-300,17	-300,83	0,66
	-267,65		-1,37	-301,34		-0,51
<u>n</u> -Tridecano	-271,79	-272,48	0,69	-305,84	-307,17	1,34
	-271,98		0,50	-306,73		0,44
<u>n</u> -Tetradecano	-278,91	-279,19	0,27	-313,97	-313,62	-0,35
	-278,55		0,64	-314,77		-1,16
<u>n</u> -Pentadecano	-287,15	-286,92	-0,23	-319,33	-320,32	0,99
	-287,27		-0,35	-321,44		-1,12
<u>n</u> -Hexadecano	-296,15	-296,72	0,39	-327,66	-328,10	0,44
	-297,11		-0,39	-328,31		-0,21

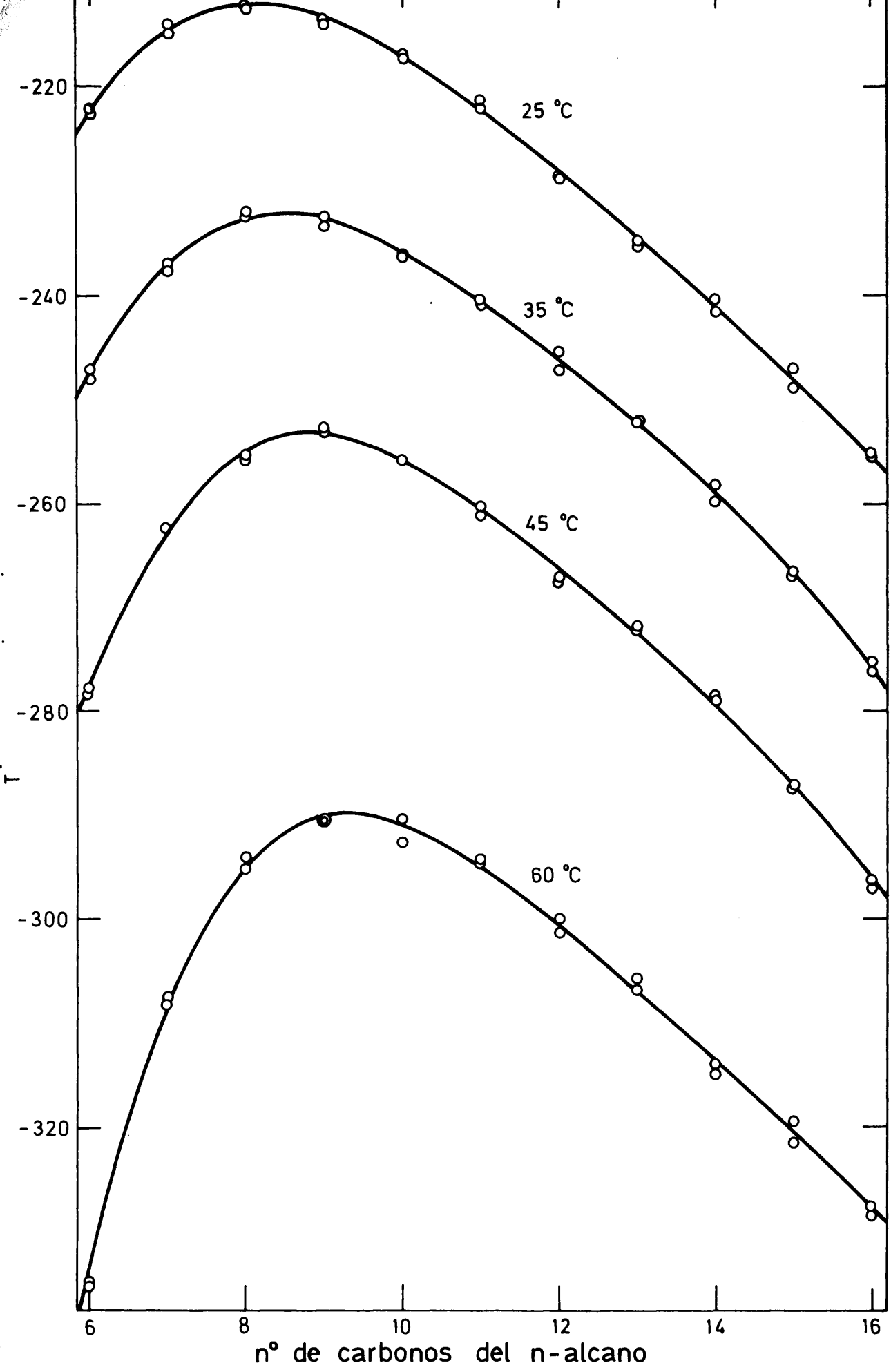


Fig. 3.7

3.4.- DISCUSION DE RESULTADOS

En la bibliografía existen pocas medidas de compresibilidades isotérmicas, por otra parte, están realizadas a temperaturas que, en general, no coinciden con las de este trabajo.

En la sección 2.4.5 se comparaban los resultados del benceno. Estos, se dijo, eran concordantes con los procedentes de la bibliografía; si bien a 60 °C, temperatura máxima a que se ha medido en este trabajo, nuestros resultados se desviaban ligeramente, y siempre por defecto. Las discrepancias son máximas a mayor temperatura para todas las sustancias medidas.

En la tabla 3.13 se comparan a 60 °C los valores dados en esta memoria con los procedentes de la bibliografía para benceno y n-alcanos. Los valores de este trabajo dados en 3.13 son valores medios (tablas 2.1, 2.2 y 2.9)

TABLA 3.13

Comparación de compresibilidades isotérmicas a 60 °C

Sustancia	$\kappa_T \cdot 10^6 \text{ atm}^{-1}$	
	Este trabajo	Bibliografía (Ref.)
Benceno	129,39	131,3(18), 132,9(2), 129(53), 129,9(1)
<u>n</u> -Hexano	241,69	222,2(14)
<u>n</u> -Heptano	199,51	189,2(14), 198 (16)
<u>n</u> -Octano	172,79	157,3(14), 170 (16)
<u>n</u> -Nonano	155,62	155 (16)
<u>n</u> -Dodecano	127,06	126 (16), 114 (15)
<u>n</u> -Pentadecano	111,79	103 (15)
<u>n</u> -Hexadecano	108,02	106 (16)

En la fig. 3.8 se ha representado el % de desviación entre los resultados de la bibliografía y los nuestros (Tabla 3.13). Las desviaciones son positivas para el benceno y negativas para los n-alcanos. Puesto que el método aquí empleado ha sido el mismo para todas las sustancias, si algún tipo de error sistemático afectase a nuestros valores, lo haría por igual en todos los compuestos. Por tanto, el hecho de que las desviaciones sean unas veces positivas y otras negativas parece, o bien debido a las diferentes técnicas empleadas en la bibliografía o a errores en la extrapolación, necesaria en los casos de medidas realizadas en un rango alto de presiones.

Para el benceno, la mayor desviación la dan las medidas de Staveley y col.², éstas han sido obtenidas midiendo la compresibilidad adiabática, con lo cual los errores se acumulan; por otra parte, los resultados de Staveley² son sistemáticamente más altos que los de la bibliografía a cualquier temperatura. Las medidas de Holder y Whalley¹³ y las de Tyrer¹ son, aunque ligeramente superiores, concordantes con las nuestras. Holder y Whalley miden en el intervalo de 1 a 100 atm., ajustando sus valores y extrapolando. Tyrer mide compresibilidades adiabáticas.

En el caso de los n-alcanos las medidas de Eduljee y col.¹⁴ así como las de Cutler y col.¹⁵ difieren altamente de nuestros resultados y de los de Boelhouwer¹⁵. Las medidas de Eduljee fueron realizadas hasta unas 5.000 atm. y las de Cutler hasta 10.000 atm. aproximadamente. Ambos miden la variación del volumen con la presión pero a intervalos muy grandes de ésta, no presentando ninguno de ellos medidas a presiones menores de 340 atm. (Cutler) a 500 atm. (Eduljee). Para obtener la compresibilidad a presión atmosférica ajustan sus valores a la ecuación de Tait⁴⁴ y extrapolan a dicha presión. Pero parece ser que o bien presentan errores en las medidas o dicha ecuación no representa adecuadamente la cur-

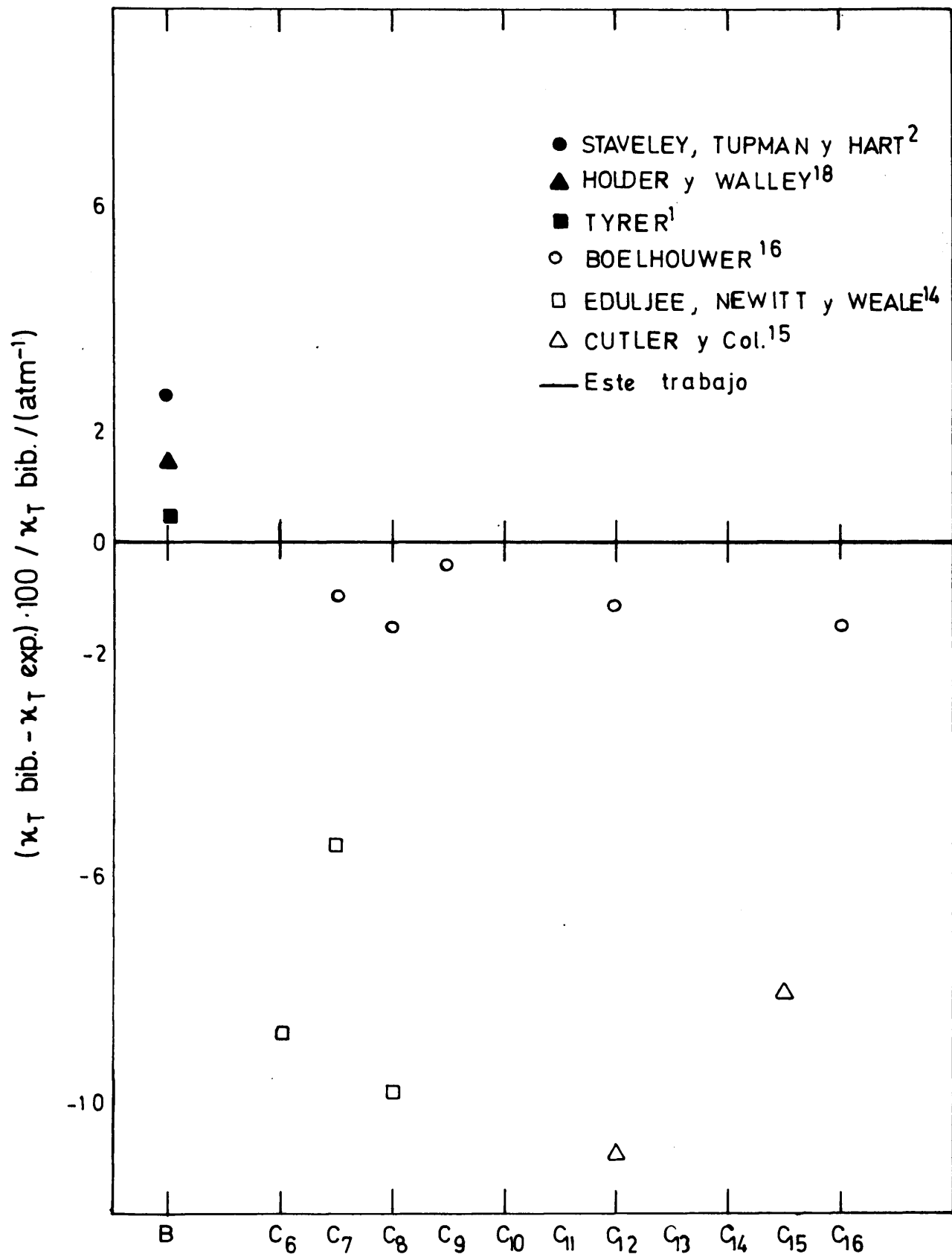


Fig. 3.8. — % de desviación entre las medidas de este trabajo y la bibliografía. Temperatura = 60 °C

vatura de las isotermas a presiones bajas. Por otra parte, los resultados dados por ambos siguen una ley de variación poco regular con la longitud de la cadena del n-alcano.

16

Las medidas de Boelhouwer¹⁶ fueron realizadas hasta 1.200 atm.; éste fija sus resultados a la ecuación de Huddleston⁴⁵. Aunque sus valores son concordantes, dentro de los posibles errores cometidos en la extrapolación, aún difieren ligeramente de los nuestros por defecto.

Una última comprobación se ha hecho a partir de medidas del coeficiente de presión térmica

$$\gamma = (\partial p / \partial T)_V \quad (3.2)$$

el cual puede obtenerse a partir de medidas del coeficiente de expansibilidad, α , y del de compresibilidad isotérmica mediante la relación

$$\gamma = \alpha / \kappa \quad (3.3)$$

Orwoll y Flory⁴² miden γ por un método directo para n-octano y n-hexano a 60 °C. Sus medidas se comparan con las obtenidas con la ecuación 3.3 en la tabla 3.14. Los valores de α necesarios se han obtenido de resultados dados por Orwoll y Flory⁴². Los valores de κ son los de Boelhouwer y los de este trabajo.

Observando los resultados dados en 3.13 se deduce que las medidas de γ obtenidas a partir de los datos de este trabajo son las que mejor concuerdan con las dadas por un método directo. Los valores de Boelhouwer difieren algo más y los de Eduljee y Cutter lo hacen de forma excesiva.

TABLA 3.14

Comparación de coeficientes de presión térmica

Sustancia	γ atm·grado ⁻¹		
	Medida directa Orwoll y Flory ⁴²	$\gamma = \alpha/\kappa$ Boelhouwer ¹⁶	Este trabajo
<u>n</u> -Octano	7,11	7,39	7,29
<u>n</u> -Hexadecano	8,43	8,73	8,60

3.5.- INTERPRETACION DE RESULTADOS

En este capítulo se dan los resultados de la compresibilidad isotérmica $n-1$ -alcoholes y n -alcanos. En ambas series la compresibilidad disminuye regularmente al aumentar la longitud de la cadena y aumenta con la temperatura, excepto en el caso del metanol que presenta un valor de κ_T anómalo respecto al comportamiento anterior.

Los valores obtenidos para la densidad varían también uniformemente con la longitud de la cadena, si bien esta variación es contraria a la de la compresibilidad; aumenta con la longitud de la cadena y disminuye con la temperatura. De modo análogo a lo sucedido con κ_T el metanol tiene un comportamiento anómalo, presentando un valor de la densidad mayor del que le correspondería de acuerdo con su número de carbonos.

Estos hechos, comportamiento inverso de compresibilidad y densidad, sugieren una estrecha relación entre ambas; al aumentar la longitud de la cadena en una serie aumenta la densidad y el espacio libre entre las moléculas disminuye, con lo que la posibilidad de comprimirse y por tanto la compresibilidad se hace menor.

Al contrario de lo que sucede con la densidad, la compresibilidad aumenta con la temperatura, debido a que las moléculas están más separadas y es más fácil comprimirlas.

La variación en valor absoluto de $(\partial v/\partial p)_T$ con la temperatura es, lógicamente, análoga a la de la compresibilidad. Con la longitud de la cadena la variación es diferente debido a que el volumen molar y la densidad aumentan a medida que progresamos en la serie, el efecto de estas dos últimas variables es contrario: un aumento en el volumen molar haría aumentar $(\partial v/\partial p)_T$ en valor absoluto, mientras que un

aumento en la densidad influiría en sentido inverso. Debido a la particular combinación de estos efectos no se puede generalizar un comportamiento para $(\partial v/\partial p)_T$ con la longitud de la cadena. Así en el caso de los n-alcoholes crece linealmente en valor absoluto con el número de átomos y en el caso de los n-alcanos presenta un mínimo en valor absoluto, situado en las proximidades del n-octano.

CAPITULO IV

MEZCLAS BINARIAS DE BENCENO Y n-ALCANOS

4.1.- VARIACION DEL VOLUMEN MOLAR CON LA PRESION

Se ha medido la variación del volumen molar de mezcla con la presión a 25, 35, 45 y 60 °C para los sistemas binarios formados por benceno con los siguientes n-alcanos: n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-undecano, n-dodecano y n-tetradecano. El sistema benceno (1) + n-hexadecano (2) ha sido medido únicamente a 25 y 60 °C.

Estos resultados se reúnen en las tablas 4.1 a 4.8, donde en la primera columna se da la fracción molar, x_1 , y en la segunda el valor correspondiente de $(\partial v/\partial p)_T$. Para los n-alcanos y benceno puro, fracciones molares cero y uno respectivamente, los valores que aparecen en dichas tablas son los valores medios de los resultados experimentales ya dados anteriormente (Tablas 3.11, 2.1 y 2.2).

En las fig. 4.1 a 4.8 se ha representado $(\partial v/\partial p)_T$ frente a la fracción molar a las diversas temperaturas. Estos valores se han ajustado por mínimos cuadrados a un polinomio de la forma dada por 3.1, donde se ha dado doble peso a las sustancias puras, ya que fueron medidas por duplicado. Los coeficientes del ajuste y el error standard se indican en la tabla 4.9. Estas diferencias entre resultados experimentales y calculados aparecen en la columna tercera de las tablas 4.1 a 4.8, éstas están siempre dentro del margen del error experimental.

La línea de trazo continuo de las fig. 4.1 a 4.8 es la obtenida con la ecuación de ajuste, como se observa, los resultados experimentales se ajustan perfectamente a polinomios de este tipo.

En las figuras se aprecia que para cualquiera de los sistemas y a cualquier fracción molar, $(\partial v/\partial p)_T$ crece en valor absoluto con la temperatura.

Para el sistema benceno (1) + n-hexano (2), $(\partial v/\partial p)_T$ de la mezcla es inferior en valor absoluto al correspondiente a la mezcla ideal de igual composición, representada por la línea recta en todas las figuras.

En el caso del sistema benceno (1) + n-heptano (2), representado en la fig. 4.2, $(\partial v/\partial p)_T$ de la mezcla es en valor absoluto ligeramente superior al correspondiente a la mezcla ideal.

Los restantes sistemas, fig. 4.3 a 4.8, presentan un comportamiento análogo al del benceno (1) + n-heptano (2), aumentando progresivamente la diferencia entre el comportamiento real y el ideal. De los sistemas medidos en este trabajo, el de benceno (1) + n-heptano (2) es el que tiene un comportamiento más ideal. En cualquier caso, los resultados de $(\partial v/\partial p)_T$ de la mezcla se desvían muy poco de la idealidad para cualquier sistema.

Los hechos comentados anteriormente se reflejan en el grado del polinomio que mejor ajusta los valores experimentales. Efectivamente, dada la poca curvatura de los puntos del sistema benceno (1) + n-heptano (2) el grado dos ajusta bien los valores experimentales, este grado también es suficiente para el sistema benceno (1) + n-octano (2). Para los restantes el grado elegido es tres.

TABLA 4.1

Benceno (1) + n-Hexano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	dif.
25	0,0000	-222,56	-0,18	0,00		169,14	0,16
	0,1447	-201,34	0,82	1,67	0,81	160,24	-0,71
	0,2492	-187,05	0,30	1,85	0,22	154,16	-0,29
	0,3451	-175,10	-1,37	0,85	-1,48	149,19	1,16
	0,4246	-162,01	0,45	3,19	0,34	142,06	-0,38
	0,4975	-151,82	0,43	3,55	0,33	136,77	-0,35
	0,6128	-137,24	-0,90	2,56	-0,95	129,30	0,88
	0,7559	-116,32	0,97	4,14	0,97	116,28	-0,97
	0,8727	-102,80	-0,27	1,88	-0,24	108,22	0,26
	1,0000	-87,49	-0,03	0,00		97,86	0,04
35	0,0000	-247,56	0,04	0,00		185,53	-0,02
	0,1447	-224,99	-0,31	0,60	-0,32	176,60	0,21
	0,2492	-207,50	0,43	2,24	0,44	168,68	-0,37
	0,3451	-192,73	-0,21	2,44	-0,18	162,02	0,18
	0,4246	-179,94	-0,12	3,15	-0,08	155,69	0,13
	0,4975	-168,38	-0,07	3,66	-0,03	149,71	0,09
	0,6128	-149,99	0,43	4,54	0,47	139,51	-0,39
	0,7559	-129,27	-0,20	3,54	-0,18	127,60	0,16
	0,8727	-112,71	-0,14	2,37	-0,14	117,18	0,08
	1,0000	-95,75	0,05	0,00		105,78	-0,03

TABLA 4.1 (Continuación)

Benceno (1) + n-Hexano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-278,16	0,13	0,00		205,43	-0,09
	0,1447	-252,29	-0,55	0,77	-0,56	195,19	0,39
	0,2492	-232,24	0,16	2,72	0,22	186,13	-0,15
	0,3451	-214,97	-0,28	3,36	-0,20	178,19	0,26
	0,4246	-199,62	0,48	4,91	0,58	170,35	-0,37
	0,4975	-186,98	-0,06	4,92	0,05	164,00	0,09
	0,6128	-166,12	0,40	5,79	0,49	152,46	-0,36
	0,7559	-142,64	-0,36	4,46	-0,32	138,98	0,29
	0,8727	-123,94	-0,28	2,89	-0,30	127,23	0,20
	1,0000	-104,76	0,11	0,00		114,29	-0,08
60	0,0000	-334,78	-0,16	0,00		241,69	0,14
	0,1447	-300,32	0,78	3,51	0,78	227,21	-0,65
	0,2492	-277,39	-0,33	4,10	-0,40	217,47	0,21
	0,3451	-255,31	-0,08	5,67	-0,18	207,09	0,05
	0,4246	-237,05	0,33	6,92	0,22	198,00	-0,26
	0,4975	-221,71	-0,41	6,68	-0,52	190,40	0,39
	0,6128	-197,03	-0,57	6,70	-0,65	177,13	0,55
	0,7559	-166,21	0,72	6,91	0,69	158,73	-0,68
	0,8727	-144,04	0,07	4,09	0,10	144,99	-0,10
	1,0000	-120,91	-0,10	0,00		129,39	0,10

TABLA 4.2

Benceno (1) + n-Heptano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^H/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-214,72	0,20	0,00		145,66	0,01
	0,0348	-210,85	-0,18	-0,56	-0,29	144,97	0,16
	0,1218	-200,03	-0,04	-0,80	0,00	142,34	-0,12
	0,2001	-190,15	0,15	-0,88	0,26	139,71	-0,35
	0,3196	-175,92	-0,55	-1,86	-0,44	136,05	0,19
	0,4169	-163,32	-0,23	-1,64	-0,17	131,98	0,06
	0,5089	-151,84	-0,46	-1,87	-0,48	128,19	0,42
	0,6135	-137,28	0,67	-0,62	0,57	122,16	-0,37
	0,7449	-120,41	0,50	-0,46	0,37	115,02	-0,08
	0,8908	-101,54	0,20	-0,16	0,19	105,77	0,07
	1,0000	-87,49	-0,24	0,00		97,86	0,00
35	0,0000	-237,41	0,33	0,00		159,04	-0,14
	0,0348	-233,15	-0,22	-0,67	-0,42	158,29	0,18
	0,1219	-221,32	-0,46	-1,16	-0,41	155,51	0,24
	0,2001	-210,43	-0,49	-1,37	-0,34	152,69	0,22
	0,3196	-192,30	0,89	-0,15	1,08	146,86	-0,84
	0,4169	-180,53	-1,08	-2,18	-0,96	144,09	0,77
	0,5089	-165,79	0,60	-0,47	0,63	138,25	-0,50
	0,6135	-151,29	0,17	-0,79	0,09	132,98	-0,01
	0,7449	-132,82	-0,24	-0,93	-0,39	125,34	0,51
	0,8908	-110,79	0,64	0,42	0,60	114,01	-0,44
	1,0000	-95,75	-0,23	0,00		105,78	0,07

TABLA 4.2 (Continuación)

Benceno (1) + n-Heptano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-262,33	0,35	0,00		173,46	-0,25
	0,0348	-258,41	-1,09	-0,67	-0,42	173,18	0,75
	0,1218	-243,65	0,24	-1,16	-0,41	169,00	-0,11
	0,2001	-231,41	0,33	-1,37	-0,34	165,71	-0,23
	0,3196	-213,20	-0,39	-0,15	1,08	160,75	0,06
	0,4169	-197,89	-0,04	-2,18	-0,96	155,94	-0,01
	0,5089	-183,63	-0,29	-0,47	0,63	151,20	0,19
	0,6135	-166,42	0,34	-0,79	0,09	144,45	-0,32
	0,7449	-146,09	-0,28	-0,93	-0,39	136,14	0,32
	0,8908	-122,03	0,32	0,42	0,60	124,01	-0,22
1,0000	-104,76	-0,08	0,00		114,29	0,15	
60	0,0000	-307,86	-0,11	0,00		199,51	0,16
	0,0348	-300,87	0,55	0,49	0,65	197,62	-0,32
	0,1218	-285,32	0,22	-0,22	0,28	193,97	-0,23
	0,2001	-271,64	-0,48	-1,19	-0,47	190,71	0,18
	0,3196	-249,63	-0,51	-1,51	-0,58	184,52	0,20
	0,4169	-231,04	0,00	-1,11	-0,13	178,51	-0,12
	0,5089	-213,65	0,21	-0,92	0,04	172,50	-0,18
	0,6135	-194,19	0,03	-1,02	-0,15	165,30	0,12
	0,7449	-169,29	0,09	-0,68	-0,04	154,76	0,25
	0,8908	-140,92	0,65	0,40	0,70	140,48	-0,38
1,0000	-120,91	-0,29	0,00		129,39	0,08	

TABLA 4.3

Benceno (1) + n-Octano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-212,44	0,13	0,00		129,93	-0,02
	0,1367	-196,72	0,13	-1,37	0,16	128,07	-0,11
	0,2038	-189,29	-0,32	-2,32	-0,25	127,05	0,14
	0,3125	-176,55	-0,58	-3,16	-0,50	125,32	0,29
	0,4048	-164,63	0,10	-2,77	0,15	122,71	-0,19
	0,4611	-157,81	-0,05	-2,99	-0,03	121,36	-0,04
	0,5654	-144,33	0,35	-2,53	0,31	117,97	-0,26
	0,6382	-135,21	0,17	-2,52	0,11	115,64	-0,02
	0,7662	-118,74	-0,01	-2,03	-0,07	110,65	0,26
	0,8849	-102,78	0,19	-0,90	0,17	104,58	0,04
1,0000	-87,49	-0,14	0,00		97,86	-0,04	
35	0,0000	-232,20	0,30	0,00		140,38	-0,14
	0,1365	-216,50	-1,01	-2,96	-0,97	139,29	0,66
	0,2038	-206,93	0,01	-2,55	0,14	137,48	-0,04
	0,3125	-192,92	-0,10	-3,37	0,07	135,34	-0,02
	0,4048	-179,87	0,71	-2,90	0,85	132,50	-0,62
	0,4611	-172,98	-0,01	-3,71	0,10	131,48	-0,07
	0,5654	-158,93	-0,26	-3,88	-0,24	128,38	0,22
	0,6382	-148,62	-0,14	-3,51	-0,18	125,62	0,21
	0,7662	-129,93	0,29	-2,27	0,20	119,63	-0,04
	0,8849	-112,69	0,16	-1,23	0,11	113,28	0,05
1,0000	-95,75	-0,12	0,00		105,78	-0,03	

TABLA 4.3 (Continuación)

Benceno (1) + n-Octano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-255,49	0,20	0,00		152,62	-0,11
	0,1367	-237,37	-0,40	-2,49	-0,38	150,89	0,30
	0,2038	-228,26	-0,70	-3,50	-0,62	149,82	0,48
	0,3125	-211,10	0,91	-2,72	1,02	146,31	-0,68
	0,4048	-198,79	-0,28	-4,31	-0,17	144,69	0,13
	0,4611	-190,05	0,07	-4,07	0,16	142,73	-0,13
	0,5654	-174,63	-0,29	-4,36	-0,25	139,38	0,20
	0,6382	-162,70	0,40	-3,41	0,40	135,87	-0,30
	0,7662	-142,98	-0,03	-2,97	-0,07	130,05	0,19
	0,8849	-123,77	-0,01	-1,66	-0,04	122,88	0,19
1,0000	-104,76	-0,04	0,00		114,29	-0,08	
60	0,0000	-294,63	-0,03	-0,00		172,79	0,06
	0,1367	-273,47	0,27	-2,59	0,28	170,63	-0,16
	0,2038	-262,85	0,31	-3,63	0,32	169,34	-0,24
	0,3125	-245,76	-0,20	-5,42	-0,22	167,20	0,04
	0,4048	-230,77	-0,60	-6,46	-0,64	164,89	0,32
	0,4611	-221,13	-0,57	-6,61	-0,62	163,02	0,33
	0,5654	-202,32	0,05	-5,91	0,01	158,53	-0,04
	0,6382	-188,54	0,81	-4,79	0,74	154,55	-0,56
	0,7662	-165,48	0,37	-3,95	0,32	147,71	-0,07
	0,8849	-143,49	-0,17	-2,58	-0,16	139,76	0,41
1,0000	-120,91	-0,10	0,00		129,39	-0,08	

TABLA 4.4

Benceno (1) + n-Decano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-217,20	0,09	0,00		110,87	-0,11
	0,0757	-208,69	-0,06	-1,32	-0,08	111,00	0,14
	0,2120	-193,91	-1,11	-4,20	-1,06	111,58	0,78
	0,3118	-179,76	1,16	-3,00	1,21	110,06	-0,67
	0,3828	-171,61	0,68	-4,07	0,72	110,10	-0,47
	0,4397	-165,69	-0,44	-5,52	-0,42	110,54	0,21
	0,4835	-159,77	-0,02	-5,28	-0,01	109,99	-0,09
	0,5879	-146,87	-0,59	-5,93	-0,61	109,46	0,34
	0,6828	-133,97	-0,36	-5,34	-0,40	108,02	0,29
	0,7289	-126,86	0,43	-4,20	0,38	106,54	-0,29
	0,8806	-105,28	0,28	-2,30	0,27	102,63	-0,04
	1,0000	-87,49	-0,07	0,00		97,86	0,00
35	0,0000	-236,32	-0,07	0,00		119,37	-0,04
	0,0757	-226,55	0,08	-0,87	0,11	119,23	0,10
	0,2120	-209,09	0,25	-2,56	0,24	119,04	0,02
	0,3118	-196,52	0,01	-4,04	-0,03	119,04	0,04
	0,3828	-187,61	-0,31	-5,10	-0,36	119,07	0,15
	0,4397	-179,24	0,55	-4,73	0,49	118,30	-0,47
	0,4835	-174,53	-0,61	-6,17	-0,67	118,85	0,28
	0,5879	-159,39	0,17	-5,71	0,11	117,49	-0,24
	0,6828	-146,55	-0,56	-6,21	-0,60	116,84	0,46
	0,7289	-138,70	0,49	-4,84	0,45	115,18	-0,31
	0,8806	-115,44	0,21	-2,90	0,22	111,21	0,11
	1,0000	-95,75	-0,08	0,00		105,78	-0,03

TABLA 4.4 (Continuación)

Benceno (1) + n-Decano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-255,85	0,15	0,00		127,87	-0,01
	0,0757	-246,85	-0,52	-2,43	+0,59	128,53	0,08
	0,2120	-228,08	0,31	-4,26	0,36	128,69	-0,09
	0,3118	-214,78	-0,01	-6,05	0,08	128,40	-0,27
	0,3828	-205,03	-0,23	-7,02	-0,12	128,71	0,24
	0,4397	-196,62	0,01	-7,20	0,12	128,35	0,13
	0,4835	-190,33	-0,12	-7,53	-0,01	128,19	0,22
	0,5879	-173,97	0,48	-6,95	0,57	126,82	-0,28
	0,6828	-159,31	0,22	-6,62	0,29	125,58	-0,23
	0,7289	-152,36	-0,30	-6,64	-0,25	125,07	0,13
	0,8806	-126,70	-0,33	-3,90	-0,36	120,60	0,15
1,0000	-104,76	0,10	0,00		114,29	-0,03	
60	0,0000	-291,61	0,08	0,00		143,37	0,07
	0,0757	-280,25	-0,14	-1,57	-0,18	143,54	-0,22
	0,3118	-244,40	-0,17	-6,02	-0,13	144,00	0,02
	0,3828	-233,48	-0,25	-7,22	-0,19	144,13	0,21
	0,4397	-223,70	0,58	-7,14	0,65	143,57	-0,25
	0,4835	-217,81	-0,55	-8,72	-0,47	144,22	0,49
	0,5879	-199,32	0,69	-8,07	0,76	142,82	-0,42
	0,6828	-182,63	0,93	-7,57	0,98	141,46	-0,79
	0,7289	-176,53	-1,28	-9,34	-1,23	142,37	0,90
	0,8806	-146,27	-0,14	-4,98	-0,15	136,67	-0,04
	1,0000	-120,91	0,09	0,00		129,39	-0,01

TABLA 4.5

Benceno (1) + n-Undecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-221,81	0,06	0,00		104,51	0,00
	0,1471	-204,58	-0,15	-2,54	-0,15	105,19	-0,04
	0,2352	-194,02	-0,26	-3,81	-0,24	105,53	0,09
	0,3502	-179,26	0,23	-4,49	0,27	105,47	-0,09
	0,4094	-171,73	0,24	-4,90	0,28	105,50	-0,07
	0,4981	-160,62	-0,20	-5,72	-0,16	105,69	0,19
	0,5737	-150,29	0,04	-5,53	0,08	105,29	-0,01
	0,6540	-139,06	0,24	-5,09	0,27	104,67	-0,22
	0,7630	-124,14	-0,36	-4,81	-0,35	104,02	0,21
	0,8829	-105,86	0,04	-2,64	0,03	101,50	-0,10
	1,0000	-87,49	0,03	0,00		97,86	0,01
35	0,0000	-240,76	-0,03	0,00		112,30	0,00
	0,1471	-221,15	0,01	-1,73	0,02	112,55	0,01
	0,2352	-209,36	0,20	-2,71	0,20	112,71	-0,07
	0,3502	-194,22	0,12	-4,25	0,10	113,10	-0,06
	0,4094	-186,88	-0,46	-5,48	-0,49	113,61	0,28
	0,4981	-174,41	-0,12	-5,89	-0,16	113,56	0,04
	0,5737	-163,02	0,67	-5,45	0,63	113,00	-0,52
	0,6540	-152,50	-0,44	-6,58	-0,48	113,55	0,29
	0,7630	-135,62	-0,09	-5,50	-0,12	112,37	0,12
	0,8829	-115,83	0,29	-3,09	0,30	109,76	-0,13
	1,0000	-95,75	-0,06	0,00		105,78	0,02

TABLA 4.5 (Continuación)

Benceno (1) + n-Undecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-260,61	0,09	0,00		120,32	0,00
	0,1471	-240,53	-0,37	-2,85	-0,37	121,16	0,03
	0,2352	-227,73	0,05	-3,78	0,08	121,33	-0,09
	0,3502	-211,63	-0,26	-5,60	-0,20	121,94	0,22
	0,4094	-202,27	0,49	-5,46	0,55	121,67	-0,19
	0,4981	-189,42	0,14	-6,45	0,20	122,01	0,00
	0,5737	-178,17	-0,15	-6,97	-0,10	122,16	0,14
	0,6540	-165,21	0,15	-6,52	0,19	121,65	-0,16
	0,7630	-147,68	-0,25	-5,98	-0,23	120,98	0,07
	0,8829	-126,64	-0,08	-3,62	-0,10	118,59	-0,01
	1,0000	-104,76	0,06	0,00		114,29	0,00
60	0,0000	-294,66	0,06	0,00		133,93	0,01
	0,1471	-272,67	-0,13	-3,57	-0,14	135,19	-0,11
	0,2352	-259,23	-0,26	-5,44	-0,24	135,93	0,06
	0,3502	-240,69	0,09	-6,88	0,14	136,48	0,02
	0,4094	-230,87	0,31	-7,33	0,37	136,64	-0,07
	0,4981	-216,81	-0,42	-8,71	-0,37	137,38	0,37
	0,5737	-202,99	0,41	-8,01	0,47	136,88	-0,23
	0,6540	-188,79	0,34	-7,77	0,39	136,69	-0,29
	0,7630	-169,45	-0,52	-7,35	-0,50	136,42	0,28
	0,8829	-145,49	-0,08	-4,22	-0,09	133,79	-0,04
	1,0000	-120,91	0,07	0,00		129,39	-0,01

TABLA 4.6

Benceno (1) + n-Dodecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-228,88	0,21	0,00		100,12	0,05
	0,0743	-220,12	-0,37	-1,74	-0,47	100,76	-0,13
	0,1919	-205,08	-0,22	-3,33	-0,19	101,35	-0,19
	0,3067	-190,49	-0,41	-4,97	-0,29	102,09	0,23
	0,38,04	-180,25	0,13	-5,16	0,29	102,16	0,11
	0,4672	-168,53	0,19	-5,71	0,37	102,47	0,15
	0,5519	-156,46	0,56	-5,62	0,74	102,43	-0,16
	0,6185	-147,20	0,37	-5,77	0,54	102,57	-0,19
	0,6945	-136,42	0,06	-5,73	0,18	102,65	-0,17
	0,8047	-120,58	-0,87	-5,47	-0,83	102,71	0,38
	0,8761	-108,66	-0,28	-3,64	-0,32	101,31	-0,08
	1,0000	-87,49	0,21	0,00		97,86	-0,02
35	0,0000	-246,32	0,13	0,00		106,71	0,09
	0,0743	-236,73	0,12	-1,60	0,05	107,31	-0,34
	0,1919	-222,11	-0,82	-4,69	-0,81	108,69	0,10
	0,3067	-205,65	-0,04	-5,51	0,03	109,11	0,02
	0,3804	-195,55	-0,32	-6,52	-0,21	109,71	0,35
	0,4672	-181,94	0,75	-5,97	0,89	109,49	-0,19
	0,5519	-169,16	0,92	-5,94	1,07	109,60	-0,39
	0,6185	-160,28	-0,40	-7,09	-0,25	110,53	0,35
	0,6945	-147,83	0,10	-6,08	0,22	110,05	-0,19
	0,8047	-130,56	-0,62	-5,40	-0,57	109,99	0,17
	0,8761	-118,20	-0,36	-3,79	-0,39	108,95	-0,02
	1,0000	-95,75	0,21	0,00		105,78	-0,01

TABLA 4.6 (Continuación)
Benceno (1) + n-Dodecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-267,41	0,46	0,00		114,70	-0,06
	0,0743	-258,18	-1,51	-2,85	-1,68	115,88	0,40
	0,1919	-238,31	0,89	-2,12	1,01	115,45	-0,71
	0,3067	-223,65	-1,43	-6,12	-1,16	117,46	0,76
	0,3804	-210,82	0,39	-5,29	0,69	117,07	-0,05
	0,4672	-196,65	1,38	-5,23	1,67	117,12	-0,58
	0,5519	-185,16	-0,33	-7,52	-0,10	118,71	0,38
	0,6185	-173,86	0,30	-7,05	0,47	118,61	-0,15
	0,6945	-161,79	-0,23	-7,33	-0,14	119,14	0,04
	0,8047	-143,01	-0,65	-5,48	-0,67	119,12	0,23
	0,8761	-129,28	-0,05	-4,36	-0,13	117,77	-0,24
1,0000	-104,76	0,15	0,00		114,29	0,02	
60	0,0000	-300,75	0,54	0,00		127,06	0,04
	0,0743	-290,17	-1,10	-2,78	-1,35	128,28	-0,05
	0,1919	-270,47	-0,44	-4,24	-0,34	129,03	-0,35
	0,3067	-252,45	-0,92	-6,85	-0,60	130,53	0,47
	0,3804	-238,83	0,68	-6,50	1,07	130,55	-0,06
	0,4672	-224,65	0,46	-7,92	0,88	131,67	0,22
	0,5519	-210,00	0,62	-8,50	1,01	132,47	-0,01
	0,6185	-196,82	2,02	-7,33	2,36	132,10	-1,22
	0,6945	-186,98	-2,08	-11,12	-1,84	135,41	1,28
	0,8047	-163,50	0,01	-7,46	0,06	133,84	-0,68
	0,8761	-149,95	-1,16	-6,74	-1,26	134,17	0,37
1,0000	-120,91	0,42	0,00		129,39	-0,03	

TABLA 4.7

Benceno (1) - n-Tetradecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-241,05	0,03	0,00		92,24	0,02
	0,0968	-227,81	-0,16	-1,62	-0,18	93,01	-0,02
	0,1828	-215,81	-0,05	-2,83	-0,07	93,69	0,04
	0,2877	-200,88	0,28	-4,02	0,30	94,52	-0,12
	0,3663	-189,66	0,43	-4,86	0,47	95,22	-0,16
	0,4456	-179,55	-0,85	-6,92	-0,79	96,70	0,52
	0,5294	-165,52	0,85	-5,77	0,92	96,59	-0,46
	0,5854	-159,70	-1,78	-8,54	-1,70	98,72	1,10
	0,6721	-142,78	1,66	-4,93	1,74	97,22	-1,19
	0,7435	-133,00	-0,09	-6,12	-0,02	98,88	-0,01
	0,9004	-106,63	-0,61	-3,85	-0,64	99,58	0,57
1,0000	-87,49	0,13	0,00		97,86	-0,12	
35	0,0000	-259,01	0,46	0,00		98,19	0,00
	0,0968	-246,05	-1,12	-2,84	-1,24	99,52	0,04
	0,1828	-232,63	-0,49	-3,47	-0,39	100,04	-0,14
	0,2877	-216,72	-0,18	-4,69	0,07	101,00	0,08
	0,3663	-205,00	-0,25	-5,79	-0,06	101,93	0,36
	0,4456	-191,25	1,42	-4,98	1,74	101,99	-0,42
	0,5294	-179,04	0,57	-6,45	0,85	103,44	-0,05
	0,5854	-170,30	0,35	-6,86	0,60	104,22	-0,09
	0,6721	-157,05	-0,67	-7,76	-0,50	105,85	0,26
	0,7435	-144,88	-0,71	-7,26	-0,63	106,58	0,07
	0,9004	-115,93	-0,33	-3,92	-0,45	107,02	-0,19
1,0000	-95,75	0,24	0,00		105,78	0,04	

TABLA 4.7 (Continuación)

Benceno (1) + n-Tetradecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
45	0,0000	-278,73	0,17	0,00		104,67	0,10
	0,0968	-264,05	-0,24	-2,16	-0,35	105,79	-0,29
	0,1828	-250,69	-0,30	-3,76	-0,32	106,77	-0,21
	0,2877	-233,93	-0,06	-5,26	0,03	107,96	0,02
	0,3663	-221,78	-0,46	-6,77	-0,29	109,20	0,45
	0,4456	-208,12	0,28	-6,90	0,52	109,90	0,18
	0,5294	-193,62	0,78	-6,98	1,06	110,75	-0,18
	0,5854	-184,95	-0,15	-8,06	-0,14	112,05	0,23
	0,6721	-169,17	0,33	-7,36	0,60	112,83	-0,39
	0,7435	-156,30	0,12	-6,92	0,34	113,76	-0,53
	0,9004	-127,53	-1,56	-5,45	-1,66	116,36	0,92
1,0000	-104,76	0,45	0,00		114,29	-0,19	
60	0,0000	-314,37	0,19	0,00		116,38	0,03
	0,0968	-297,28	-0,54	-1,63	-0,63	117,40	0,03
	0,1828	-281,13	0,23	-2,13	0,23	118,00	-0,27
	0,2877	-263,12	-0,20	-4,42	-0,10	119,65	0,04
	0,3663	-249,61	-0,46	-6,11	-0,29	121,08	0,22
	0,4456	-235,75	-0,62	-7,58	-0,40	122,62	0,27
	0,5294	-219,17	0,84	-7,21	1,09	123,46	-0,67
	0,5854	-208,28	1,36	-7,16	1,61	126,22	0,83
	0,6721	-192,72	0,34	-8,37	0,56	126,52	-0,80
	0,7435	-179,95	-1,17	-9,43	-1,01	128,85	0,13
	0,9004	-145,82	-0,88	-5,64	-0,97	130,68	0,33
1,0000	-120,91	0,35	0,00		129,39	-0,08	

TABLA 4.8

Benceno (1) + n-Hexadecano (2)

t °C	x ₁	$(\partial v/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$(\partial v^E/\partial p)_T \cdot 10^4$ cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	
		Exp.	Dif.	Exp.	Dif.	Exp.	Dif.
25	0,0000	-255,33	-0,07	0,00		86,81	-0,03
	0,0778	-243,29	0,17	-1,01	0,18	87,40	0,04
	0,2194	-221,90	0,06	-3,39	0,02	88,85	0,10
	0,2723	-213,70	0,17	-4,07	0,13	89,40	0,01
	0,4270	-190,19	-0,44	-6,53	-0,46	91,56	0,10
	0,4808	-181,19	-0,03	-6,55	-0,04	92,07	-0,15
	0,6072	-160,46	-0,14	-7,04	-0,11	93,83	-0,16
	0,7116	-141,62	0,71	-5,71	0,75	95,35	-0,01
	0,7743	-131,21	-0,10	-5,83	-0,06	96,04	-0,04
	0,8954	-108,81	-0,40	-3,75	-0,39	97,66	0,38
	1,0000	-87,49	0,07	0,00		97,86	-0,10
60	0,0000	-327,98	-0,25	0,00		108,02	0,07
	0,0778	-312,20	0,74	-0,32	0,81	108,60	-0,22
	0,2194	-286,16	0,19	-3,61	0,08	110,90	-0,05
	0,2723	-276,62	-0,18	-5,02	-0,32	111,99	0,08
	0,4270	-247,04	0,02	-7,48	-0,12	115,06	-0,04
	0,4808	-237,75	-1,15	-9,33	-1,26	116,85	0,53
	0,6072	-210,18	1,07	-7,92	1,03	118,75	-0,62
	0,7116	-189,12	0,09	-8,48	0,10	121,98	-0,04
	0,7743	-175,54	-0,16	-7,88	-0,12	123,80	0,16
	0,8954	-147,30	-0,14	-4,72	-0,10	126,95	0,18
	1,0000	-120,91	0,02	0,00		129,39	-0,05

TABLA 4.9.- Coeficientes del ajuste de $(\partial v/\partial p)_T$ en función de

la fracción molar: $(\partial v/\partial p)_T = \sum_{i=0}^m A_i x_1^i$

t °C	SISTEMA*	Coeficientes $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$				Error st. 10^4
		$A_0 \cdot 10^4$	$A_1 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$	$A_3 \cdot 10^4$	
25	B+C ₆	-222,38	137,88	15,36	-18,32	0,64
	B+C ₇	-214,93	121,94	5,74		0,38
	B+C ₈	-212,57	113,40	11,82		0,26
	B+C ₁₀	-217,29	113,85	5,68	10,33	0,58
	B+C ₁₁	-221,87	117,15	7,69	9,50	0,20
	B+C ₁₂	-229,09	125,57	0,77	15,04	0,39
	B+C ₁₄	-241,08	139,35	-8,76	22,87	0,82
	B+C ₁₆	-255,26	152,05	-6,19	21,83	0,30
35	B+C ₆	-247,61	156,50	16,22	-20,91	0,24
	B+C ₇	-237,75	138,13	4,10		0,58
	B+C ₈	-232,50	122,41	14,45		0,42
	B+C ₁₀	-236,25	127,45	-6,36	19,50	0,35
	B+C ₁₁	-240,73	134,83	-15,93	26,15	0,31
	B+C ₁₂	-246,45	128,04	14,12	8,32	0,50
	B+C ₁₄	-259,47	151,47	-15,92	27,93	0,69
	45	B+C ₆	-278,29	181,59	16,36	-24,54
B+C ₇		-262,68	153,73	4,26		0,43
B+C ₈		-255,68	134,65	16,30		0,41
B+C ₁₀		-256,00	126,63	14,91	9,60	0,29
B+C ₁₁		-260,70	139,70	-3,70	19,88	0,23
B+C ₁₂		-267,87	152,11	-20,07	30,92	0,83
B+C ₁₄		-278,90	156,33	-6,27	23,63	0,58
60		B+C ₆	-334,63	231,82	1,78	-19,79
	B+C ₇	-307,75	181,77	5,35		0,37
	B+C ₈	-294,60	149,24	24,55		0,40
	B+C ₁₀	-291,69	153,89	-15,51	32,30	0,59
	B+C ₁₁	-294,72	149,35	7,38	17,01	0,29
	B+C ₁₂	-301,29	166,21	-24,73	38,48	1,08
	B+C ₁₄	-314,56	187,89	-43,31	48,71	0,72
	B+C ₁₆	-327,73	191,81	-23,02	38,02	0,54

B = Benceno; C_X = n-alcano con n° X de carbonos

-1

-150

25 °C

-200

35 °C

45 °C

-250

60 °C

-300

BENCENO (1) + n-HEXANO (2)

0

0,2

0,4

x_1

0,6

0,8

1

Fig. 4.1

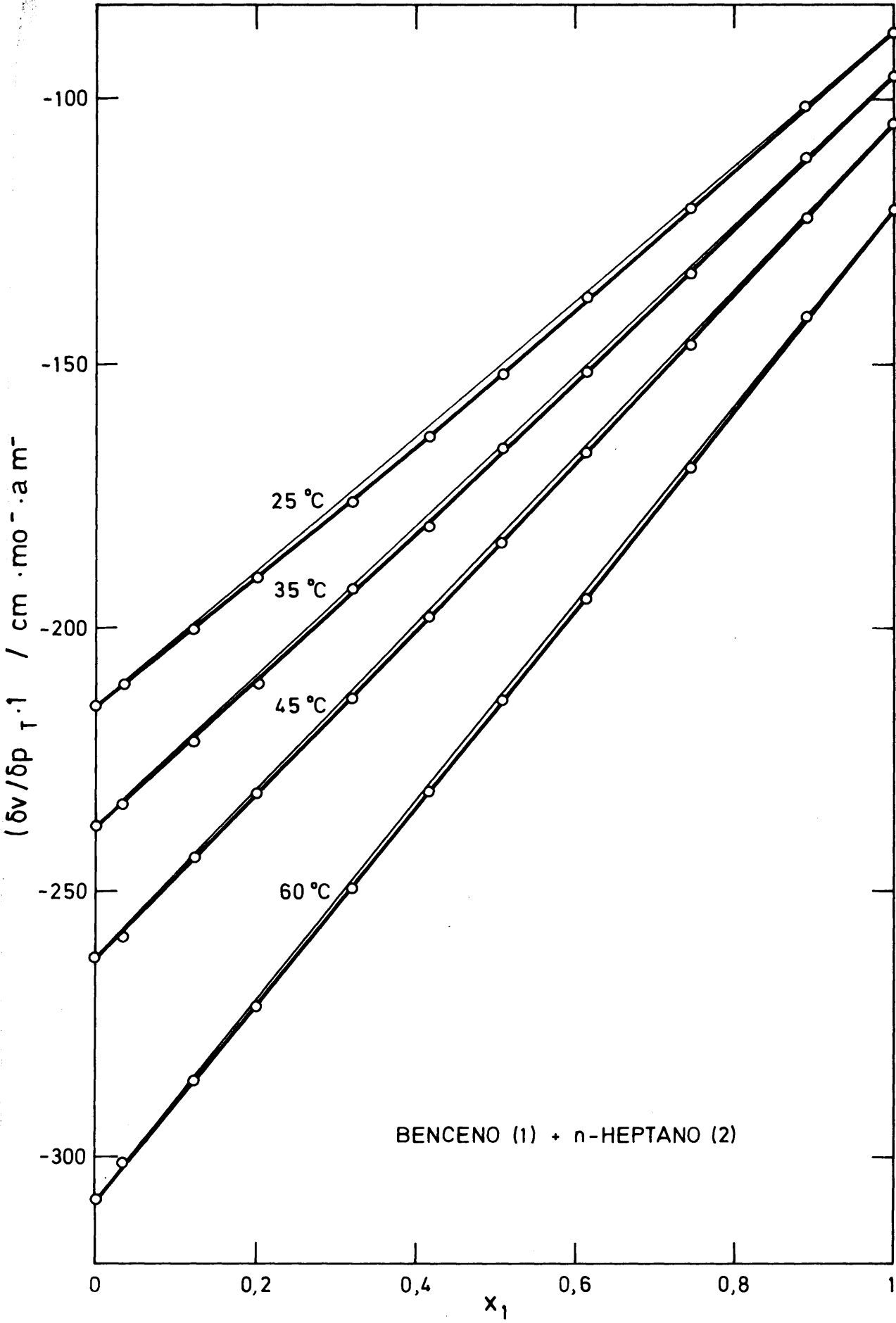
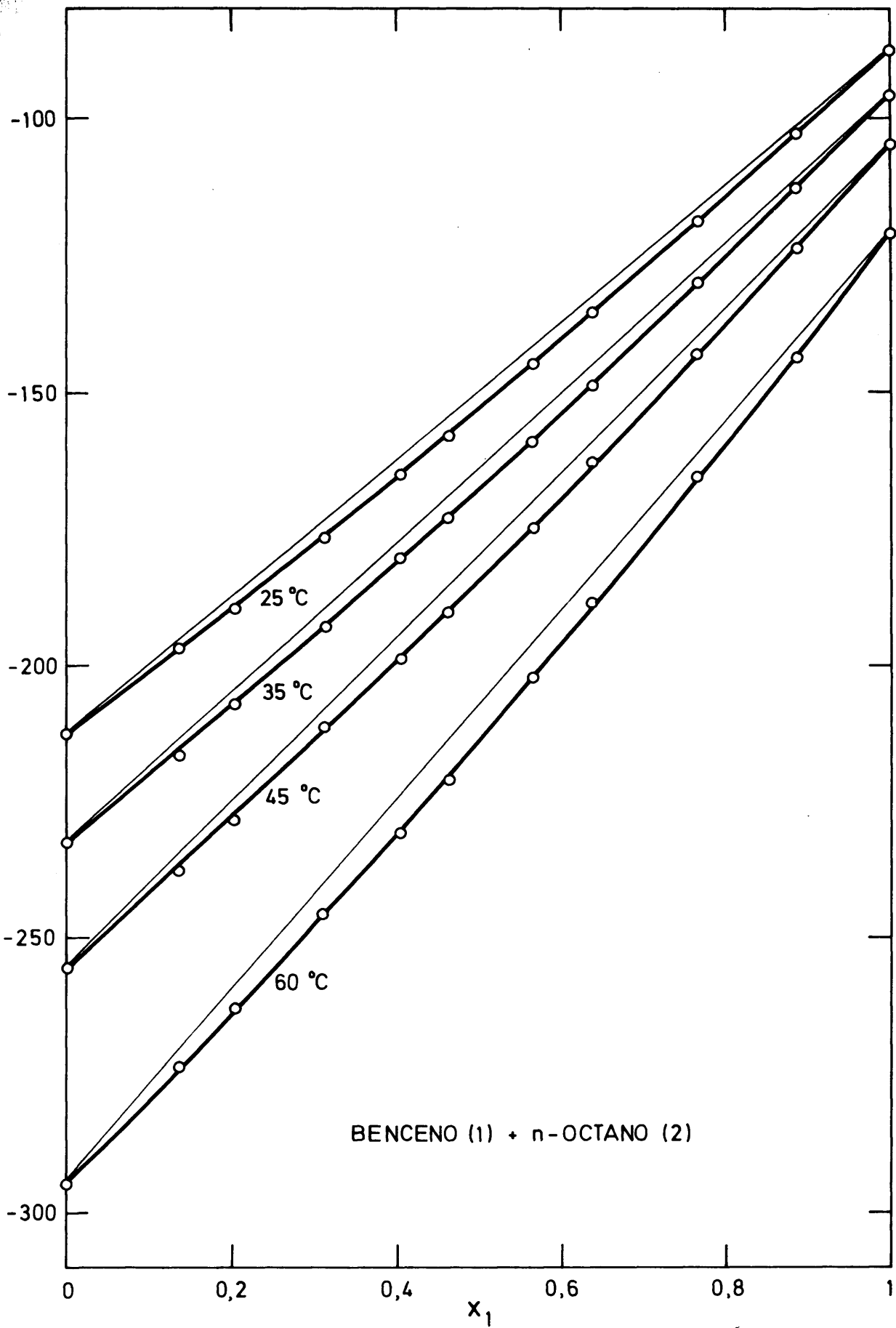


Fig. 4.2



BENCENO (1) + n-OCTANO (2)

Fig. 4.3

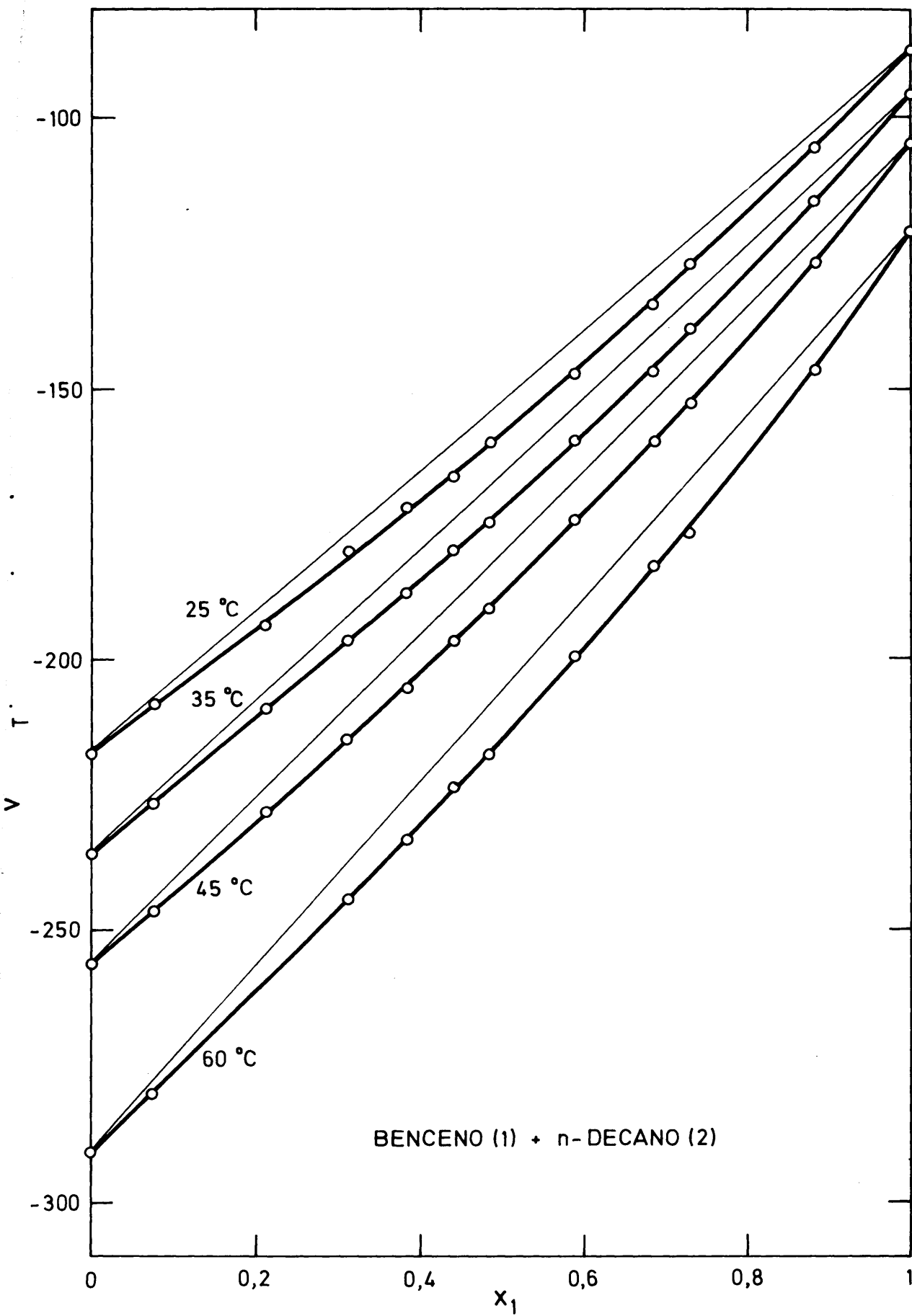


Fig. 4.4

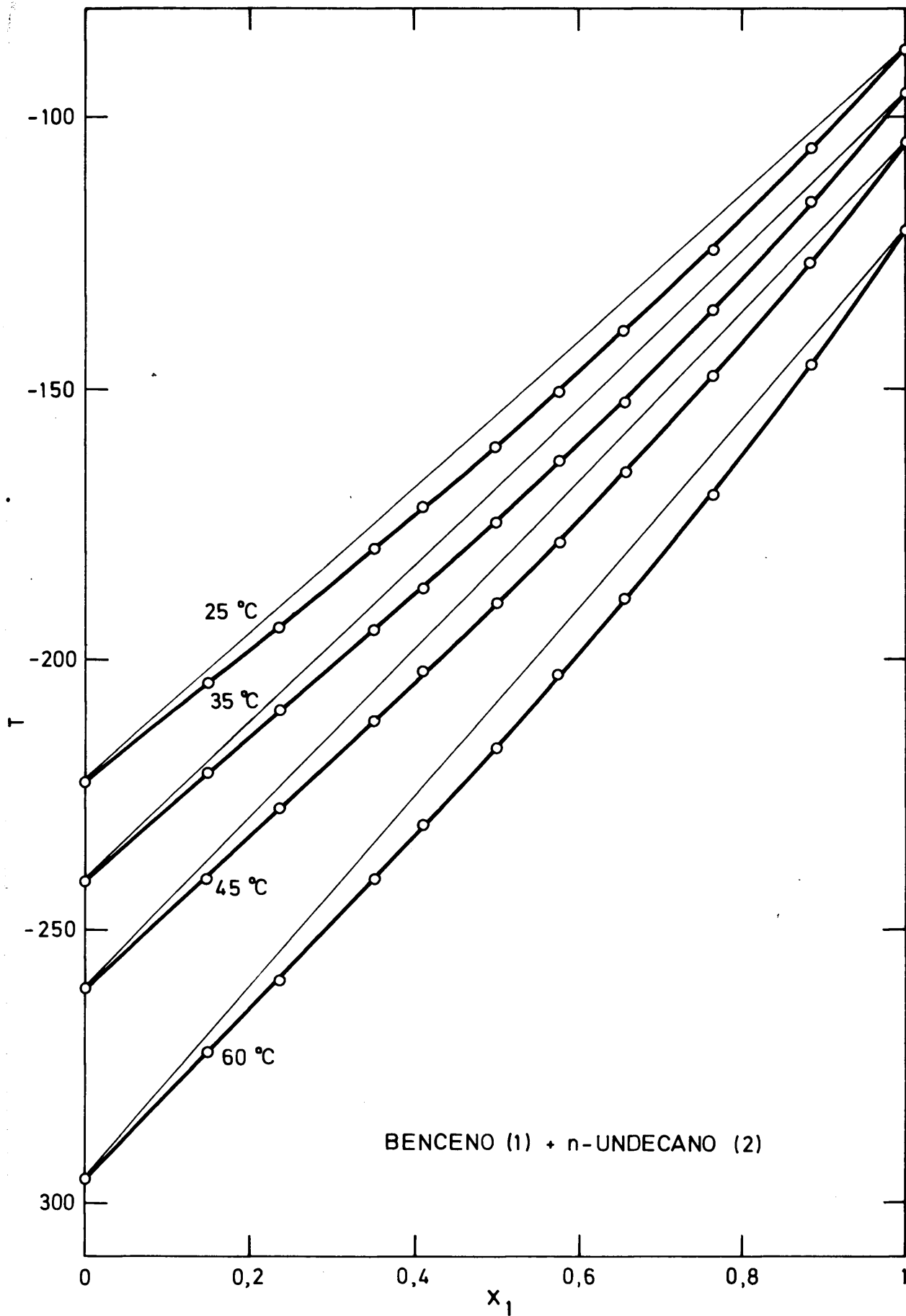
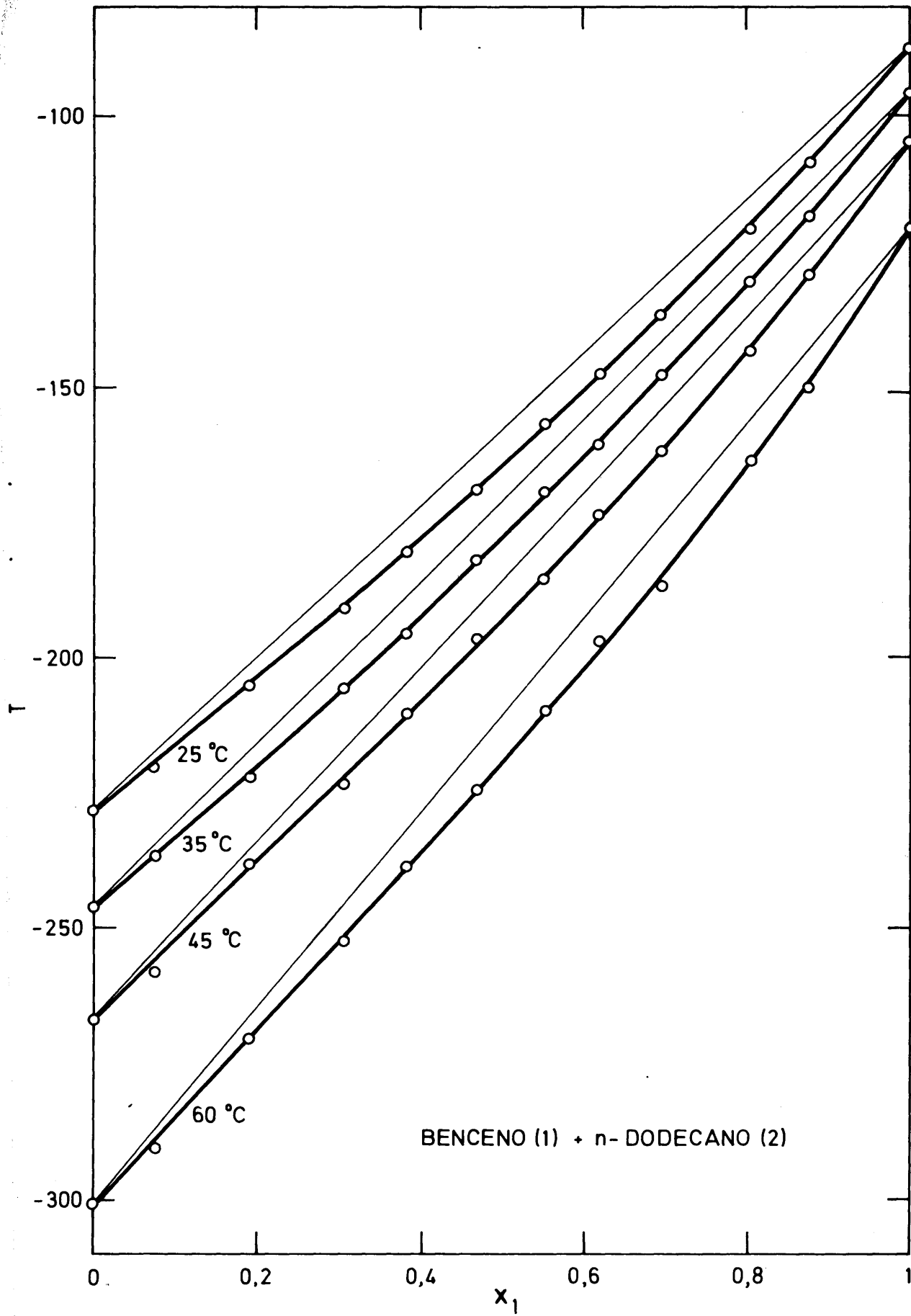
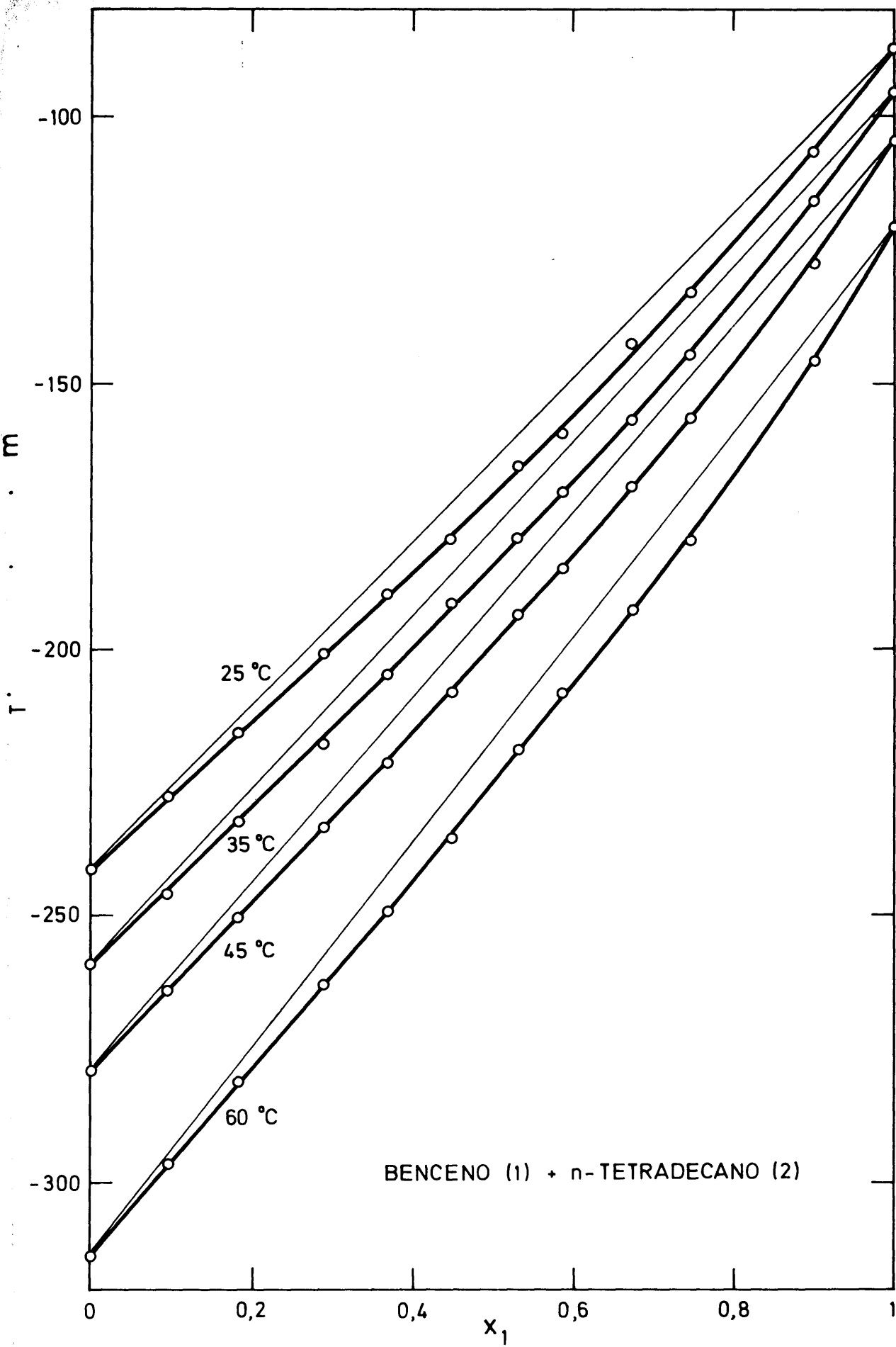


Fig. 4.5



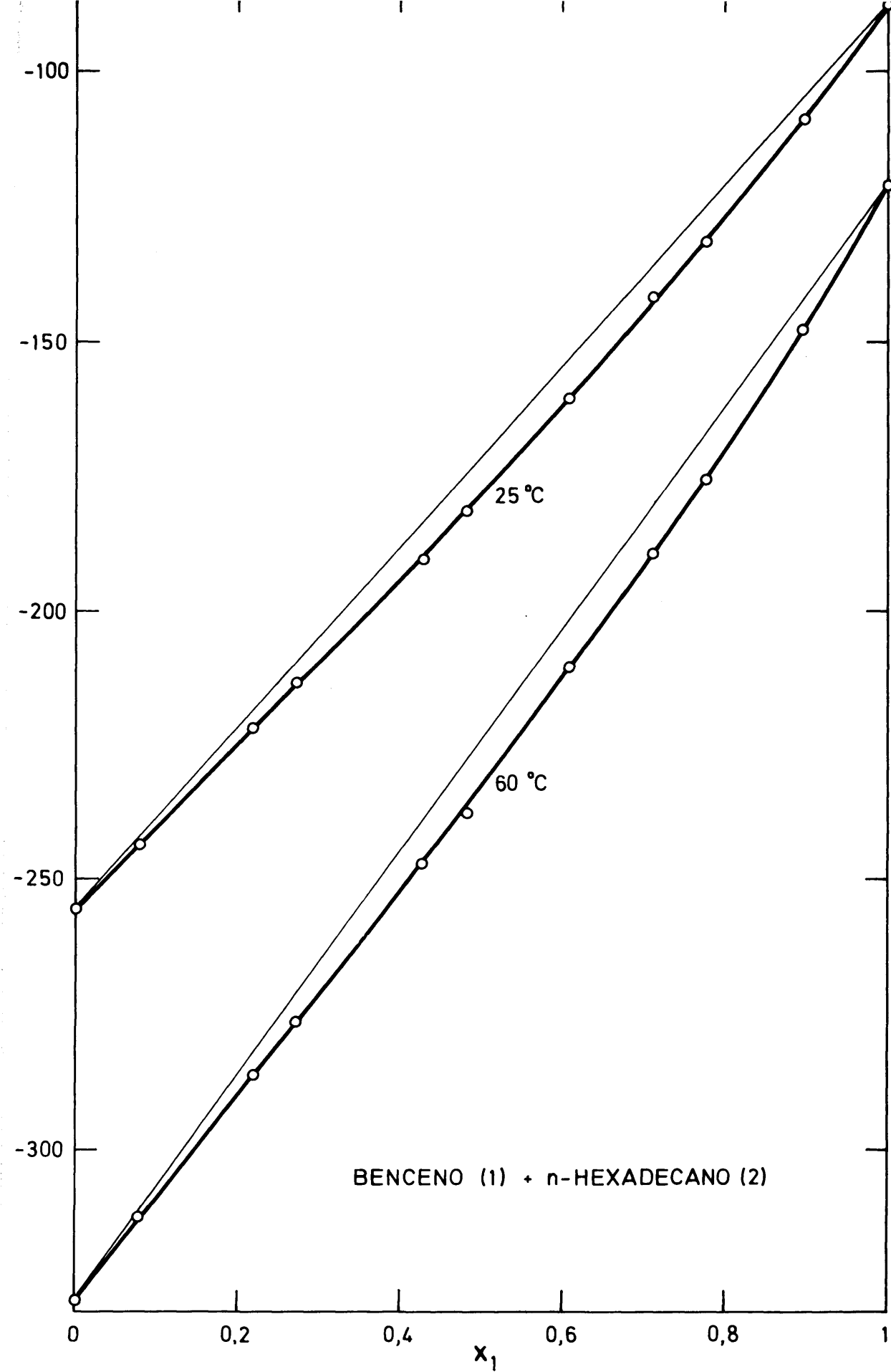
BENCENO (1) + n-DODECANO (2)

Fig. 4.6



BENCENO (1) + n-TETRADECANO (2)

Fig. 4.7



BENCENO (1) + n-HEXADECANO (2)

Fig. 4.8

4.2.- VARIACION DEL VOLUMEN DE EXCESO MOLAR CON LA PRESION:

$$(\partial v^E / \partial p)_T$$

Esta función de exceso se obtiene mediante la expresión (2.14), que representa la diferencia entre el valor de $(\partial v / \partial p)_T$ para la mezcla y el dado por la línea que une los componentes puros a igual fracción molar. Los resultados de $(\partial v^E / \partial p)_T$ así calculados se dan en la columna cuarta de las tablas 4.1 a 4.8.

Para el sistema benceno (1) + n-hexano (2) $(\partial v^E / \partial p)_T$ es positivo, lo cual quiere decir que el volumen molar de la mezcla varía con la presión en valor absoluto, menos que la ideal de igual composición. A 25 °C el valor máximo que alcanza la función de exceso es sólo un 2,5% del valor de la función de mezcla, siendo a 60 °C del orden de un 3%.

En el sistema benceno (1) + n-heptano (2) la función de exceso cambia de signo haciéndose negativa; por tanto la mezcla, por mol, se comprime más que la ideal, aunque el valor de $(\partial v^E / \partial p)_T$ es muy pequeño, a cualquier temperatura.

Los restantes sistemas tienen comportamiento análogo al del benceno + heptano, si bien la función de exceso crece, en valor absoluto, al aumentar el número de carbonos del n-alcano. El máximo valor absoluto de la función de exceso fue tan sólo un 4% del valor de la mezcla.

Obtener una ecuación empírica que represente adecuadamente los valores experimentales de la función de exceso es algo complicado debido a la acumulación de errores con que se obtiene $(\partial v^E / \partial p)_T$ y a su pequeño valor.

El error con que se obtiene la función de exceso es

$$\Delta(\partial v^E/\partial p)_T = \Delta(\partial v/\partial p)_T + x_1 \Delta(\partial v_1/\partial p)_T + (1-x_1) \Delta(\partial v_2/\partial p)_T \quad (4.1)$$

expresión obtenida suponiendo que el error para las fracciones molares es mucho menor. En el capítulo II se obtuvo para $\Delta(\partial v/\partial p)_T$ un valor medio del orden de un 0,5% siendo del mismo orden para $\Delta(\partial v_i/\partial p)_T$ ($i=1,2$):

Sustituyendo en 4.1 los valores máximo y mínimo de cada una de las variables, se obtienen los errores máximo y mínimo respectivamente. El mínimo error lo da el sistema benceno (1) + n-octano (2) a 25 °C, siendo a fracción molar 0,5 aproximadamente $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. La cota máxima de error es $\pm 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ y la da el sistema benceno (1) + n-hexadecano (2) a 60 °C. Al estar las sustancias puras medidas por duplicado dichos errores son algo menores.

En cualquier caso, dado el pequeño valor de la función de exceso, que es del orden de $9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ en el caso de valor máximo, el % de error en dicha función ha de ser necesariamente alto.

Por estos motivos es difícil obtener una ecuación que se adapte bien a los resultados experimentales. En el apartado siguiente se describe la forma en que se obtuvo.

En la fig. 4.9 se representan los valores de $(\partial v^E/\partial p)_T$ calculados con la ecuación de ajuste frente a la fracción molar. En dicha figura se observa el cambio de signo de la función de exceso entre los sistemas formados por benceno con n-hexano y con n-octano. Por otra parte, se aprecia como aumenta la función de exceso, en valor absoluto, con el número de carbonos del n-alcano, tendiendo hacia un valor constante dado que los sistemas formados con n-tetradecano o n-hexadecano tienen el mismo valor de la función de exceso.

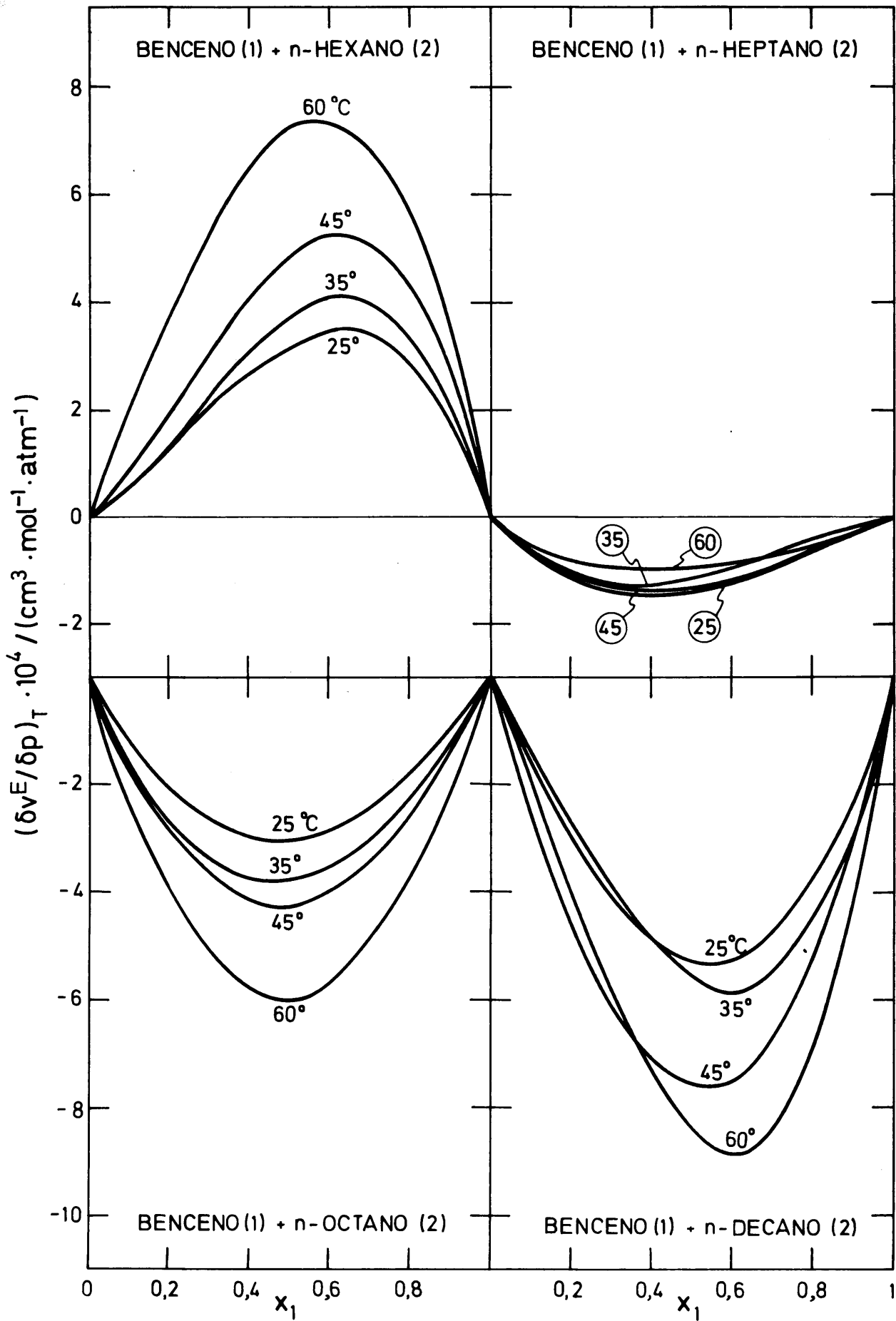


Fig. 4.9

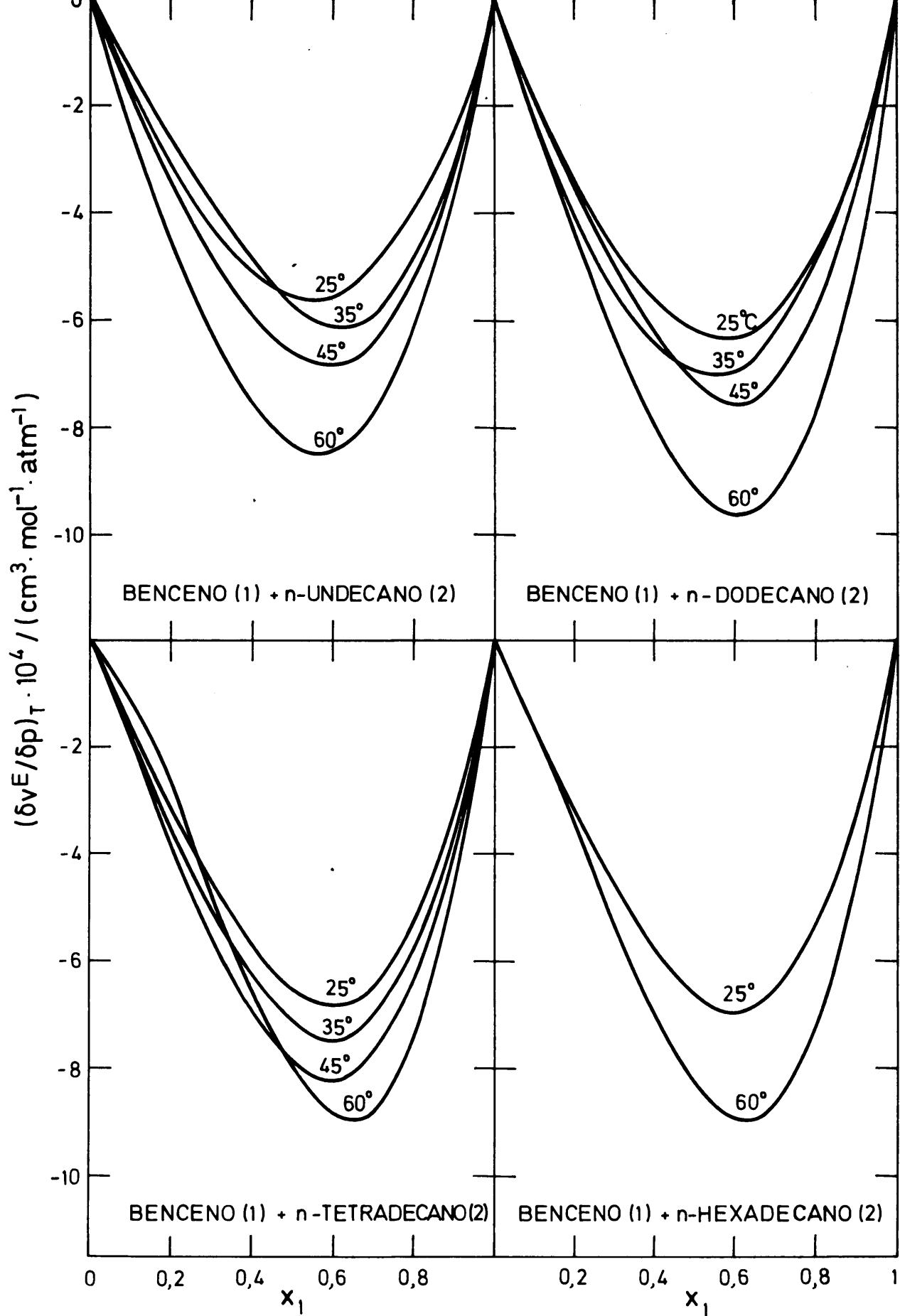


Fig. 4.9 (continuación)

En dicha fig. 4.9, se observa como varía la función de exceso con la temperatura. En el sistema benceno (1) + n-hexano (2), al aumentar la temperatura, la mezcla real se desvía más de la ideal, comprimiéndose por mol cada vez menos que la ideal correspondiente. A 60 °C la desviación es del orden del 100% con respecto al valor a 25 °C. Con los restantes sistemas la situación es similar, la desviación aumenta con la temperatura, en valor absoluto, lo cual quiere decir que al aumentar la temperatura la mezcla se comprime cada vez más con respecto a la ideal. Para el sistema benceno (1) + n-octano (2) a 60 °C la función de exceso es del orden del 100% con respecto a 25 °C.

La diferencia con la temperatura a medida que aumenta la longitud de la cadena del n-alcano tiende a ser menor, siendo para los sistemas formados por benceno con n-tetradecano y n-hexadecano la función de exceso a 60 °C sólo un 30% superior al correspondiente valor a 25 °C.

En el sistema benceno (1) + n-heptano (2) es imposible decidir como varía la función de exceso con la temperatura, pues dicha variación está totalmente dentro del error experimental.

Para todos los sistemas y temperaturas se puede asegurar que la función de exceso presenta valor máximo o mínimo para fracción de benceno 0,6.

En la fig. 4.10 se han representado los valores calculados de la función de exceso para $x_1 = 0,6$ en función del número de carbonos del n-alcano. En dicha figura queda claramente resumido lo anteriormente indicado.

Es de destacar el hecho de que los sistemas con número de carbonos del n-alcano impar no presenta ningún tipo de discontinuidad en el hábito que sigue la función de exceso frente al número de carbonos. Por otra parte, es afortunado

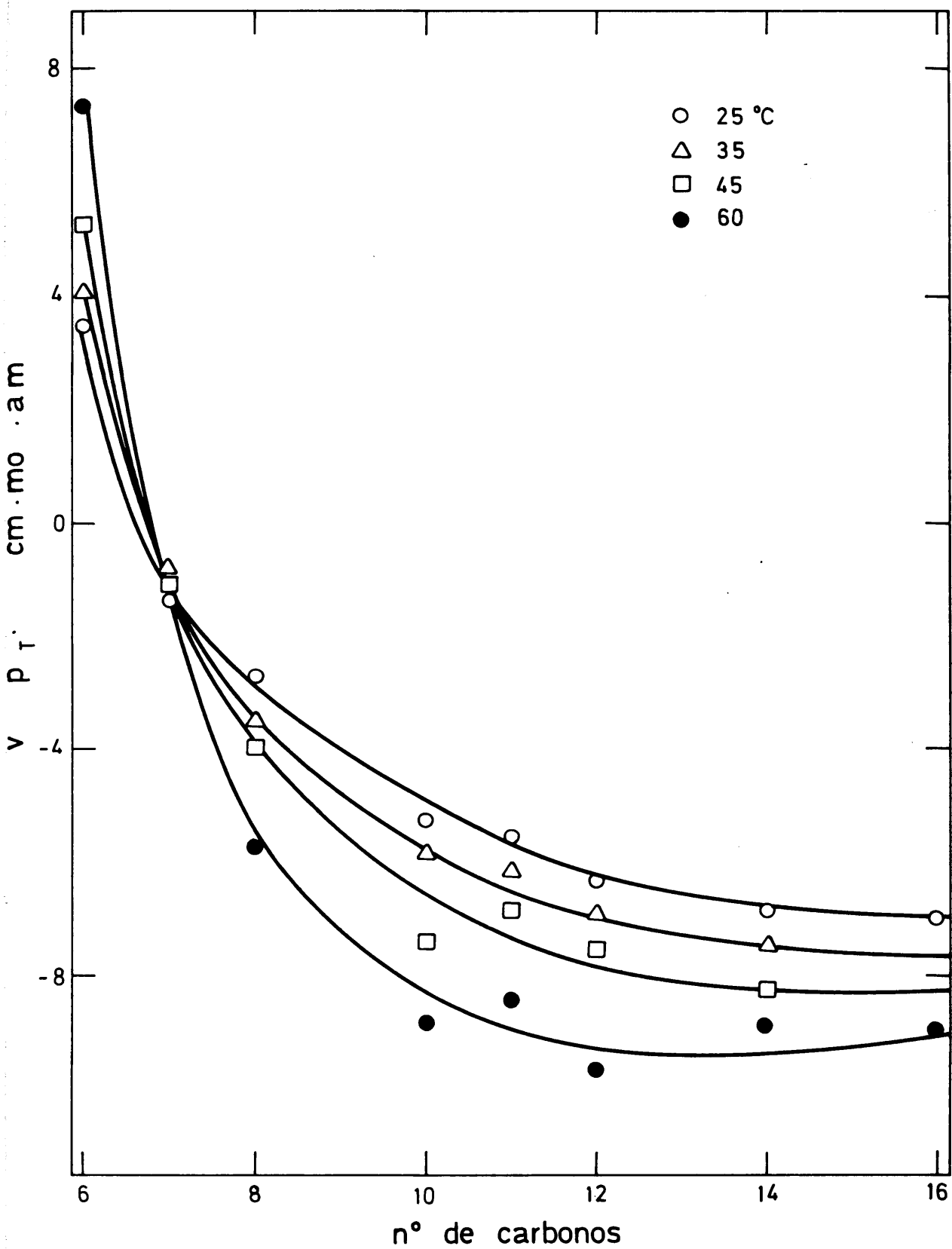


Fig 4.10. -Variación de $(\delta v^E/\delta p)_T$ para los sistemas benceno (1) + n-alcenos (2) en función del n° de carbonos del n-alceno a fracción molar de benceno 0,6

el hecho, prácticamente evidente, de poder obtener por interpolación el valor de la función de exceso de los sistemas no medidos en este trabajo.

4.3.- AJUSTE DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DE $(\partial v^E/\partial p)_T$

La acumulación de errores en la obtención de $(\partial v^E/\partial p)_T$ unido a su bajo valor da una dispersión alta en los valores experimentales que se obtienen para esta función.

El ajuste por mínimos cuadrados a un polinomio de la forma $(\partial v^E/\partial p)_T = \sum_{i=0}^m A_i x_1^i$ no da buenos resultados, debido a que la forma de campana típica de las funciones de exceso exige un grado no muy bajo para ajustar los puntos a un polinomio del tipo dado por 3.1. Por otra parte, un grado elevado, dada la dispersión de puntos, da lugar a puntos de inflexión totalmente indeseables, los cuales, por otra parte, no se evidencian al observarlas fig. 4.1 a 4.8 que representan la variación de $(\partial v/\partial p)_T$ con la composición de la mezcla.

El procedimiento seguido para evitar los puntos de inflexión ha sido trabajar, no con valores experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$ sino con los calculados de esta función, los cuales representan la línea continua de las fig. 4.1 a 4.8. Se han obtenido 19 puntos de $(\partial v/\partial p)_T$ variando la fracción molar de 0,05 en 0,05. Con estos valores de la función de mezcla se ha calculado la función de exceso utilizando la ecuación (2.14). De esta forma se consigue mayor número de puntos con los cuales obtener la función de exceso y se evita que puntos con error aceptable para la mezcla den valores dispersos de la función de exceso.

Puesto que el hábito de la curva es en forma de campana y, por otra parte, ha de tener valor cero en los extremos, fracciones molares cero y uno, se ha elegido una función que tiene ciertas restricciones, las cuales han sido resumidas por Miller⁵⁵ como sigue:

- a) Ser continua.
- b) Poseer derivada única en cada punto.

- c) Tener el menor número de puntos de inflexión posibles.
- d) Ser homogénea de grado cero en las fracciones molares.
- e) Debe cumplir las siguientes condiciones de contorno

$$1) (\partial v / \partial p)_T = 0 \quad \text{para } x_1 = 0 \text{ y } x_1 = 1$$

$$2) (\partial v^E / \partial p)_T / x_1(1-x_1) \text{ ha de ser finita para } x_1 = 0 \text{ y } x_1 = 1$$

Con estas consideraciones se han elegido dos tipos de funciones:

$$(\partial v^E / \partial p)_T = x_1 x_2 \sum_{i=0}^m A_i (x_1 - x_2)^i \quad (4.2)$$

o bien

$$x_1 x_2 / (\partial v^E / \partial p)_T = \sum_{i=0}^m A_i (x_1 - x_2)^i \quad (4.3)$$

donde $x_2 = 1 - x_1$, es la fracción molar del n -alcano. La función 4.2 recibe el nombre de serie directa y la 4.3 de serie inversa.

Se procedió a ajustar por mínimos cuadrados los 19 valores de $(\partial v^E / \partial p)_T$, obtenidos como se ha indicado, a los dos tipos de funciones. Las dos series daban aproximadamente el mismo error standard, por lo que se decidió utilizar definitivamente la serie directa.

Los coeficientes del ajuste a serie directa se dan en la tabla 4.10. Debido al método seguido se ha conseguido que el grado de la función fuese el menor posible, uno, sin representar este hecho ninguna variación del error standard que se obtendría aumentando el grado.

Las diferencias dadas en la columna quinta de las

tablas 4.1 a 4.8 y utilizadas en el cálculo del error standard, dado en la tabla 4.10, representan las desviaciones entre los valores experimentales de $(\partial v^E / \partial p)_T$ y los calculados con la ecuación de ajuste. Es decir, el error standard dado, aunque en la ecuación de ajuste se hayan utilizado puntos calculados, mide la desviación de los resultados experimentales respecto de la ecuación que mejor los representa.

TABLA 4.10.- Coeficientes del ajuste de $(\partial v^E/\partial p)_T$

$$(\partial v^E/\partial p)_T = x_1 x_2 \{A_0 + A_1(x_1 - x_2)\}$$

t °C	Sistema	Coeficientes cm ³ .mol ⁻¹ .atm ⁻¹		Error st.10 ⁴
		A ₀ .10 ⁴	A ₁ .10 ⁴	
25	B+C ₆	12,91	8,33	0,79
	B+C ₇	-5,59	2,59	0,35
	B+C ₈	-11,80	1,58	0,24
	B+C ₁₀	-21,24	-4,23	0,64
	B+C ₁₁	-22,27	-4,59	0,22
	B+C ₁₂	-24,92	-7,54	0,47
	B+C ₁₄	-26,13	-12,01	0,90
	B+C ₁₆	-26,54	-11,75	0,33
35	B+C ₆	14,82	10,42	0,28
	B+C ₇	-4,47	3,28	0,62
	B+C ₈	-15,12	2,44	0,45
	B+C ₁₀	-22,34	-9,70	0,39
	B+C ₁₁	-22,97	-12,86	0,34
	B+C ₁₂	-27,87	-4,66	0,57
	B+C ₁₄	-28,59	-12,66	0,82
45	B+C ₆	19,55	12,34	0,38
	B+C ₇	-5,29	2,45	0,51
	B+C ₈	-16,91	1,35	0,46
	B+C ₁₀	-30,23	-4,51	0,33
	B+C ₁₁	-26,65	-9,76	0,27
	B+C ₁₂	-28,60	-13,66	0,96
	B+C ₁₄	-31,51	-13,43	0,70
60	B+C ₆	28,85	9,55	0,50
	B+C ₇	-3,88	1,03	0,42
	B+C ₈	-24,06	0,43	0,44
	B+C ₁₀	-33,56	-16,25	0,65
	B+C ₁₁	-33,40	-8,56	0,33
	B+C ₁₂	-36,56	-18,54	1,26
	B+C ₁₄	-31,81	-25,29	0,82
	B+C ₁₆	-33,11	-20,57	0,62

4.4.- VOLUMENES DE EXCESO

En el cálculo de la compresibilidad de una mezcla se ha de tener en cuenta el volumen de exceso, el cual influye en V_L (ecuación 2.6).

El volumen de exceso ha sido medido⁴⁶ a 25 y 50 °C para los sistemas formados por benceno con los n-alcanos de número de carbono par utilizados en este trabajo. Dado su valor relativamente pequeño, influye poco en la compresibilidad, siendo en los casos de mayor influencia del orden de un 0,7%.

Todas las propiedades medidas en este trabajo, densidad, compresibilidad, $(\partial v/\partial p)_T$ y $(\partial v^E/\partial p)_T$, varían continuamente con el número de carbonos del n-alcano. Esto, unido al bajo valor del volumen de exceso, ha permitido obtener dicha magnitud para los sistemas formados con n-alcanos impares interpolando de la forma siguiente:

Con las ecuaciones propuestas para el cálculo de v^E (volumen de exceso por mol de mezcla) se ha obtenido éste para 19 fracciones molares en todos los sistemas. Los valores de v^E , para cada fracción molar, se han ajustado en función del número de carbonos y se ha interpolado para los sistemas impares. Así se obtienen 19 datos de v^E que se ajustan por mínimos cuadrados al tipo de función elegida en el caso de funciones de exceso (ecuación 4.2). Las ecuaciones que se dan a continuación permiten calcular el volumen de exceso en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

$$\begin{array}{ll}
 \text{B} + \text{C}_7, 25 \text{ }^\circ\text{C} & v^E = x_1 x_2 (2,211 + 0,602(x_1 - x_2)) \\
 \text{B} + \text{C}_7, 50 \text{ }^\circ\text{C} & v^E = x_1 x_2 (2,116 + 0,365(x_1 - x_2)) \\
 \text{B} + \text{C}_{11}, 25 \text{ }^\circ\text{C} & v^E = x_1 x_2 (3,709 + 1,572(x_1 - x_2)) \\
 \text{B} + \text{C}_{11}, 50 \text{ }^\circ\text{C} & v^E = x_1 x_2 (3,506 + 1,553(x_1 - x_2))
 \end{array} \tag{4.4}$$

Puesto que el volumen de exceso varía poco con la temperatura, a 35, 45 y 60 °C se ha obtenido interpolando linealmente de los valores dados por la ref. 46 o bien por las ecuaciones 4.4.

4.5.- COMPRESIBILIDAD ISOTERMICA

Se ha obtenido la compresibilidad isotérmica para todos los sistemas utilizados en este trabajo. Los resultados se dan en la columna sexta de las tablas 4.1 a 4.8, la primera columna es la fracción molar de benceno correspondiente al valor de κ_T . Los datos de compresibilidad de las sustancias puras que se dan en ellas son los valores medios de los experimentales que aparecen en la tabla 3.9 para n-alcanos o bien los valores medios de las tablas 2.1 y 2.2 si se trata del benceno.

La compresibilidad de la mezcla se ha ajustado por mínimos cuadrados en función de la fracción molar a un polinomio del tipo 3.1, donde se ha dado doble peso a los valores de κ_T de las sustancias puras ya que fueron medidas por duplicado. Los coeficientes del ajuste y el error standard se muestran en la tabla 4.11. En la última columna de las tablas 4.1 a 4.8 se indica el valor de las diferencias entre la compresibilidad experimental y la calculada.

En las fig. 4.11 a 4.18 se representa para cada sistema κ_T en función de la fracción molar. La línea continua es la obtenida con la ecuación de ajuste. Como para las sustancias puras, κ_T crece con la temperatura a cualquier fracción molar.

En la fig. 4.19 se ha representado a 25 °C la compresibilidad en función de la fracción molar para todos los sistemas medidos. Se puede observar que la compresibilidad de la mezcla, dada por puntos de la curva, está por encima de la línea que une las sustancias puras, excepto en el sistema benceno (1) + n-hexadecano (2) que se cruza dicha línea. Pero como la diferencia entre los puntos de la curva y la recta no representa una función de exceso (capítulo II, 3.b) no se ha calculado la compresibilidad de exceso.

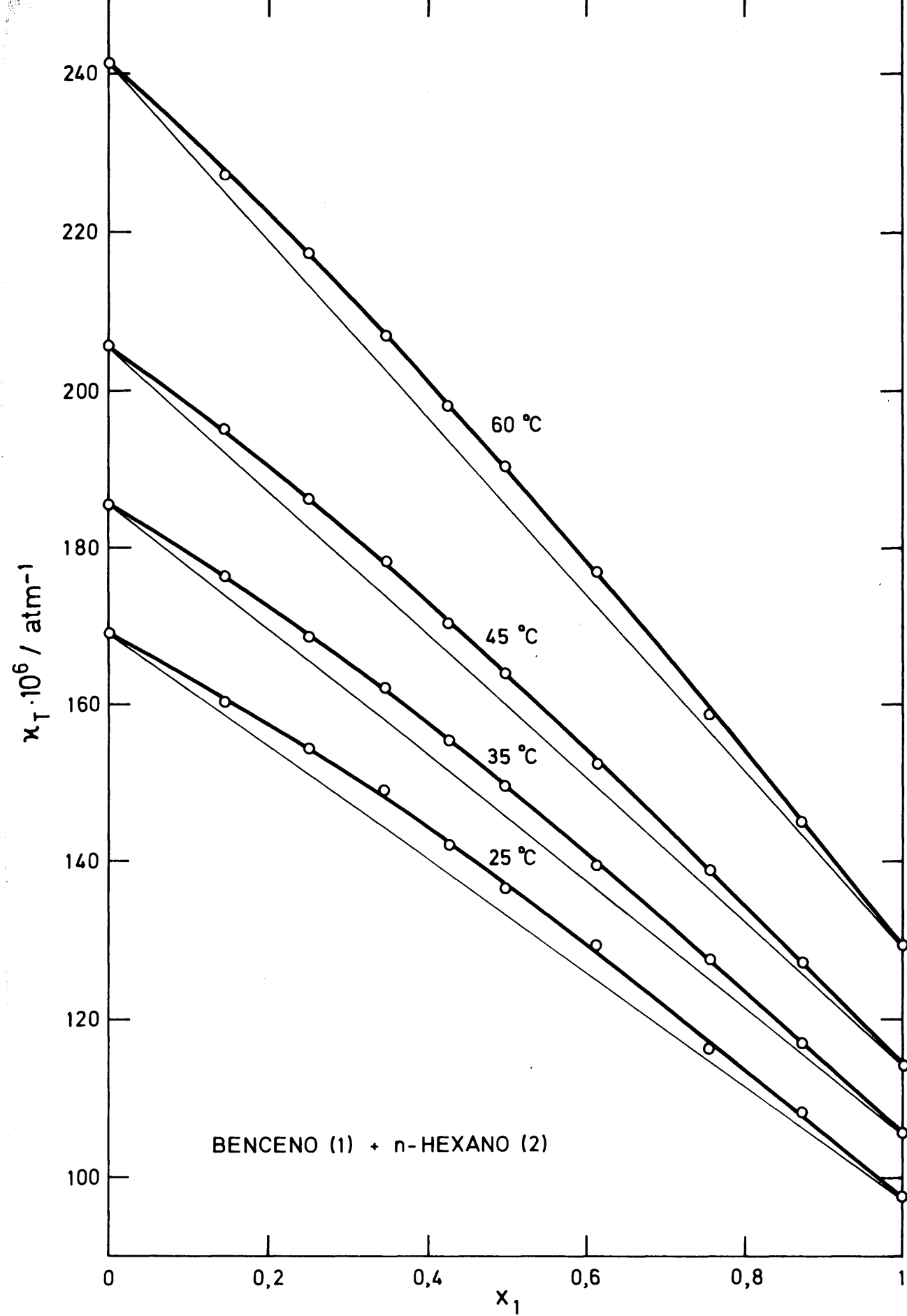


Fig. 4.11

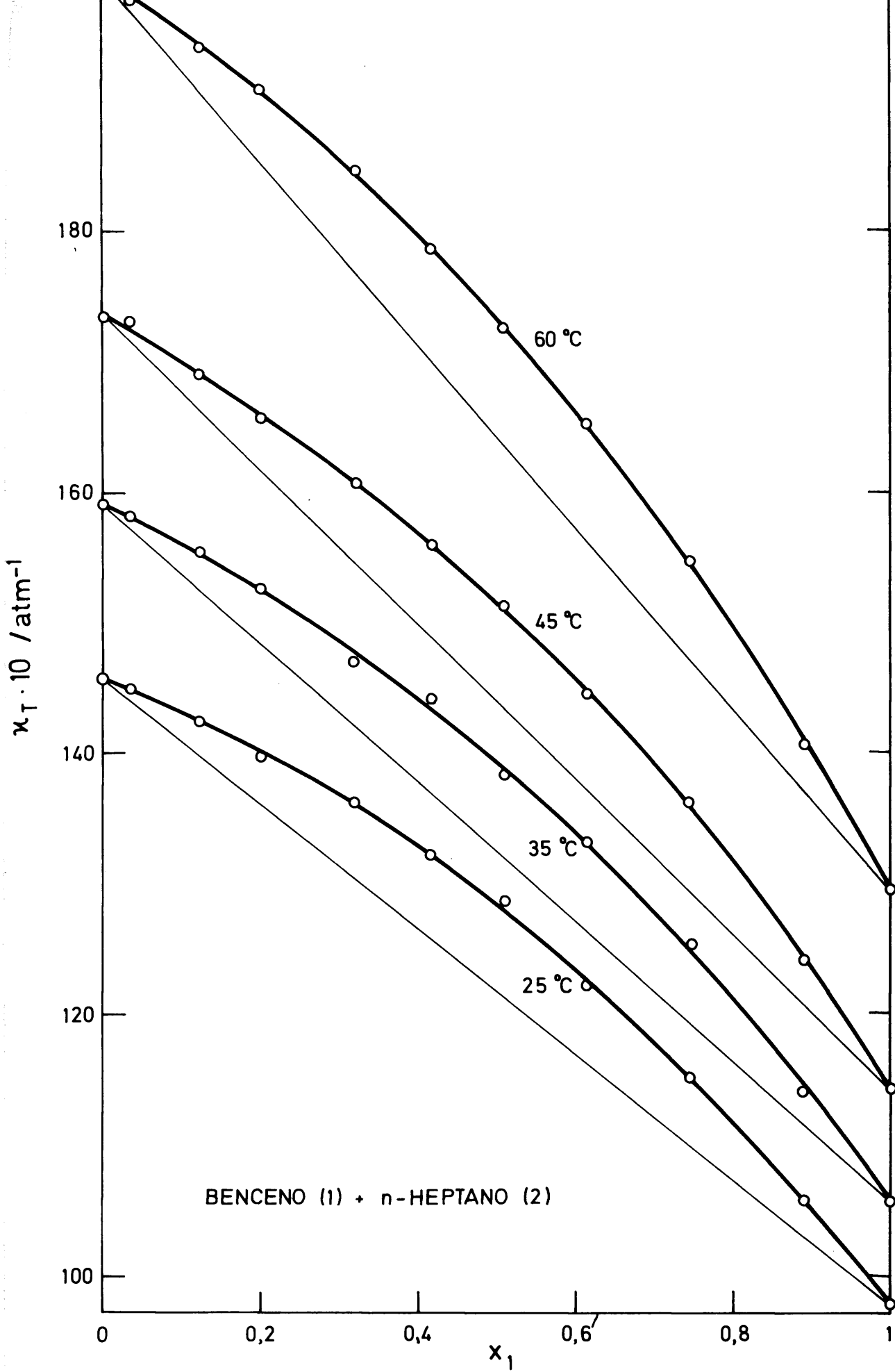


Fig. 4.12

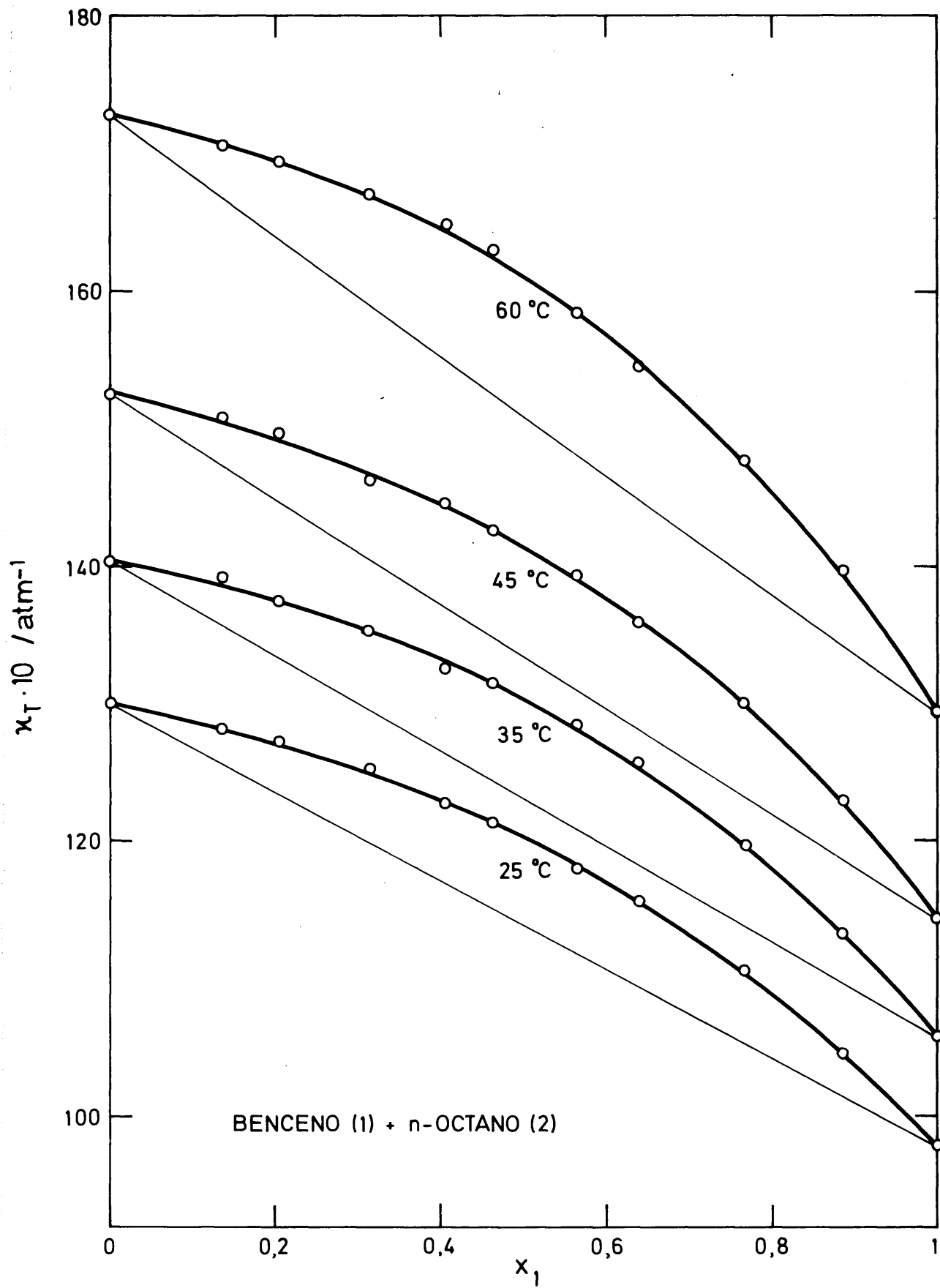


Fig. 4.13

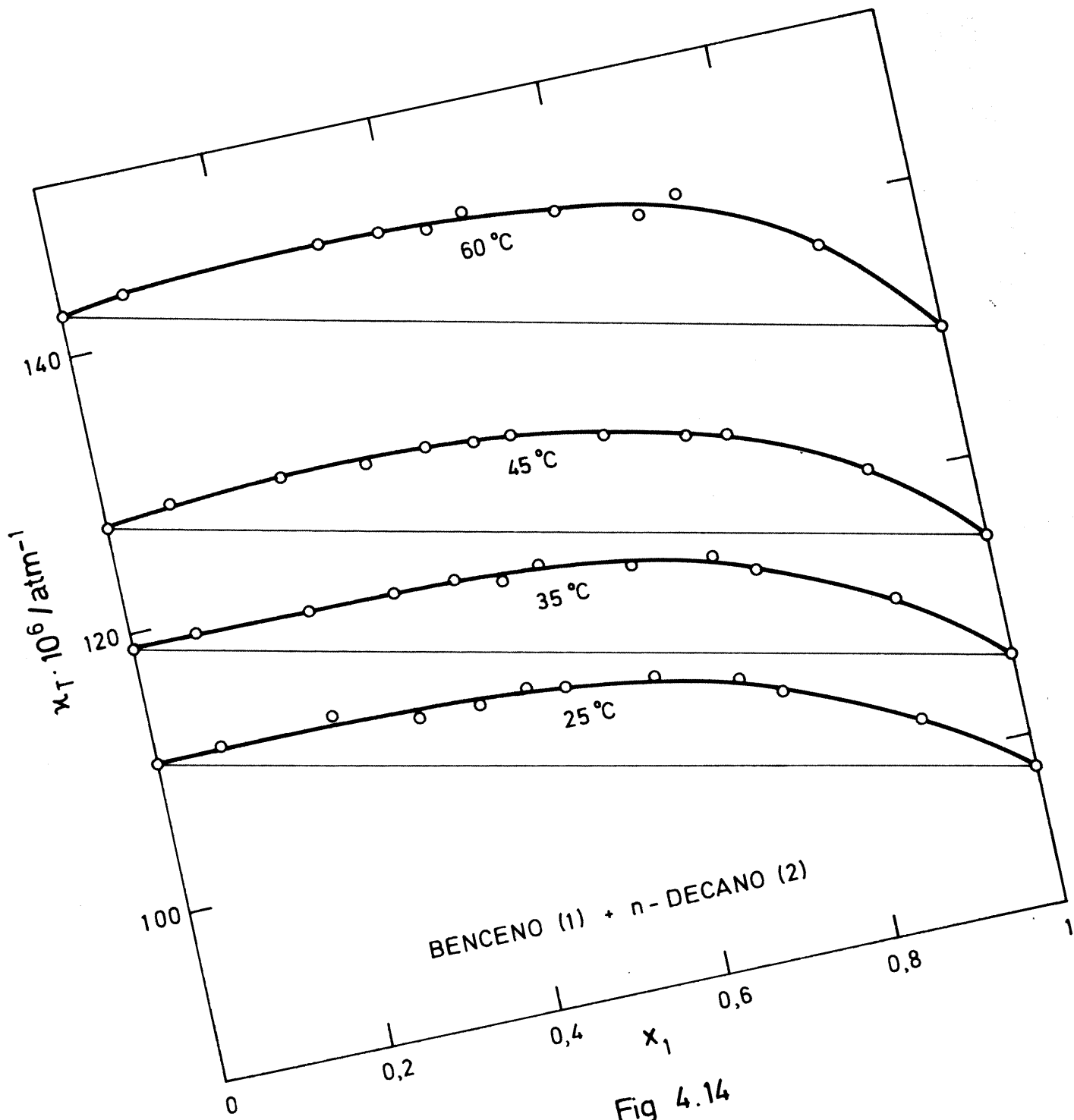


Fig 4.14

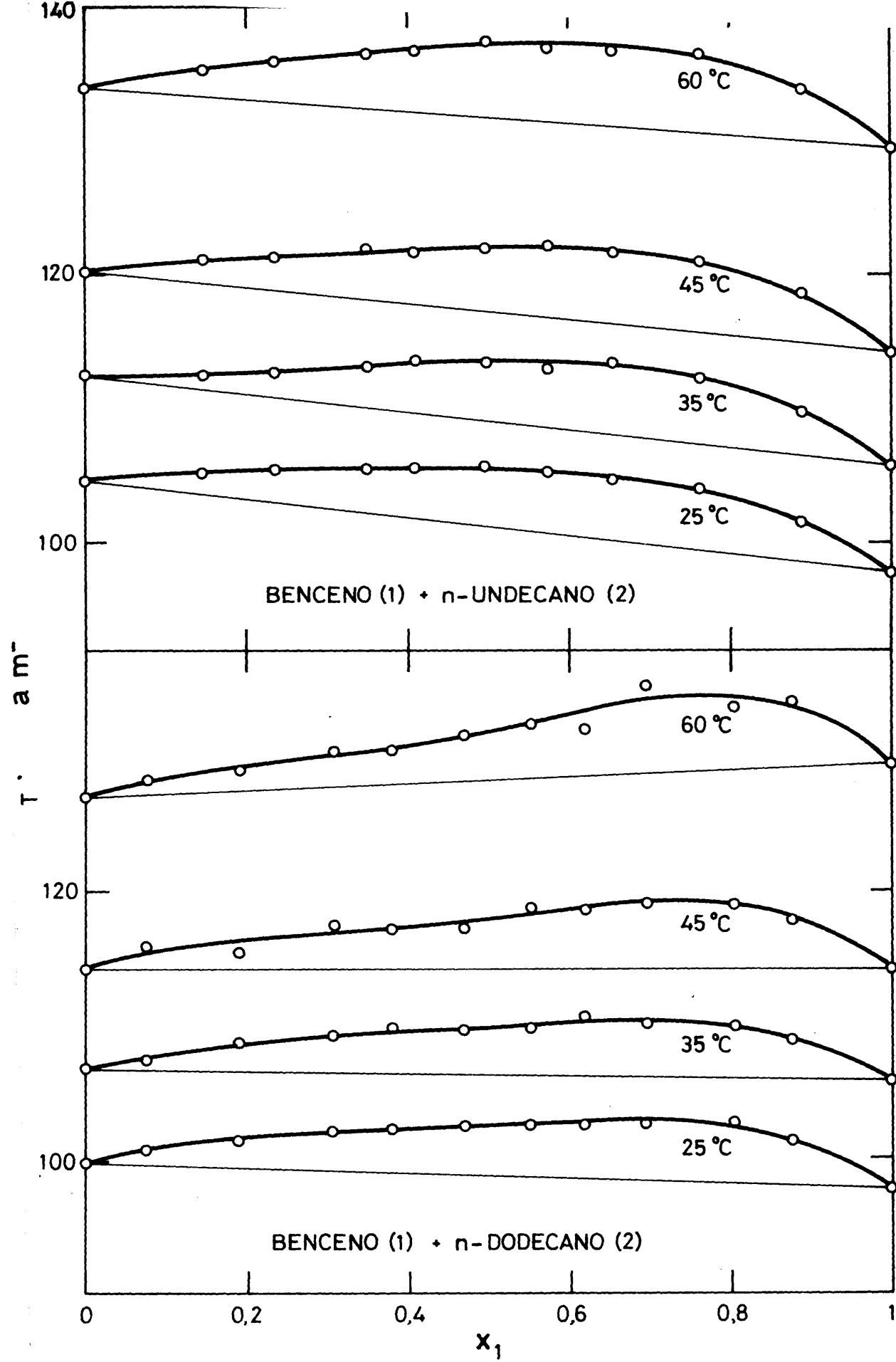


Fig. 4.15 y 4.16

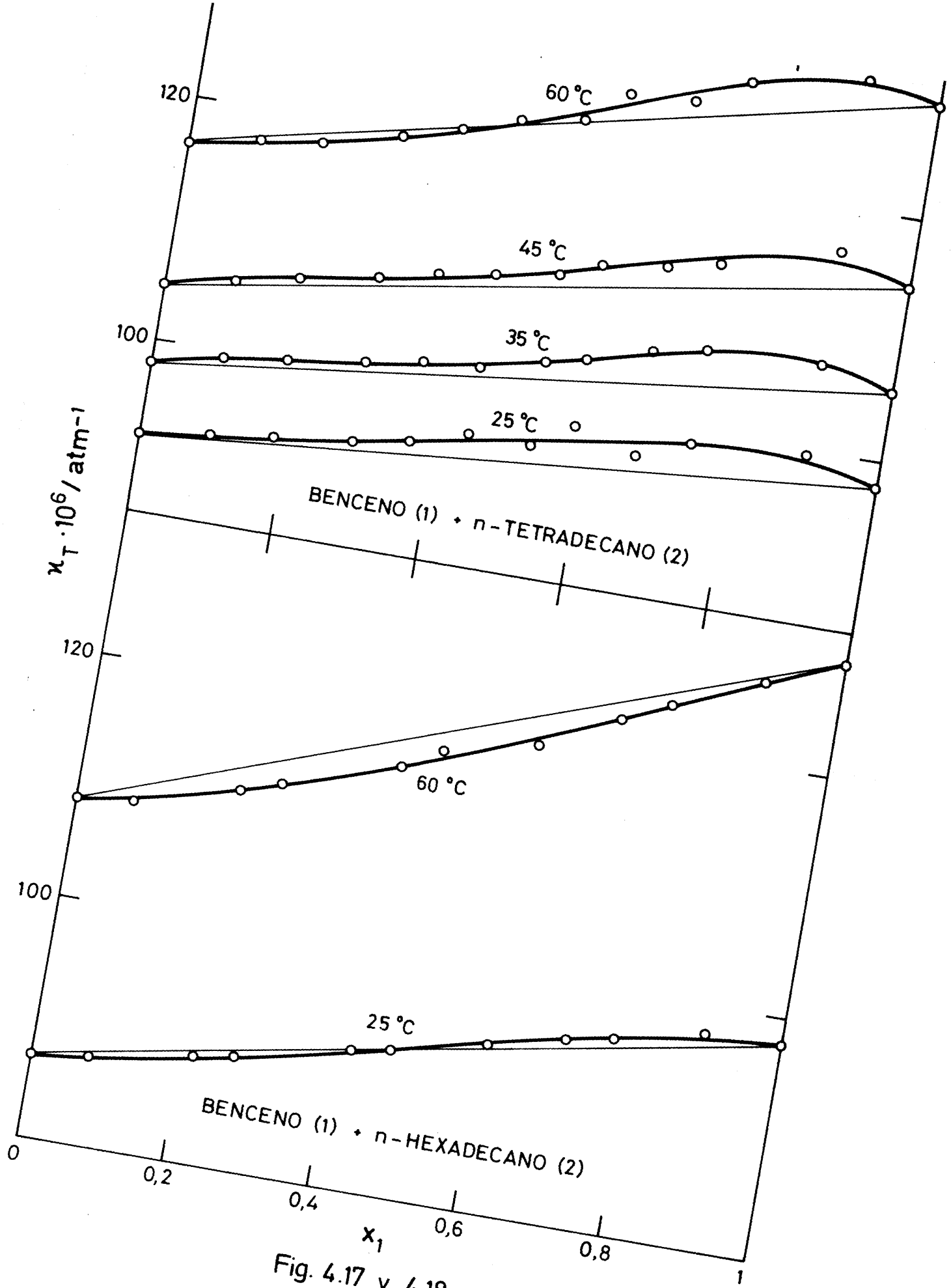


Fig. 4.17 y 4.18

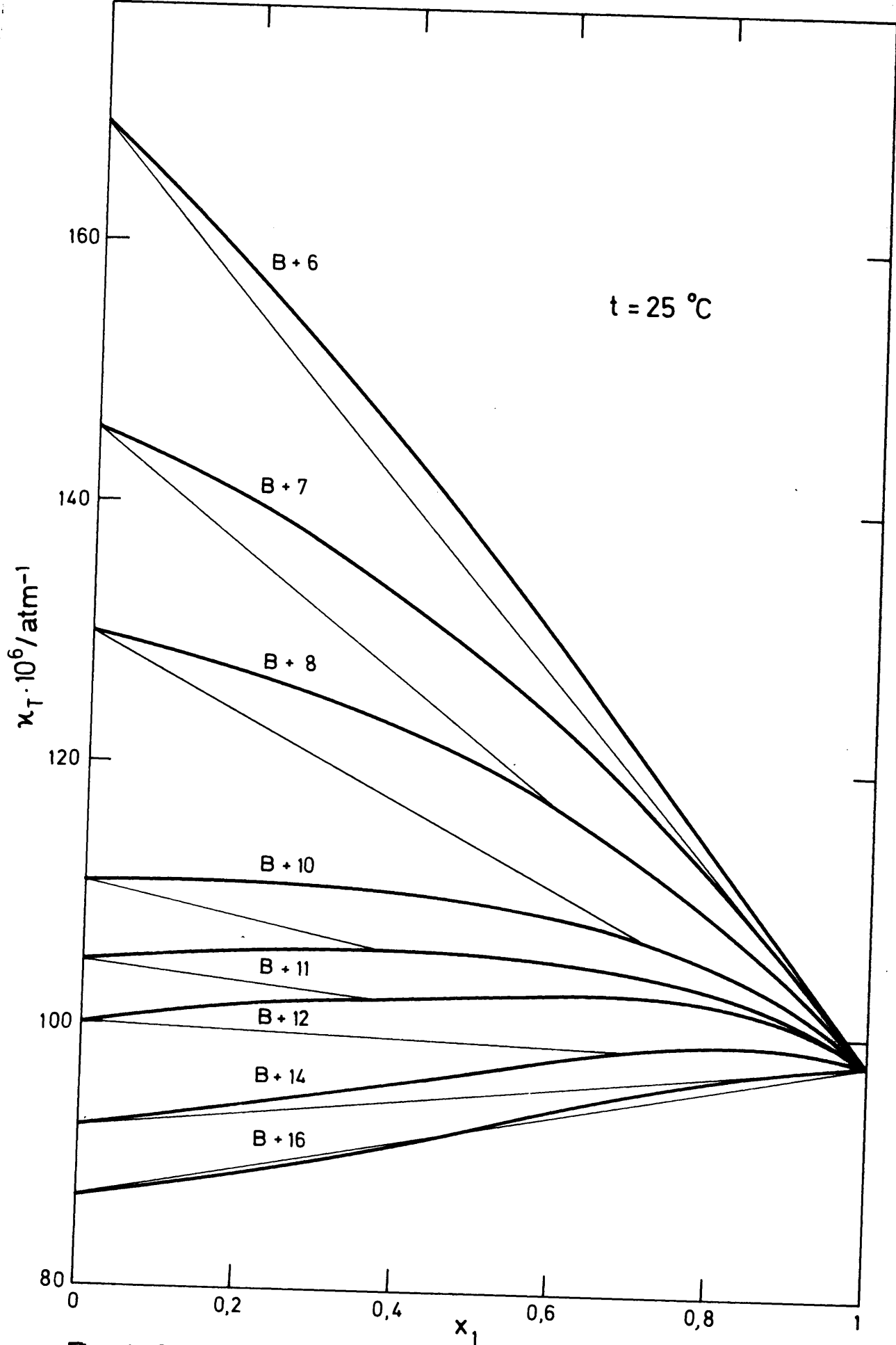


Fig. 4.19.-Comparación de resultados de κ_T para los los diversos sistemas

TABLA 4.11.- Coeficientes del ajuste de compresibilidad en fun-

ción de la fracción molar: $\kappa_T = \sum_{i=0}^m A_i x_i^i$

t °C	Sistema	Coeficientes atm ⁻¹					Error st.10 ⁶
		A ₀ .10 ⁶	A ₁ .10 ⁶	A ₂ .10 ⁶	A ₃ .10 ⁶	A ₄ .10 ⁶	
25	B+C ₆	168,98	-51,15	-31,71	11,70		0,63
	B+C ₇	145,66	-23,69	-20,79	-3,33		0,22
	B+C ₈	129,95	-11,21	-11,66	-9,18		0,16
	B+C ₁₀	110,98	-2,35	12,04	-22,82		0,37
	B+C ₁₁	104,51	7,22	-20,23	32,51	-26,16	0,12
	B+C ₁₂	100,07	14,31	-49,23	87,48	-54,74	0,18
	B+C ₁₄	92,22	9,01	-8,51	29,15	-23,89	0,54
	B+C ₁₆	86,84	5,32	18,05	-12,26		0,16
35	B+C ₆	185,55	-58,63	-33,49	12,38		0,21
	B+C ₇	159,18	-29,95	-16,39	-7,12		0,45
	B+C ₈	140,52	-12,09	-10,26	-12,35		0,29
	B+C ₁₀	119,41	-5,04	21,25	-29,81		0,24
	B+C ₁₁	112,30	1,00	3,60	8,27	-19,40	0,21
	B+C ₁₂	106,62	17,32	-51,10	83,85	-50,90	0,23
	B+C ₁₄	98,19	17,69	-55,75	114,38	-68,76	0,19
	45	B+C ₆	205,51	-69,00	-36,63	14,49	
B+C ₇		173,72	-36,60	-8,38	-14,48		0,31
B+C ₈		152,73	-14,34	-7,93	-16,09		0,31
B+C ₁₀		127,88	9,97	-36,18	51,91	-39,26	0,18
B+C ₁₁		120,32	8,01	-22,80	45,45	-36,69	0,11
B+C ₁₂		114,76	12,26	-40,52	87,05	-59,29	0,40
B+C ₁₄		104,57	19,74	-53,22	106,21	-62,82	0,39
60		B+C ₆	241,55	-90,19	-31,82	9,75	
	B+C ₇	199,35	-39,85	-18,95	-11,25		0,23
	B+C ₈	172,73	-12,30	-11,67	-19,30		0,27
	B+C ₁₀	143,30	8,40	-36,86	71,63	-57,07	0,43
	B+C ₁₁	133,91	12,57	-27,48	48,56	-38,16	0,19
	B+C ₁₂	127,02	22,96	-83,10	163,18	-100,63	0,59
	B+C ₁₄	116,35	11,59	-17,08	71,22	52,61	0,42
	B+C ₁₆	107,95	9,68	20,04	-8,23		0,30

4.6.- INTERPRETACION DE RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados de la variación del volumen molar con la presión y se ha calculado $(\partial v/\partial p)_T$ para ~~varios sistemas binarios~~ formados por benceno mas n-alcanos. La variación del volumen molar de exceso con la presión es negativa para todos los sistemas medidos, excepto aquel en el que interviene el n-hexano, por tanto, es te sistema se comprime por mol menos que la correspondiente mezcla ideal, siendo $(\partial v/\partial p)_T$ de la mezcla menor en valor absoluto que la de aquella.

Dado que el volumen de exceso es positivo para estos sistemas, o lo que es equivalente, la densidad es menor para la mezcla real que para la ideal, $(\partial v/\partial p)_T$ debería ser mayor en valor absoluto para todos los sistemas, que para las mezclas ideales de igual composición. El hecho de que no suceda así en todos los casos no es fácilmente explicable basándose únicamente en este tipo de medidas.

CAPÍTULO V

APLICACION DE LA TEORIA DE FLORY

5.1.- INTRODUCCION

En este capítulo se estudian los resultados experimentales de este trabajo, siguiendo las ideas de la teoría de Flory^{39-41,56}.

Las primeras teorías que aparecen del estado líquido lo describen muy poco cuantitativamente (ecuación de van der Waals). La teoría de red¹⁹⁻²⁶ supone nulo el volumen de exceso, al localizar a las moléculas a puntos fijos de una red en la que sólo son posibles pequeñas oscilaciones (ver capítulo I).

En 1.937 Eyring y Hirschfelder²⁸, obtienen su ecuación de estado basándose en el modelo de celda²⁸⁻³⁶. Esta teoría no supone nulo el volumen de exceso, aunque a este modelo se le ha atacado frecuentemente debido a la fuerte dependencia que dá de la energía con el volumen^{36,57}. Prigogine²⁷ lo amplía para poder aplicarlo a moléculas lineales.

En el caso de mezclas, las investigaciones siguen dos líneas generales: continuar las ideas del modelo de celda^{27,58} o aplicar el teorema de los estados correspondientes^{27,59}.

El principio de estados correspondientes supone la

molécula dividida en r unidades y considera que los potenciales intermoleculares de los diferentes líquidos son de la misma forma, si se expresan como una función de la distancia entre dichas unidades. Este modelo exige recurrir a métodos gráficos para su aplicación, los cuales están sujetos a errores de apreciación y son más incómodos de aplicar que los analíticos. Ha sido aplicado con éxito a mezclas de n -alcanos^{27,60,61} debido principalmente a su fácil división en segmentos, pero su uso en soluciones, en general, parece estar bastante limitado.

La ecuación de estado de Flory es aplicable a moléculas de diferente forma y tamaño, siendo relativamente fácil de adaptar a mezclas, manteniendo la misma forma que para líquidos puros. Esta teoría reúne muchas ideas de las precedentes y así obtienen una ecuación de estado análoga a la de Eyring y Hirschfelder, y tratan las moléculas lineales similarmente a Prigogine. Cuando se aplica a mezclas adapta alguno de los conceptos del teorema de los estados correspondientes.

5.2.- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER

Se obtiene²⁸ basándose en el modelo de celda de ocupación única. Este supone, para los líquidos, lejos del punto crítico, un cierto orden, y representa a las moléculas vecinas a una dada formando una celda, las cuales se suponen iguales, estando ocupadas por una molécula. En ellas la molécula se mueve independientemente de las de otras celdas. Por otra parte, considera fijas las moléculas que forman la celda; evidentemente esto es una contradicción ya que al mismo tiempo éstas se mueven en sus celdas respectivas.

En este modelo está impedido el intercambio de moléculas de celda. Esta restricción introduce un error en la entropía del sistema, que se corrige añadiendo un término llamado entropía comunal en la función de partición. Este término en líquidos se identifica generalmente con el factor e^N , aunque según Rice⁶², esto sólo es correcto cuando se trata de un gas, mientras que para un líquido, dicho factor aparecería gradualmente, siendo la unidad para el estado cristalino. Esto lo haría función del volumen y de la temperatura con la subsiguiente implicación en la ecuación de estado.

La integral de configuración incluye la energía potencial del sistema que depende de la distribución de moléculas a través de vectores de posición. Esto complica su obtención, y se recurre a suponer que el campo que actúa sobre cada molécula es de simetría esférica, lo cual origina el llamado volumen libre especializado. La integral de configuración puede expresarse para un sistema de N partículas por

$$Q = \int \dots \int e^{-U(r)/kT} \prod_i |d\tau_i| \quad (5.1)$$

donde $U(r)$ es la energía potencial total del sistema y $d\tau_i$ es el elemento de volumen.

La energía potencial viene dada por

$$U(r) = U_0 + \sum_i^N u(r_i) \quad (5.2)$$

siendo

$$U(r_i) = w(r) - w(0) \quad (5.3)$$

donde U_0 , energía del sistema con todas las moléculas en el centro de sus celdas, se expresa como

$$U_0 = Nw(0)/2 \quad (5.4)$$

$w(0)$ es la energía de interacción de dos moléculas, ambas en el centro de las celdas y $w(r)$ es la energía de interacción de una molécula a distancia r del centro con otra en el centro de la celda.

Sustituyendo $U(r)$ en 5.1 se obtiene para Q

$$Q = e^{-Nw(0)/2kT} \cdot v_1^N$$

donde v_1 es el volumen libre definido por

$$v_1 = 4\pi \int_{\text{celda}} e^{-[w(r)-w(0)]/kT} \cdot r^2 dr \quad (5.6)$$

El potencial más sencillo que puede usarse para obtener el volumen libre es el de esferas rígidas de diámetro σ . La disposición elegida para las moléculas que rodean a la del centro de la celda es la de una red cúbica centrada en las caras, por tanto, cada molécula en la red tiene doce vecinos a

una distancia a , pudiéndose mover la molécula central en un poliedro.

El volumen por molécula, $v=V/N$, está relacionado con la distancia entre vecinos por $v=a^3/\gamma$, donde γ es un parámetro que define el tipo de red. En este caso $\gamma=\sqrt{2}$.

Eyring y Hirschfelder, suponen un potencial de esferas rígidas con una interacción del tipo de van der Waals con lo que

$$w(0) = -a(T)/v \quad (5.7)$$

en este caso, una vez supuesta la esfericalización, calcular el volumen libre es sencillo. A altas densidades el poliedro puede aproximarse a una esfera de radio $(a-\sigma)$, que junto con la hipótesis de esferas rígidas:

$$\begin{aligned} w(r) - w(0) &= 0 & \text{para} & & 0 < r < a - \sigma \\ w(r) - w(0) &= \infty & \text{para} & & r > a - \sigma \end{aligned} \quad (5.8)$$

se obtiene para el volumen libre esfericalizado un valor igual al volumen de la esfera mayor que cae dentro del volumen libre exacto, en este caso, una esfera de radio $(a-\sigma)$, por tanto

$$v_1 = 4\pi(a-\sigma)^3/3 \quad (5.9)$$

Los parámetros v^* , T^* y p^* se introducen para obtener las magnitudes reducidas \tilde{v} , \tilde{T} y \tilde{p} definidas por

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= v/v^* & v^* &= \sigma^3/\gamma \\ \tilde{T} &= T/T^* & T^* &= a(T)/2v^*k \\ \tilde{p} &= p/p^* & p^* &= a(T)/2v^{*2} \end{aligned} \quad (5.10)$$

con estas magnitudes, la integral de configuración dada por 5.5 se transforman en

$$Q = (4\pi v/3)^N \left[v^{1/3} - v^*1/3 \right]^{3N} e^{N/\bar{v}} \quad (5.11)$$

o bien e

$$Q = (gv^*)^N \left[v^{1/3} - 1 \right]^{3N} e^{N/\bar{v}} \quad (5.12)$$

donde g es un factor geométrico igual a $4\pi/3$, dependiendo del tipo de red cristalina.

La ecuación de estado se puede obtener a partir de la función de partición o de la integral de configuración a través de

$$p = kT(\partial \ln Z / \partial V)_{T,N} = kT(\partial \ln Q / \partial V)_{T,N} \quad (5.13)$$

La ecuación de estado en términos del volumen libre es

$$p = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial w(0)}{\partial v} \right)_T + kT \left(\frac{\partial \ln v_1}{\partial v} \right)_T \quad (5.14)$$

que expresada en magnitudes reducidas se transforma en

$$\frac{\bar{p}\bar{v}}{T} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{v^{1/3} - 1} - \frac{1}{vT} \quad (5.15)$$

La 5.5 es la ecuación de estado obtenida por Eyring y Hirschfelder para moléculas esféricas, sustancialmente idéntica a la dada por Flory.

5.3.- GRADOS DE LIBERTAD DE PRIGOGINE

Prigogine²⁷ hace una ampliación de la teoría de celda para tener en cuenta moléculas lineales, las cuales supone divididas en r elementos. Trata a la molécula como una serie de r puntos, cada uno de los cuales está sujeto a un sistema de fuerzas centrales, ejercidas por los centros de las moléculas vecinas. El criterio para que exista la red es que la distancia media entre puntos vecinos de una misma molécula, d , sea aproximadamente igual a la distancia entre puntos de moléculas diferentes, a . De tal forma que

$$a \approx d \approx r^*$$

donde a es una función de la temperatura y d y r^* son constantes de la molécula. Se puede tomar $d=r^*$ donde r^* es la distancia neta entre dos segmentos.

Suponen que la variación de a con la temperatura es despreciable. Esto equivale a no considerar la distorsión de la red con la temperatura, lo cual es aproximadamente cierto si el volumen de expansión es pequeño.

El volumen por segmento es

$$v = V/Nr = a^3/\gamma \quad (5.16)$$

y el volumen reducido

$$\tilde{v} = (V/Nr) (1/r^{*3}) = (1/\gamma) (a/r^*)^3 \quad (5.17)$$

Consideran a cada molécula como un sistema dinámico con $3r$ grados de libertad, a los que, debido al diferente orden de magnitud de fuerzas intermoleculares y de valencia, es

posible desglosar en grados externos e internos de libertad. Los internos dependen de las fuerzas de valencia y los externos únicamente de las intermoleculares, por tanto en la integral de configuración únicamente intervendrán éstos últimos.

Llamando $3c$ al número de grados externos de libertad por segmento, el número que resulta por molécula es

$$3rc = 3(rc_m + c_e) \quad (5.18)$$

donde c_m son los grados de libertad correspondientes a los segmentos internos de la molécula y c_e a los terminales. Suponen que c no depende ni de la temperatura ni del volumen.

5.4.- ECUACION DE ESTADO DE LA TEORIA DE FLORY

La función de partición se obtiene basándose en las ideas de Tonks⁶³. El número de configuraciones permitidas a un sistema de N partículas de longitud l*, distribuidas en un espacio de longitud L es

$$\Omega = \frac{(L - Nl^*)^N}{N!} \approx \left\{ \frac{(L - Nl^*)}{N} \right\}^N \quad (5.19)$$

donde $l = L/N$ es el espacio por partícula.

Para tal sistema la integral de configuración es

$$Q = \int \dots \int \exp(-E(x)/kT) dx \quad (5.20)$$

donde $dx = dx_1 dx_2 \dots dx_N$, siendo $x_1, x_2 \dots x_N$ una serie de coordenadas de configuración en un espacio unidimensional.

El razonamiento anterior puede ampliarse a tres dimensiones con lo que la integral de configuración resulta

$$Q = \left\{ \gamma e^3 (v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \right\}^N \exp(-E_0/kT) \quad (5.21)$$

donde γ es un factor geométrico que establece las relaciones $(\gamma v^*)^{1/3} = l^*$ y $(\gamma v)^{1/3} = l$. E_0 es la energía intermolecular media definida por 5.20 y 5.21.

Teniendo en cuenta las ideas de Prigogine de los grados de libertad, se supone a la molécula dividida en r segmentos; éstos no están explícitamente definidos y su definición se adapta a las circunstancias. Si son n-alcanos, en general, $r \neq n$. Se especifica, sin embargo, la linealidad de r con n para series homólogas y se define el volumen neto por molécula por

$$V^* = r v^* \quad (5.22)$$

donde v^* es el volumen neto de un segmento.

Introduciendo el parámetro c de Prigogine, la función de partición que se obtiene para moléculas esféricas es

$$Z = Z_{\text{comb}} \left\{ g(v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \right\} r^{Nc} \exp(-E_0/kT) \quad (5.23)$$

donde g es un factor geométrico y Z_{comb} es un factor que engloba la entropía comunal y otra serie de términos constantes. Así, suponen a Z_{comb} independiente del volumen y de la temperatura, por tanto, junto con g^{rNc} se perdería en los procesos de derivación. Es evidente que tiene el mismo defecto de la entropía comunal que la teoría de celda de ocupación única, en la que no aparece.

La ecuación 5.23 es idéntica en forma a la dada por Prigogine, Trappeniers y Mathot^{27,64}. En particular, si se hace $c=1$, se reduce a la dada por la teoría de celda (ecuación 5.11).

Flory y col. aseguran no haber empleado la teoría de celda para obtener su función de partición. Desde luego, el factor $(v^{1/3} - v^{*1/3})^3$ está asociado con dicha teoría para esferas rígidas. Ellos lo obtienen cubicando los resultados dados por Tonks para una dimensión, y aunque el tratamiento unidimensional es correcto, la cubicación sólo es una aproximación. En cualquier caso a la función de partición que obtienen se la puede achacar la particular combinación que hacen de diversas fuentes.

La energía que da la teoría de celda ha sido criticada^{36,57} por considerarla demasiado dependiente del volumen. Flory trata ésta de modo distinto, dando para E_0 el valor

$$E_0 = -Nrs\eta/2v \quad (5.24)$$

donde $-s\eta/2v$ es la energía intermolecular por segmento, s es el número de sitios de contacto por segmento, η es un parámetro que caracteriza la energía de un par de sitios de contacto y v es el volumen por segmento.

Evidentemente, su energía es del tipo de van der Waals, y en términos de la teoría de celda, que rechazan, E_0 correspondería a la energía de interacción cuando los Nr elementos se encuentran en el centro de la celda. Por tanto, la función de partición dada por Flory se podría obtener suponiendo: esferas rígidas, energía de interacción de van der Waals, con $a(T) = s\eta$, teoría de celda y grados de libertad de Prigogine.

Utilizando las siguientes magnitudes reducidas

$$\tilde{v} = v/v^* \quad (5.25)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2v^* ckT/s\eta \quad (5.26)$$

$$\tilde{p} = p/p = 2pv^{*2}/s\eta = pv^*/ckT^* \quad (5.27)$$

se obtiene para la función de partición la expresión

$$Z = Z_{\text{comb}}(gv^*)^{rNc} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3rNc} \exp(rNc/\tilde{v}\tilde{T}) \quad (5.28)$$

y para la ecuación de estado

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3} - 1) - 1/(\tilde{v}\tilde{T}) \quad (5.29)$$

Ecuación idéntica a la 5.15 obtenida por Eyring y Hirschfelder, aunque la definición de T^* difiere de la suya en el pará

metro c . En ausencia de éste, T^* viene fijada por p^* y v^* , su presencia permite que T^* , p^* y v^* se puedan fijar independientemente.

5.5.- TEORÍA DE FLORY EN MEZCLAS BINARIAS

Esta teoría ha sido aplicada por los autores a mezclas binarias de n-alcanos y a mezclas de moléculas pequeñas y no polares.

La adaptación a mezclas se basa en las dos premisas siguientes:

a) Los volúmenes netos de los componentes son aditivos.

b) La energía intermolecular depende del área de la superficie de contacto entre moléculas (o segmentos).

Como la especificación del segmento no ha sido aún fijada, se eligen segmentos de igual tamaño, de forma que sus volúmenes netos sean iguales, es decir

$$v_1^* = v_2^* = v^*$$

donde, como hasta ahora, el subíndice uno se refiere al benceno y el dos al n-alcano.

De definen los siguientes valores medios y fracciones:

Fracción molar

$$x_i = N_i / (N_1 + N_2) = N_i / N \quad (5.30)$$

Número medio de segmentos en la mezcla

$$\langle r \rangle = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (5.31)$$

Fracción de segmentos

$$\phi_i = x_i r_i / \langle r \rangle \quad (5.32)$$

Número de grados de libertad externos por segmento

$$c = (x_1 r_1 c_1 + x_2 r_2 c_2) / \langle r \rangle$$

o bien (5.33)

$$c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2$$

Número de sitios de contacto por segmento o superficie por segmento

$$s = (x_1 r_1 s_1 + x_2 r_2 s_2) / \langle r \rangle \quad (5.34)$$

$$s = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2$$

Fracción de sitios o fracción de superficie θ_i

$$\theta_i = s_i \phi_i / s \quad (5.35)$$

La energía de mezcla viene dada por

$$E_0 = -(A_{11} \eta_{11} + A_{22} \eta_{22} + A_{12} \eta_{12}) / v \quad (5.36)$$

donde A_{ij} representa el número de contacto entre las especies i y j , siendo η_{ij} la energía asociado con ellos. Puesto que la superficie de las moléculas 1 y 2 se ha de mantener constante se cumplirá que

$$\begin{aligned} s_1 r_1 N_1 &= 2A_{11} + A_{12} \\ s_2 r_2 N_2 &= 2A_{22} + A_{12} \end{aligned} \quad (5.37)$$

con lo cual E_0 se expresa como

$$E_0 = -(s_1 r_1 N_1 \eta_{11} + s_2 r_2 N_2 \eta_{22} - A_{12} \Delta \eta) / 2v \quad (5.38)$$

y

$$\Delta n = n_{11} + n_{22} - 2n_{12} \quad (5.39)$$

Para una mezcla al azar²⁷

$$A_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1 \quad (5.40)$$

con lo que la energía de mezcla es

$$-E_0^{\text{Mezcla}} / \langle r \rangle N = p^* v^* / \tilde{v} = ckT^* / \tilde{v} \quad (5.41)$$

con

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (5.42)$$

donde p_1^* y p_2^* presiones características de los componentes puros son (ver ec. 5.27)

$$p_1^* = s_1 n_{11} / 2v^{*2} ; p_2^* = s_2 n_{22} / 2v^{*2}$$

y X_{12} se define por analogía con ellas como

$$X_{12} = s_1 \Delta n_{11} / 2v^{*2} \quad (5.43)$$

La temperatura reducida T^* de la mezcla se puede obtener teniendo en cuenta las ecuaciones 5.35, 5.41 y 5.42 y está dada por

$$T^* = p^* / (\phi_1 p_1^* / T_1^* + \phi_2 p_2^* / T_2^*) \quad (5.44)$$

La ventaja de este desarrollo es que la ecuación de estado mantiene la misma forma que la dada para líquidos pu-

ros (ecuación 5.29), aunque ahora las variables dependen de la composición a través de T^* y P^* .

5.6.- PARAMETRO DE LIQUIDOS PUROS

Las magnitudes características, T^* , p^* y v^* , pueden obtenerse a partir del coeficiente de expansibilidad, el de compresibilidad y el volumen molar.

Derivando la ecuación de estado 5.29 con respecto a la temperatura a presión constante, extrapolando a continuación a presión cero y teniendo en cuenta que a $p=0$ dicha ecuación se reduce a

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1)\tilde{v}^{4/3} \quad (5.45)$$

resulta para el coeficiente de expansibilidad $\alpha = v^{-1}(\partial v / \partial p)_T$, la relación

$$\alpha T = 3(\tilde{v}^{1/3} - 1) / (1 - 3(\tilde{v}^{1/3} - 1)) \quad (5.46)$$

obtenida suponiendo que v^* y T^* son independientes de la temperatura.

Derivando ahora la ecuación 5.29 con respecto a p manteniendo la temperatura constante y, procediendo análogamente resulta para el coeficiente de compresibilidad

$$\kappa = 3\tilde{v}^2(\tilde{v}^{1/3} - 1) / p^*(1 - 3(\tilde{v}^{1/3} - 1)) = \alpha T \tilde{v}^2 / p^* \quad (5.47)$$

donde se ha supuesto a v^* y T^* independientes de la presión.

Despejando $\tilde{v}^{1/3}$ en 5.46 resulta

$$\tilde{v}^{1/3} = 1 + \alpha T / 3(1 + \alpha T) \quad (5.48)$$

y por tanto a partir de α es inmediata la obtención de \tilde{v} . Con la 5.45 se obtiene T y con 6.25 y 5.26 se puede calcular V^* y T^* si se conoce el volumen molar, ya que la 5.25 se puede expresar como

$$\tilde{v} = v/v^* = M/\rho V^*$$

donde M/ρ es el volumen molar.

Mediante 5.47 a partir de medidas de compresibilidad se obtiene p^*

5.6.1.- Coeficiente de expansibilidad y cálculo de \tilde{v} , V^* , T^* y p^*

Este coeficiente se ha obtenido, en el caso del benceno, a partir de los resultados de Wood y Brusie⁶⁵ y para n-hexano, n-octano y n-hexadecano, a partir de las ecuaciones dadas por Orwoll y Flory⁴². Para los restantes n-alcanos se ha hecho uso de la relación existente entre el coeficiente de expansibilidad y la densidad:

$$\alpha = (1/v)(\partial v/\partial T)_p = -(1/\rho)(\partial \rho/\partial T)_p \quad (5.49)$$

Los valores de la densidad dados en las tablas A.P.I.⁵⁴ se ajustaron por mínimos cuadrados en función de la temperatura; a partir de dichas ecuaciones se obtuvo α a presión ordinaria (equivalente a $p \approx 0$). Los coeficientes así obtenidos se dan en la tabla 5.1 en función de la temperatura. Con estas ecuaciones se obtienen valores de α que, en general, son precisos en más del 1%. Las desviaciones son del mismo orden a las dadas entre medidas directas de diferentes investigadores.

TABLA 5.1

Coefficiente de expansibilidad

$$\alpha = \sum_{i=0}^3 A_i t^i \quad (t/^{\circ}\text{C}, \alpha/\text{K}^{-1})$$

Sustancia	Coeficientes				Intervalo de Aplicación °C
	$A_0 \cdot 10^3$	$A_1 \cdot 10^6$	$A_2 \cdot 10^8$	$A_3 \cdot 10^{10}$	
<u>n</u> -Heptano	1,199	1,57	0,362	3,829	-20/70
<u>n</u> -Nonano	1,067	0,88	0,950	0,451	-20/130
<u>n</u> -Decano	1,030	0,61	0,646	0,484	0/150
<u>n</u> -Undecano	0,993	0,50	0,707	0,287	0/170
<u>n</u> -Dodecano	0,951	1,23	-0,387	0,583	10/190
<u>n</u> -Tridecano	0,919	1,32	-0,320	0,411	10/190
<u>n</u> -Tetradecano	0,882	1,63	-0,464	0,343	20/190
<u>n</u> -Pentadecano	0,882	0,89	0,340	0,033	20/190

En la tabla 5.2 se incluyen todos los datos necesarios para obtener \tilde{v} , V^* , T^* y P^* para benceno y n-alcanos, es decir, α , κ y el volumen molar.

El coeficiente de expansibilidad se obtiene a partir de densidades o por medida directa, como se ha indicado.

El coeficiente de compresibilidad es el valor medio de los resultados experimentales (tablas 2.1, 2.2 y 3.9).

El volumen molar se ha calculado a partir de las densidades medidas en este trabajo (tablas 3.3 y 3.4).

TABLA 5.2

Parámetros de la teoría de Flory

t °C	C	$\alpha \cdot 10^3$ K ⁻¹	$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	V cm ³ . mol ⁻¹	\bar{v}	V* cm ³ . mol ⁻¹	T* K	P* J. cm ³	s ₁ /s ₂
25	B	1,223	97,86	89,40	1,2917	69,21	4709	630	
	C ₆	1,385	169,14	131,58	1,3216	99,56	4439	432	0,950
	C ₇	1,246	145,66	147,40	1,2961	3,73	4666	434	0,976
	C ₈	1,158	129,93	163,50	1,2792	127,81	4840	441	0,997
	C ₉	1,095	119,04	179,59	1,2669	141,76	4982	446	1,014
	C ₁₀	1,050	110,89	195,90	1,2579	155,74	5094	453	1,028
	C ₁₁	1,011	104,51	212,22	1,2499	169,78	5200	456	1,041
	C ₁₂	0,980	100,12	228,58	1,2436	183,80	5290	457	1,052
	C ₁₃	0,951	96,06	244,90	1,2376	197,89	5380	458	1,061
	C ₁₄	0,920	92,24	261,32	1,2311	212,25	5481	457	1,070
	C ₁₅	0,906	89,38	277,50	1,2281	225,96	5531	462	1,077
	C ₁₆	0,901	86,81	294,08	1,2270	239,66	5549	472	1,084
35	B	1,244	105,78	90,51	1,3035	69,44	4750	624	
	C ₆	1,428	185,53	133,44	1,3377	99,75	4459	430	0,950
	C ₇	1,275	159,04	149,27	1,3094	114,00	4695	429	0,976
	C ₈	1,185	140,38	165,41	1,2920	128,02	4863	440	0,997
	C ₉	1,111	128,28	181,57	1,2773	142,15	5023	441	1,014
	C ₁₀	1,061	119,37	197,96	1,2672	156,22	5145	446	1,029
	C ₁₁	1,021	112,30	214,37	1,2589	170,28	5251	450	1,041
	C ₁₂	0,992	106,71	230,82	1,2529	184,23	5333	456	1,052
	C ₁₃	0,963	101,96	247,25	1,2467	198,32	5421	458	1,061
	C ₁₄	0,935	98,19	263,77	1,2408	212,59	5510	458	1,070
	C ₁₅	0,917	95,26	280,06	1,2369	226,42	5571	460	1,077
	C ₁₆	0,907	92,95	296,74	1,2347	240,33	5606	464	1,084

C = Sustancia.

TABLA 5.2 (continuación)

t °C	C	$\alpha \cdot 10^3$ K ⁻¹	$\kappa_T \cdot 10^6$ atm ⁻¹	V cm ³ . mol ⁻¹	\bar{v}	V* cm ³ . mol ⁻¹	T* K	P* J. cm ⁻³	s ₁ /s ₂
45	B	1,268	114,29	91,65	1,3159	69,65	4788	619	
	C ₆	1,478	205,43	135,41	1,3551	99,92	4475	426	0,950
	C ₇	1,312	173,46	151,23	1,3243	114,19	4713	428	0,976
	C ₈	1,213	152,62	167,40	1,3051	128,27	4889	436	0,997
	C ₉	1,130	137,75	183,63	1,2884	142,52	5060	439	1,014
	C ₁₀	1,075	127,87	200,08	1,2771	156,67	5189	442	1,028
	C ₁₁	1,033	120,32	216,58	1,2683	170,77	5297	445	1,041
	C ₁₂	1,004	114,70	233,11	1,2621	184,70	5377	449	1,052
	C ₁₃	0,976	108,91	249,64	1,2561	198,74	5460	456	1,061
	C ₁₄	0,949	104,67	266,26	1,2503	212,96	5543	457	1,070
	C ₁₅	0,929	101,62	282,66	1,2459	226,87	5609	457	1,077
C ₁₆	0,915	99,07	299,46	1,2428	240,95	5656	460	1,084	
60	B	1,313	129,39	93,44	1,3362	69,93	4834	612	
	C ₆	1,569	241,69	138,52	1,3840	100,08	4491	420	0,950
	C ₇	1,389	199,51	154,30	1,3509	114,22	4718	429	0,975
	C ₈	1,259	172,79	170,51	1,3255	128,63	4925	432	0,996
	C ₉	1,163	155,62	186,81	1,3060	143,03	5109	430	1,014
	C ₁₀	1,100	143,37	203,38	1,2929	157,31	5249	433	1,028
	C ₁₁	1,055	133,93	219,99	1,2833	171,43	5359	438	1,041
	C ₁₂	1,023	127,06	236,68	1,2763	185,43	5444	443	1,052
	C ₁₃	0,996	120,90	253,34	1,2704	199,41	5519	449	1,061
	C ₁₄	0,970	116,38	270,11	1,2646	213,58	5596	450	1,070
	C ₁₅	0,948	111,79	286,64	1,2597	227,54	5665	454	1,077
C ₁₆	0,929	108,02	303,60	1,2554	241,82	5727	457	1,084	

5.7.- OBTENCIÓN DE v^* , r_1 y r_2

El volumen neto por molécula V^* se ha supuesto ser lineal con n , o bien $V^* = rv^*$, donde v^* es el volumen neto de un segmento. Los valores de V^* , de la tabla 5.2, se representan frente a n obteniéndose las siguientes ecuaciones

t °C	V_2^* cm ³ .mol ⁻¹	
25	14,028	$(n + 1,105)$
35	14,060	$(n + 1,106)$
45	14,095	$(n + 1,104)$
60	14,161	$(n + 1,085)$

(5.5)

El error standard máximo para v^* , del ajuste, fue de 0,23 cm³.mol⁻¹ a 60 °C.

Evidentemente el volumen neto por molécula es marcadamente lineal con la longitud de la cadena, n , de acuerdo con las deducciones de Prigogine²⁷ y corroborado por otros^{36,66} a partir del teorema de estados correspondientes.

Se pueden obtener v^* y r_2 para los n-alcanos sin más que identificar la expresión $V^* = rv^*$ con las ecuaciones 5.50:

t °C	v^* cm ³ .mol ⁻¹	r_2
25	14,028	$n + 1,105$
35	14,060	$n + 1,106$
45	14,095	$n + 1,104$
60	14,161	$n + 1,085$

(5.51)

Una vez conocido v^* para n-alcanos es inmediata la obtención de v^* y r_1 para el benceno ya que, según la teoría, v^* tiene el mismo valor para los dos compuestos, por tanto

$$r_1 = V_1^*/v^*$$

y de este modo se obtiene para el benceno

<u>t °C</u>	<u>r₁</u>
25	4,934
35	4,938
45	4,942
60	4,938

5.8.- CALCULO DE LA FRACCION DE SUPERFICIE, θ_2

Se calcula mediante 5.37, que se puede expresar como

$$\theta_2 = 1 / \left(\frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{\phi_1}{\phi_2} + 1 \right) \quad (5.53)$$

por tanto, basta conocer la relación entre las superficies de benceno y n-alcanos ya que ϕ_1 y ϕ_2 se calculan con la ecuación 5.34, una vez conocidos r_1 y r_2 .

Para calcular estas superficies es necesario postular alguna forma a las moléculas. Para el benceno se supone una esfera de volumen V_1^* y radio R_1 . Para los n-alcanos, un cilindro de volumen V_2^* , radio R_2 y lado $L = 1,27(n+1) \text{ \AA}$, donde $1,27 \text{ \AA}$ es el valor de la proyección de la distancia c-c sobre el eje molecular.

Por tanto R_1 y R_2 se obtienen mediante:

$$R_1 = (3V_1^* \cdot 10^{24} / 4\pi N_A)^{1/3}, \text{ \AA}$$

$$R_2 = (V_2^* \cdot 10^{24} / \pi L N_A)^{1/2}, \text{ \AA}$$

donde V_i^* se expresa en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, L en \AA y N_A es el número de Avogadro.

Con R_1 y R_2 se calculan las superficies por molécula S_i y por segmento $s_i = S_i / r_i$

$$s_1 = 4\pi R_1^2 / r_1 \quad s_2 = 2\pi R_2 (R_2 + L) / r_2$$

con lo que la relación s_1/s_2 , es

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{2 R_1^2}{R_2(R_2+L)} \quad (5.54)$$

cuyo valor se dá en la última columna de la tabla 5.2.

Sustituyendo éstos en 5.53 se obtiene la fracción de superficie

5.9.- COMPROBACION DE LA TEORIA

Se ha procedido de diversas formas:

a) Con los resultados experimentales de $(\partial v/\partial p)_T^{(*)}$ se ha obtenido el parámetro energético X_{12} a 25, 35, 45 y 60°C para diversas fracciones molares.

Eligiendo un único parámetro para cada sistema, a todas las temperaturas, se calcula $(\partial v^E/\partial p)_T$. Este parámetro es el valor medio que se obtiene a las diferentes temperaturas para la mezcla equimolecular.

b) Se obtiene el valor de mezcla a partir del anterior X_{12} y se compara con los valores experimentales.

c) Con X_{12} se calcula el volumen de exceso, éste se compara con los resultados experimentales y con los obtenidos con el parámetro X_{12} procedente de calores de mezcla.

Los diversos resultados se expresan en los siguientes apartados.

5.9.1.- Obtención de X_{12} a partir de resultados de $(\partial v/\partial p)_T$

Derivando la ecuación de estado 5.29 con respecto a la presión, a temperatura constante y haciendo uso de la relación 5.45, se obtiene, a presión cero:

$$(\partial v/\partial p)_T = -3\bar{v}^2 \cdot v(\bar{v}^{1/3}-1)/p^*(1-3(\bar{v}^{1/3}-1)) \quad (5.55)$$

(*) En lo que sigue, el volumen molar se continuará representando por v , análogamente a lo hecho en anteriores capítulos. Se ha evitado usar el volumen por segmento, pues tiene igual nomenclatura.

donde v , volumen molar de la mezcla, es

$$v = \tilde{v}V^* = \tilde{v}(x_1V_1^* + x_2V_2^*) \quad (5.56)$$

y p^* se expresa (ec. 5.26 y 5.44) por:

$$p^* = (T/\tilde{T})(\phi_1p_1^*/T_1^* + \phi_2p_2^*/T_2^*) \quad (5.57)$$

Teniendo en cuenta el valor que da la 5.45 de \tilde{T} y sustituyendo 5.56 y 5.57 en 5.55 se obtiene

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{-3\tilde{v}^{7/3} + 6\tilde{v}^2 - 3\tilde{v}^{5/3}}{-3\tilde{v}^{1/3} + 4} \cdot \frac{(x_1V_1^* + x_2V_2^*)}{T(\phi_1p_1^*/T_1^* + \phi_2p_2^*/T_2^*)} \quad (5.58)$$

De la ecuación anterior se obtiene \tilde{v} de la mezcla sustituyendo los resultados experimentales $(\partial v/\partial p)_T$, dados por las ecuaciones de la tabla 4.9, e interpolando valores de \tilde{v} por el método de la tangente para varias fracciones molares.

Conocido \tilde{v} , se calcula X_{12} utilizando 5.45, 5.57 y 5.42, sucesivamente.

Puesto que los parámetros de los líquidos puros varían con la temperatura (tabla 5.2), lo cual es un fallo de la teoría que los supone constantes, se ha tratado de corregir éste efecto utilizando en la resolución de 5.58 los parámetros, V_i^* , p_i^* , --- T_i^* y ϕ_i , correspondientes a la temperatura a la que se obtiene X_{12} .

El parámetro energético varía acusadamente con la fracción molar. En las figuras 5.1 y 5.2 se representa X_{12} frente a x_1 fracción molar de benceno, a 25 y 60 °C respectivamente. La variación es mayor al aumentar la temperatura. Para las otras temperaturas los resultados son similares.

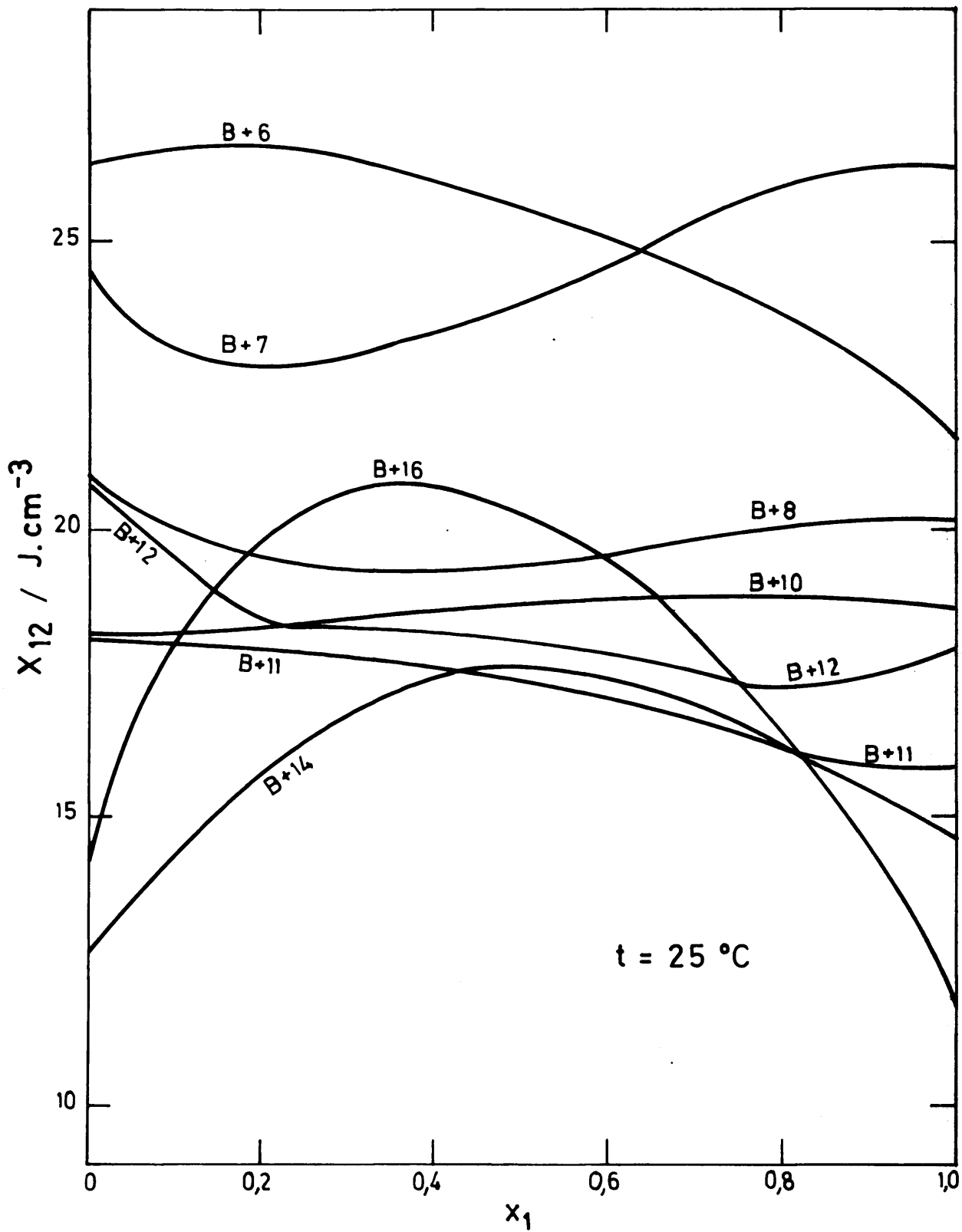


Fig. 5.1._ Parametro X_{12} obtenido a partir de $(\delta v/\delta p)_T$

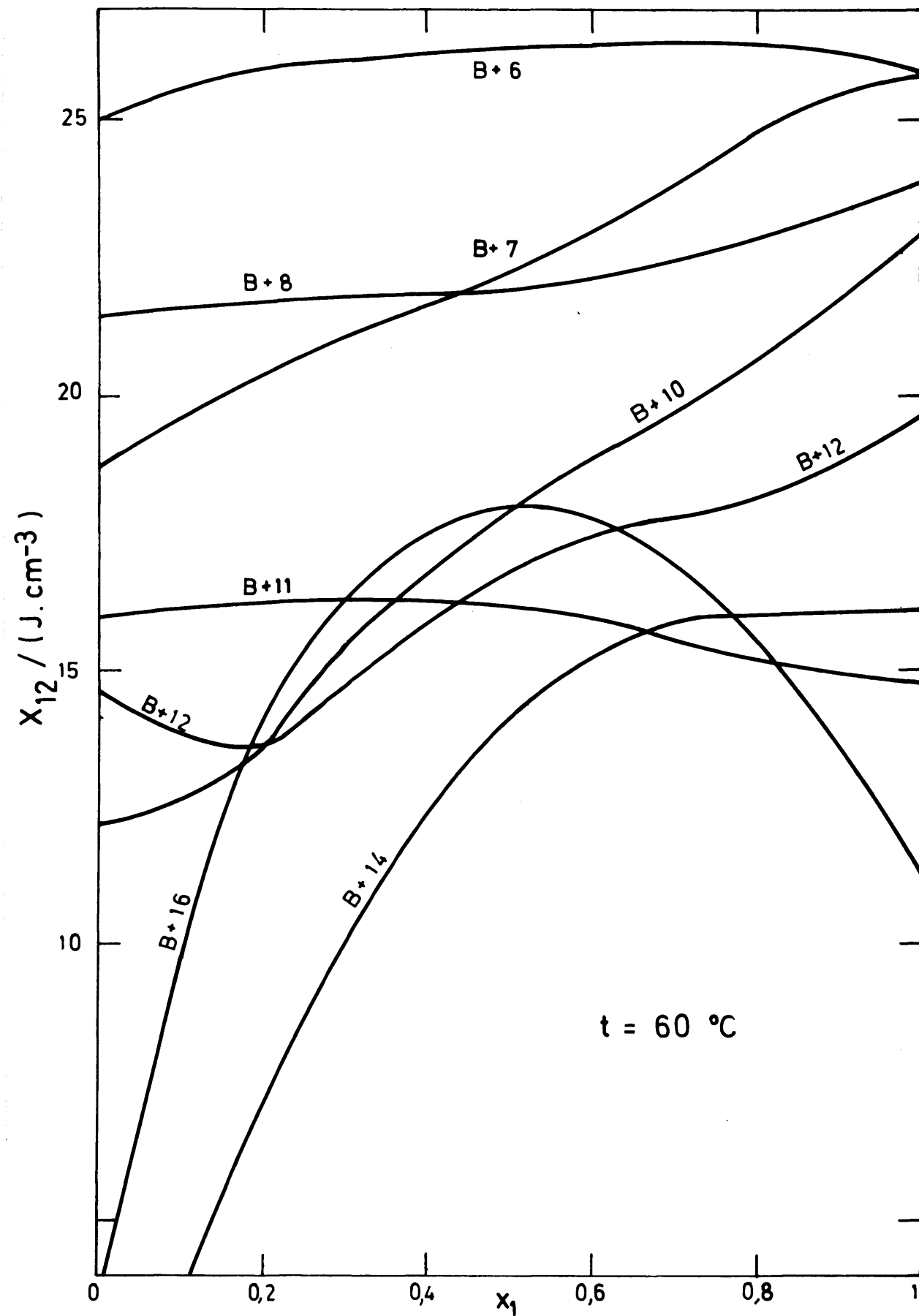


Fig. 5.2._ Variación del parámetro X_{12} , obtenido a partir de $(\delta v/\delta p)_T$, con la fracción molar.

Dado el significado de X_{12} , éste no debería variar con la fracción molar y de este modo, utilizando un único parámetro energético, la teoría predeciría los valores de $(\partial v/\partial p)_T$ a cualquier fracción molar. Desgraciadamente la situación no es esa y se han utilizado los parámetros correspondientes a la mezcla equimolecular que se dan en la tabla 5.3.

La variación de X_{12} con la temperatura, para la mezcla equimolecular es, en general, despreciable, mostrando tendencia a disminuir al aumentar el número de carbonos del n-alcano. El valor medio de X_{12} para dicha mezcla y para cada sistema se muestra en la última columna de la tabla 5.3.

Utilizando este valor medio de X_{12} y procediendo de forma inversa a la seguida en su obtención, se calcula $(\partial v/\partial p)_T$ y aplicando 2.14 $(\partial v^E/\partial p)_T$

TABLA 5.3

Parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular
obtenido de $(\partial v/\partial p)_T$

Sistema	$X_{12}/J.cm^{-3}$				
	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C	Media
B + C ₆	25,5	25,6	25,5	26,2	25,7
B + C ₇	23,9	22,5	22,6	22,3	22,8
B + C ₈	19,4	20,3	20,3	21,9	20,5
B + C ₁₀	18,7	17,2	20,1	17,9	18,5
B + C ₁₁	17,3	15,5	15,6	16,1	16,1
B + C ₁₂	18,0	18,3	15,6	16,7	17,2
B + C ₁₄	17,6	17,2	17,7	14,1	16,6
B + C ₁₆	20,4	----	----	18,0	19,2

Los valores de $(\partial v^E/\partial p)_T$ así calculados se han representado en la fig. 5.3. La línea continua corresponde a los valores obtenidos con la teoría utilizando un único pará-

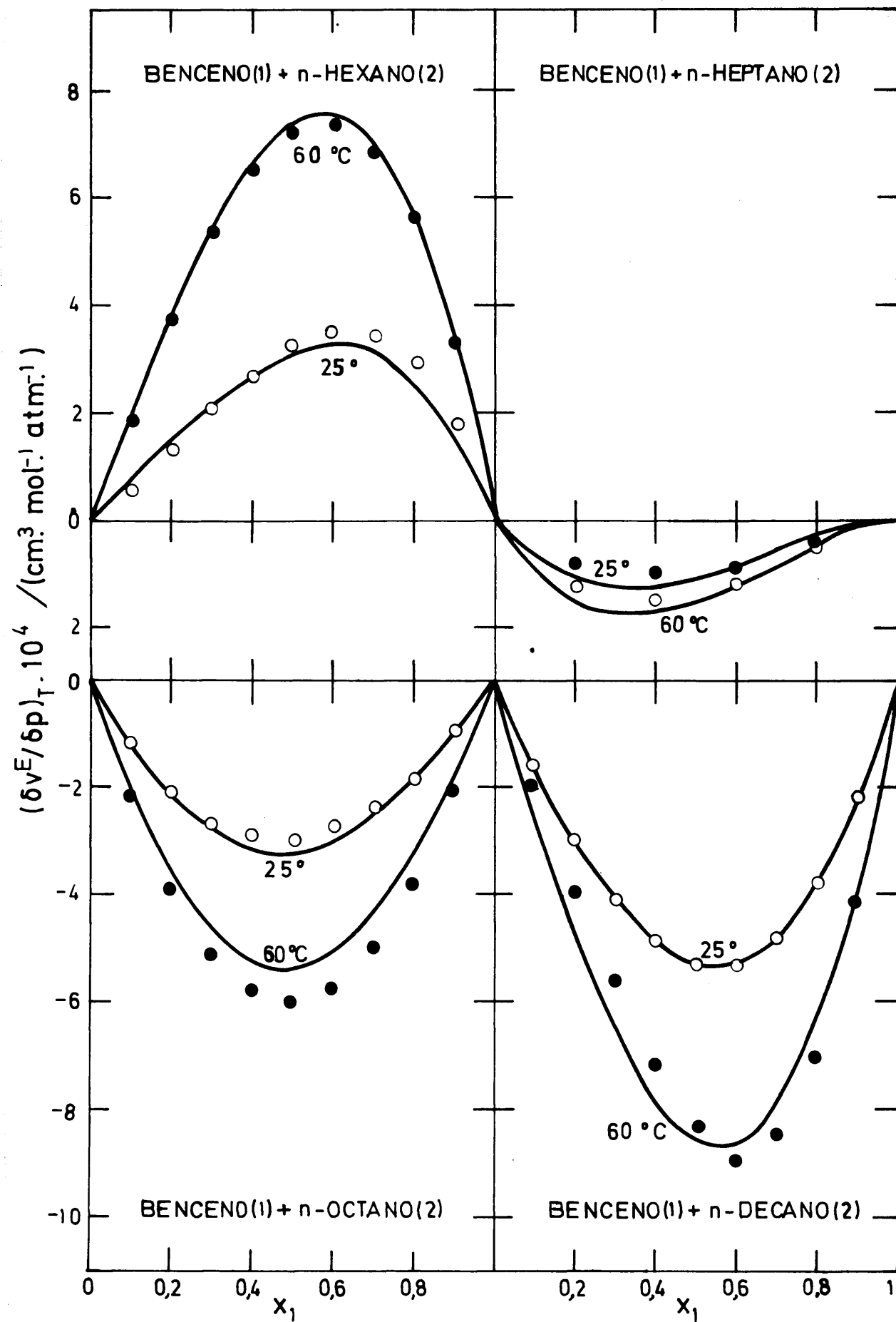


Fig. 5.3.— Teoria de Flory ——— Resultados experimentales:
 ○ 25°C, ● 60°C

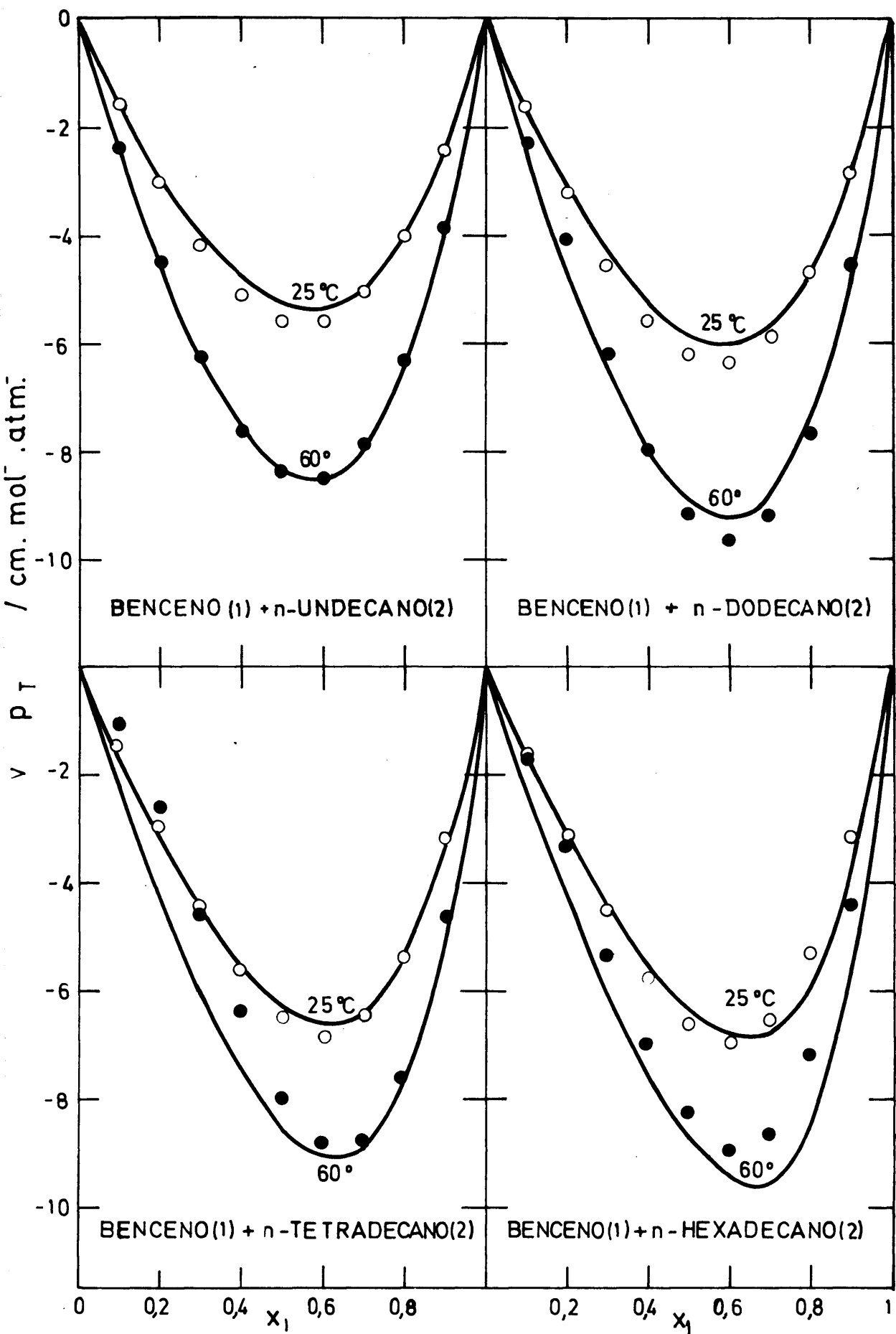


Fig. 5.3(cont.) _ Teoria de Flory ——— Resultados experimentales :
 o 25 °C, ● 60 °C

metro para todas las temperaturas. Los puntos son los valores dados por el ajuste de resultados experimentales de $(\partial v^E/\partial p)_T$ (ver fig. 4.9). Se han representado sólo dos temperaturas, 25 y 60 °C, para no recargar demasiado la figura.

Teniendo en cuenta el error de $(\partial v^E/\partial p)_T$ (apartado 4.2) se puede concluir que la concordancia es excelente. La teoría reproduce perfectamente la variación con la temperatura, sitúa el máximo o mínimo correctamente, y los resultados que da para cada sistema, utilizando un único parámetro, están totalmente dentro del error experimental. Esto último se expresa más claramente en las figuras 5.4 y 5.5, en las que, para dos sistemas arbitrariamente elegidos, se han representado las diferencias entre resultados experimentales de $(\partial v^E/\partial p)_T$ y los calculados con su ecuación de ajuste (ecuaciones dadas en la tabla 4.10) y así mismo, se han representado las diferencias entre los valores que da la teoría y los calculados con dichas ecuaciones de ajuste (tabla 4.10).

Mientras que las diferencias obtenidas con los puntos experimentales varían ligeramente de forma arbitraria, las obtenidas con la teoría lo hace de modo continuo. Pero la magnitud de éstas es del mismo orden.

Evidentemente esto es consecuencia de estar X_{12} obtenido a partir de valores de $(\partial v/\partial p)_T$, pues como se verá a continuación, dicho parámetro varía con la propiedad utilizada en su obtención. Aún así; en este caso, conocidos los parámetros de los líquidos puros y midiendo un único valor de $(\partial v/\partial p)_T$ a una temperatura intermedia, se puede reproducir todo el sistema y su variación con la temperatura.

5.9.2.- Cálculo del calor de mezcla

Despreciando la diferencia entre entalpía y energía,

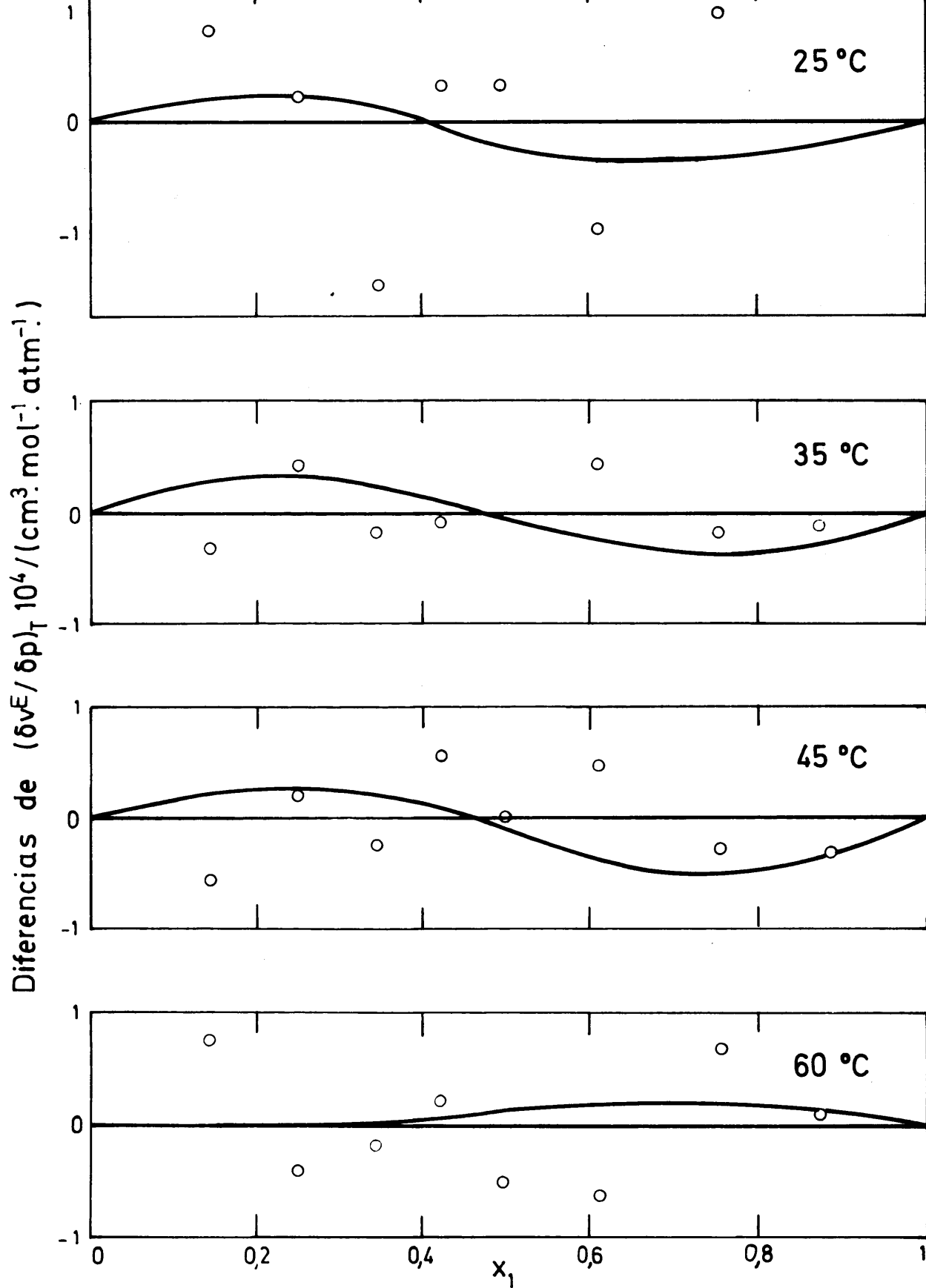


Fig. 5.4 -- BENCENO(1)+n-HEXANO(2). Desviaciones de la teoría de Flory (curva) respecto a los valores experimentales (recta). Los puntos representan los valores experimentales

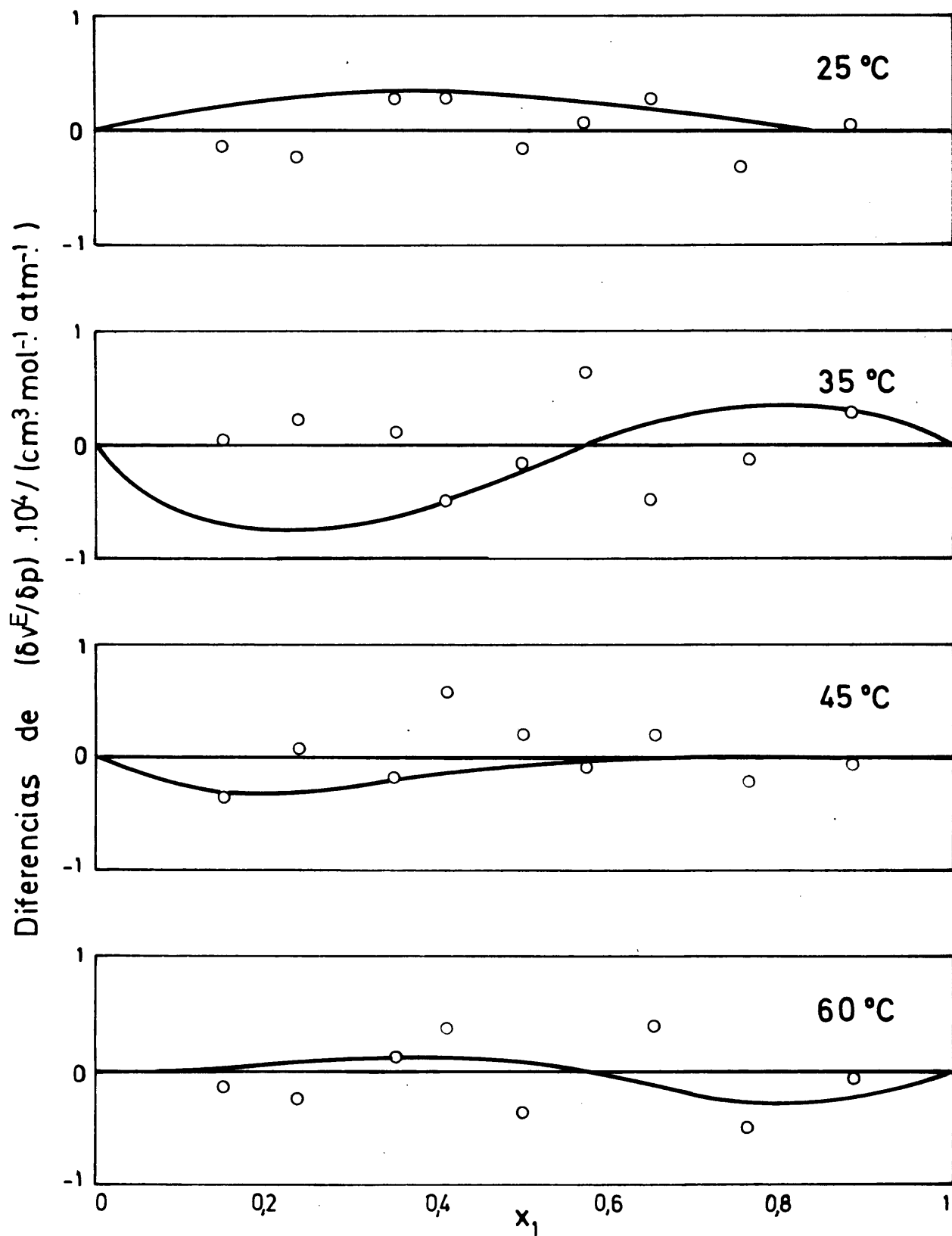


Fig. 5.5. - BENCENO(1)+n-UNDECANO(2). Desviaciones de la teoría de Flory (curva) respecto a los valores experimentales (recta). Los puntos representan los valores experimentales

para las fases condensadas a bajas presiones, la entalpia o calor de mezcla es

$$H_N^E = \langle r \rangle N v^* (\phi_1 p_1^* / \tilde{v}_1 + \phi_2 p_2^* / \tilde{v}_2 - p^* / \tilde{v}) \quad (5.59)$$

y puesto que $\langle r \rangle v^* \phi_1 = v_1^* r_i$, ya que $\phi_i = r_i x_i / \langle r \rangle$ y $v_i^* = r_i v_i^*$, se tiene por mol

$$H^E = H_N^E / N = x_1 v_1^* p_1^* / \tilde{v}_1 + x_2 v_2^* p_2^* / \tilde{v}_2 - p^* / \tilde{v} \quad (5.60)$$

El parámetro⁶⁷ X_{12} obtenido a partir de calores de mezcla⁶⁸ se da a 25 y 50 °C en la tabla 5.4. Este es mucho más alto que el obtenido a partir de $(\partial v / \partial p)_T$ y por otra parte, varía con la temperatura.

Con el valor medio de X_{12} de la tabla 5.3 se obtiene H^E a 25 °C. Los resultados se muestran en la fig. 5.6, en la que se comparan con los experimentales⁶⁸. Las discrepancias son muy altas, únicamente se predice correctamente el signo, por otra parte, el calor de mezcla aumenta con la longitud de la cadena del n-alcano, mientras que los valores obtenidos con X_{12} no muestran tal tendencia, y del mismo modo que X_{12} , disminuyen con la longitud de la cadena para los primeros términos, aumentando luego para los sistemas formados con n-tetradecano y n-hexadecano.

Dada la sensibilidad que muestra el calor de mezcla con X_{12} y que dicho parámetro obtenido a partir de datos de H^E varía con la temperatura, no se podrá utilizar un único parámetro para describir un sistema a varias temperaturas.

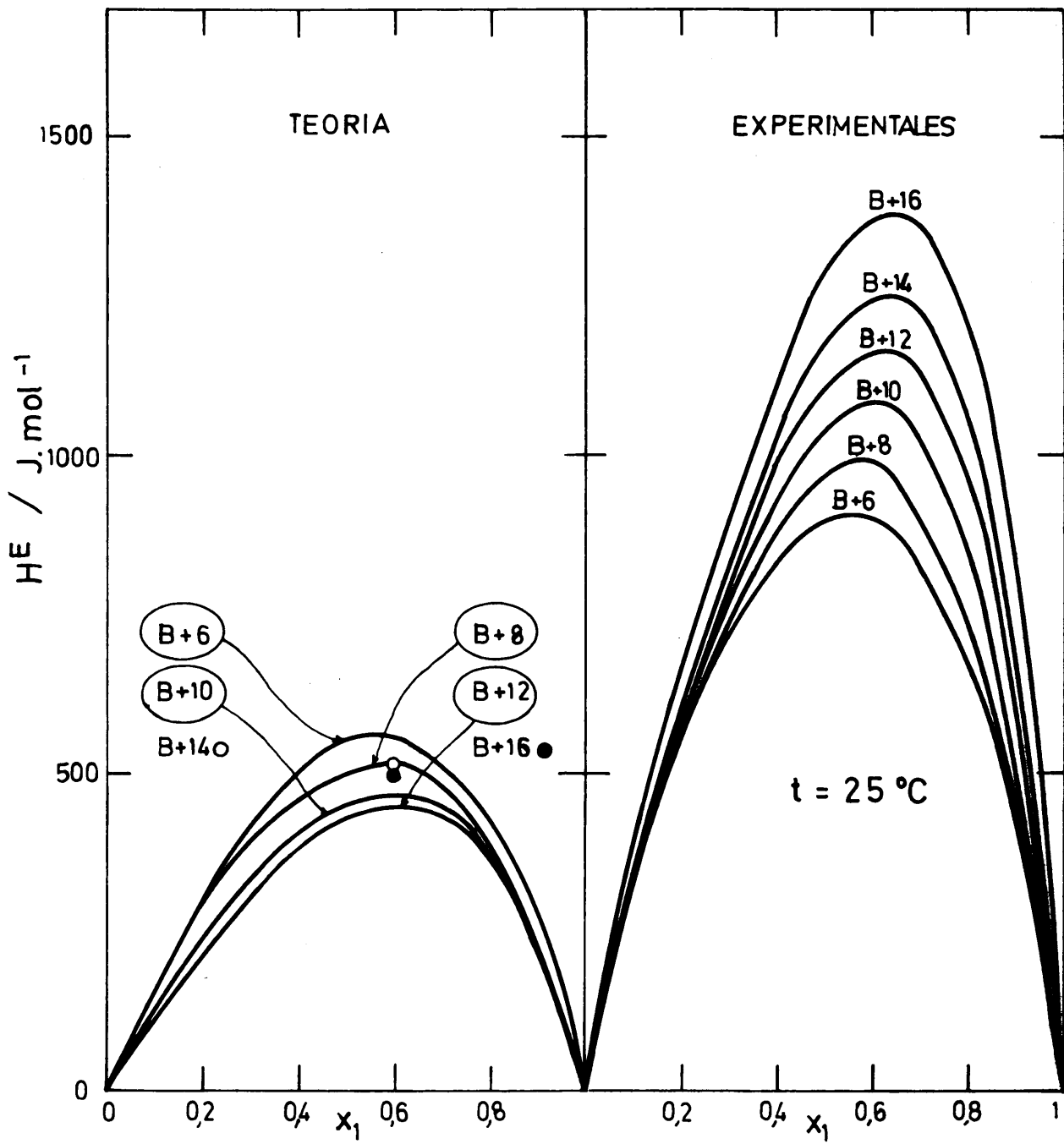


Fig. 5.6._ Comparación de resultados experimentales de H^E con los de la teoría de Flory
 Parámetro χ_{12} obtenido de $(\delta v / \delta p)_T$

TABLA 5.4

Parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular
obtenido de H^E

Sistema	$X_{12}/J.cm^{-3}$	
	25°C	50°C
B + C ₆	40,4	36,1
B + C ₈	40,8	37,4
B + C ₁₀	41,5	38,9
B + C ₁₂	43,0	39,6
B + C ₁₄	45,1	40,3
B + C ₁₆	46,9	41,5

5.9.3.- Cálculo del volumen de exceso

Teniendo en cuenta que el volumen molar de mezcla viene dado por 5.56, se obtiene para el volumen de exceso por mol

$$v^E = \tilde{v}(x_1V_1^* + x_2V_2^*) - x_1v_1 - x_2v_2$$

donde v_1 y v_2 son los volúmenes molares de los componentes puros.

En la tabla 5.5 se muestran los resultados de X_{12} obtenidos a partir de resultados experimentales⁴⁶ de v^E a 25 y 50 °C. Como ocurre con los obtenidos a partir de H^E varían acusadamente con la temperatura.

Con el valor medio de X_{12} dado en 5.3 se obtiene v^E . En la fig. 5.7 se comparan estos resultados con los experimentales y con los obtenidos para v^E con el parámetro X_{12} de calores de mezcla⁶⁷.

Ambas series de parámetros predicen correctamente el signo de la función de exceso, así como el desplazamiento del máximo y el aumento de v^E con el número de carbonos del n-alcano. Sin embargo, los valores obtenidos con el parámetro procedente de calores de mezcla son mayores que los experimentales y que los obtenidos a partir de $(\partial v/\partial p)_T$

TABLA 5.5

Parámetro X_{12} para la mezcla equimolecular obtenido de v^E

Sistema	$X_{12}/J.cm^{-3}$	
	25°C	50°C
B + C ₆	31,4	29,2
B + C ₈	30,1	24,0
B + C ₁₀	29,6	21,3
B + C ₁₂	31,0	22,2
B + C ₁₄	33,2	23,0
B + C ₁₆	36,0	23,0

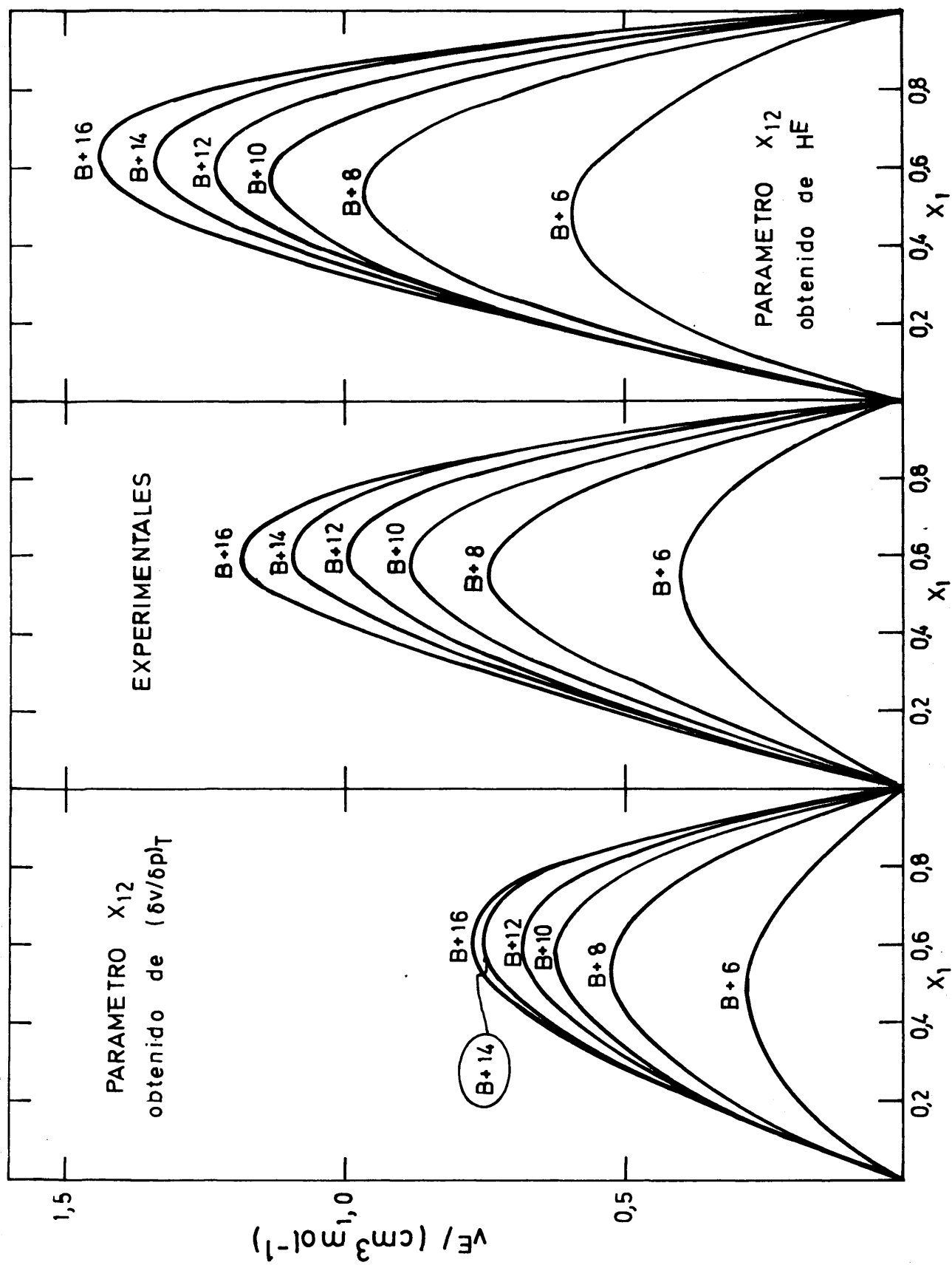


Fig.5.7 Comparación de resultados de vE a 25°C con los de la teoría de Flory

5.10.- DISCUSION DE LA TEORIA DE FLORY

La teoría de Flory, aplicada a los valores de $(\delta v/\delta p)_T$ para los sistemas binarios de benceno y n-alcanos, dá buenos resultados utilizando un único parámetro, X_{12} , para cada sistema. Este parámetro es el valor medio a diferentes temperaturas de los correspondientes a la mezcla equimolecular. Se predice correctamente el hábito de las curvas con la temperatura y la concordancia está dentro del error experimental. Sin embargo ésto no quiere decir que la teoría sea correcta, sino que es más bien debido a la poca dependencia de $(\delta v/\delta p)_T$ con X_{12} y a haber sido utilizado un parámetro obtenido a partir de resultados experimentales de dicha función.

Cuando X_{12} se obtiene a partir de datos de calores de mezcla, tiene un valor mucho más alto. Lo mismo sucede cuando se obtiene a partir de resultados experimentales de volúmenes de exceso, aunque en menor grado, siendo su valor intermedio entre el obtenido a partir de $(\delta v/\delta p)_T$ y H^E .

Por otra parte, X_{12} calculado a partir de calores de mezcla aumenta al crecer la longitud de la cadena, mientras que el obtenido de $(\delta v/\delta p)_T$ no tiene esa variación. Esto hace que los calores de mezcla calculados con dicho parámetro sigan distinta ley de variación que los experimentales.

Aunque la teoría predice que X_{12} es constante con la composición, éste varía con la fracción molar y es diferente según la fuente de obtención, lo que es causa de que no se pueda utilizar un único parámetro para predecir cualquier propiedad termodinámica. La teoría únicamente predice, aceptablemente, los resultados experimentales si se utiliza un parámetro obtenido a partir de éstos y una fracción molar situada en las proximidades del máximo o mínimo de las funciones de exceso, generalmente la mezcla equimolecular. En particular, si se utiliza un único parámetro para cada sistema obtenido a

partir de resultados de $(\partial v/\partial p)_T$ se predice correctamente la función de exceso en todo el intervalo de fracciones molares, así como la variación con la temperatura.

Se puede concluir que la teoría sólo da aproximadamente las propiedades del estado líquido, mostrando un grave inconveniente al aplicarla a mezclas, al tener su parámetro energético distinto valor según se obtenga a partir de calores de mezcla, volúmenes de exceso o variaciones del volumen con la presión, lo que no debería de ocurrir si la teoría fuera coherente. Por otra parte, otro fallo de la teoría es que deja el parámetro X_{12} con carácter puramente empírico, sin que pueda calcularse a partir de otras propiedades termodinámicas, o relacionarse con algún potencial intermolecular.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.- Se ha puesto a punto una técnica para la medida de la compresibilidad isotérmica, basada en la observación directa de los cambios de volumen con la presión a temperatura constante.

La técnica se ha comprobado midiendo la compresibilidad del benceno, única de las sustancias medidas en este trabajo para la cual existen datos abundantes en la bibliografía. Los resultados experimentales y bibliográficos son concordantes.

2.- Se ha medido la compresibilidad isotérmica a 25, 35, 45 y 60 °C de los n-1-alcoholes desde metanol a dodecanol, ambos inclusive.

La compresibilidad disminuye al aumentar la longitud de la cadena y aumenta con la temperatura; la densidad varía, con estas variables, de modo contrario. Ambas, compresibilidad y densidad, están estrechamente relacionadas. Al ser menor el volumen libre entre las moléculas aumenta la densidad y disminuye la posibilidad de comprimirlas, lo que da lugar a que la compresibilidad sea menor.

La densidad del metanol es mayor que la que le correspondería, dada la variación regular de los términos de su serie con la longitud de la cadena; siendo su compresibilidad menor de la esperada comparada con los restantes términos de la serie.

3.- Se ha obtenido la compresibilidad isotérmica a 25,35, 45 y 60 °C de los n-alcanos comprendidos entre el hexano y

el hexadecano, ambos inclusive.

La variación observada con la longitud de la cadena y con la temperatura es similar a la encontrada para los n-alcoholes. Ningún término de la serie se desvía del comportamiento que sigue la compresibilidad con el número de carbonos.

4.- Se ha medido a 25, 35, 45 y 60 °C la variación del volumen molar con la presión y se ha calculado la compresibilidad isotérmica de los siguientes sistemas binarios:

benceno + <u>n</u> -hexano	benceno + <u>n</u> -decano
benceno + <u>n</u> -heptano	benceno + <u>n</u> -undecano
benceno + <u>n</u> -octano	benceno + <u>n</u> -dodecano
benceno + <u>n</u> -tetradecano	

El sistema benceno + n-hexadecano fue únicamente medido a 25 y 60 °C

A partir de estos resultados se ha obtenido la variación del volumen molar de exceso con la presión. Esta función de exceso cambia de signo entre los sistemas benceno + n-hexano y benceno + n-octano. Varía regularmente, a cualquier fracción molar, con la longitud de la cadena, no observándose ninguna discrepancia entre los sistemas con número par o impar de átomos de carbono. Su valor absoluto crece con la temperatura y presenta un máximo en el entorno de fracción molar de benceno 0,6.

5.- Se ha aplicado la teoría de Flory a los valores experimentales de $(\partial v/\partial p)_T$ y se ha obtenido el parámetro energético X_{12} a partir de dichos resultados. Este parámetro varía con la fracción molar, aunque eligiendo un único parámetro para cada sistema correspondiente al valor medio del obtenido a las diferentes temperaturas para la mezcla equimolecu-

lar, la teoría reproduce excelentemente todos los resultados experimentales.

6.- Con el parámetro anteriormente calculado se ha obtenido el calor de mezcla para los sistemas con número par de átomos de carbono del n-alcano. Estos resultados son mucho menores que los experimentales y sólo se predice correctamente el signo. Análogamente se ha calculado el volumen de exceso, siendo en este caso menor la discrepancia con los valores experimentales.

7.- La teoría de Flory, aunque introduce mejoras con respecto a las anteriores, es, aún, sólo una aproximación para predecir las propiedades del estado líquido, ya que el parámetro enérgico que únicamente representa interacciones entre distintos pares de segmentos, tiene distinto valor según se calcule a partir de calores de mezcla, volúmenes de exceso o variaciones del volumen con la presión.

BIBLIOGRAFIA

1. D. TYRER, *J. Chem. Soc.*, 103, 1675 (1961)
2. L.A.K. STAVELEY, W.I. TUPMAN y K.R. HART, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 323 (1955)
3. E.B. FRYER, J.C. HUBBARD y D.H. ANDREWS, *J. Am. Chem. Soc.* 51, 759 (1929)
4. A.W. SMITH y L.M. EWING, *Amer. J. Physics*, 8, 57 (1940)
5. A. WEISSLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 419 (1949)
6. R.T. LAGEMAN, D.R. McMILLAN y W.E. WOOLF, *J. Chem. Phys.*, 17, 369 (1949)
7. W.Z. SCHAFFS, *Z. physik. Chem.*, 196, 413 (1951)
8. A. TAMASAUSKAS, K. PAULAUSAKA y V. ILGUNAS, *Nauch. Tr. - Vyssh. Ucheb. Zaved. Litov. SSR, Ul'trazuuk*, 3, 89 (1971)
9. A.L. BADALYAN y N.F. OTPUSHCHENNIKOV, *Nauch. Tr. Kursk. Gos. Pedagog. Inst.*, 7, 173 (1972)
10. J. DAYANTIS, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 267, 223 (1968)
11. A.J. RICHARD y K.S. ROGERS, *Can. J. Chem.*, 49, 3956 (1971)
12. K.S. ROGERS, R. BURKAT y A.J. RICHARD, *Can. J. Chem.*, 51, 1183 (1973)
13. R.E. GIBSON y J.F. KINCAID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 511 (1938)
14. H.E. EDULJEE, D.M. NEWITT y K.E. WEALE, *J. Chem. Soc.*, - 3086 (1951)
15. W.G. CUTLER, R.H. McMICKLE, W. WEBB y R.W. SCHIESSLER, *J. Chem. Phys.*, 29, 727 (1958)
16. J.W.M. BOELHOUWER, *Physica*, 26, 1021 (1960)

17. M. DIAZ PEÑA y M.L. McGLASHAN, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1511 (1961)
18. G.A. HOLDER y E.WHALLEY, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2095 (1962)
19. A.W. PORTER, *Trans. Faraday Soc.*, 16, 336 (1920)
20. J.J. van LAAR y R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.*, 145, 239 (1925)
21. W. HEITLER, *An. Physik*, 80, 629 (1926)
22. J.H. HILDEBRAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 69 (1929)
23. E.A. GUGGENHEIM, *Proc. Roy. Soc.*, A148, 304 (1935)
24. R.H. FOWLER y E.A. GUGGENHEIM, "*Statistical Thermodynamics*", Cambridge University Press (1939)
25. J.H. HILDEBRAND y R. SCOTT, "*Solubility of Non Electrolytes*", Reinhold, New York (1949)
26. E.A. GUGGENHEIM, "*Mixtures*", Oxford University Press (1952)
27. I. PRIGOGINE, "*The Molecular Theory of Solutions*", North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1957)
28. H. EYRING y J.O. HIRSCHFELDER, *J. Phys. Chem.*, 41, 249 (1937)
29. J.E. LENNARD-JONES y A.F. DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, - A163, 63 (1937); *Proc. Roy. Soc.*, A164, 1 (1938)
30. J.M.H. LEVELT y E.G.D. COHEN, "*A Critical Studie of Some Theories of the Liquid State*", publicado en "*Studies in Statistical Mechanics*", Vol. 2, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1964)
31. M. DIAZ PEÑA y M. LOMBARDERO, *An. Real Soc. Españ. Fls. Quím.*, B62, 945 (1966); A63, 7, 21, 59, 67 (1967)
32. M. LOMBARDERO y M. DIAZ PEÑA, *An. Fls.*, A65, 77 (1969)
33. I. PRIGOGINE y G. GARIKIAN, *Physica*, 16, 239 (1950)
34. Z.W. SALSBERG y J.C. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.*, 20, 1538 (1952); 21, 2169 (1953)

35. J.S. ROWLINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 647 (1954)
36. J.H. HILDEBRAND y R.L. SCOTT, "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
37. H.C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, A205, 247 (1951)
38. I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS y A. ENGLERT-CHOWLES, *J. Chem. Phys.*, 24, 518 (1956)
39. P.J. FLORY, R.A. ORWOLL y A. VRIJ, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507 (1964)
40. J.O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Educ.*, 16, 540 (1939)
41. A. ABE y P.J. FLORY, *J. Am. Chem. Educ.*, 87, 1833 (1965)
42. R.A. ORWOLL y P.J. FLORY, *J. Am. Chem. Educ.*, 89, 6814 - (1967)
43. D. PATTERSON y J.M. BARDIN, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 321 - (1970)
44. P.G. TAIT, "Physics and Chemistry of the Voyage of H.M.S. Challenger" Vol. II, Part. IV, S.P. LXI (1888)
45. L.J. HUDLESTON, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 97 (1937)
46. J. NUÑEZ DELGADO, *An. Real Soc. Españ. Fls. Quím.*, 70, 678 (1974); *J. Chem. Thermodynamics*, 7, 201 (1975)
47. "Internacional Critical Tables", McGraw-Hill (1927)
48. M. DIAZ PEÑA y M.L. McGLASHAN, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 444 (1959)
49. P.W. BRIGMAN, *Amer. J. Sci.*, 10, 359 (1925)
50. G. ALLEN, G. GEE, D. MANGARAJ, D. SIMS y G.J. WILSON, *Polymer*, 1, 467 (1960)
51. L.H. ADAMS y R.E. GIBSON, *J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 381 (1931)
52. Dato de la casa proveedora, PIREX SOVIREL
53. M. DIAZ PEÑA y B. CAVERO, *An. Real Soc. Españ. Fls. Quím.*, B60, 357 (1964)

54. F.D. ROSSINI y col., "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", API Research Project 44, Carnegie Press, Pittsburg (1967)
55. W.L. MILLER, *Chem. Rev.*, 1, 293 (1925)
56. P.J. FLORY, *Disc. Faraday Soc.*, 49, 7 (1970)
57. R.L. SCOTT, *Disc. Faraday Soc.*, 15, 44 (1953); *J. Chem. Phys.*, 25, 193 (1956); H. BENINGA y R.L. SCOTT, *J. Chem. Phys.*, 23, 1911 (1955)
58. I. PRIGOGINE y A. BELLEMANS, *Disc. Faraday Soc.*, 15, 80 (1953)
59. J.S. ROWLINSON, "Liquids and Liquid Mixtures", 2nd ed., Butterworths Co. Ltd., London (1969)
60. I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS y C. NAAR COLIN, *J. Chem. Phys.*, 26, 751 (1957)
61. J. HIJMANS, *Physica*, 27, 433 (1961)
62. O.K. RICE, *J. Chem. Phys.*, 6, 476 (1928)
63. L. TONKS, *Phys. Rev.*, 50, 955 (1936)
64. I. PRIGOGINE, N. TRAPPENIERS y V. MATHOT, *Disc. Faraday Soc.*, 15, 93 (1953); *J. Chem. Phys.*, 21, 559 (1953)
65. S.E. WOOD y J.P. BRUSIE, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1891 (1943)
66. R. SIMHA y A.J. HAVLIK, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 197 (1964)
67. M. DIAZ PEÑA C. MENDUIÑA y J. NUÑEZ DELGADO, *An. Real Soc. Españ. Fis. Quím.*, (1965) (en prensa)
68. M. DIAZ PEÑA y C. MENDUIÑA, *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 387 (1974); 6, 1097 (1974)