

M-42446



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO PARA EL SISTEMA AGUA-ETANOL-METIL ISOBUTIL CETONA.



DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

María Eugenia Herminia Costas Basin

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA:

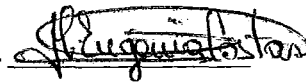
| | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| PRESIDENTE. | M. en C. Antonio Reyes Chumacero. |
| VOCAL. | Dr. Alberto Robledo Nieto. |
| SECRETARIO. | M. en C. Jesús Gracia Fadrique. |
| 1 ^{er} SUPLENTE. | Dr. Auster Valderrama Cano. |
| 2 ^{do} SUPLENTE. | Dr. Francisco Lozano García. |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Físicoquímica,
División de estudios de Posgrado.
Facultad de Química, U.N.A.M.

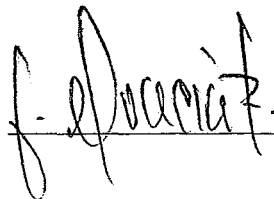
Sustentante:

Maria Eugenia Herminia Costas Basín.



Asesor del tema:

M. en C. Jesús Gracia Fadrique.



A todas las personas
que me han dejado
una huella.

Quiero expresar mi agradecimiento al M. en C. Jesús Gracia Fadrique, por el entusiasmo y apoyo brindado en este trabajo, y por las largas discusiones en las que más de una vez nos enfrascamos, y de las cuales obtuvimos muchas cosas.

Gracias Chucho,

INDICE.

Antecedentes.

Objetivos.

Introducción.

I. Fundamentos

| | |
|-------------------------------------------------------------------|--------|
| I.1. Propiedades aditivas y refracción molar. | ... 6 |
| I.2. Bases teóricas de la refracción molar. | ... 21 |
| I.3. Equilibrio líquido-líquido. | ... 37 |
| I.4. Diagramas ternarios. Determinación del área de dos fases. | ... 43 |

II. Parte experimental.

| | |
|-------------------------------------------------------------------|--------|
| II.1. Propiedades y purificación de sustancias | ... 48 |
| II.2. Determinación de la curva binodal. Método de titulación. | ... 53 |
| II.3. Medición del índice de refracción | ... 55 |
| II.4. Determinación de las líneas de índice de refracción. | ... 61 |
| II.5. Determinación de las líneas de unión. | ... 63 |

III. Resultados experimentales.

| | |
|-------------------------------------------------------------------|--------|
| III.1. Curva binodal | ... 64 |
| III.2. Líneas de índice de refracción | ... 68 |
| III.3. Líneas de unión (interconexión) del domo de equilibrio. | ... 78 |

IV. Predicción de propiedades y conclusiones.

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| IV.1. Predicción de la refracción molar para la mezcla alcohol-agua. Refracción molar en exceso. | ... 85 |
| IV.2. Resultados a la predicción para mezclas alcohol-agua. | ... 94 |
| IV.3. Predicción de la refracción molar para el sistema agua-etanol-metil isobutil cetona. | ...105 |
| IV.4. Resultados a la predicción para el sistema ternario. | ...110 |
| IV.5. Conclusiones generales: | ...121 |
| <hr/> | |
| V. Bibliografía. | ...122 |
| VI. Tablas | ...124 |

ANTECEDENTES.

El Departamento de Ingeniería Química, de la División de Estudios de Posgrado, propuso al Departamento de Fisicoquímica, la determinación del diagrama de equilibrio líquido-vapor para el sistema agua-metil isobutil cetona, cuyos datos no se encuentran en la literatura, ya que la cetona se utiliza ampliamente en extracción líquido-líquido.

Dado que el sistema mencionado presenta condensados a dos fases, se requiere conocer la composición global así como la composición de cada fase. Esto significa la medición experimental de volumen, determinación que presenta un alto porcentaje de error. Ya que las técnicas para la determinación del diagrama de equilibrio son costosas y sofisticadas, se pensó en la alternativa de adicionar un tercer componente al destilado a dos fases, para determinar entonces el diagrama líquido-líquido del sistema ternario. Este tercer componente, etanol, presenta solubilidad mutua para los componentes originales.

OBJETIVOS.

Los objetivos principales que se persiguen en el presente trabajo son:

1. Determinación de la composición de una y dos fases del sistema ternario agua-etanol-metil isobutil cetona.
2. Determinación de las líneas de unión sobre la curva binodal del sistema.
3. Selección y empleo de una propiedad precisa y de fácil acceso (índice de refracción) como sistema analítico para la mezcla binaria agua-metil isobutil cetona.
4. Predicción del índice de refracción para el sistema en estudio.

INTRODUCCION.

El protocolo más usual para determinar las relaciones líquido-vapor en mezclas binarias y multicomponentes -en sus distintas modalidades técnicas- se basa en llevar a la mezcla a su punto de ebullición a presión constante, alcanzar el estado de equilibrio (temperatura constante), condensar su vapor y cuantificar las composiciones del líquido y del vapor.

Sistemas cuyo vapor al condensar presentan dos o más fases, establecen dificultades adicionales: conocer composiciones globales y de cada una de las fases. La segunda puede ser resuelta con cualquiera de las técnicas analíticas usuales. En cambio para la composición global se requiere de la determinación volumétrica, variable extensiva que involucra una fuente de error considerable, además de obligar al observador a determinarla a temperatura constante.

Si el condensado se disuelve en un solvente común a los componentes originales, las dificultades anteriores quedarán superadas, y el manejo del sistema resultará económico y sencillo. Así, la adición de un tercer componente obliga a conocer el comportamiento del sistema ternario para las relaciones líquido-líquido.

Debido a que la mezcla agua-metil isobutil cetona presenta heteroazeotropía, se recurrió a un tercer componente -etanol- que presenta solubilidad mutua para los componentes originales, de modo que una cierta cantidad adicionada al destilado con presencia de dos fases, sea transformada en una solución uniforme.

Se desarrolla una técnica de fácil manejo y buena precisión, que puede ser utilizada en la construcción de diagramas ternarios y en control de calidad en la industria. Esta consiste en la determinación del índice de refracción de la mezcla ternaria y la localización de la zona límite de dos fases mediante titulación independiente. Los sistemas reportados en la literatura, compuestos de agua y dos líquidos orgánicos, se construyen determinando una o más propiedades de tales mezclas. En este trabajo, se determina la propiedad de índice de refracción, fijando la composición inicial de la mezcla; se cuenta adicionalmente con el punto de aparición de una sola fase para su comprobación, basándose en la zona de dos fases que se presenta en el sistema.

El aumento de precisión en la técnica, demandó conocer el intervalo total de relaciones composición-índice de refracción, y predecir con los datos experimentales existentes el valor del índice de refracción para cualquier punto dado de composición x_{H_2O} , x_{EtOH} y x_{MIC} . Para esto, se recurre a la refracción molar, propiedad aditiva y constitutiva de las moléculas.

En la aplicación de esta propiedad, el trabajo se encaminó al estudio de las desviaciones que presentan tanto el sistema binario agua-etanol, como el sistema ternario agua-etanol-metil isobutil cetona, con respecto a la aditividad ideal de esta propiedad.

Se proponen funciones en exceso que representan la desviación de las mezclas al comportamiento ideal, y se prueban tanto para el sistema binario como para el ternario. El pretender

explicar estas desviaciones tiene por objeto entender de una forma simplificada la naturaleza de las interacciones que se presentan entre las moléculas de los componentes del sistema, las cuales son la causa de las desviaciones a la aditividad. Debido a que no existe material reportado en la literatura sobre las desviaciones correspondientes a la aditividad de la refracción molar, el trabajo se realizó utilizando el fundamento teórico en que se basa esta propiedad, y en la forma en que se presentan las desviaciones.

I.1 PROPIEDADES ADITIVAS Y REFRACCION MOLAR.

A principio de este siglo, la teoría estructural en química orgánica se convirtió en una de las herramientas más poderosas y productivas. Sin embargo, las estructuras que esta teoría postulaba, a pesar de ser extremadamente detallistas en algunos puntos, se basaban en evidencias indirectas, esencialmente en las composiciones analíticas de la cantidad de materia que contenía un número enorme de moléculas. Desde el punto de vista de la física, esta situación era distinta; ciertas propiedades de la materia, tales como las relaciones P-V-T de los gases, podían ser explicadas satisfactoriamente considerando a las moléculas "duras, esféricas y elásticas". Estas entidades tienen poca relación con el concepto de ellas que se maneja en la química.

Con el descubrimiento de la radiactividad y del electrón, cerca de 1895, se desarrolló la física atómica; pronto resultó útil para detectar fenómenos de los átomos individuales, y por lo tanto para especificar más propiedades sobre ellos. El desarrollo producido para el estudio de las moléculas fue menos dramático, pero empezó a ser significativo algunos años después. El consecuente acceso a datos moleculares produjo una mejor interpretación del concepto de molécula; y al tiempo que este concepto se afirmó, la física y la química se acercaron de una forma determinante.

Paralela con esta facilidad para obtener datos numéricos precisos para las moléculas, la aplicación de los principios cuánticos ha dado lugar a la teoría de estructura molecular; y, como

siempre, las aportaciones en alguno de estos campos complementarios, estimula el trabajo en el otro.

Hay que admitir que, mientras la acumulación de datos moleculares detallados ha producido una visión más real de las moléculas, los conceptos que se utilizan actualmente no difieren demasiado de los realizados en 1900. (1)

Generalmente se considera una molécula como una entidad individual; es un conjunto de un número limitado de átomos unidos por distintos tipos de fuerzas -esencialmente covalentes- e independiente de otras moléculas. Dada una entidad de este tipo, es importante conocer las propiedades que pueden ser medidas por medio de métodos físicos. El objetivo más obvio es determinar las posiciones relativas de los átomos, o de sus núcleos. Esto es lo que precisamente implica la palabra "estructura". Todos los métodos conocidos proporcionan información de este tipo, y puede ser expresada en términos de longitudes de enlace, ángulos de enlace, etc. Ya que los átomos en una molécula se encuentran permanentemente en un estado de vibración mutua, la medición de estas propiedades se ponen en duda, especialmente cuando se requieren valores de alta precisión. Lo que realmente se determina en las mediciones, es un promedio de estas propiedades mencionadas, las cuales deben ser definidas cuidadosamente para tal propósito.

Algunos de los métodos proporcionan información bastante detallada de estas vibraciones moleculares, lo cuál es importante para determinar las propiedades de enlace involucradas. Por principio, los estudios espectroscópicos y cristalográficos, pueden dar una idea de la simetría de la molécula; es siempre útil

poder conocer la forma de la molécula, aunque no se hable de su tamaño.

Cuando dos átomos distintos se unen para formar una molécula diatómica, el producto es generalmente polar; los átomos adquieren cargas parciales positiva y negativa, y la molécula posee entonces un momento eléctrico. Momentos similares están asociados a cada enlace en una molécula poliatómica, independientemente de que ésta sea altamente simétrica de forma tal que la suma de los momentos individuales se cancela, la molécula como un todo posee un momento dipolar eléctrico. Esta propiedad puede ser determinada por medio de varios métodos físicos.

Los métodos físicos que proporcionan las mediciones más precisas y exactas, son aquellos que dependen de las interacciones entre la materia y algún tipo de radiación. Cuando en este proceso existe una transferencia de energía, se produce un cambio en la longitud de onda de la radiación, y generalmente emisión o absorción a longitudes de onda específicas. Estos efectos son estudiados por medio de técnicas espectroscópicas, las cuales por lo general son suficientemente precisas para que el cálculo de los parámetros moleculares sea bastante exacto.

Las propiedades físicas de un sistema, no necesariamente referido a una molécula, pueden ser clasificadas en tres categorías. Una propiedad aditiva, es aquella que se expresa como la suma de las propiedades correspondientes a los constituyentes individuales de tal sistema. La masa es, por supuesto, una propiedad estrictamente aditiva; existen además otras propiedades moleculares, tal como el volumen molar, las cuales también son aditivas.

Las propiedades constitutivas son aquellas que dependen del arreglo de los átomos en la molécula, y en menor importancia de su número y naturaleza. Muchas propiedades son parcialmente aditivas y constitutivas; en algunas, uno de las dos es predominante sobre la otra. Por último, las propiedades coligativas, dependen principalmente del número de moléculas presente, pero no de su naturaleza. La disminución de la presión de vapor y las propiedades de las soluciones, son ejemplos de éstas. (2).

Estrictamente, el peso molecular es la única propiedad aditiva exacta de una molécula; sin embargo ciertas propiedades de los líquidos son aproximadamente aditivas. Entre las primeras, podemos citar el volumen molar en el punto de ebullición, reportada por H. Kopp (1855). A pesar de que el trabajo de Kopp fué empírico, posee una base teórica.

El volumen molar es el producto del peso molecular M y el volumen específico v (volumen por gramos) siendo éste último el recíproco de la densidad, tal que

$$\text{Volumen molar} = Mv = \frac{M}{d}$$

Si los volúmenes molares de compuestos isoméricos de constitución similar, por ejemplo formiato de propilo, acetato de etilo y propionato de metilo, se comparan a sus respectivos puntos de ebullición, los valores resultan casi idénticos. Para cualquier serie homóloga de compuestos orgánicos, se observa una diferencia constante de 2.22 cc para el volumen molar en el punto de ebullición, el correspondiente a la contribución por cada grupo $-\text{CH}_2-$. Este hecho sugiere que el volumen molar es una propiedad aditiva, y ha sido confirmado evaluando los volúmenes equivalentes de varios elementos de la siguiente forma.

Las parafinas, tienen la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, y si el volumen molar se resta de la contribución de n grupos $-\text{CH}_2-$ (n veces 2.22 cc), el resultado se toma como el volumen equivalente de los dos átomos de hidrógeno restantes. Conociendo los equivalentes de los átomos de carbono e hidrógeno, se logra enton-

ces obtener los valores para otros elementos, tales como oxígeno y halógenos.

De tales determinaciones se puede observar, que el volumen molar en el punto de ebullición no es enteramente aditivo, ya que por ejemplo el átomo de oxígeno en alcoholes y éteres (-O-) contribuye con 7.4 cc, mientras que para el grupo carbonilo (=O) es de 12.0 cc. Por lo tanto, el volumen molar es una propiedad parcialmente constitutiva, ya que depende de alguna forma del arreglo de los átomos en la molécula.

D.B. Macleod (1923), observó que la tensión superficial γ de un líquido, estaba relacionada con las densidades ortobáricas d_l y d_v , del líquido y del vapor saturado, a la misma temperatura, por medio de la expresión

$$\frac{\gamma^{1/4}}{d_l - d_v} = C$$

donde C es una constante para un intervalo considerable de temperaturas; el valor de C depende de la naturaleza del líquido. Si ambos lados de la ecuación de Macleod se multiplican por el peso molecular M de la sustancia, el resultado es

$$\frac{M \gamma^{1/4}}{d_l - d_v} = MC = [P] \text{ (constante)}$$

La constante $[P]$ fue llamada paracoro (S.Sudgen, 1924), nombre que implica que es un volumen comparativo ó relativo.

Si la densidad del vapor saturado d_v es despreciable (lejos del punto crítico) en comparación con la del líquido, la ecuación anterior se puede escribir de la forma

$$\frac{M}{d_1} \gamma^{1/4} = [P]$$

La cantidad $\frac{M}{d_1}$ es el volumen molar del líquido; por lo tanto si la temperatura es tal que la tensión superficial γ es la unidad, el volumen molar es el paracoro; esta propiedad se puede considerar entonces como el volumen molar de un líquido cuando su tensión superficial es la unidad. La comparación de los paracoros de distintas sustancias es equivalente a comparar sus volúmenes molares bajo condiciones de tensiones superficiales iguales.

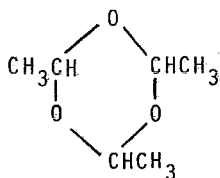
Debido a las propiedades del paracoro, se observa que puede proporcionar una mejor base para comparar volúmenes molares de dos sustancias, que su misma determinación en el punto de ebullición.

De los datos reportados para sustancias isoméricas y miembros de series homólogas, se ha encontrado que el paracoro es una propiedad principalmente aditiva, y parcialmente constitutiva. En la siguiente tabla se presentan los paracoros equivalentes para distintos elementos y ciertos factores estructurales.(2)

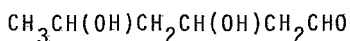
| | | | |
|-------------------------|---------|-------------------|---------|
| Carbono | 7.2 cc | Nitrógeno | 12.5 cc |
| Hidrógeno | 16.2 cc | Doble enlace | 23.2 cc |
| Oxígeno | 20.0 cc | Triple enlace | 46.6 cc |
| O ₂ (éteres) | 60.0 cc | Anillo 6 miembros | 6.1 cc |

En vista de las contribuciones que presentan los factores estructurales, tales como dobles y triples enlaces, es evidente que el paracoro puede ser utilizado en ciertos casos, para dilucidar entre varias configuraciones. Por ejemplo, el acetaldehído

do forma un polímero líquido, conocido como paraldehído, cuya fórmula es $(C_2H_4O)_3$; su paracoro, determinado a partir de su tensión superficial y densidad, es de 298.7 cc. Dos fórmulas razonables para el paraldehído son, una involucrando un anillo (I), y la otra una cadena lineal (II),



(I)



(II)

Sus correspondientes paracoros calculados son

| $[P]_I$ | $[P]_{II}$ |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 6C = 6(7.2) = 43.2 | 6C = 6(7.2) = 43.2 |
| 12H = 12(16.2) = 194.4 | 12H = 12(16.2) = 194.4 |
| 3O = 3(20.0) = 60.0 | 3O = 3(20.0) = 60.0 |
| Anillo 6 miem. = $\frac{6.1}{303.7 \text{ cc}}$ | Doble enlace = $\frac{23.2}{320.8 \text{ cc}}$ |

El valor de paracoro calculado favorece la estructura I. Desafortunadamente, los equivalentes de paracoro no son estrictamente aditivos, y por lo tanto el método descrito no siempre lleva a conclusiones correctas.(2)

La refracción molar R, es una propiedad característica de una molécula e indicativa de su estructura. Por mucho tiempo, el hecho de considerarla una propiedad característica de las moléculas, indicaba que el valor de R es independiente de la tem-

peratura y la presión, para cualquier estado de la sustancia, sólido, líquido o gaseoso. En mezclas, la refracción molar estaba constituida por la contribución de la sustancia dada, en proporción a su fracción mol, a la refracción molar total.

La refracción molar ha sido considerada una propiedad al mismo tiempo aditiva y constitutiva, punto de vista que ha sido aplicado a muchas propiedades desde los estudios de Kopp de la comparación de volúmenes molares en sus puntos de ebullición. En el campo de refracción molar, el método aditivo fué aplicado por primera vez por Berthelot (1856), utilizando la ecuación

$$R = (n^2 - 1) \frac{M}{d}$$

y por Gladstone y Dale (1863) y Landolt (1864), quienes la modificaron a la forma

$$R_\lambda = (n_\lambda - 1) \frac{M}{d}$$

donde n es el índice de refracción (medido a la longitud de onda λ), d la densidad y M el peso molecular.

En 1882, Landolt, basado en los incrementos aditivos de la ecuación de Lorentz-Lorenz (1880), propuso las expresiones para la refracción molar y específica, a la longitud de onda λ ,

$$R_\lambda = \frac{(n_\lambda^2 - 1)}{(n_\lambda^2 + 2)} \cdot \frac{1}{d}$$

$$r_\lambda = \frac{(n_\lambda^2 - 1)}{(n_\lambda^2 + 2)} \cdot \frac{M}{d}$$

R_λ y r_λ tienen dimensiones de volumen y se expresan en cc. La ecuación para R_λ , es la que generalmente se utiliza. Esta muestra que la refracción molar depende de la longitud de onda λ . De hecho la dispersión molar, $R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2}$ es una propiedad característica de las moléculas. (3).

Eykman (4) estudió la aplicación de distintas expresiones de la refracción molar para explicar el comportamiento de series homólogas de compuestos. El propone que el denominador de la expresión de Lorentz-Lorenz, puede ser expresado como una función de n (índice de refracción), y encuentra que los valores calculados se acercan mucho a los obtenidos experimentalmente. Sin embargo concluye que, a pesar de que la búsqueda de una expresión simple y cercana a los valores experimentales debe continuar, la expresión antes mencionada funciona bastante bien en un intervalo amplio de temperaturas.

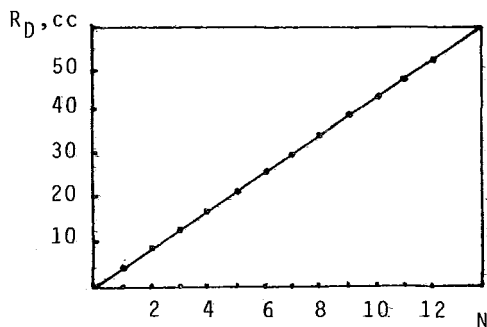
La refracción de gases y líquidos se origina por el desplazamiento de los electrones en relación al núcleo, bajo la influencia de un campo eléctrico debido a la radiación. (1). Se puede analizar esta propiedad como constitutiva y aditiva de las moléculas, considerándola como la suma de las refracciones de los átomos que constituyen la molécula. Los efectos asociados con enlaces múltiples se toman en cuenta introduciendo constantes adicionales ó asignando constantes especiales a cualquiera de los átomos que forman este tipo de enlaces.

Las refracciones molares de hidrocarburos normales saturados, se pueden representar por una ecuación lineal del tipo

$$R = a + bN$$

donde N es el número de grupos $-\text{CH}_2-$ en la molécula.

En la siguiente figura se muestra la gráfica de refracción molar en función del número de carbonos presentes, para la familia de hidrocarburos normales saturados.



Los parámetros para un número dado de tales moléculas, son $a = 2.22$ cc, y $b = 4.64$ cc. Por lo tanto, la ecuación para esta familia queda dada por la expresión

$$R = 2.22 + 4.64 N$$

Dos átomos de hidrógeno monovalente, unidos a un átomo de carbono, contribuyen con 2.22 cc a la refracción molar. Esto está de acuerdo con el hecho de que R para la molécula de H_2 es de 2.04 cc, y que la diferencia de refracciones molares entre el n-hexano y el ciclohexano es 2.01 cc. Un valor de $R[H] = 1.11$ cc se puede asignar entonces a la refracción de un átomo de hidrógeno. La refracción de un átomo de carbono saturado, será la del grupo $-CH_2-$ (4.64 cc) menos dos veces la refracción del átomo de hidrógeno; por lo tanto $R[C] = 4.64\text{cc} - 2(1.11\text{cc}) = 2.42\text{cc}$. Para una molécula grande, el cálculo de su refracción molar se obtiene con bastante exactitud, como la suma de las refracciones atómicas dadas por Eisenlohr, en la siguiente tabla.(5)

Refracciones molares de átomos y enlaces múltiples.
(Línea D sodio)

| | R_D, cc | | R_D, cc |
|---------------|-----------|---------------------|-----------|
| H | 1.11 | N(amina primaria) | 2.32 |
| C | 2.42 | N(amina secundaria) | 2.50 |
| C-C | 1.73 | N(amina terciaria) | 2.84 |
| C=C | 2.40 | Cl | 5.97 |
| O (éteres) | 1.53 | Br | 8.86 |
| O (carbonilo) | 2.22 | I | 13.90 |

Una aproximación alternativa se basa en la idea de que la capa de electrones de valencia son mucho más polarizables que los electrones internos del átomo; se puede entonces interpretar a la refracción molar como la suma de las refracciones de los enlaces y de los pares de electrones no compartidos. La dificultad estriba en separar la contribución de los electrones de enlace de la de los no compartidos, y en la práctica lo que se hace es asignar distintas constantes a un enlace dependiendo de si los átomos terminales tienen pares compartidos ó no los tienen. Esta hipótesis funciona mejor que el método basado en las refracciones atómicas.

Las refracciones de los enlaces le son útiles al químico teórico, ya que se pueden calcular a partir de la función de onda de los electrones de valencia, y por lo tanto son una buena prueba sobre dichas funciones de onda.

En sistemas conjugados, en especial hidrocarburos insaturados, la refracción molar siempre excede de la calculada a partir de las refracciones atómicas. Por ejemplo, para el C_6H_6 ,

$$R \text{ (calculada)} = 6R[\text{H}] + 6R[\text{C}] + 3R[\text{C:C}] = 26.4\text{cc},$$

siendo el valor observado de 27.0 cc. Esta elevación en la refracción molar se debe a la delocalización de los electrones en los enlaces múltiples.

A.I. Vogel (6), determinó las refracciones molares para diferentes familias homólogas de compuestos químicos, con el objeto de calcular las constantes atómicas, de grupo y estructurales con respecto a las refracciones para las líneas espectrales C, D, F y G'. Al mismo tiempo, por medio de estas determinaciones se hace constatar la aditividad de la refracción molar de las familias homólogas estudiadas por Vogel. Algunos ejemplos de sus estudios son:

a) n-alquilbencenos. (7)

| | R_D |
|--------------------------------------------------|-------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 31.10 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 35.75 |
| $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ | 40.43 |
| $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | 45.08 |
| $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ | 49.73 |
| $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ | 54.29 |

La ecuación que representa a la refracción molar para esta familia de n-alquilbencenos, se calculó por mínimos cuadrados a partir de los datos anteriores, dando como resultado:

$$R = 21.832 + 4.644 N$$

con un coeficiente de correlación r de 0.999996. La contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ a la refracción molar, es entonces de 4.644 cc.

b) Acidos carboxílicos alifáticos.(8)

| | R_D |
|-----------------------------------------|-------|
| CH_3COOH | 12.99 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | 17.51 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | 22.22 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | 26.83 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | 31.48 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ | 36.08 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ | 41.23 |

La ecuación de la refracción molar para esta familia es

$$R = 8.17428 + 4.6828 N$$

con un coeficiente de correlación de 0.99993. La contribución del grupo $-\text{CH}_2-$ es de 4.6828 cc, y del grupo $-\text{CH}_2\text{O}$ en el ácido es de 7.214 cc.

Una revisión de resultados experimentales (3), muestra satisfactoriamente la aditividad en series homólogas de compuestos químicos, a partir de la expresión de Lorentz-Lorenz para la refracción molar. Existen algunas desviaciones a esta aditividad, principalmente debidas a la presencia de sistemas conjugados, anillos o asociaciones (tales como puentes de hidrógeno). Dichas desviaciones fueron estudiadas posteriormente con el objeto de corregirlas; sin embargo la expresión antes mencionada funciona adecuadamente en la mayoría de los casos.

La ecuación de Lorentz-Lorenz, también muestra aditividad satisfactoria para mezclas de moléculas neutras, las cuales no muestran fuertes asociaciones entre ellas. Si en una mezcla bi-

naria x_1 es la fracción mol del componente 1, la refracción molar de una mol de la mezcla se calcula mediante la expresión

$$R = \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} \cdot \frac{x_1 M_1 + (1-x_1) M_2}{d}$$

y el valor aditivo es

$$R_{ad} = x_1 \frac{(n_1^2-1)}{(n_1^2+2)} \cdot \frac{M_1}{d_1} + (1-x_1) \frac{(n_2^2-1)}{(n_2^2+2)} \cdot \frac{M_2}{d_2}$$

donde n_i es el índice de refracción de cada componente,

M_i el peso molecular de cada componente,

x_i la fracción mol de los componentes en la mezcla,

d_i es la densidad de los componentes puros,

n el índice de refracción de la mezcla,

d la densidad de la mezcla.

I.2. BASES TEORICAS DE LA REFRACCION MOLAR.

De las propiedades aditivas mencionadas, la refracción molar posee el mejor fundamento teórico. Por esta razón, fué seleccionada para los objetivos de predicción en el presente trabajo; aunada a esta ventaja, la determinación experimental de índice de refracción, representa una propiedad de fácil medición y precisión en 1×10^{-4} .

Cualquier molécula neutra (9), representa un sistema de cargas eléctricas distribuidas en el espacio. Un campo eléctrico muy intenso puede ionizar las moléculas de un gas. Si el campo no es lo suficientemente intenso para transformar o destruir a las moléculas, se presenta solamente una orientación eléctrica de tal forma que la parte preponderantemente negativa es alineada al polo positivo del campo eléctrico externo, mientras que la parte positiva se orienta hacia el polo negativo del campo. Debido a que la molécula es neutra, no emigra y ya que existe un efecto importante debido a la agitación térmica del sistema, la alineación en el campo está lejos de ser perfecta.

En moléculas simétricas como Ne ó N_2 , el campo eléctrico externo puede inducir un movimiento de cargas interno, y así producir una separación de cargas proporcional a la intensidad del campo. Moléculas asimétricas como HCl ó CH_3Cl , presentan al campo una separación permanente de los centros de carga positiva y negativa. El producto de la distancia de separación r , y la cantidad de carga ze (z es el número efectivo de cargas electrónicas

e de magnitud 4.08223×10^{-10} esu) es el momento dipolar permanente, el cual es un vector dirigido del centro de la carga negativa al centro de la carga positiva. Su magnitud es μ , donde

$$\mu = rze$$

Debido a que la molécula como un todo es neutra, no existe fuerza alguna que actúe sobre ella, y su energía es independiente de la posición de su centro de masa en el campo. La orientación de la molécula es sin embargo, influida por la intensidad del campo; si θ es el ángulo entre la dirección del campo E, y el momento dipolar, con $\theta=0$ cuando la alineación es paralela, y la energía del dipolo en el campo es mínima; entonces la energía potencial del dipolo para cualquier orientación $V(\theta)$, está dada por la expresión

$$V(\theta) = - \mu E \cos\theta$$

Tal como Boltzmann especifica la distribución de moléculas de acuerdo a sus energías cinéticas, también especifica su distribución de acuerdo a sus energías potenciales $V(\theta)$, en relación con sus energías en ausencia de campo.

La componente del momento dipolar en la dirección del campo es $\mu \cos\theta$; el valor promedio del momento dipolar es la suma de las componentes $\mu \cos\theta$, para todas las moléculas dividida entre el número total de moléculas. Esto es equivalente a la suma de los valores esperados de la función $\mu \cos\theta$ para todos los ángulos posibles. El valor promedio de μ_0 es:

$$\bar{\mu}_0 = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \mu \cos\theta e^{-(-\mu E \cos\theta)/kT} \sin\theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{-(-\mu E \cos\theta)/kT} \sin\theta \, d\theta \, d\phi}$$

$$\bar{\mu}_0 = \frac{\int_0^{\pi} \mu \cos\theta e^{\mu E \cos\theta/kT} \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{\pi} e^{\mu E \cos\theta/kT} \sin\theta \, d\theta}$$

Realizando un cambio de variable, de tal forma que

$$x = (\mu E/kT) \cos\theta$$

y como μ , E , k y T son independientes del ángulo θ , entonces

$$dx = (\mu E/kT)(-\sin\theta \, d\theta)$$

Para evaluar la integral, se tiene entonces que

$$\text{si } \theta=0, \quad x = (+\mu E/kT)$$

$$\theta=\pi, \quad x = (-\mu E/kT)$$

y sustituyendo en la integral, se obtiene

$$\bar{\mu}_0 = \frac{\mu \left[\frac{kT}{\mu E} \right]^2 \int_{(\mu E/kT)}^{-(\mu E/kT)} x e^x \, dx}{\left[\frac{kT}{\mu E} \right] \int_{(\mu E/kT)}^{-(\mu E/kT)} e^x \, dx}$$

$$\bar{\mu}_0 = \mu \left[\frac{kT}{\mu E} \right] \frac{\left[x e^x e^x \right]_{(\mu E/kT)}^{-(\mu E/kT)}}{\left[e^x \right]_{(\mu E/kT)}^{-(\mu E/kT)}}$$

$$\bar{\mu}_o = \mu \left[\frac{kT}{\mu E} \right] \frac{\left[\frac{-\mu E}{kT} e^{-\mu E/kT} - e^{-\mu E/kT} \right] - \left[\frac{\mu E}{kT} e^{\mu E/kT} - e^{\mu E/kT} \right]}{\left[e^{-\mu E/kT} - e^{\mu E/kT} \right]}$$

$$\bar{\mu}_o = \mu \left[\frac{e^{\mu E/kT} + e^{-\mu E/kT}}{e^{\mu E/kT} - e^{-\mu E/kT}} - \frac{kT}{\mu E} \right]$$

$$\bar{\mu}_o = \mu \left[\coth \left[\frac{\mu E}{kT} \right] - \frac{kT}{\mu E} \right] = \mu \left[\coth \left[\frac{\mu E}{kT} \right] - \frac{1}{\left| \frac{\mu E}{kT} \right|} \right]$$

$$\bar{\mu}_o = \mu L(y) \quad y = \left[\frac{\mu E}{kT} \right]$$

La llamada función de Langevin, tan importante en la teoría del paramagnetismo, como para la orientación de dipolos eléctricos, se define como:

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y}$$

Se puede observar que precisamente el momento dipolar promedio calculado, tiene la forma de la función de Langevin. Tomando en consideración que las dimensiones moleculares son del orden de 10^{-8} cm y z del orden de 5×10^{10} esu; los momentos dipolares eléctricos son aproximadamente 5×10^{-18} esu; un campo eléctrico usual E , es menor a 3000 volts/cm ó 10 eV/cm, y a temperatura ambiente el pro-

ducto kT es aproximadamente 4×10^{-14} erg/molécula, tenemos que el valor de y es,

$$y = \frac{\mu E}{kT} \approx 10^{-3}$$

Dado que se requiere calcular $L(y)$ sólo para valores de y mucho más pequeños que la unidad, es conveniente expandir $L(y)$ como una serie que converge rápidamente, de la forma

$$L(y) = \frac{y}{3} \left[1 - \frac{y^2}{15} + \frac{y^3}{21} - \frac{y^4}{27} + \dots \right]$$

Como los valores de y son del orden de 10^{-3} , entonces se toma el primer término significativo, quedando $L(y) = \frac{y}{3}$, dando un valor para el momento dipolar promedio de

$$\bar{\mu}_0 = \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

El momento dipolar promedio, perpendicular al eje del campo eléctrico es nulo, así que el promedio por molécula debido a la orientación de los dipolos, es paralelo a la dirección del campo externo. $\bar{\mu}_0$ es proporcional al cuadrado del momento dipolo permanente de la molécula (μ), a la energía $E\mu$ de un dipolo paralelo, y depende inversamente de la temperatura T , que tiende a restaurar la orientación aleatoria que poseen las moléculas debida al campo eléctrico presente.

El campo eléctrico (1) tiene un efecto secundario sobre las moléculas, que se manifiesta por el desplazamiento de los electrones cercanos al núcleo, y en pequeña proporción, por el desplazamiento de los núcleos vecinos. Estos efectos dan lugar a un momento dipolar inducido, $\bar{\mu}_1$, en cada molécula, paralelo al campo

y el cual es distinto del momento dipolar promedio resultante de la orientación de las moléculas en un campo eléctrico.

Como una primera aproximación, $\bar{\mu}_i$ se supone proporcional a la magnitud del campo E, teniendo

$$\bar{\mu}_i = \bar{\alpha} E$$

donde la constante de proporcionalidad $\bar{\alpha}$, es la polarizabilidad de la molécula. Este valor se considera como un promedio (ya que presenta diferentes valores para distintas direcciones de las moléculas) sobre todas las posibles orientaciones de la molécula en el campo.

El momento dipolar promedio total por molécula es entonces

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \bar{\mu}_i = \left[\bar{\alpha} + \frac{\mu^2}{3kT} \right] E$$

Evidentemente, cuando las moléculas son no polares, sólo permanece la contribución de los momentos dipolares inducidos, ya que $\mu_0 = 0$.

El siguiente paso es establecer la relación entre $\bar{\mu}$ y la constante dieléctrica de una sustancia. Cualquier conductor dieléctrico con una cantidad de carga q, a un potencial Φ , tiene una capacitancia

$$C = q/\Phi$$

Un condensador simple, consiste de dos placas paralelas de area $A(\text{cm}^2)$ separadas una distancia r y tiene una capacitancia dada por la expresión

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{4\pi r}$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del material entre las placas.

En tal condensador, el campo eléctrico externo es

$$E = \frac{\Phi}{r} = \frac{q}{Cr}$$

y entonces

$$E = \frac{4\pi}{\epsilon_0} \frac{q}{A}$$

La cantidad q/A es la carga por unidad de área, llamada densidad de carga superficial σ , por lo tanto la expresión anterior toma la forma

$$E = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_0}$$

Si el condensador se encuentra al vacío ($\epsilon_0=1$), $E^0 = 4\pi\sigma$, y el decremento de la magnitud del campo cuando un medio distinto está presente, es

$$E^0 - E = \frac{4\pi\sigma (\epsilon_0 - 1)}{\epsilon_0}$$

Este decremento se atribuye a las cargas inducidas en la superficie del dieléctrico opuestas en cada plato del condensador.

La medición de la constante dieléctrica es importante para determinar esta diferencia en la magnitud del campo eléctrico. Existen muchos métodos (10) para medir esta constante; generalmente se realiza por medio de la determinación de la capacitancia dieléctrica de celda. Métodos de resonancia y técnicas en las que se utilizan puentes de conductancia son usados especialmente para líquidos ó soluciones con una alta conductividad eléctrica. Para soluciones de baja conductividad se utiliza el método de pulso heterogéneo, el cual da resultados muy precisos. (11)

El momento dipolar promedio total por molécula, $\bar{\mu}$, se encuentra en la dirección del campo (perpendicular a las placas del condensador); si N_0 es el número de moléculas presentes por cada cc, el número de moléculas encerradas entre las placas del condensador es N_0 veces el volumen Ar , y el momento dipolar total del material entre las placas es $\bar{\mu} N_0 Ar$, lo cual representa una carga total de $+\bar{\mu} N_0 Ar$ en una de las superficies y de $-\bar{\mu} N_0 Ar$, en la otra, correspondientes a la densidad de carga superficial de las caras del dieléctrico. El campo eléctrico, $4\pi\bar{\mu} N_0$, debido a esta densidad superficial es igual a la diferencia $E^\circ - E$, y por lo tanto

$$4\pi\bar{\mu} N_0 = 4\pi\sigma(\epsilon_o - 1)/\epsilon_o$$

Como $E = 4\pi\sigma/\epsilon_o$, entonces $(\epsilon_o - 1) = 4\pi\bar{\mu} N_0/E$..1)

Para un gas, cuyas moléculas a bajas presiones están suficientemente separadas para poder despreciar la interacción electrostática de sus dipolos, se tiene

$$(\epsilon_o - 1) = 4\pi N_0 \left[\frac{\bar{\alpha}}{\epsilon_o} + \frac{\bar{\mu}^2}{3kT} \right]$$

N_0 , el número de moléculas presentes en un centímetro cúbico, se puede expresar como $N_a d/M$ (donde d es la densidad, M el peso molecular y N_a el número de Avogadro); la ecuación anterior toma la forma

$$(\epsilon_o - 1) \frac{M}{d} = 4\pi N_a \left[\frac{\bar{\alpha}}{\epsilon_o} + \frac{\bar{\mu}^2}{3kT} \right]$$

Esta es la ecuación de Debye-Langevin, con la cual se calcula la constante dieléctrica de un gas en términos de su polarizabilidad promedio y del momento dipolar permanente de sus moléculas.

Para líquidos y sólidos, la situación no es tan simple. El campo eléctrico en la molécula central debido a los dipolos de las moléculas vecinas, está dado por la expresión

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 + 2}{3} E \quad ..2)$$

Como $\epsilon_0 > 1$, se ve que el campo local ϵ de una molécula dada excede el campo externo E aplicado. Sin embargo, en la expresión que involucra una serie de suposiciones (1), se desprecian las interacciones específicas entre las moléculas vecinas y se asume que éstas ocupan cavidades esféricas; por lo tanto no se puede esperar que la ecuación sea válida para líquidos como el agua o sólidos como el hielo.

Combinando las ecuaciones .1) y .2), tenemos

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} = \frac{4\pi N_0}{3} \left[\bar{\alpha} + \frac{\mu^2}{3kT} \right]$$

Multiplicando por M/d para convertir en unidades por mol,

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_a}{3} \left[\bar{\alpha} + \frac{\mu^2}{3kT} \right]$$

Esta ecuación es la forma general de la ecuación de Debye-Langevin; la cantidad dada por cualquier miembro de la ecuación, se conoce como la polarizabilidad molar total, que se denota por la letra P .

La polarizabilidad molar total, se puede expresar como

$$P = P_I + P_0$$

donde $P_I = \frac{4}{3} \pi N_a \bar{\alpha}$, siendo la polarizabilidad debida al desplazamiento elástico de cargas, y $P_0 = \frac{4\pi N_a}{9k} \frac{\mu^2}{T}$, la polarizabi-

lidad molar debida a la orientación parcial de los dipolos en el campo aplicado.

Como ϵ_0 es un número adimensional, y M/d es el volumen molar de la sustancia, la polarizabilidad P y sus componentes tienen dimensiones de volumen.

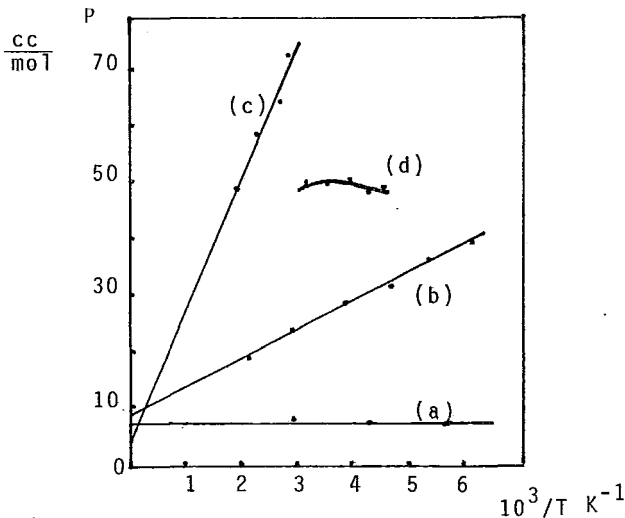
La ecuación de Debye-Langevin, se puede escribir de la forma

$$P = P_I + (P_0 \cdot T)/T$$

en donde las constantes P_I y $(P_0 \cdot T) = 4\pi N_a \mu^2 / 9k$, son independientes de la temperatura. Evidentemente, una gráfica de P contra $1/T$ debe proporcionar una línea recta con pendiente $(P_0 \cdot T)$ y ordenada al origen P_I .

Mediciones de ϵ_0 , proporcionan la polarizabilidad molar inducida P_I , y el momento dipolar permanente μ_0 , en un intervalo dado de temperaturas.

En la figura, se muestran algunos ejemplos de las gráficas de polarizabilidad molar total en función de $1/T$.



La curva (a), representa una molécula no polar, para la cual la polarizabilidad es independiente de la temperatura. En las curvas (b) y (c) se presentan los resultados para una molécula polar, donde la polarizabilidad incrementa inversamente con la temperatura. Los puntos de la curva (d) no siguen la ecuación de Debye-Langevin.

Para una solución de un componente polar 2, y un solvente no polar 1, la ecuación de Debye-Langevin, se expresa

$$\frac{\epsilon_o - 1}{\epsilon_o + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \left[n_1 \bar{\alpha}_1 + \left[n_2 \frac{\bar{\alpha}_2 + \mu_2^2}{3kT} \right] \right]$$

Donde $\bar{\alpha}_1$ es el promedio de la polarizabilidad de las moléculas del solvente 1, y $\bar{\alpha}_2$ la del soluto 2, y n_1 y n_2 sus respectivos números de moléculas por cc.

μ_2 se puede calcular de la determinación de ϵ_o a una cierta temperatura, suponiendo que $\bar{\alpha}_1$ y $\bar{\alpha}_2$ se conocen independientemente. Los momentos calculados a partir de mediciones sobre soluciones siempre difieren apreciablemente de los momentos dipolares en el estado gaseoso, y en pequeña proporción de un solvente a otro.

Hasta aquí, se ha considerado a la constante dieléctrica, ϵ_o , sólo como un valor apropiado en un campo eléctrico estático. Por razones experimentales, la constante dieléctrica se mide en un campo eléctrico oscilante, donde ϵ_o se interpreta como el valor límite a bajas frecuencias. El valor es generalmente independiente de la frecuencia del campo eléctrico en un intervalo bastante grande, por lo que no existe dificultad en extrapolar el valor a frecuencia nula; sin embargo, si las mediciones se realizan con el campo eléctrico oscilante asociado con la radiación en la región del infrarro-

jo ó visible, la constante dieléctrica a alta frecuencia puede ser muy distinta al valor límite a baja frecuencia.

La teoría de Maxwell proporciona la relación $n^2 = \epsilon$ (1), para el índice de refracción n de radiación electromagnética, donde ϵ es la constante dieléctrica a frecuencias ópticas. ϵ es, en general, diferente de ϵ_0 . Si se sustituye n^2 por ϵ en la ecuación de Debye-Langevin, se obtiene la polarizabilidad molar total a frecuencias ópticas, llamada R

$$R = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \frac{M}{d}$$

conocida también como refracción molar. En la región del visible, n cambia con la frecuencia, pero para sustancias incoloras el valor es aproximadamente constante para luz H_α ó D. Las refracciones molares, tienen dimensiones de volumen, expresados en cc mol^{-1} .

La refracción molar, y la polarizabilidad molar total de las moléculas no tienen normalmente el mismo valor numérico. Una razón trivial es que la refracción molar varía ligeramente con la frecuencia. Como la polarizabilidad molar se calcula a partir del límite de la constante dieléctrica a bajas frecuencias, se requiere eliminar la dependencia de la refracción con la frecuencia, extrapolando el índice de refracción óptico a frecuencia cero.

A partir de este índice de refracción límite, n_0 , se puede calcular la refracción molar a frecuencia nula, R_0 , con la expresión

$$R_0 = \left[\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right] \frac{M}{d}$$

Para la mayoría de las moléculas, la corrección es muy pequeña. En algunos casos especiales, la refracción molar límite

es numéricamente menor a la polarizabilidad molar. Esto nos lleva a una segunda razón más importante para la diferencia entre ambas. A la frecuencia de la radiación en la región del visible (5×10^{14} cseg⁻¹ para luz amarilla), el campo eléctrico fluctúa demasiado aprisa para que los núcleos cambien de posición durante el período de oscilación. Consecuentemente la contribución de la orientación de las moléculas, así como el desplazamiento de un núcleo en relación a otro, no se toma en cuenta para la refracción molar; lo que no se desprecia es entonces la polarizabilidad debida al desplazamiento elástico de los electrones de una molécula en relación a los núcleos. La polarizabilidad molar, por otro lado, se calcula a partir de la constante dieléctrica medida a frecuencias tan bajas que los núcleos se mueven en respuesta de los cambios del campo eléctrico. En estas condiciones, las contribuciones de la orientación y de vibración nuclear no se desprecian. Puede ocurrir, por supuesto, que las dos últimas contribuciones sean nulas, y para tales moléculas la refracción molar y la polarizabilidad son iguales. Tomando en cuenta estas consideraciones, se puede escribir

$$P = P_e + P_a + P_o$$

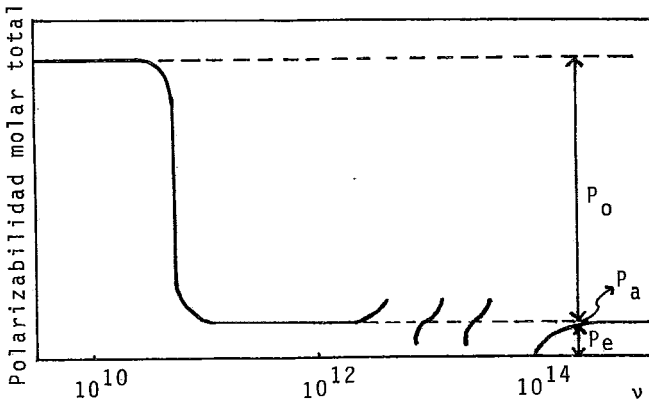
donde P es la polarizabilidad a bajas frecuencias, es decir

$$P = (\epsilon_o - 1) M / (\epsilon_o + 2) d$$

P_e la polarizabilidad debida a los electrones, y por lo tanto $P_e = R_o$; P_a la polarizabilidad atómica, debida a los modos normales de vibración de la molécula; mientras que P_o es la contribución a la polarizabilidad debida a la orientación parcial de las moléculas. Encontramos entonces, que si $P = P_I + P_o$,

$$P_I = P_e + P_a$$

La forma de la curva que representa la dependencia de la polarizabilidad molar con la frecuencia tiene varios saltos. A frecuencias sustancialmente arriba del intervalo de las vibraciones normales P_o y P_a son nulas; el nivel residual corresponde a la polarizabilidad electrónica P_e . Las frecuencias de vibraciones normales generalmente caen en el intervalo de 10^{13} a 10^{14} c seg^{-1} ($\lambda=0.3-3\mu$). A frecuencias mayores, de rotación de las moléculas ($10^{10}-10^{12}$), determinaciones experimentales proporcionarían el valor de P_e+P_a , y son las vibraciones normales así como los electrones los que contribuyen a la polarizabilidad. Abajo de la frecuencia rotacional, la polarización orientacional ya no es despreciable, y de allí en adelante la polarizabilidad es constante e igual al valor del campo eléctrico estático. Naturalmente para algunas moléculas el momento dipolar es cero, y por lo tanto no existiría el salto a P_o . La figura muestra la gráfica de polarizabilidad en función de la frecuencia para una molécula fuertemente polar.



En general los datos de polarizabilidad se obtienen calculando la polarizabilidad atómica a partir de la intensidad de absorción de las bandas en el espectro de infrarrojo; las polarizabilidades electrónicas a partir de mediciones de índice de refracción a frecuencias ópticas; y su suma $P_a + P_e$, es la polarizabilidad molar inducida que se encuentra como la ordenada al origen de la ecuación de Debye-Langevin, bajo condiciones de un campo eléctrico estático. La similitud de los valores entre la polarizabilidad molar inducida y la suma de sus partes es una buena confirmación de la teoría dieléctrica. (12).

En la tabla se muestran las polarizabilidades atómicas y electrónicas (cc) para varios gases. Los valores de P_I se calcularon independientemente a partir de la ecuación de Debye-Langevin. (13).

| | H ₂ | N ₂ | O ₂ | C ₂ H ₂ | HCl | SF ₆ |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------|-----------------|
| P_a | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.05 | 0.013 | 4.4 |
| $P_e (=R_o)$ | 2.035 | 4.39 | 3.96 | 8.60 | 6.5 | 11.4 |
| $P_I (=P_a + P_e)$ | 2.05 | 4.39 | 3.96 | 9.80 | 7.8 | 15.7 |

En conclusión se observa que el escoger la teoría clásica de orientación de dipolo es conveniente. El tratamiento cuántico se basa en las funciones de onda de rotación de las moléculas: esto nos lleva a la misma expresión para el promedio del momento dipolo debido a la orientación de las moléculas, pero proporciona una descripción distinta del fenómeno. En el tratamiento mecánico cuántico, el momento promedio se obtiene para las moléculas en el nivel rotacional más bajo ($J=0$). El promedio del momento para todos los demás estados de mayor energía es cero. La dependencia del promedio del mo-

mento con respecto al recíproco de la temperatura se explica en términos de la depoblación del estado basal rotacional con el incremento de la temperatura,(1).

La ecuación para la refracción molar es resultado de una función de distribución, en la cual, los eventos analizados son independientes entre sí. Sin embargo en la práctica se observan desviaciones de la refracción molar a la idealidad, consecuencia de las interacciones moleculares presentes. Estas fuerzas específicas, pueden ser del tipo puente de hidrógeno, dipolo-dipolo, dipolo-cuadrupolo, dispersión, etc.

I.3. EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO.

Treybal señala que (14) para el estudio de equilibrios de fase se pueden seguir dos puntos de vista, ambos importantes para sistematizar el gran número de datos ya acumulados y para simplificar la recolección de datos nuevos. Estos métodos son la regla de las fases y las leyes de distribución ó reparto, de origen empírico.

La regla de las fases, se puede enunciar como

$$F = N - \phi + 2$$

donde F es el número de grados de libertad ó número de variables independientes que se deben fijar para definir por completo un sistema en equilibrio; N es el número de componentes ó mínimo de componentes variables independientes necesarios para expresar la composición de cada fase; y ϕ es el número de fases.

Para la aplicación de esta regla se deben definir cuidadosamente estos términos. Esta regla se aplica únicamente a sistemas en equilibrio; otras restricciones impuestas al sistema tienen por efecto la reducción del valor de F en una unidad por cada restricción.

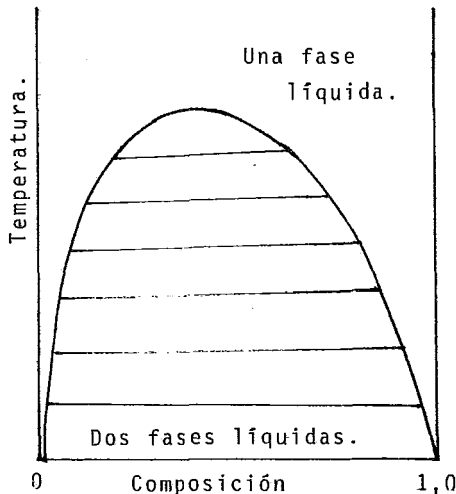
Las leyes de distribución, por lo general empíricas, tienen por objeto sistematizar la relación entre las concentraciones de diversos componentes en las fases de un sistema en equilibrio. Desafortunadamente, no existe una regla satisfactoria para describir todos los casos del equilibrio en un sistema.

Sistemas de dos componentes: los sistemas líquidos de dos componentes pueden clasificarse en base a si éstos son completamente miscibles, ó sólo parcialmente miscibles. En la extracción en fase líquida sólo tienen interés los sistemas de solubilidad limitada.

Desde el punto de vista práctico, a veces podría considerarse que ocurre inmiscibilidad completa, como en el caso de mercurio y agua, pero ha de entenderse que en realidad todos los líquidos se disuelven mutuamente, aunque sólo sea en grado muy pequeño.

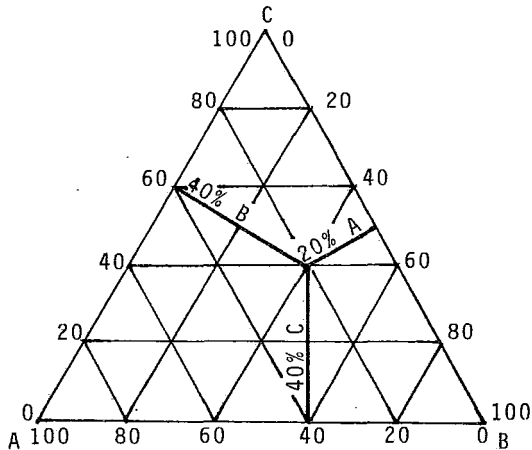
Considerando dos líquidos A y B, miscibles parcialmente, y al principio se agrega A a B en pequeñas cantidades ocurrirá completa disolución. El sistema es bivariante, y pueden variarse entonces independientemente temperatura, presión y composición, a condición de que varíen por pares.

A medida que se agrega A a la solución se llegará finalmente al límite de solubilidad de A en B a la temperatura que prevalezca, y una adición ulterior de A dará por resultado la aparición de dos fases líquidas, que son dos soluciones saturadas de A en B y de B en A. La aparición de la nueva fase líquida cambia el sistema a univariante. La figura muestra una gráfica de las composiciones de las fases líquidas saturadas en equilibrio, en función de la temperatura para un sistema de este tipo.



Sistemas de tres componentes:

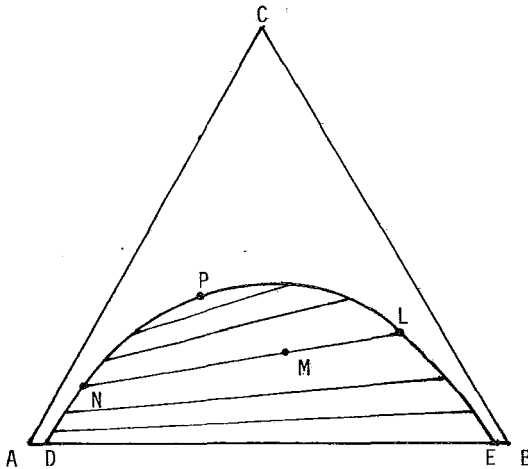
Para el estudio de sistemas de tres componentes, se considera que, el efecto de la presión sobre los equilibrios en fase líquida es insignificante. Por consiguiente, el estudio de estos sistemas recae sobre fases condensadas en función de la temperatura y la composición. Una representación sumamente útil supone trazar las composiciones en coordenadas triangulares y la temperatura en ángulo recto al plano del triángulo de la composición. Esto produce una figura prismática, y es conveniente considerar secciones isotermas de los diagramas en el espacio. Para representar las composiciones puede usarse un triángulo equilátero, como el que se muestra,



y hacer uso del hecho de que la suma de las perpendiculares desde cualquier punto dentro del triángulo a los tres lados es igual a la altura. La altura representa entonces la composición del 100% y la longitud de las perpendiculares el porcentaje de cada uno de los tres componentes puros. Todo punto a un lado del triángulo representa una mezcla binaria de los dos componentes que se encuentran a los extremos del lado. Un punto dentro del triángulo representa una mez-

cia ternaria.

Dentro de las mezclas ternarias mas comunes se tiene la siguiente situación: los líquidos binarios A-C y B-C miscibles totalmente, pero la mezcla líquida A-B presenta miscibilidad parcial. El diagrama de esta mezcla ternaria tiene la forma que se muestra en la figura. Para este sistema los puntos D y E representan las soluciones saturadas en el sistema binario.



La curva que representa las soluciones saturadas se conoce como curva de solubilidad ó binodal. De ordinario es cóncava continua hacia abajo, y los pocos casos de porciones de la curva con la concavidad hacia arriba han sido atribuidos a la presencia de impurezas (cuarto componente), ó a una sustancia generada por las otras tres presentes (pseudocomponente).

Una mezcla de composición total M, formará las dos soluciones líquidas inmiscibles de composiciones L y N respectivamente, y

por ello el punto M está en la línea recta LN, que es la línea de interconexión. Todas las mezclas representadas en la línea LN, forman fases conjugadas de la misma composición y pueden calcularse analíticamente los pesos relativos a las dos fases a partir de las composiciones, ó graficamente a partir del segmento de la línea de interconexión. El área de heterogeneidad ha de imaginarse como llena de un número infinito de líneas de interconexión. Estas líneas no son paralelas y de ordinario cambian lentamente de pendiente al cambiar la concentración. Sin embargo, son bastante comunes los casos en que hay inversión de la pendiente, y estos sistemas han sido llamados "solutrópicos". La solutropía desaparece frecuentemente cuando se calculan las concentraciones en fracciones molares, en vez de fracciones en peso, en especial cuando uno de los consolutos es agua, pero aún así, no siempre. En el punto P, se unen las dos ramas de la curva de solubilidad; las líneas de interconexión disminuyen de longitud a concentraciones más altas de C, hasta que se desvanece en el punto de pliegue P (llamado punto consolutivo). Como en este punto se forman dos capas líquidas de composición y densidad casi idénticas, el punto es una verdadera condición crítica.

En la evaluación y diseño de equipo de todo proceso de extracción en fase líquida, se debe insistir en la importancia de disponer de datos exactos del equilibrio entre los líquidos correspondientes. Como son relativamente pocos los sistemas ternarios investigados a fondo y muchísimo menos los sistemas cuaternarios, es menester, cuando se va a efectuar un nuevo proceso, recoger experimentalmente los datos antes de establecer los pormenores del proyecto. Evidentemente es deseable predecir los rasgos sobresalientes de los

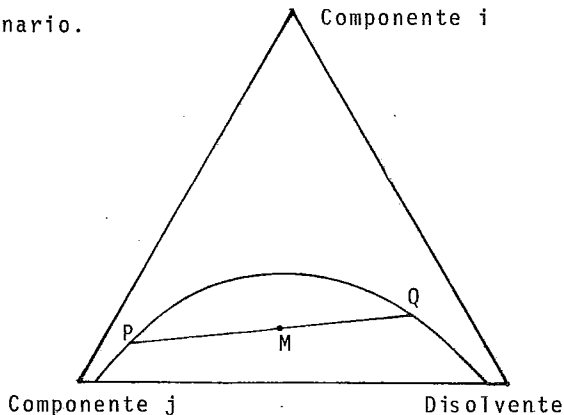
diagramas de equilibrio sin tener que recurrir al laboratorio, a partir de las propiedades de las sustancias que intervienen, propiedades que pueden encontrarse en la literatura. Cuantos más datos se posean para basar las predicciones, tanto mayor será la concordancia entre los equilibrios predichos y los observados. Incluso, una indicación cualitativa de la dirección de la distribución de un soluto entre dos disolventes es de gran valor en ciertas ocasiones.

I.4. DIAGRAMAS TERNARIOS. DETERMINACION DEL AREA DE DOS FASES.

De la recopilación de Alders (15) para determinar la forma del área de dos fases en un sistema, los métodos que se utilizan con mayor frecuencia son:

- a) Método analítico.
- b) Método de titulación.
- c) Método de construcción.

a) Método analítico: el principio de este método es que cualquier sistema heterogéneo M se separa en dos fases coexistentes P y Q, las cuales se analizan por separado. El análisis proporciona la composición de las fases y por lo tanto su localización en el diagrama ternario.



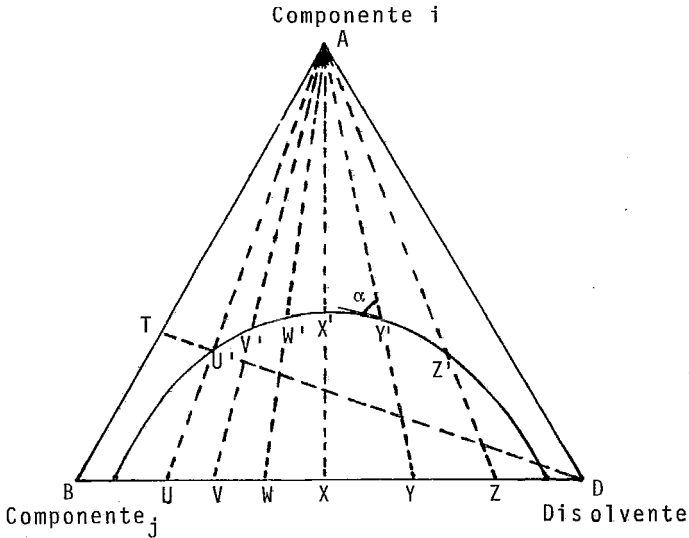
Cantidades conocidas de los componentes puros i y j, y disolvente (pesadas ó medidas dependiendo si el diagrama se construye en base a peso ó volumen), se colocan en un embudo de separación, en proporciones tales que el sistema ternario resultante sea heterogéneo. El sistema se mantiene a temperatura constante, y el embudo se agita vigorosamente para que se alcance el equilibrio entre las

fases. Posteriormente, se extrae el disolvente del sistema, por métodos específicos a cada sistema en especial; la composición de la mezcla binaria $i-j$ que queda después de remover el disolvente se puede determinar midiendo su índice de refracción (n_D), su densidad específica (d) ó cualquier otra propiedad física, haciendo uso de su relación con la composición de la mezcla. Generalmente también se realiza un análisis químico sobre la misma. Aplicando este método a sistemas ternarios heterogéneos a varias composiciones se obtiene el diagrama completo.

En este caso, sólo se necesita una propiedad física para determinar la composición de la mezcla binaria que resulta después de extraer el disolvente de la fase. Es evidente que la composición de cualquier fase ternaria se obtiene si se determinan dos propiedades físicas.

b) Método de titulación: consiste esencialmente en determinar varios puntos de la curva binodal por titulación calculando la composición de las mezclas saturadas y finalmente determinando una propiedad física apropiada (n_D ó d) de éstas. La propiedad física de las mezclas ternarias homogéneas se grafica en función de las concentraciones de sus componentes. Esta gráfica se utiliza para determinar la composición de las dos fases formadas por la separación de la mezcla ternaria en el área heterogénea, y por lo tanto determinar la posición de las líneas de unión.

Pequeñas cantidades de componente j y disolvente D se colocan en un tubo, creando un sistema heterogéneo de composición W , tal como se especifica en la siguiente figura. El tubo se mantiene a temperatura constante.



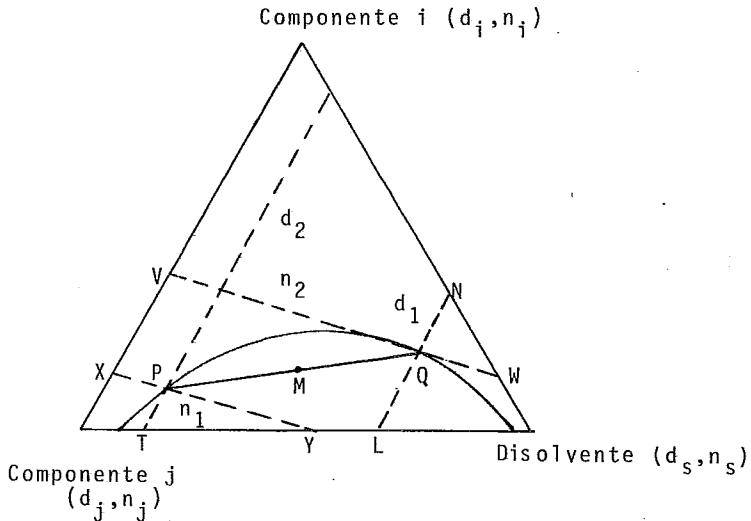
El componente i se añade gota a gota por medio de una bureta; durante la titulación, la composición del sistema se mueve a lo largo de la línea WA. A alguna concentración del componente i, correspondiente al punto W' en la curva binodal, el sistema se vuelve homogéneo. De las cantidades de i, j y el disolvente utilizado, se conoce la composición W'.

Si se realizan titulaciones similares para otros sistemas heterogéneos distintos de componente j y disolvente (U, V, X, Y y Z en la figura) se obtienen los correspondientes puntos de la curva binodal.

La confiabilidad del método de titulación depende de la exactitud con que se observe la transición del sistema turbio al transparente. La transición se observa mejor a medida que el ángulo α , formado por la línea que representa la composición del sistema durante la titulación (YA) y la tangente a la curva binodal en el punto de saturación (Y') se acerca a un ángulo recto. Si α tiende a cero,

el cambio se vuelve más difícil de observar ya que la transición de la solución turbia a la transparente se ve afectada fuertemente por pequeños cambios en la temperatura. Por ello, es preferible no determinar la composición de U' por titulación del sistema heterogéneo U con el componente i, pero si por titulación de la mezcla T con el disolvente D, utilizando el procedimiento inverso, o sea de un sistema homogéneo a uno heterogéneo.

c) Método de construcción: la forma más simple de encontrar la composición de fases coexistentes es este método. Para una serie de componentes i, j y disolvente D, se consideran dos propiedades físicas, como índice de refracción y densidad en su estado puro; al mezclarlos se obtienen dos fases, cuyas propiedades son también medidas.



Para encontrar la composición de la fase de extracción a partir de estos datos, se grafica primero la línea NL en el diagrama ternario. N representa el punto que indica la composición calculada.

tada para la mezcla binaria de i y D, y L la composición para la mezcla de j y D. Como la densidad se considera una propiedad aditiva, la línea NL da la composición de todos los puntos del sistema ternario a índice de refracción constante.

Este método requiere la medición de por lo menos dos propiedades físicas en cada fase. Dependiendo de las propiedades utilizadas, el diagrama se representa con respecto a una base molar, volumétrica o en peso.

Las desviaciones a la aditividad de las propiedades físicas pueden proporcionar diagramas irreales.

Es de hacer notar que la mayoría de los diagramas ternarios reportados en la literatura han sido construidos con la medición de dos o más propiedades de la mezcla, generalmente, índice de refracción, densidad y viscosidad.

II.1. PROPIEDADES Y PURIFICACION DE SUSTANCIAS.

Los componentes empleados en el presente trabajo -agua, etanol y metil isobutil cetona- fueron purificadas hasta lograr reproducir los índices de refracción reportados en la literatura, ya que en este parámetro está basado la técnica experimental propuesta. En cada componente se recurrió a otros parámetros para confirmar la pureza deseada.

AGUA: El agua utilizada fué purificada (16), a partir de una solución diluída de KMnO_4 en medio básico, en un destilador con hervidor de resistencia en camisa de cuarzo, para reducir el material orgánico presente en el agua. La medición de su conductividad específica promedio proporcionó un valor de 4×10^{-6} mohs/cm, (puente de conductividad Leeds & Northrup, con una constante de celda de 0.89 cm^{-1}). Este valor significa una concentración de iones de 4×10^{-5} en relación a las concentraciones de soluciones de NaCl, tomados de la literatura. La medición del índice de refracción también comprobó el alto grado de pureza obtenida por este procedimiento.

$$n_{\text{Dexperimental}}^{20} = 1.3330$$

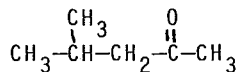
$$n_{\text{Dreportado}}^{20} = 1.33299$$

ALCOHOL ETILICO ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$): la purificación del alcohol etílico (EtOH anhidro, Técnica Química S.A., reactivo analítico), se realizó por medio de destilación simple, y posteriormente en presencia de permanganato de potasio. En ninguno de los dos casos, se

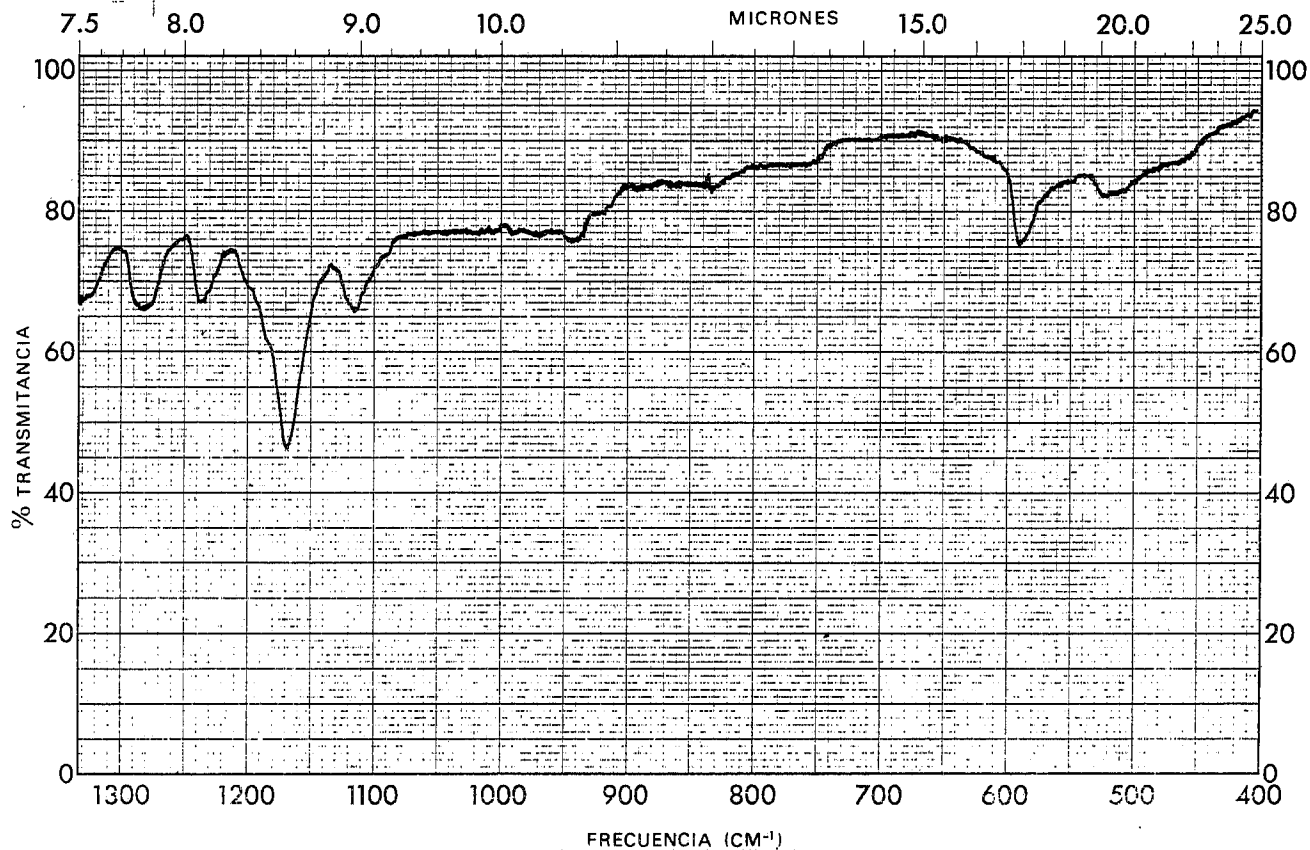
registró el valor de índice de refracción deseado. Se purificó entonces, con el método de destilación con Mg (17), con el siguiente procedimiento: se refluja una mezcla de 60 ml de etanol absoluto, 5 gr de Mg metálico y unas gotas de CCl_4 ó CHCl_3 (catalizador), hasta que todo el Mg se convierte en óxido. Se adicionan 900 ml más de etanol, se refluja por una hora, y posteriormente se destila. Se puede utilizar bromuro de etilo como catalizador si se desea excluir compuestos halogenados. La mayor parte del agua se puede remover refluando con CaO por varias horas, seguido de una destilación simple.

El procedimiento se llevó a cabo como se describe, utilizando Mg limpiado con HCl diluido, y se destiló posteriormente con CaO por varias horas. El índice de refracción obtenido fué de 1.3618^{20} . Comparando este valor con el reportado para el etanol puro, ($n_D^{20}=1.3614$) se observa que se obtuvo un 99.5% de pureza. Sin embargo, éste resultó altamente higroscópico, por lo que las condiciones para trabajar con él se tornaron difíciles. Para comprobar que la impureza en el alcohol era principalmente agua, se realizaron diluciones de composición conocida y los valores de índice de refracción de cada una de ellas se compararon con los reportados en la literatura (18). Se observó, que los valores de índice de refracción coincidían con los reportados, tomando en cuenta la cantidad que contenía el alcohol sin haber realizado dilución alguna. El valor de índice de refracción para el etanol, $n_D^{20}=1.3634$, indicó que el agua presente constituía un 3% de la mezcla, lo cuál se consideró aceptable para los objetivos del trabajo.

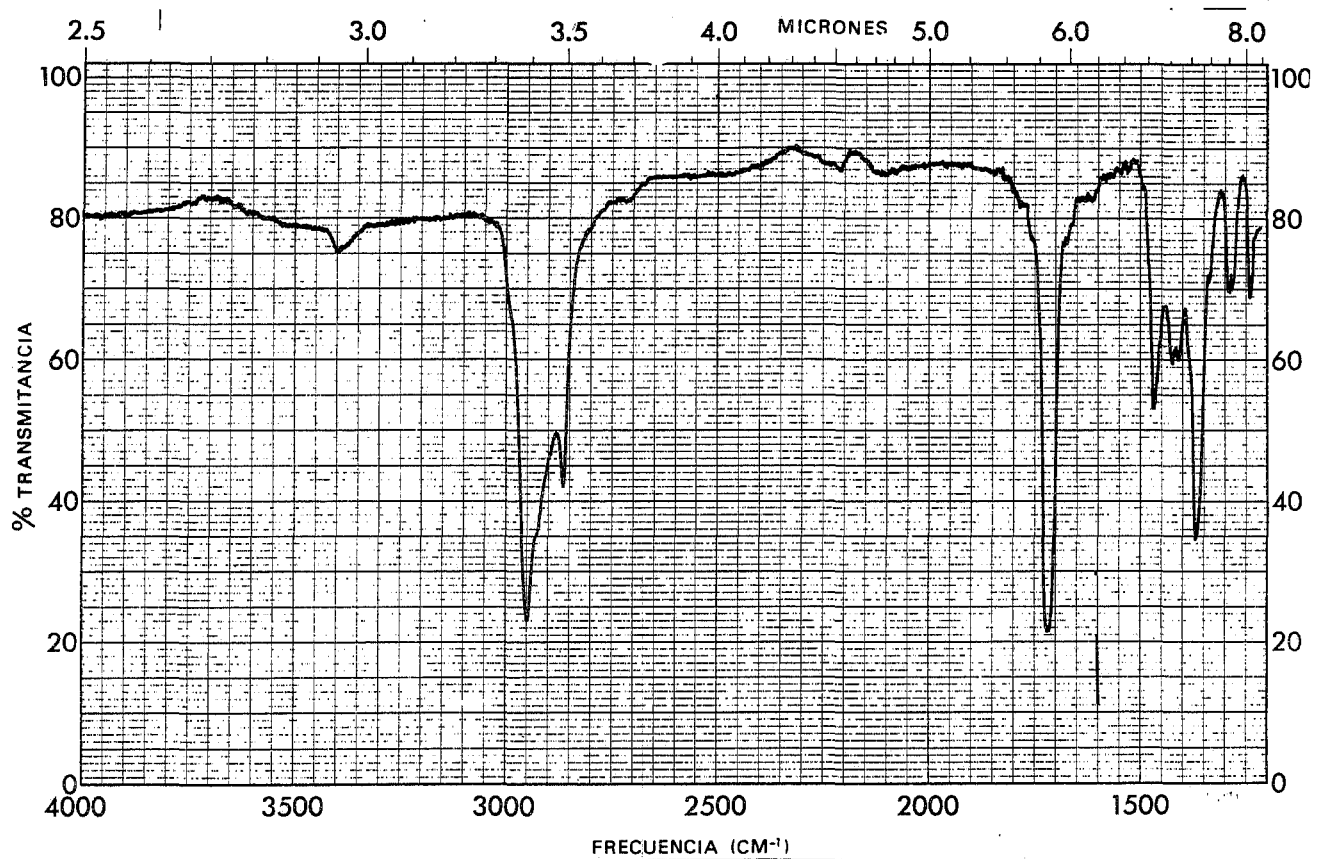
METIL ISOBUTIL CETONA: (4 metil 2 pentanona) (MIC).



Para purificar la cetona, se seleccionó un método específico para cetonas ramificadas (19), que consiste en los pasos siguientes: se prepara una solución saturada por uno o dos días de bisulfito de sodio (NaSO_3), y se agrega a la metil isobutil cetona, lentamente y con agitación. Se obtiene entonces, un complejo de color blanco brillante, el cual posteriormente se lava con agua fría, y se redisuelve con una solución de NaOH (aproximadamente 1 M) en frío. Posteriormente se destila con CaCl_2 anhidro. El procedimiento se siguió como se describe, obteniéndose un valor de índice de refracción para la cetona de 1.3661^{20} . Comparando este valor con el reportado en la literatura, (1.3662^{20}), se observa que se obtuvo un alto grado de pureza, con un error que cae en el intervalo de precisión del equipo utilizado. También se comprobó su pureza, por medio de su espectro de infrarrojo, el cuál muestra las bandas características del compuesto en comparación al reportado (Sadtler Research Lab. INC. The Matheson Co. INC, E. Rutherford N.J. #23). El espectro obtenido para el compuesto muestra además una banda en 800cm^{-1} la cuál podría interpretarse como trazas de algún elemento como Ca ó S, que permanecieron en la solución durante el procedimiento. Sin embargo, la presencia de trazas de estos elementos no influye sobre las determinaciones a efectuar sobre la cetona, ya que se observa que el índice de refracción proporciona el valor esperado. Se anexa el espectro obtenido para la cetona. (Merck, Darmstadt. pro analysi).

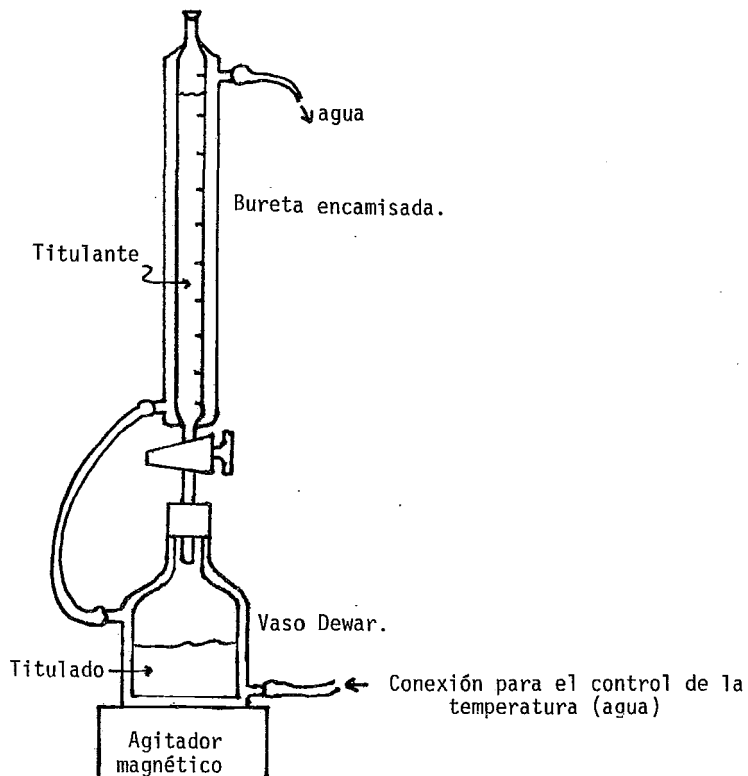


Espectro de infrarrojo de metil isobutil cetona.



II.2. DETERMINACION DE LA CURVA BINODAL. METODO DE TITULACION.

La curva binodal, ó domo de equilibrio para el sistema agua-etanol-metil isobutil cetona, se determinó por el método de titulación independiente. Para esto se utilizó un aparato a temperatura constante, como se muestra en la figura.



El aparato consiste en un vaso Dewar, al que se le adaptó una bureta encamisada, con el fin de mantener la temperatura constante ($20^{\circ}\text{C} \pm 0.1$). Esto se logró por medio de un refrigerador-calentador acoplado, el cuál por medio de una bomba hacía circular

agua a través del vaso, así como de la bureta. En el vaso, se colocó un termómetro para regular la temperatura del sistema. También se colocó al vaso sobre un agitador magnético para producir agitación uniforme durante el proceso de la titulación.

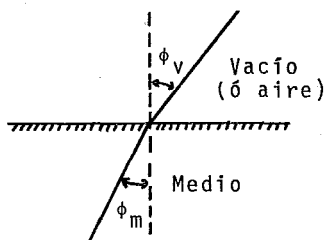
A diferentes mezclas de etanol-agua, se les tituló con metil isobutil cetona (MIC), hasta el punto donde se observaba la aparición de dos fases. Este punto se observó mejor colocando una lámpara de luz amarilla en la parte posterior del vaso que contenía a la mezcla titulada. Esta técnica se utilizó para proporciones de etanol de 10 a 70% en peso; debido a la gran cantidad de cetona que se debía utilizar para los puntos restantes de mayor cantidad de etanol, se tituló la cetona con una mezcla de etanol-agua de composición conocida, es decir, se llevó a cabo el procedimiento inverso.

La cantidad de agua que contenía el etanol, se consideró para los cálculos posteriores de las composiciones del sistema ternario en los puntos de la curva binodal.

La titulación independiente se prefirió al escalonamiento de doble bureta, para evitar la acumulación de errores de medición.

II.3. MEDICION DEL INDICE DE REFRACCION:

El término refractómetro (10) se aplica principalmente a instrumentos para determinar el índice de refracción de un líquido, aunque existen aparatos para determinar la propiedad de un sólido. El índice de refracción n para un líquido ó un sólido isotrópico, es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la encontrada en otro medio. Se puede definir ésta, en relación a la superficie del medio expuesto al vacío, como se muestra en la figura



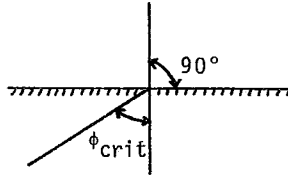
El índice de refracción, se puede expresar entonces como la relación entre el seno del ángulo ϕ_v , formado por el rayo de luz con la normal a la superficie en el vacío, y el seno del ángulo ϕ_m correspondiente, en el medio

$$n = \frac{c_v}{c_m} = \frac{\text{sen } \phi_v}{\text{sen } \phi_m}$$

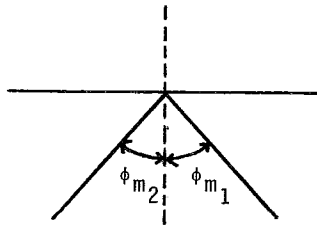
Es más común referirse al índice de refracción del aire (1 atm), que el del vacío, por razones de conveniencia.

El índice de refracción es función de la longitud de onda y de la temperatura. Generalmente se especifica a 20-25°C; y la longitud de onda es la de la línea amarilla D del sodio (doblete a 5890-5896 Å), por lo que se le da el símbolo n_D^{20} .

La mayoría de los refractómetros operan bajo el concepto del ángulo crítico ϕ_{crit} ; este es el ángulo ϕ_m para el que ϕ_v (ó ϕ_{aire}) es 90° exactamente.



Cuando un rayo incide en el medio, con cualquier ángulo mayor de ϕ_{m1} , será totalmente reflejado en un ángulo ϕ_{m2} igual al anterior.



El índice de refracción se da en términos del ángulo crítico por la relación

$$n = \frac{c_v}{c_l} = \frac{1}{\text{sen } \phi_{crit}}$$

En un refractómetro, el ángulo crítico a medir es el de un prisma interno en contacto con el líquido, ya que el índice de refracción del vidrio es mayor que el del líquido. Entonces

$$\frac{c_l}{c_{vid}} = \frac{c_v c_l}{c_v c_{vid}} = \frac{n_{vid}}{n} = \frac{1}{\text{sen } \phi_{vid}}$$

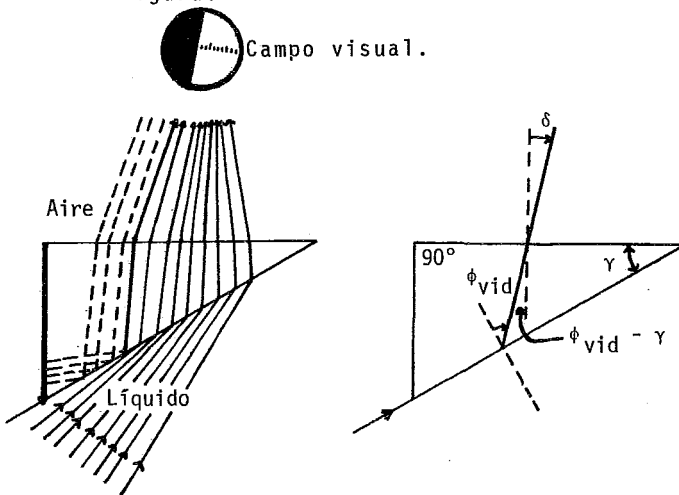
donde n_{vid} es el índice de refracción del vidrio, y ϕ_{vid} el ángulo crítico en el vidrio.


Por relaciones trigonométricas se puede demostrar que,

$$n = \text{sen} \delta \cos \gamma + \text{sen} \gamma \sqrt{n_{\text{vid}}^2 - \text{sen}^2 \delta}$$

donde γ es el ángulo del prisma (ángulo entre dos caras transmisoras), y δ es el ángulo del rayo crítico respecto a la normal a la cara del prisma de vidrio con el aire.

El tipo de refractómetro más preciso es el de inmersión. Contiene un prisma colocado en el extremo de un tubo óptico que contiene lentes objetivos, una escala reticular y un ocular. También posee un prisma compensador de Amici; el esquema del aparato se muestra en la figura.

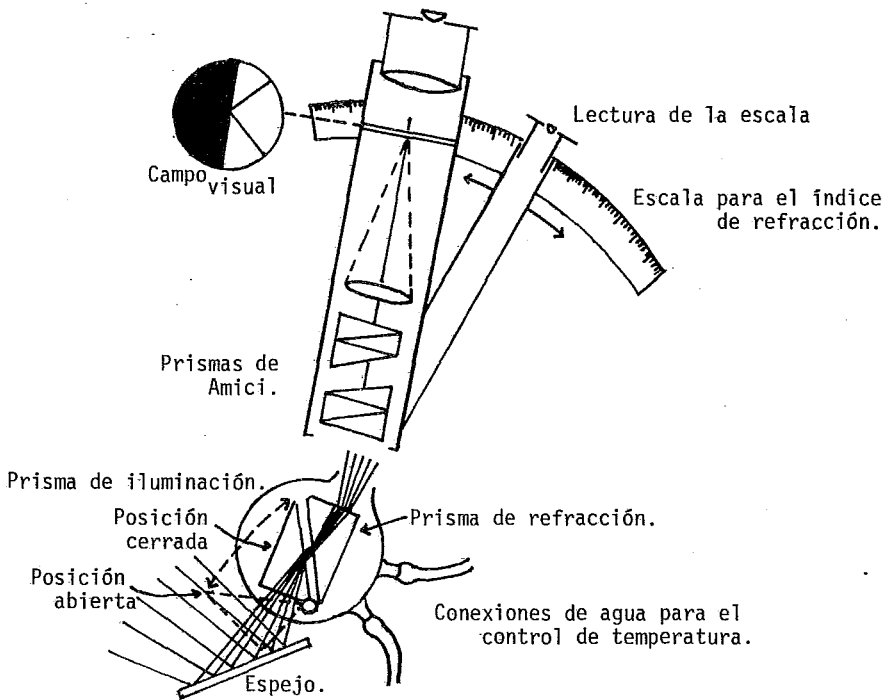


 Campo visual.

Para utilizarlo, el instrumento se sumerge en un recipiente con el líquido, colocado en un baño para controlar la temperatura. Un espejo en el baño refleja la luz en el fondo del recipiente, en el ángulo requerido, con un poco de divergencia angular. El campo de observación se divide en un área iluminada y un área oscura; la escala de lectura, que corresponde a la frontera (rayo crítico) de posición, se lee y se refiere a una tabla para obtener el indi-

ce de refracción. Este instrumento es capaz de medir la propiedad con una resolución de ± 0.00003 . Su escala cubre normalmente un intervalo pequeño; se requiere entonces un conjunto de refractómetros o de prismas intercambiables para cubrir el intervalo normal de índice de refracción para líquidos.

El refractómetro más utilizado, es el llamado de Abbe, mostrado en la figura.



Este difiere del refractómetro de inmersión, en dos aspectos importantes. Primero, en vez de sumergirlo dentro del líquido, contiene sólo unas gotas del mismo colocadas por capilaridad,

entre el prisma de refracción y el prisma de iluminación. En segundo término, en vez de leer la posición de la frontera del rayo crítico en la escala, uno ajusta la frontera de tal forma que sea la intersección de un par de ramas del rayo, rotando el prisma de refracción hasta que el eje del telescopio adquiere el ángulo δ requerido con la normal a la intercara del prisma con el aire. El índice de refracción se lee entonces directamente de una escala asociada a la rotación del prisma.

El refractómetro de Abbe, contiene dos prismas compensadores de Amici colocados de forma que puedan rotar en direcciones opuestas. Un prisma de Amici es un prisma compuesto de dos clases diferentes de vidrio, diseñados para producir una cantidad considerable de dispersión, pero no produce desviación angular de la luz correspondiente a la línea D del sodio. Utilizando los dos prismas, la dispersión neta puede ser variada de cero a algún valor máximo en cualquier dirección. El propósito de incorporar los prismas de Amici es el de compensar la dispersión de la muestra para producir el mismo resultado que se obtendría si se usara un arco de sodio para la iluminación. Esto se logra rotando los prismas hasta que la franja colorida desaparece del campo óptico, y la frontera entre los campos iluminado y oscuro se vuelve agudo. Debe considerarse que la dispersión de la muestra no siempre se compensa totalmente, ya que la dispersión no se define exactamente por un solo parámetro para cualquier sustancia. La mayor precisión se obtiene iluminando con un arco de sodio, y cuando los prismas de Amici se colocan de forma que la dispersión sea nula.

El refractómetro de Abbe es menos preciso (± 0.0001) que el de inmersión y necesita un control menos exacto de temperatura

($\pm 0.2^{\circ}\text{C}$). Para este propósito, el agua de un baño termostato se hace circular a través de los alrededores del prisma, por medio de una bomba de circulación.

El procedimiento para efectuar mediciones de índice de refracción, debe ser extremadamente cuidadoso. El aparato es un instrumento esencialmente analítico, utilizado para determinar la composición de mezclas binarias, o para comprobar la pureza de compuestos.

II.4. DETERMINACION DE LAS LINEAS DE INDICE DE REFRACCION.

Para la construcción del diagrama de equilibrio líquido-líquido que nos ocupa este trabajo, se deben determinar ciertas propiedades de las mezclas de distinta composición que proporcionen datos que completen tal diagrama. Para ésto se escogió al índice de refracción, ya que es una propiedad fácilmente medible y precisa.

Se utilizó un refractómetro del tipo Abbe (Carl Zeiss 388188, Germany), para la medición del índice de refracción, con una resolución de ± 0.0001 . El refractómetro se adaptó a un control de temperatura (Lauda K-2/R, Brinkmann) a un valor de $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Para observar con mayor nitidez el campo, se utilizó una lámpara, y se procuró trabajar con la mayor limpieza posible conservando al refractómetro libre de partículas, tales como polvo ó residuos de otras sustancias.

Se procedió partiendo de diferentes mezclas de etanol-agua, preparadas gravimétricamente y comprobadas mediante los valores de índice de refracción reportados en la literatura (18). El criterio de selección del par etanol-agua, responde a la amplia disponibilidad de datos presentados en otras fuentes, lo que permitió en este caso comprobar composiciones y disminuir errores experimentales.

A las mezclas originales de etanol-agua, se adicionó sistemáticamente diferentes cantidades del tercer componente, metil isobutil cetona; la mezcla se conservó a baja temperatura en un baño de hielo, para evitar la evaporación de alguno de los componen-

tes, y así impedir la variación en la composición de tal mezcla. Las proporciones fueron calculadas por pesada, y se determinó posteriormente su índice de refracción, esperando aproximadamente medio minuto para que la mezcla alcanzara equilibrio térmico (21). Con este procedimiento, se obtuvieron rectas de índice de refracción en función del porcentaje de MIC, a EtOH/H₂O constante. La determinación del índice de refracción, se realizó para cada composición con réplicas.

II.5. DETERMINACION DE LAS LINEAS DE UNION.

La técnica utilizada, y los datos experimentales obtenidos, proporcionan una ventaja adicional: la localización de las líneas de unión o interconexión en el diagrama ternario.

Para esto, se elaboran mezclas a dos fases de composición conocida, calculada por relación en peso. Las mezclas se colocaron en ampollitas selladas, para evitar la evaporación de alguno de los componentes. Las ampollitas se colocaron en un baño a temperatura constante (20°C), durante seis horas aproximadamente, para permitir la saturación de cada una de las dos fases; durante este tiempo, se agitaba vigorosamente la mezcla durante intervalos de 20-30 min.

Posteriormente, se midió el índice de refracción de la fase rica en agua, procurando evitar el enturbiamiento de las fases; esto se logró introduciendo una pipeta Pasteur en el seno de la fase a medir. La relación a índice de refracción de esta medición se conocía a consecuencia de los datos obtenidos con la construcción de las líneas de índice de refracción. Calculando de esta forma la composición de la fase rica en agua, se tenían entonces dos puntos sobre el domo de equilibrio, por lo que el tercer punto del mismo se obtuvo por extrapolación.

III.1. CURVA BINODAL.

La determinación de la curva binodal por el método de titulación independiente proporcionó los siguientes resultados. (Figura 1.) Los primeros siete puntos se obtuvieron a partir de la titulación de mezclas de etanol-agua, de composición conocida, con la metil isobutil cetona, y los tres últimos puntos, mediante el procedimiento inverso, es decir, titulando la cetona con una mezcla de etanol-agua de composición inicial conocida. Los porcentajes de cada componente se dan en relación en peso, calculados a partir de los volúmenes obtenidos por la titulación y los datos de densidad reportados en la literatura (18) para cada componente a 20°C: $d_{H_2O}^{20} = 0.9982$, $d_{EtOH}^{20} = 0.7893$ y $d_{MIC}^{20} = 0.8008$.

| % EtOH inicial | % EtOH | % H ₂ O | % MIC |
|-------------------|--------|--------------------|-------|
| 10 | 9.36 | 88.67 | 1.95 |
| 20 | 18.84 | 78.66 | 4.96 |
| 30 | 26.77 | 65.97 | 7.24 |
| 40 | 31.43 | 48.27 | 20.27 |
| 50 | 31.08 | 31.53 | 37.37 |
| 60 | 30.49 | 20.32 | 49.18 |
| 70 | 24.22 | 13.74 | 62.02 |
| 20 | 17.50 | 7.00 | 75.50 |
| 30 | 3.58 | 3.21 | 93.14 |
| 40 | 0.538 | 2.08 | 97.38 |

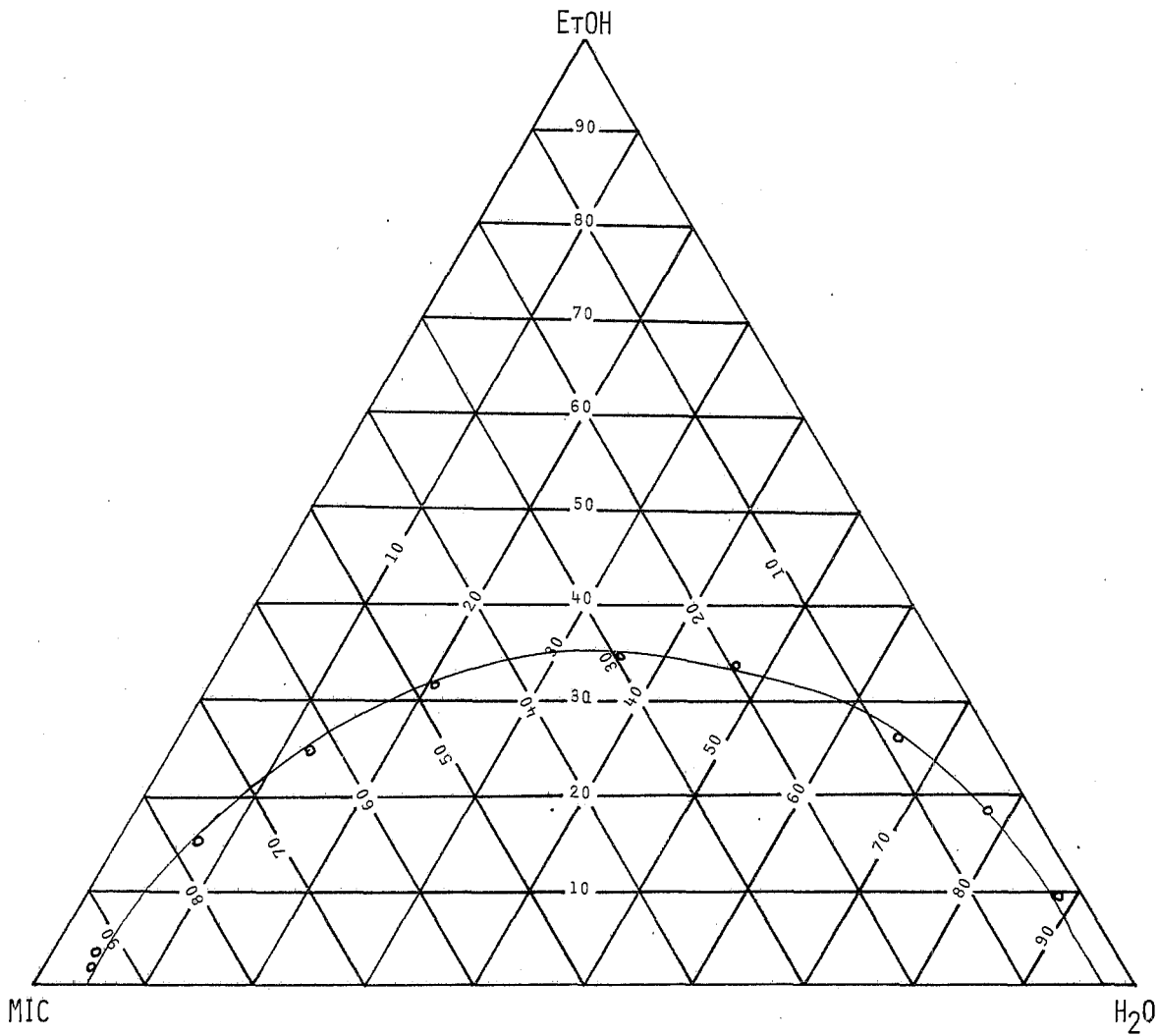


Figura 1.

Existen varias formas para tratar los datos del domo de equilibrio, con el objeto de obtener una función que permita interpolar para distintos valores de composición en la curva binodal.

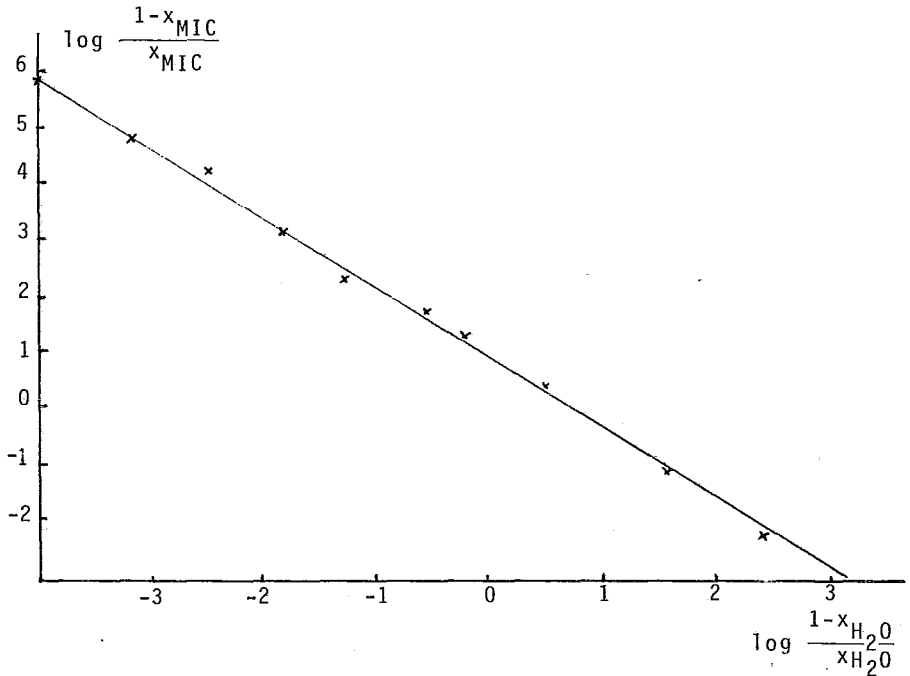
Uno de los modelos propuestos por Treybal (14), para representar domos de equilibrio o zonas de inmiscibilidad, es la ecuación

$$\log \frac{1-x_a}{x_a} = b + m \log \frac{1-x_b}{x_b}$$

donde x_a y x_b son las composiciones del par inmiscible (agua-metil isobutil cetona), y las constantes b y m son evaluadas por regresión. A pesar de que este método adolece principalmente del hecho de que en las coordenadas no se indica la concentración del componente distribuido (etanol), al aplicarlo sobre los datos del domo de equilibrio del sistema en estudio proporcionó una línea recta útil para interpolación.

Los datos se expresaron en fracción mol, utilizando los pesos moleculares de cada componente:

| x_{H_2O} | x_{MIC} |
|------------|-----------|
| 0.9567 | 0.0037 |
| 0.9049 | 0.0102 |
| 0.8485 | 0.0167 |
| 0.7517 | 0.0567 |
| 0.6255 | 0.1333 |
| 0.4945 | 0.2152 |
| 0.3997 | 0.3245 |
| 0.2552 | 0.4951 |
| 0.1502 | 0.7841 |
| 0.1050 | 0.8843 |



La ecuación aplicada proporcionó los siguientes parámetros, quedando la ecuación

$$\log \frac{1-x_{MIC}}{x_{MIC}} = 0.5562 - 1.4535 \log \frac{1-x_{H_2O}}{x_{H_2O}}$$

con un coeficiente de correlación de 0.9988.

Esta ecuación es útil entonces para interpolar datos en el domo de equilibrio.

Las solubilidades límite reportadas en la literatura para los componentes agua y metil isobutil cetona, son, a 20°C (19):

$$MIC/H_2O = 2.04 \% \text{ en peso}$$

$$H_2O/MIC = 2.41 \% \text{ en peso.}$$

III.2. LINEAS DE INDICE DE REFRACCION.

Los datos que a continuación se presentan, corresponden a las líneas de índice de refracción, elaboradas como se indicó anteriormente. Además de estos datos, se proporcionan el porcentaje inicial de etanol, la pendiente (m), el coeficiente de correlación (r) y la ordenada al origen (n_{lim}) de la recta, cuya ecuación es $n_D = n_{lim} + m \text{ % peso MIC}$.

10.0% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1.3395 | 0.0 | $n_{lim} = 1.33959$ $m = 11.6816 \times 10^{-4}$ $r = 0.996$ |
| 1.3402 | 0.455 | |
| 1.3405 | 0.854 | |
| 1.3417 | 1.779 | |

20.0% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1.3469 | 0.0 | $n_{lim} = 1.3468$ $m = 9.6841 \times 10^{-4}$ $r = 0.9998$ |
| 1.3473 | 0.5120 | |
| 1.3478 | 0.9108 | |
| 1.3486 | 1.7625 | |
| 1.3491 | 2.4017 | |

30.0% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1.3535 | 0.0 | $n_{lim} = 1.35354$ $m = 5.9004 \times 10^{-4}$ $r = 0.996$ |
| 1.3545 | 1.6888 | |
| 1.3557 | 3.3150 | |
| 1.3562 | 4.6810 | |
| 1.3572 | 6.2340 | |

33.27% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|-----------------------------|
| 1.3552 | 0.0 | |
| 1.3562 | 1.590 | |
| 1.3572 | 3.400 | $n_{lim} = 1.3554$ |
| 1.3579 | 4.560 | |
| 1.3589 | 6.490 | |
| 1.3597 | 7.950 | $m = 5.1303 \times 10^{-4}$ |
| 1.3601 | 9.200 | $r = 0.997$ |
| 1.3607 | 10.700 | |

40.0% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|----------------------------|
| 1.3583 | 0.0 | |
| 1.3595 | 2.6731 | |
| 1.3602 | 4.2647 | $n_{lim} = 1.35838$ |
| 1.3618 | 7.6885 | |
| 1.3637 | 12.2810 | $m = 4.335 \times 10^{-4}$ |
| 1.3647 | 14.5371 | $r = 0.9998$ |
| 1.3671 | 20.1885 | |

44.66% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|---------------------------|
| 1.3600 | 0.0 | |
| 1.3618 | 4.0910 | |
| 1.3630 | 7.7069 | $n_{lim} = 1.3599$ |
| 1.3645 | 11.5038 | |
| 1.3658 | 14.6728 | $m = 4.07 \times 10^{-4}$ |
| 1.3672 | 17.7918 | |
| 1.3685 | 20.5891 | $r = 0.9993$ |
| 1.3695 | 23.3319 | |

50.0% EtOH

| n_D | % peso MIC |
|--------|------------|
| 1.3616 | 0.0 |
| 1.3642 | 6.560 |
| 1.3663 | 12.070 |
| 1.3684 | 17.270 |

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|-----------------------------|
| 1.3692 | 19.640 | |
| 1.3702 | 21.720 | $n_{lim} = 1.36163$ |
| 1.3727 | 27.470 | |
| 1.3736 | 30.790 | $m = 3.9065 \times 10^{-4}$ |
| 1.3750 | 34.150 | $r = 0.9996$ |

55.0% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|-----------------------------|
| 1.3628 | 0.0 | |
| 1.3655 | 8.1236 | |
| 1.3670 | 11.8067 | $n_{lim} = 1.36266$ |
| 1.3682 | 15.2600 | |
| 1.3695 | 18.6446 | $m = 3.6783 \times 10^{-4}$ |
| 1.3705 | 21.1423 | |
| 1.3715 | 24.0895 | $r = 0.9996$ |
| 1.3725 | 26.5220 | |

60.0% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|---------------------------|
| 1.3638 | 0.0 | |
| 1.3691 | 15.070 | |
| 1.3730 | 25.900 | $n_{lim} = 1.36383$ |
| 1.3761 | 34.830 | |
| 1.3786 | 41.420 | $m = 3.53 \times 10^{-4}$ |
| 1.3807 | 47.230 | |
| 1.3822 | 52.180 | $r = 0.9997$ |
| 1.3832 | 55.580 | |

62.66% EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|--|
| 1.3642 | 0.0 | |
| 1.3650 | 1.9076 | |
| 1.3655 | 3.4583 | |
| 1.3658 | 4.3149 | |

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|-----------------------------|
| 1.3660 | 5.1056 | $n_{lim} = 1.3643$ |
| 1.3665 | 6.8545 | $m = 3.1933 \times 10^{-4}$ |
| 1.3670 | 8.1795 | $r = 0.9990$ |
| 1.3675 | 9.6226 | |

70 % EtOH

| n_D | % peso MIC | |
|--------|------------|----------------------------|
| 1.3652 | 0.0 | |
| 1.3677 | 8.0064 | $n_{lim} = 1.3651$ |
| 1.3704 | 15.7980 | $m = 3.308 \times 10^{-4}$ |
| 1.3722 | 21.6180 | $r = 0.9998$ |
| 1.3738 | 26.0217 | |
| 1.3755 | 31.2494 | |
| 1.3769 | 35.7571 | |
| 1.3777 | 38.1982 | |

La Figura 2. presenta las líneas de índice de refracción, colocadas sobre el domo de equilibrio obtenido por el método de titulación independiente. Para cada una de las rectas, se muestra la correspondiente composición inicial de etanol.

En todos los casos, como se puede observar, se obtuvieron coeficientes de correlación superiores a 0.99. La aceptación de las rectas, se sujetó no sólo a un coeficiente de correlación de este orden, sino también a la coincidencia de la ordenada al origen con el índice de refracción de la mezcla etanol-agua original, en el intervalo de los límites de precisión del equipo utilizado. La Figura 3. muestra una de las rectas; en ella se puede observar también un punto donde el índice de refracción se mantiene constante en un intervalo corto de concentraciones (observado al agregar la MIC en volúmenes de aproximadamente 0.2ml). Después de cierta cantidad el campo del refractómetro presenta dispersión. Este punto corresponde a la saturación de una de las fases y el inicio del incremento volumétrico de la segunda.

Estos valores se compararon con la intersección de composición en el domo de equilibrio y los valores extrapolados de las rectas de índice de refracción en función del porcentaje de cetona presente, lo que permitió estimar el error por titulación en la determinación del domo de equilibrio. La técnica de titulación presenta errores de 0.25%.

A partir de las rectas de índice de refracción, se puede calcular la composición de los puntos que corresponden a la formación de dos fases. Se presentan los datos obtenidos de esta forma, así como los índices de refracción correspondientes a ese punto.

| % de etanol inicial | % MIC | %H ₂ O | % EtOH | n _D |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------|--------|----------------|
| 10,00 | 2.0 | 89.0 | 9.0 | 1.3418 |
| 20,00 | 3.5 | 77.5 | 19.0 | 1.3502 |
| 30,00 | 10.0 | 63.0 | 27.0 | 1.3594 |
| 33.27 | 14.0 | 57.0 | 29.0 | 1.3624 |
| 40.00 | 22.0 | 47.0 | 31.0 | 1.3678 |
| 44.66 | 28.0 | 40.0 | 32.0 | 1.3713 |
| 50.00 | 36.0 | 32.0 | 32.0 | 1.3756 |
| 55.00 | 43.0 | 25.5 | 31.5 | 1.3786 |
| 60.00 | 52.5 | 19.0 | 28.5 | 1.3823 |
| 62.66 | 59.0 | 15.5 | 25.5 | 1.3833 |
| 70.00 | no toca al domo de equilibrio (no existe formación de dos fases). | | | |

Las composiciones antes señaladas, se obtuvieron gráficamente; sin embargo se observa que los datos obtenidos por titulación son muy cercanos a estos valores. (error de 0.25%)

La Figura 4. presenta todas las rectas, indicándose los índices de refracción iniciales de las mezclas etanol-agua de las que se parte. La Figura 5. presenta las rectas con el punto de formación de dos fases, los cuales forman parte del domo de equilibrio.

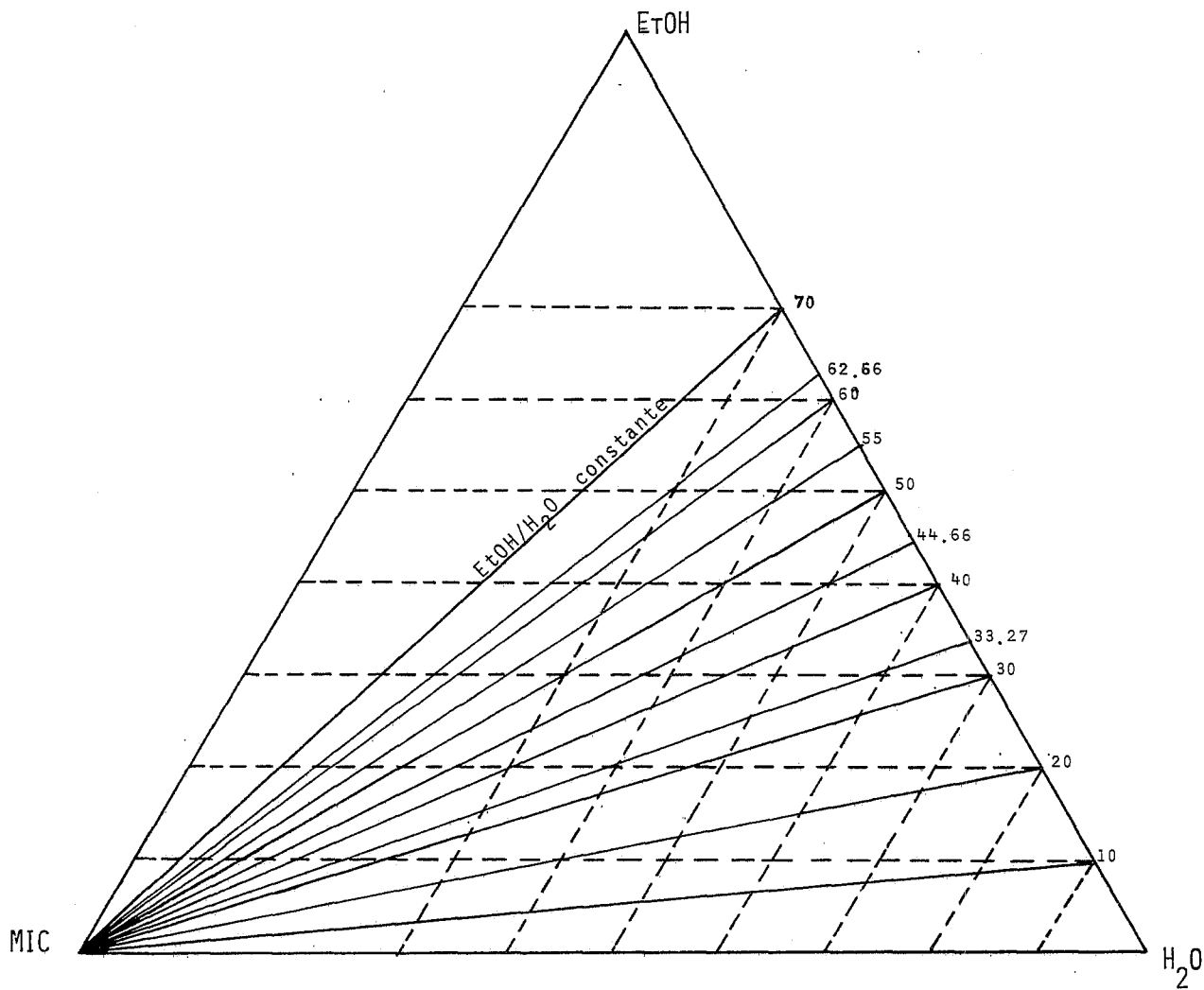


Figura 2.

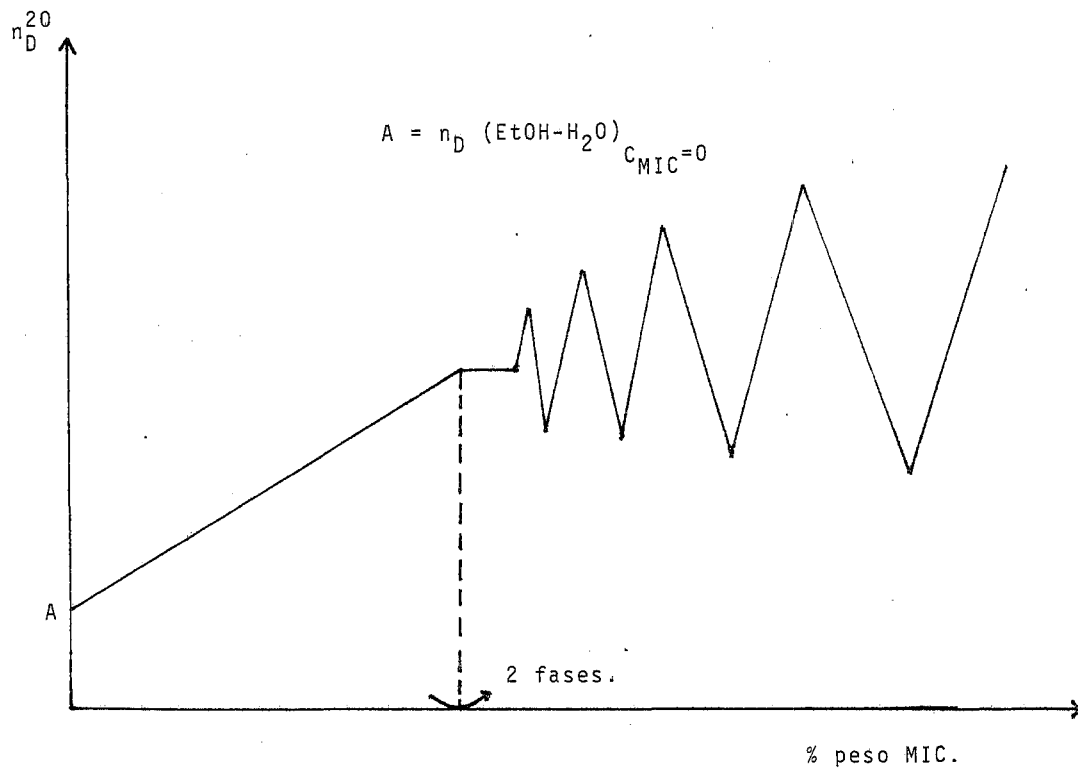
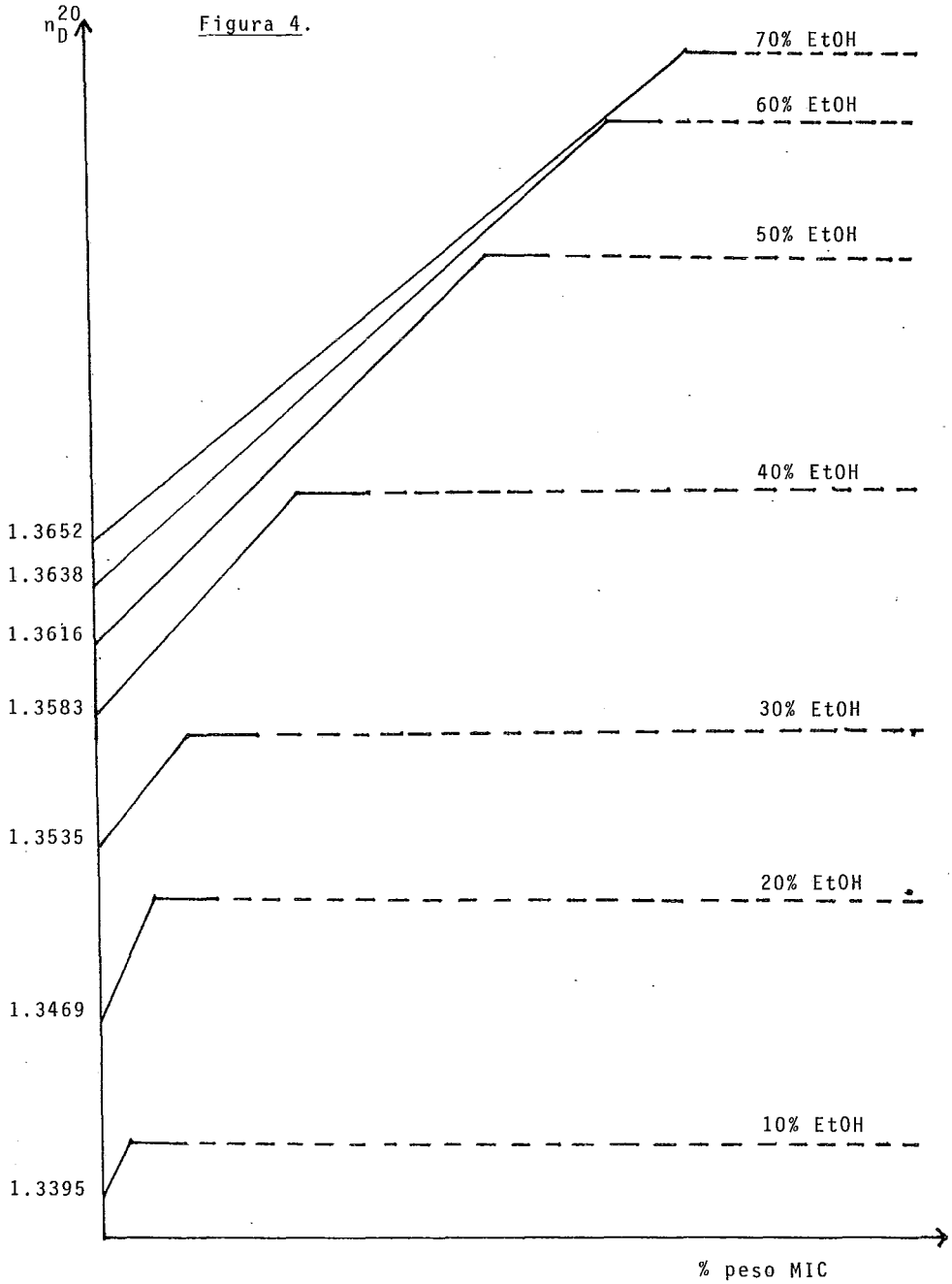
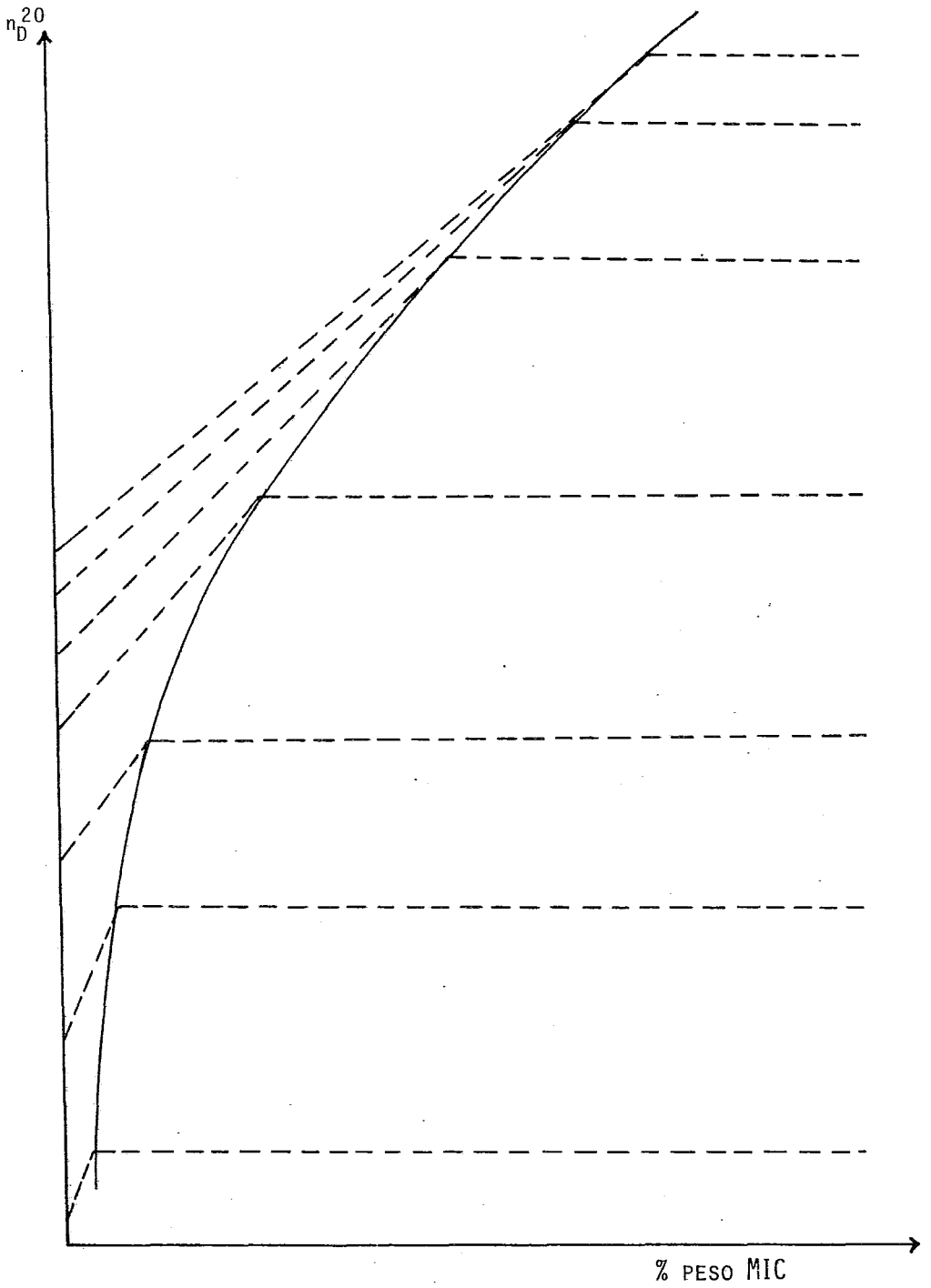


Figura 3.

Figura 4.





III.3. LINEAS DE UNION (INTERCONEXION) DEL DOMO DE EQUILIBRIO.

La localización de las líneas de unión del domo de equilibrio tiene por objeto, conocer la composición de una mezcla a dos fases de los tres componentes.

Para esto, se siguió el procedimiento descrito anteriormente. Se calcula la composición de la mezcla rica en agua, y conociendo la composición inicial de la mezcla de dos fases, se puede localizar la línea de unión sobre la zona de dos fases que se presenta en el trabajo. La medición del índice de refracción se realiza sobre la fase rica en agua, ya que su valor es exacto. Esto se debe a que al momento de medir la propiedad de la zona rica en cetona, no se distingue la línea de separación de la zona oscura y clara de refractómetro; probablemente, esta zona se enturbia fácilmente, ya que su densidad es menor a la zona rica en agua.

Para el cálculo de las composiciones a partir del valor del índice de refracción, se realiza una interpolación sobre la recta que describe a esta propiedad en función de la composición de agua, en los puntos de la curva binodal. Los datos, y los parámetros de la recta son los siguientes.

| % peso agua sobre la curva binodal | n_D |
|---------------------------------------|--------|
| 89.00 | 1.3418 |
| 77.50 | 1.3502 |
| 63.00 | 1.3594 |
| 57.00 | 1.3624 |
| 47.00 | 1.3678 |
| 40.00 | 1.3713 |
| 32.00 | 1.3756 |
| 25.50 | 1.3786 |
| 19.00 | 1.3823 |
| 15.50 | 1.3833 |

La pendiente de la recta es -0.00055 , la ordenada al origen, de 1.3931 , y se obtiene un coeficiente de correlación de $r = 0.99887$. La ecuación de la recta es $n_D = 1.3931 - 0.00055 \text{ \% peso H}_2\text{O}$.

Los datos que se presentan, corresponden a cada una de las líneas de unión localizadas sobre el domo de equilibrio de la Figura 6.

Recta #1.

Composiciones iniciales: 48.58% H₂O
(porcentaje en peso) 34.83% MIC
16.59% EtOH



Valor del índice de refracción de la zona rica en agua,
 $n_D = 1.3492$

De la recta de índice de refracción en función de la composición de agua, indicada anteriormente, se calcula el porcentaje de agua correspondiente a este valor. En este caso resulta de 78.88%. Con este valor, se localiza en el domo de equilibrio las composiciones correspondientes de etanol y de cetona.

Composiciones de la zona rica en agua: 78.88% H₂O
3.22% MIC
17.90% EtOH

La recta que une estos dos puntos, proporciona la composición de la fase rica en cetona, la cual es 8.00% H₂O
78.00% MIC
14.00% EtOH.

Recta #2. Siguiendo el mismo procedimiento se obtiene:

$$n_D = 1.3552$$

| | % H ₂ O | % MIC | % EtOH |
|---------------------------------------------|--------------------|-------|--------|
| Composiciones iniciales: | 34.19 | 41.31 | 24.50 |
| Composiciones de la zona rica en agua: | 68.02 | 8.00 | 24.00 |
| Composiciones de la zona rica en cetona: | 15.00 | 60.00 | 25.00 |

Recta #3.

$$n_D = 1.3545$$

| | % H ₂ O | % MIC | % EtOH |
|---------------------------------------------|--------------------|-------|--------|
| Composiciones iniciales: | 37.98 | 37.81 | 24.21 |
| Composiciones de la zona rica en agua: | 69.27 | 6.00 | 24.73 |
| Composiciones de la zona rica en cetona: | 14.00 | 63.00 | 23.00 |

Recta #4.

$$n_D = 1.3518$$

| | % H ₂ O | % MIC | % EtOH |
|---------------------------------------------|--------------------|-------|--------|
| Composiciones iniciales: | 30.05 | 49.56 | 20.39 |
| Composiciones de la zona rica en agua: | 74.50 | 4.50 | 21.00 |
| Composiciones de la zona rica en cetona: | 10.00 | 87.50 | 18.50 |

Recta # 5.

$$n_D = 1.3457$$

| | %H ₂ O | % MIC | %EtOH |
|---------------------------------------------|-------------------|-------|-------|
| Composiciones iniciales: | 29.80 | 61.33 | 8.87 |
| Composiciones de la zona rica en agua: | 85.50 | 1.50 | 13.00 |
| Composiciones de la zona rica en cetona: | 5.50 | 86.50 | 8.00 |

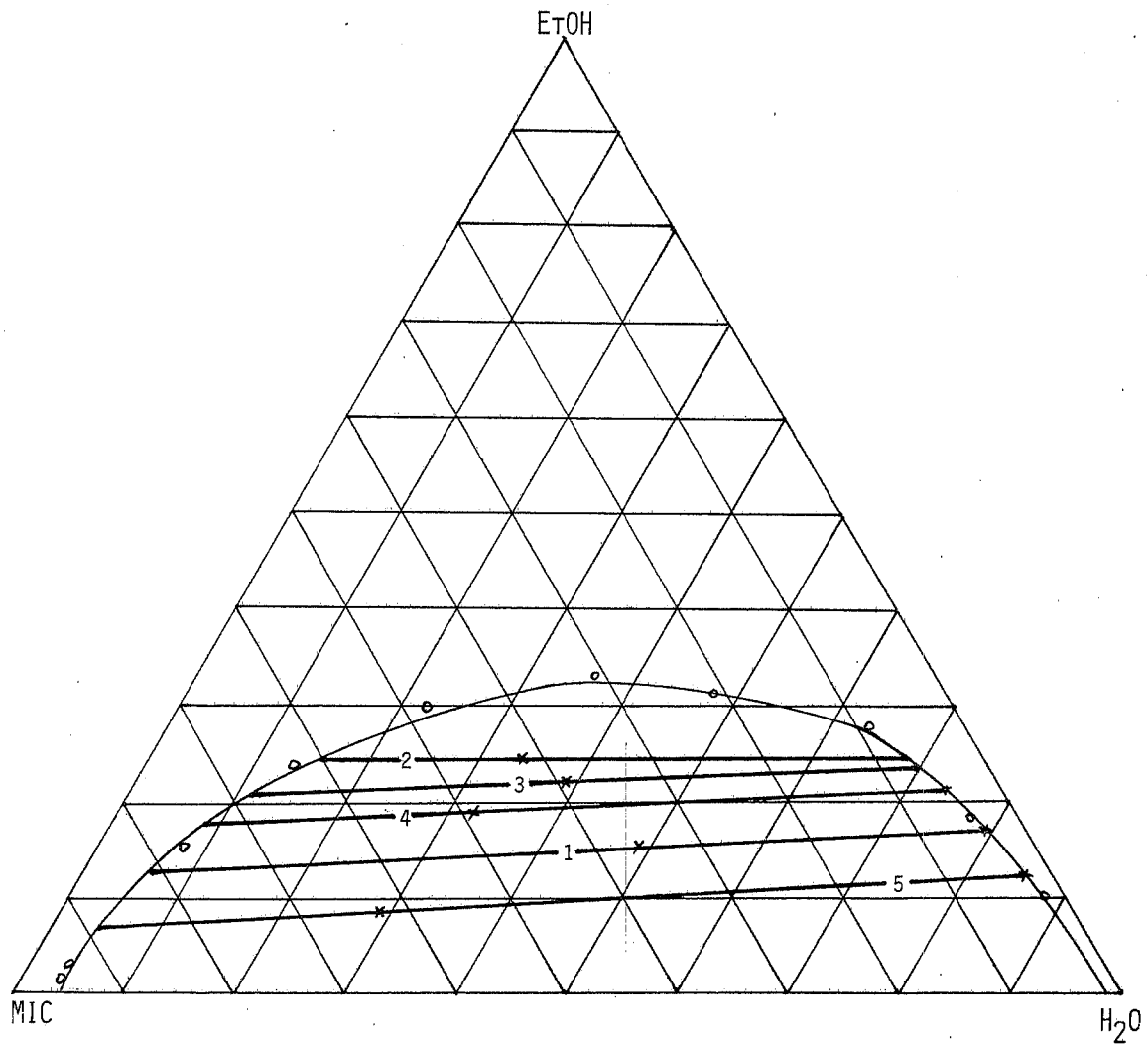


Figura 6.

En la Figura 7., se observa que si se tiene un destilado de agua-MIC a dos fases, para conocer su composición global en el punto a se recorre con un titulante etanol-agua de composición conocida (en este caso 70-30%), hasta el punto de desaparición de dos fases. El índice de refracción en este punto es único; para aumentar la precisión, se continúa la titulación en la zona de una sola fase, donde se pueden tomar mediciones del índice de refracción y encontrar su composición con las curvas de índice de refracción obtenidas.

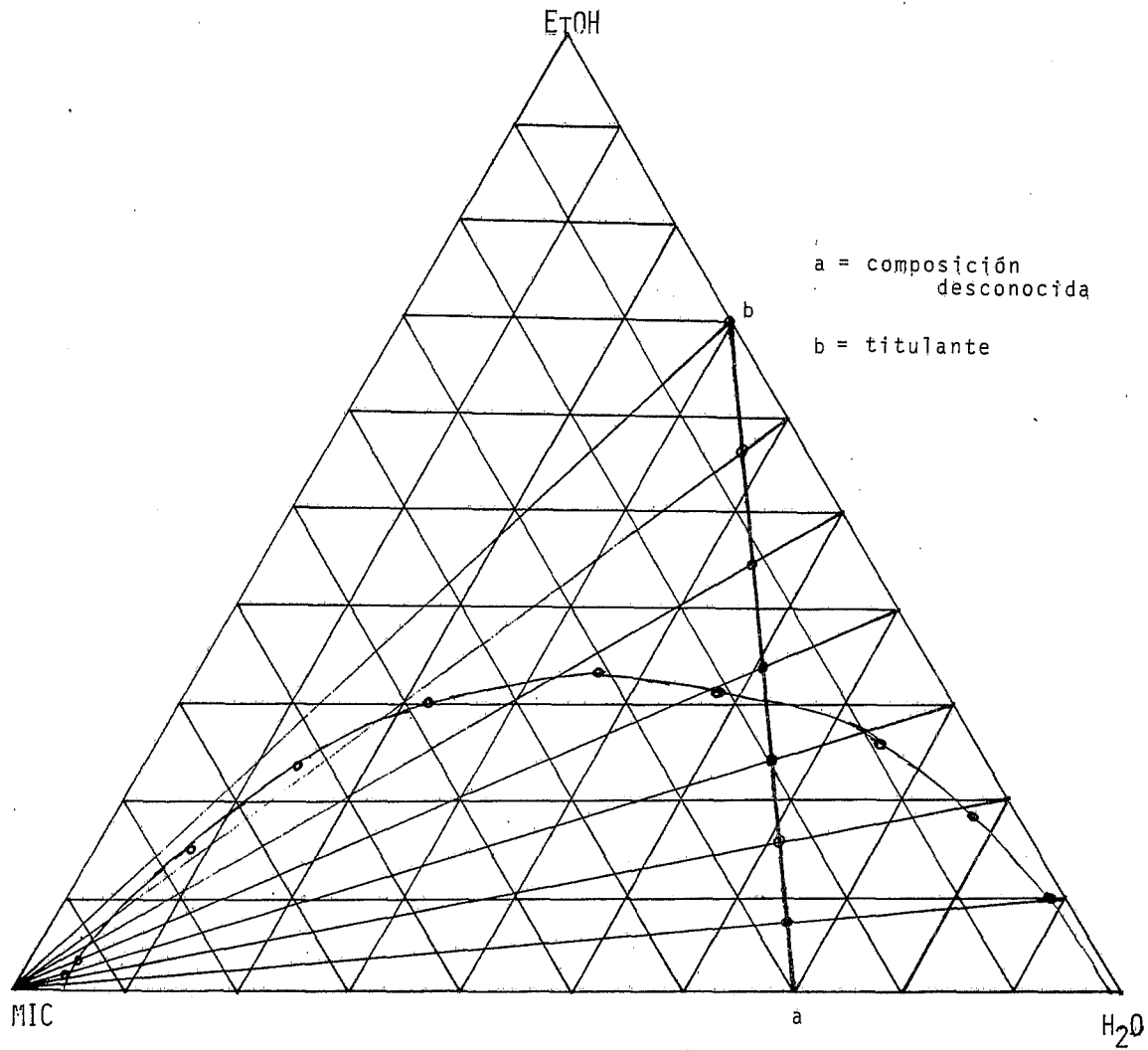


Figura 7.

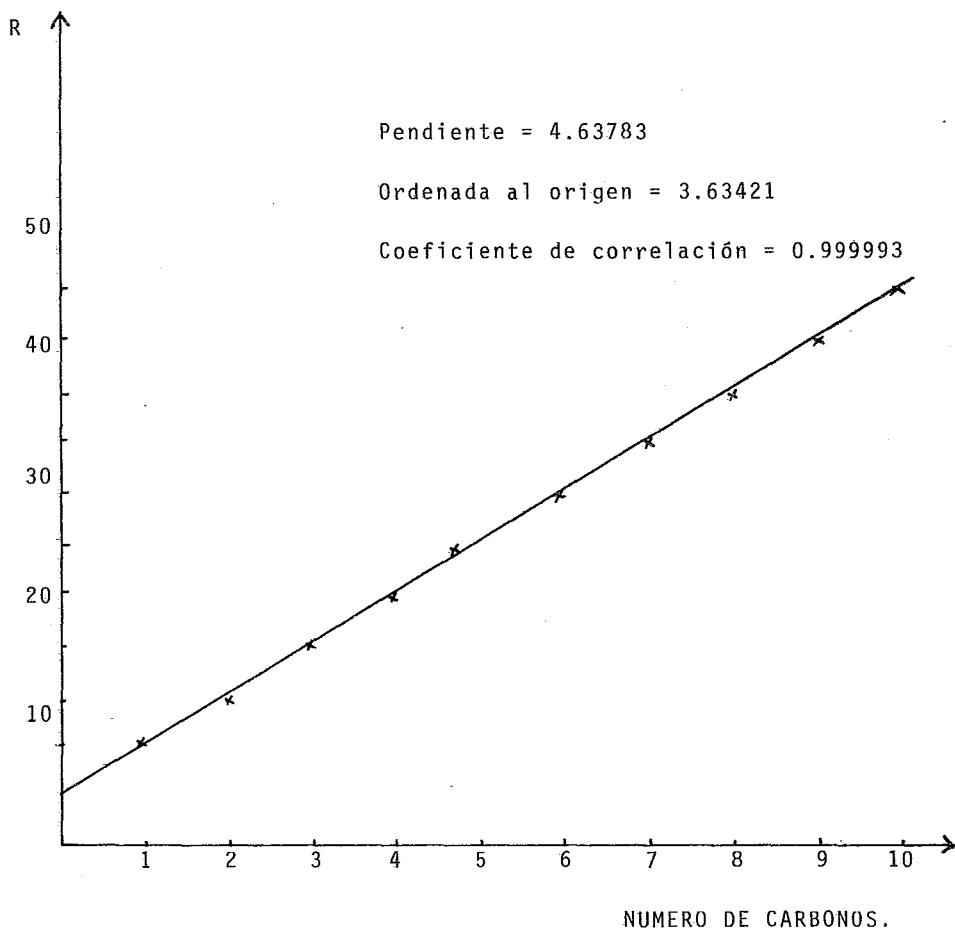
IV.1. PREDICCIÓN DE LA REFRACCIÓN MOLAR PARA LA MEZCLA
ALCOHOL-AGUA. REFRACCIÓN MOLAR EN EXCESO.

La aditividad de la refracción molar funciona adecuadamente en mezclas en las que sus componentes no presentan interacciones de tipo específico (ver pag 36) Ya que el sistema ternario en estudio contiene etanol y agua, los cuales presentan este tipo de interacciones, se pensó en tomar en cuenta este fenómeno para la predicción de la refracción molar del sistema.

La familia de los n-alcoholes, presenta un comportamiento satisfactorio en cuanto a la aditividad de la refracción molar. Se enlistan los valores para los diez primeros miembros de esta familia, así como la gráfica de la refracción molar en función del número de carbonos presentes en cada alcohol. Figura 8.

| Alcohol | Refracción molar | Número de carbonos. |
|-------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| Metanol: CH_3OH | 8.23282 | 1 |
| Etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 12.91656 | 2 |
| Propanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ | 17.52819 | 3 |
| Butanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ | 22.15560 | 4 |
| Pentanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ | 26.82334 | 5 |
| Hexanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ | 31.63584 | 6 |
| Heptanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ | 36.14653 | 7 |
| Octanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ | 40.63864 | 8 |
| Nonanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ | 45.34603 | 9 |
| Decanol: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}$ | 49.99931 | 10 |

Figura 8.



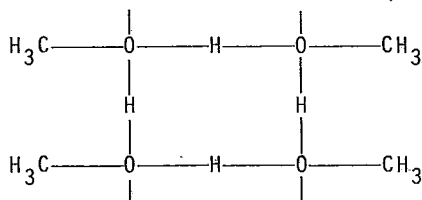
La refracción molar se calculó con la expresión de Lorentz-Lorenz, con los datos de índice de refracción y densidad reportados en la literatura para cada alcohol.(18)

De este comportamiento lineal, se observa que la contribución a la refracción molar por cada grupo $-\text{CH}_2-$ es constante (4.637831) e igual al valor de la pendiente de la recta. Este valor concuerda con el calculado por A.I. Vogel (8), para esta familia de alcoholes. La ordenada al origen, bajo estas circunstancias será el valor de la refracción molar para un alcohol de cero carbonos, ó la diferencia entre la refracción molar del alcohol metílico y la participación de un grupo $-\text{CH}_2-$, es decir

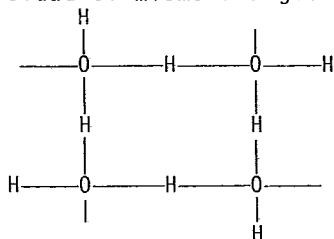
$$R [\text{H}-\text{CH}_2-\text{OH}] - R [-\text{CH}_2-] = R [\text{H}-\text{O}-\text{H}]$$

Este valor representa entonces la refracción molar del agua, considerada como un alcohol de cero carbonos, perteneciente a la serie homóloga $\text{CH}_3-[\text{CH}_2]_n-\text{OH}$. Comparando este valor ($R^*=3.634216$), con el valor experimental calculado para el agua a la misma temperatura ($R=3.712143$), se observa una diferencia de ($R-R^*$) 0.077927.

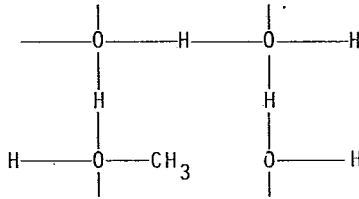
Suponiendo una estructura para el etanol, del tipo que reporta M. Ageno (22), de la forma



y asignando por simplicidad el mismo arreglo para el agua, se tiene



para una mezcla de etanol-agua, la sustitución de una molécula de agua por una de alcohol, podría representarse, respetando las estructuras anteriores, como



Considerando volúmenes moleculares iguales, el cambio con las estructuras originales del agua, se vería modificada en el rompimiento de un puente de hidrógeno por cada molécula de etanol que sustituya una molécula de agua.

Volviendo a los valores de refracción molar experimental (R), y el calculado con la ordenada al origen de la recta de la familia de los n-alcoholes (R*), para el agua, y asumiendo estas estructuras como válidas, es posible asignar entonces al valor la diferencia entre las refracciones molares mencionadas a la contribución de un puente de hidrógeno a la refracción molar del agua. Este valor sería de $R - R^* = 0.077927$.

Al observar el comportamiento de la refracción molar experimental calculada a partir de los datos (Tabla 1.) reportados en la literatura (18), se presenta para zonas ricas en agua, un abatimiento en la refracción molar de las soluciones de etanol-agua, con respecto al comportamiento ideal descrito por

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2$$

donde R_{12} es la refracción molar de la mezcla, R_i la refracción molar de cada componente puro, y x_i las fracciones molares, res-

pectivamente. Por el contrario, la zona rica en alcohol, presenta valores mayores a los esperados de la aditividad de esta propiedad. (Figura 9.)

Para explicar estas diferencias, se postuló entonces una primera hipótesis: la desviación del comportamiento ideal de la refracción molar de la mezcla etanol-agua, se debe a la destrucción de puentes de hidrógeno, en la formación de la estructura postulada.

La formulación de esta hipótesis conlleva necesariamente a involucrar la diferencia $R - R^* = 0.077927$, como la contribución de un puente de hidrógeno a la refracción molar de la mezcla R_{12} para explicar así el comportamiento no ideal de las soluciones.

Consideremos así la mezcla real de etanol-agua. Sea una primera zona a analizar la rica en agua, y asignemos al alcohol el carácter de agua; esto es, tomemos su refracción molar más la contribución de un puente de hidrógeno,

$$R_{\text{EtOH}} + 0.077927$$

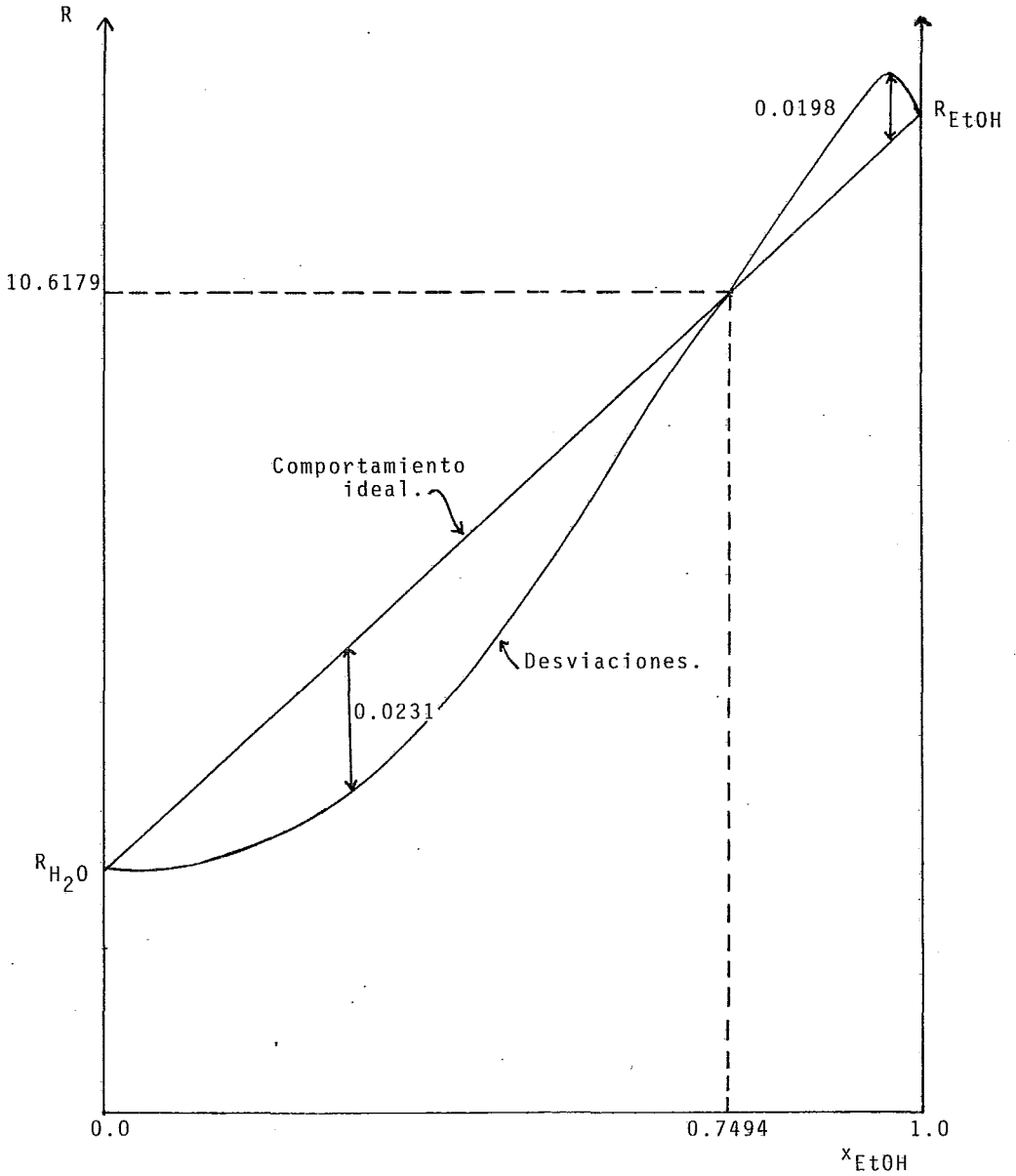
por lo tanto, este carácter será manifestado en la mezcla como

$$(R_{\text{EtOH}} + 0.077927) \times_{\text{EtOH}}$$

De igual manera, para la zona rica en alcohol, consideremos al agua como miembro de los homólogos n-alcoholes; esto es, tomemos como valor de su refracción molar la ordenada al origen R^* expresada en función de su refracción molar real, de la forma

$$R^* = R_{\text{H}_2\text{O}} - 0.077927$$

Figura 9.



y en una mezcla, con la expresión

$$(R_{H_2O} - 0.077927) x_{H_2O}$$

Sumando las dos contribuciones, tendremos que para la refracción molar de la mezcla, (por comodidad de notación, se utilizará el subíndice 1 para el etanol, y el 2 para el agua)

$$R_{12} = (R_2 - 0.077927) x_2 + (R_1 + 0.077927) x_1$$

ó

$$R_{12} = R_2 x_2 + R_1 x_1 + 0.077927(x_1 - x_2)$$

donde la suma de los dos primeros términos, corresponde al comportamiento ideal de la mezcla; el último a la desviación por efecto del puente de hidrógeno. Esta última expresión requiere cumplir las condiciones a la frontera

$$R_{12} = R_1 \quad \text{cuando } x_1 = 1$$

y

$$R_{12} = R_2 \quad \text{cuando } x_2 = 1$$

y la expresión anterior quedaría entonces de la forma, proponiendo como solución no trivial la ecuación $x_1 x_2$

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2 + 0.077927(x_1 - x_2) x_1 x_2$$

que cumple con las condiciones anteriores.

En analogía al concepto de función termodinámica en exceso, es conveniente definir como refracción molar en exceso R^{exc} de la forma $R_{\text{exp}} - R_{\text{ideal}} = R_T^{\text{exc}}$.

En el presente caso,

$$R_T^{\text{exc}} = 0.077927(x_1 - x_2) x_1 x_2$$

resulta cero fuera de los extremos cuando $x_1=x_2$.

Comparando este resultado con los datos experimentales observamos que el punto de intersección con el comportamiento ideal, difiere de $x_1=x_2=0.5$

Esto nos lleva a formular una segunda hipótesis: la diferencia en volumen molecular entre el etanol-agua, produce desviaciones de la idealidad.

Sabemos que la refracción molar es equivalente a la polarizabilidad P_e , debida a los electrones. Por lo tanto, se puede obtener la relación

$$P_e = R_0 = \frac{4}{3} \pi \alpha_o$$

donde α_o es la polarizabilidad de la molécula. Este valor de P_e se puede considerar como el volumen actual, que refleja el volumen propio de las moléculas. Los valores para el etanol y el agua son los siguientes

$$\alpha_{oH_2O} = 1.4714 \times 10^{-24} \text{ cc}$$

$$\alpha_{oEtOH} = 5.1237 \times 10^{-24} \text{ cc}$$

La relación entre estas dos cantidades debe proporcionar por lo tanto, la relación de volúmenes moleculares de los dos componentes. Esta relación da un valor de 3.482193, es decir, que el volumen del etanol, es esa cantidad de veces mayor que el volumen molecular del agua. Este valor coincide con la relación entre los valores de refracciones molares del agua y del etanol a las condiciones de temperatura del trabajo, la cual da un valor de 3.482245.

Considerando esta relación de volúmenes moleculares, la ecuación queda entonces de la forma

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2 + 0.077927(x_1 - 3.482245x_2) x_1 x_2$$

ó

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2 + 0.077927(x_1 - \frac{R_1}{R_2} x_2) x_1 x_2$$

Esto es, $\frac{R_1}{R_2} x_2$ corrige la refracción molar del agua y le asig-

el volumen del alcohol.

La nueva función en exceso

$$R_T^{exc} = 0.077927(x_1 - \frac{R_1}{R_2} x_2) x_1 x_2$$

resulta cero, cuando

$$x_1 = \frac{R_1}{R_2} x_2$$

Si se comparan los datos experimentales con este resultado, se puede observar que el punto de intersección ocurre a una composición en por ciento en peso de etanol de aproximadamente 75%, lo que nos da una relación muy cercana al nuevo valor introducido para corregir la desviación por la diferencia de los volúmenes moleculares.

Al comparar esta función con las desviaciones experimentales se observa un buen ajuste para valores a bajas concentraciones -en especial para la zona rica en agua-. No sucedió así para concentraciones mayores; por lo tanto se adoptó, en lugar de la solución $x_1 x_2$, la expresión

$$\ln(1+x_1) \ln(1+x_2)$$

ya que $\ln(1+x_i) = x_i$ cuando $x_i \rightarrow 0$.

La ecuación para la refracción molar en exceso resulta entonces,

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2 + 0.077927 \left(x_1 - \frac{R_1}{R_2} x_2 \right) \ln(1+x_1) \ln(1+x_2)$$

la cual cumple con las condiciones

$$R_{12} = R_1, \text{ cuando } x_1=1,$$

$$R_{12} = R_2, \text{ cuando } x_2=1,$$

y

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2, \text{ cuando } x_1 = \frac{R_1}{R_2} x_2.$$

La expresión propuesta se ajusta a las condiciones que se formularon para su construcción. Contiene el efecto de la participación de un puente de hidrógeno a la refracción molar en proporción a los componentes de la mezcla, y la diferencia de volúmenes moleculares entre los mismos.

IV.2. RESULTADOS DE LA PREDICCIÓN PARA MEZCLAS ALCOHOL-AGUA.

El construir una expresión para la refracción molar en exceso y describir las desviaciones a la aditividad de la refracción molar de la forma:

$$R_{12} = R_1 x_1 + R_2 x_2 + 0.077929 \left(x_1 - \frac{R_1}{R_2} x_2 \right) \ln(1+x_1) \ln(1+x_2)$$

nuestro objetivo inicial fué, además de poder explicar tales desviaciones, el de predecir el comportamiento del índice de refracción en función de la composición en el sistema ternario, suponiendo que las desviaciones a la aditividad observadas con respecto a la regla

$$n_{123} = n_{12} x_{12} + n_3 x_3$$

son originadas principalmente por el par 12, que en este caso sería el par etanol-agua. Por esta razón se probó la función para los datos experimentales reportados (18) para el par etanol-agua. (Tabla 1.)

A partir de los valores de índice de refracción (n_D), densidad (d), y peso molecular (M), tanto de los componentes puros como de las soluciones de distintas composiciones reportadas en la Tabla 1., se calculó la refracción molar de cada uno de los casos con la expresión de Lorentz-Lorenz

$$R_{\text{exp}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_{12}}$$

donde el subíndice 1 indica al etanol, el subíndice 2 al agua, y el 12 a la mezcla. A esta refracción molar se le asigna el símbolo R_{exp} ya que es calculada a partir de datos experimentales exclusivamente.

Por otro lado, la refracción molar ideal R_{id} , se calculó considerando a la refracción molar como una propiedad ente-

ramente aditiva, es decir, a partir de la expresión

$$R_{id} = R_1 x_1 + R_2 x_2$$

La diferencia entre estos dos valores, nos proporcionó, por lo tanto, la magnitud de la desviación a la aditividad de la refracción molar de las soluciones de etanol-agua.

La función propuesta, ó refracción molar en exceso, R^{exc} , debe entonces coincidir con esta diferencia entre los valores teórico y experimental. Para comprobar esto, se aplicó la función a cada uno de los datos, y se calculó la refracción molar corregida, R_{teo} , de la forma

$$R_{teo} = R_{id} + R_T^{exc}$$

A pesar de que la nueva refracción molar, debe ser cercana al valor experimental calculado, no existe una forma precisa de conocer la magnitud del error en que se inquirió para obtenerla; además, se debe considerar que los datos de los cuales se partió para calcular la refracción molar experimental, contienen por sí mismos un cierto error implícito debido a manipulaciones experimentales. Por este motivo, se calculó con esta refracción molar corregida, los valores de índice de refracción, y se les comparó con los experimentales; se estimó aceptable un error máximo de 1×10^{-4} , el cuál está en los límites de precisión del equipo utilizado (en particular, la resolución del refractómetro de Abbe es de esta magnitud).

El cálculo del índice de refracción, se realizó simplemente despejando esta propiedad de la expresión para la refracción molar de Lorentz-Lorenz, de la forma

$$n_{D_{\text{teo}}} = \frac{2 \frac{R_{\text{teo}} d_{12}}{M_1 x_1 + M_2 x_2} + 1}{1 + \frac{R_{\text{teo}} d_{12}}{M_1 x_1 + M_2 x_2}}$$

De esta forma podemos obtener el valor teórico del índice de refracción a partir de la refracción molar corregida, y así compararlo con los valores experimentales, $n_{D_{\text{exp}}}$, y poder conocer la efectividad de la función propuesta.

Para facilitar los cálculos, y evitar errores, se trabajó con un programa de computadora, en lenguaje Fortran, procesado en la computadora Borroughs/700, perteneciente al CSC, de la U.N.A.M.

A continuación se presenta el listado con los resultados obtenidos para el par etanol-agua. Las columnas corresponden a:

%EtOH: relación en peso del etanol.

d_{12} : densidad de la mezcla binaria a 20°C.

R_{exp} : refracción molar experimental, calculada a partir de los valores de índice de refracción y densidad de la mezcla, por medio de la expresión de Lorentz-Lorenz.

R_{id} : refracción molar ideal, $R_{\text{id}} = x_1 R_1 + x_2 R_2$.

R_T^{exc} : refracción molar en exceso, calculada a partir de la función propuesta.

R_{teo} : refracción molar corregida, $R_{\text{teo}} = R_{\text{id}} + R_T^{\text{exc}}$.

$n_{D_{\text{exp}}}$: índice de refracción experimental.

$n_{D_{\text{teo}}}$: índice de refracción calculado a partir de la refracción molar corregida.

$n_{D_{\text{teo}}} - n_{D_{\text{exp}}}$: diferencia entre los valores de índice de refracción teórico y experimental.

De los datos, se puede observar que los valores de la diferencia entre el índice de refracción teórico y experimental, $n_{D_{\text{teo}}} - n_{D_{\text{exp}}}$, son en un 22% del orden de 1×10^{-4} , y los demás valores del orden de 1×10^{-5} . Existen tres puntos solamente, en la zona cercana al 100% de etanol, que presentan una desviación mayor (1×10^{-3}) de un total de 71 valores.

Ya que la precisión requerida para la aceptación de la función en exceso propuesta es de 1×10^{-4} , se puede afirmar, que para el caso de la mezcla binaria etanol-agua, la función describe satisfactoriamente las desviaciones que se presentan a la aditividad de la refracción molar.

La función fué probada de la misma forma, para los pares metanol-agua y propanol-agua; se escogieron éstos debido a la facilidad de encontrar sus datos experimentales requeridos en la literatura. (18) (Tabla 2. y Tabla 3.)

A continuación se presentan los resultados obtenidos para estos sistemas binarios. La notación se conserva para las distintas columnas, como en el caso del par etanol-agua.

Analizando de la misma forma, los resultados de la diferencia en índices de refracción, se observa para el caso del par metanol-agua, se obtienen valores del orden de 10^{-4} . Sin embargo, estos resultados no son tan precisos como en el caso de la mezcla etanol-agua. Para el caso del par propanol-agua, la corrección, aún se aleja bastante del ideal, ya que se obtienen números del orden de 10^{-4} y en algunos casos de 10^{-3} .

A pesar de que los resultados obtenidos para estos alcoholes, no son lo suficientemente aceptables, se puede afirmar que la función se acerca mucho a corregir las desviaciones. La refracción molar en exceso propuesta, se construyó especialmente para el caso del etanol, pensando en el tipo de estructuras que forma con el agua. Hay que tomar también en cuenta, que las moléculas de metanol y propanol, a pesar de ser pertenecientes a la misma familia homóloga, difieren del etanol, principalmente en cuanto a su volumen molecular. Es de esperar que para alcoholes de mayor peso molecular, la función no llegue a describir satisfactoriamente las desviaciones que se presenten en soluciones acuosas.

Se calculó, para los tres pares de componentes la constante que describe la aportación de un puente de hidrógeno a la refracción molar del agua, por el método de mínimos cuadrados con los valores experimentales. Para el metanol, esta constante resultó un valor de 0,092855; para el etanol, de 0,07099 y para el propanol de 0,050156. Se observa entonces, que la constante disminuye, conforme aumenta el peso molecular del alcohol. Para el etanol, la constante que se obtiene en este caso, tiene un valor muy cercano al obtenido a partir de la recta para la familia de los n-alcoholes.

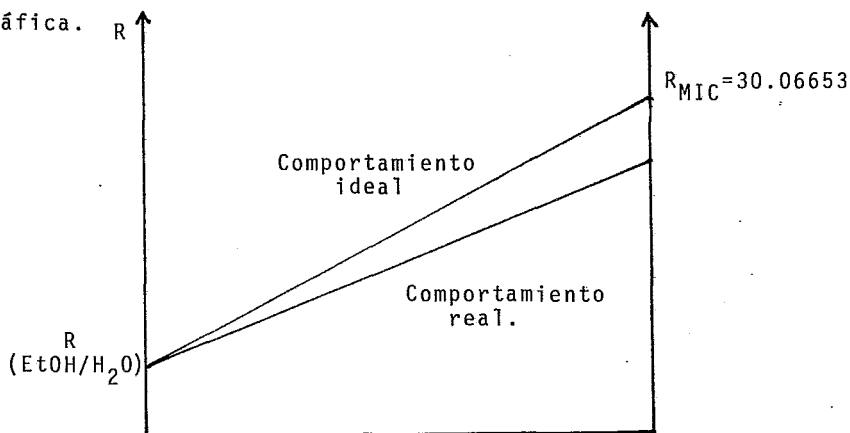
Estos valores, obviamente, proporcionan el mínimo de diferencia entre los valores experimental y teórico del índice de refracción. Sin embargo, la función propuesta, trata de explicar las desviaciones, proponiendo parámetros, que pueden ser fácilmente obtenidos a partir de constantes físicas de los componentes, y los cuales tienen una base física importante para su entendimiento.

Conociendo así, la refracción molar corregida con esta nueva función en exceso, se pueden predecir los valores de índice de refracción y de densidad de una mezcla binaria con las características descritas, tomando en cuenta la contracción en volumen que sufre la mezcla, debido a las interacciones entre los distintos componentes.

IV.3. PREDICCIÓN DE LA REFRACCIÓN MOLAR PARA EL SISTEMA
AGUA-ETANOL-METIL ISOBUTIL CETONA.

Ya obtenida la función en exceso que corrige las desviaciones a la aditividad ideal de la refracción molar para el par etanol-agua, el siguiente paso consiste en aplicar esta metodología al equilibrio del sistema ternario en estudio.

Al observar el comportamiento lineal del índice de refracción en función de la composición de metil isobutil cetona (pag), se observó una desviación de las pendientes de las rectas con respecto a los valores ideales de las mismas, como se muestra en la gráfica.



El comportamiento de las pendientes de las rectas, tiende a la idealidad a medida que aumenta la cantidad de etanol en la mezcla inicial.

Es posible proponer varias alternativas de adición para explicar el comportamiento de la refracción molar del sistema ternario :

$$R_{123} = \sum_{i=1}^3 R_i x_i + 0.077927(x_1^0 - \frac{R_1}{R_2} x_2^0) \ln(1+x_1^0) \ln(1+x_2^0)$$

donde el subíndice 3 indica a la metil isobutil cetona (MIC), y x_1^0 , x_2^0 las fracciones molares del etanol y agua en la mezcla inicial a $x_3=0$, ó

$$R_{123} = \sum_{i=1}^3 R_i x_i + 0.077927 \left(x_1 - \frac{R_1}{R_2} x_2 \right) \ln(1+x_1) \ln(1+x_2)$$

Al aplicar este resultado y compararlo con los datos experimentales obtenidos de las líneas de índice de refracción del sistema ternario, se observó una desviación mayor al error aceptado experimentalmente.

Esto condujo a pensar, que la MIC no es una molécula bien comportada en cuanto a su participación en la mezcla, a pesar de ser una molécula no polar, es decir, su momento dipolar permanente es nulo. Sin embargo su volumen molecular es excesivamente mayor que el del etanol y el del agua (H_2O , EtOH, MIC, 1:3:6). Existe además una contracción en volumen de la solución, comprobado a partir de los datos de densidad reportados (19) para el límite de solubilidad de agua-metil isobutil cetona, con respecto a la aditividad de la densidad dada por

$$d_{13} = d_1 x_1 + d_3 x_3$$

$$\% \text{ peso } H_2O/MIC = 2.41\% \quad d_{exp} = 0.8092$$

$$d_{13} = 0.8246$$

$$\% \text{ peso } MIC/H_2O = 2.04 \quad d_{exp} = 0.9951$$

$$d_{13} = 0.9974$$

Se observa que efectivamente existe una contracción en volumen con la presencia de la cetona, lo que provoca la ruptura de la estructura establecida por el par etanol-aqua.

Tomando esto en cuenta, se procedió de la siguiente forma: el valor ideal de la refracción molar del sistema ternario, se calculó con la expresión

$$R_{id}^t = R_{teo}(x_1+x_2) + R_3x_3$$

donde R_{teo} es la refracción molar del par etanol-agua, corregida con la función en exceso propuesta, y el valor experimental, a partir de

$$R_{exp}^t = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{x_1M_1+x_2M_2+x_3M_3}{x_{12}d_{12}+x_3d_3}$$

en donde n es el índice de refracción de la mezcla ternaria. En esta expresión, se considera a la densidad como una propiedad aditiva, es decir, que se estima al par etanol-agua, como un solo componente en la mezcla ternaria. Esto se debe, a que en las mediciones experimentales, no se obtuvieron los valores de las densidades de las mezclas construidas, sino tan sólo se midió el índice de refracción de las mismas.

Para determinar el valor teórico de la refracción molar del sistema ternario, se pensó en proponer uno o más términos adicionales, que involucraran las interacciones entre los componentes. Estas funciones adicionales, se deberían construir a expresión de la función en exceso para el par etanol-agua.

Las interacciones que se esperarían serían las correspondientes a los componentes por pares, es decir 1-2, 1-3, 2-3, con importancia del par que forma líquidos complejos. (23). Considerando entonces las interacciones entre el agua y la metil isobutil cetona, y entre el etanol y la metil isobutil cetona, se proponer las funciones en exceso

$$R_{T23}^{exc} = x_2(x_3 - \frac{R_3}{R_2} x_2) \ln(1+x_2) \ln(1+x_3)$$

para explicar las interacciones entre el agua y MIC, y

$$R_{T13}^{exc} = x_1(x_3 - \frac{R_3}{R_1} x_1) \ln(1+x_1) \ln(1+x_3)$$

que explicaría las interacciones entre el etanol y MIC. En estas expresiones las relaciones R_3/R_1 y R_3/R_2 , corresponden a la relación de volúmenes moleculares entre los pares de componentes; sin embargo, se puede observar que no se introduce contribución alguna por puente de hidrógeno, como en el caso de la función para el par etanol-agua. Esto se debe a la suposición de que la MIC no forma estos puentes, sino que los destruye, como consecuencia del tamaño de las moléculas que la componen. Los términos antes descritos se refieren al rompimiento de estos puentes en proporción a la cantidad de moléculas de agua ó etanol presentes según sea el caso.

La refracción molar teórica para el sistema ternario esta dada entonces por la expresión

$$R_{teo}^t = R_{id}^t + R_{T23}^{exc} + R_{T13}^{exc}$$

En este punto existen dos posibilidades: probar la función anterior tal cual, o considerar que las desviaciones a la idealidad se debe principalmente a las interacciones entre el agua y la metil isobutil cetona, ya que estos dos componentes tienen propiedades notoriamente distintas. Se decidió entonces, probar también la función

$$R_{teo}^{t*} = R_{id}^t + R_{T23}^{exc}$$

que involucra solamente las interacciones entre el agua y la ce-

tona.

Con los valores de la refracción molar experimental, y los dos valores de las refracciones teóricas para el sistema ternario, se procedió a probar las funciones en exceso propuestas. Esto se realizó de la misma forma que con el sistema binario alcohol-agua, calculando los valores de índice de refracción teóricos $n_{D,teo}^t$ correspondiente a la función que involucra las interacciones de agua MIC, y etanol MIC, y $n_{D,teo}^{t*}$, que considera solamente las interacciones entre el agua y la cetona. Estos valores se compararon con los valores experimentales, y se espera obtener una diferencia en los valores de 1×10^{-4} , como en el caso de las mezclas binarias alcohol-agua.

IV.4. RESULTADOS A LA PREDICCIÓN PARA EL SISTEMA TERNARIO.

Los cálculos se realizaron para las composiciones de 10 a 70% de etanol, deshechando los valores de composiciones de etanol de 33.27%, 44.66%, 55%, y 62.66%. Esto se debe a que para estas composiciones se deben interpolar los datos de índice de refracción y densidad de la Tabla 1., y se quiso evitar el error que este procedimiento involucra.

Los resultados se anexan a continuación, en los que las columnas significan:

% MIC: relación en peso de la metil isobutil cetona, adicionada en el procedimiento de la construcción de las líneas de índice de refracción del sistema ternario.

R_{exp} = refracción molar calculada a partir de los valores de índice de refracción obtenidos experimentalmente.

R_{id}^t = refracción molar ideal calculada con la expresión $R_{id}^t = R_{teo}^t(x_1 + x_2) + R_3x_3$, donde R_{teo} es el valor corregido para el par etanol-agua.

R_{T23}^{exc} = función en exceso que involucra las interacciones cetona-agua.

R_{T13}^{exc} = función en exceso que involucra las interacciones cetona-etanol.

R_{teo}^{t*} = refracción molar corregida con la función en exceso para cetona-agua.

R_{teo}^t = refracción molar corregida con la suma de las funciones en exceso para el agua y el etanol.

$n_{D_{exp}}$ = índice de refracción obtenido experimentalmente para la mezcla ternaria.

$n_{D_{teo}}^{t*}$ = índice de refracción calculado a partir de la refracción molar corregida con la función en exceso para el agua-cetona.

Dif_1 = diferencia entre los valores $n_{D_{exp}} - n_{D_{teo}}$

$n_{D_{teo}}^t$ = índice de refracción calculado a partir de la refracción molar corregida con la suma de las funciones en exceso para el agua-cetona y etanol-cetona.

Dif_2 = diferencia entre los valores $n_{D_{exp}} - n_{D_{teo}}$

ETANOL=10.0

AGUA=90.0

DENSIDAD ETANOL AGUA=0.9819

%MIC
 0.000000
 C.455000
 0.854000
 1.779000

R
 exp
 4.089719
 4.113071
 4.130132
 4.175276

t
 R_d
 4.088845
 4.111562
 4.131450
 4.177441

exc
 RT23
 -C.000000
 -C.004357
 -0.008150
 -C.016847

exc
 RT13
 -0.000000
 -0.000076
 -0.000142
 -0.000293

t*
 R_{teo}
 4.088845
 4.107205
 4.123300
 4.160594

t
 R_{teo}
 4.088845
 4.107129
 4.123150
 4.160300

n
 Dexp
 1.339500
 1.340000
 1.340000
 1.341700

t*
 D_{teo}
 1.339420
 1.339936
 1.339936
 1.340172

Dif₁
 C.000080
 C.000036
 C.000022
 C.001328

t
 D_{teo}
 1.339420
 1.339936
 1.339936
 1.340172

Dif₂
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.001154

ETANCL=20.0

AGUA=80.0

DENSIDAD ETANCL AGUA=C.9687

%MIC
 0.000000
 0.512000
 0.918000
 1.762500
 2.401700

exc
 RT23
 0.000000
 0.004560
 0.008146
 0.015033
 0.021032

n_d
 exp
 1.346900
 1.347300
 1.347800
 1.348600
 1.349100

R
 exp
 4.520120
 4.554400
 4.556000
 4.600000
 4.636000

exc
 RT13
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000

n_t
 Dteo
 1.346857
 1.347120
 1.347329
 1.347700
 1.348000

t
 R_d
 4.515612
 4.544491
 4.548765
 4.611903
 4.644210

t
 R_{teo}
 4.515612
 4.544491
 4.548765
 4.611903
 4.644210

Dif₁
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000

t
 R_{teo}
 4.515612
 4.544491
 4.548765
 4.611903
 4.644210

n_t
 Dteo
 1.346857
 1.347106
 1.347303
 1.347712
 1.348021

Dif₂
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000
 0.000000

ETANOL=30.0

AGUA=70.0

DENSIDAD ETANOL AGUA=0.9539

%MIC

0.000000
1.688800
3.315000
4.681000
6.234000

exc
RT23

0.000000
0.013489
0.026067
0.036331
0.047674

n_{Dexp}

1.353500
1.354500
1.355700
1.356200
1.357200

R_{exp}

5.016734
5.098540
5.180346
5.242152
5.312958

exc
RT13

0.000000
0.000888
0.001776
0.002664
0.003552

t*
n_{Dteo}

1.353500
1.354500
1.355500
1.356500
1.357500

t
R_{id}

0.165330
0.199700
0.234070
0.268440
0.302810

R_t*
R_{teo}

0.165330
0.199700
0.234070
0.268440
0.302810

Dif₁

0.000016
0.000080
0.000183
0.000286
0.000389

R_t
R_{teo}

0.165330
0.199700
0.234070
0.268440
0.302810

n_{Dteo}

1.353500
1.354500
1.355500
1.356500
1.357500

Dif₂

0.000016
0.000080
0.000183
0.000286
0.000389

ETANGL=40.0

AGLA=60.0

DENSIDAD ETANOL AGUA=C.9352

%MIC
 2.673100
 4.264700
 7.688500
 12.281000
 14.537100
 20.188500

exc
 RT23
 =0.018461
 =0.0228970
 =0.050414
 =0.076836
 =0.088896
 =0.116654

n_{Dexp}
 1.359500
 1.360200
 1.361800
 1.363700
 1.364700
 1.367100

R_{exp}
 5.732111
 5.812414
 5.985849
 6.213319
 6.325443
 6.602884

exc
 RT13
 =0.001701
 =0.002664
 =0.004615
 =0.006552
 =0.008066
 =0.010508

n_{Dteo}
 1.359519
 1.360227
 1.361864
 1.363509
 1.364885
 1.367247

t
 R_{id}
 5.751124
 5.842644
 5.934210
 6.293363
 6.417218
 6.721902

t*
 R_{teo}
 5.732663
 5.813678
 5.986798
 6.216527
 6.328322
 6.605248

Dif₁
 =0.000039
 =0.000087
 =0.000064
 =0.000209
 =0.000185
 =0.000147

t
 R_{teo}
 5.730562
 5.811577
 5.984697
 6.209426
 6.320221
 6.594740

n_{Dteo}
 1.359549
 1.360110
 1.361100
 1.363345
 1.364566
 1.366595

Dif₂
 0.000045
 0.000097
 0.000077
 0.000247
 0.000184
 0.000145

LTANLL=60.0

AQLA=40.0

DENSIDAD ETANOL AGUA=0.8911

%MIC

0.000000
15.070000
25.900000
34.830000
44.420000
47.230000
52.180000
55.580000

exc
R T23

0.000000
0.055589
0.084407
0.102328
0.112908
0.120651
0.126220
0.129553

n
Dexp

1.363800
1.369100
1.373000
1.376100
1.378600
1.380700
1.382200
1.383200

R
exp

7.096717
7.966928
8.571326
9.054977
9.408893
9.712583
9.962652
10.131516

exc
R T13

0.000000
0.010000
0.014979
0.017888
0.019551
0.020666
0.021448
0.021888

n
Dteo

1.366380
1.370380
1.373380
1.376380
1.378843
1.380818
1.382214
1.382224

R t
id=

7.097061
7.042491
6.673446
6.173302
5.521121
5.221931
5.073100
10.073094
10.223800

R t*
teo

7.097061
7.938366
8.599105
9.066845
9.409017
9.701208
9.944481
10.108541

Dif 1

0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000

R t
teo

7.097061
7.937766
8.599105
9.066845
9.409017
9.701208
9.944481
10.108541

n
Dteo

1.363800
1.369100
1.373000
1.376100
1.378600
1.380700
1.382200
1.383200

Dif 2

0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000
0.000000

ETANGL=70.0

AGUA=30.0

DENSIDAD: ETANOL AGUA=C.8676

| %MIC |
|-----------|
| 8.006400 |
| 15.798000 |
| 21.618000 |
| 26.021700 |
| 31.249400 |
| 35.757100 |
| 38.198200 |

| exc RT23 |
|-------------|
| -0.020958 |
| -0.037186 |
| -0.047040 |
| -0.053427 |
| -0.059999 |
| -0.066474 |
| -0.067056 |

| n Dexp |
|-----------|
| 1.367700 |
| 1.370400 |
| 1.372200 |
| 1.373800 |
| 1.375500 |
| 1.376900 |
| 1.377700 |

| R _{exp} |
|------------------|
| 8.592546 |
| 9.072251 |
| 9.418000 |
| 9.681100 |
| 9.983300 |
| 10.238500 |
| 10.375416 |

| exc RT13 |
|-------------|
| -0.000959 |
| -0.000959 |
| -0.001295 |
| -0.001300 |
| -0.001300 |
| -0.001300 |
| -0.001300 |
| -0.001300 |

| n* Dteo |
|------------|
| 1.368244 |
| 1.371444 |
| 1.373344 |
| 1.374944 |
| 1.376544 |
| 1.377744 |
| 1.378145 |

| t R _{id} |
|----------------------|
| 8.633155 |
| 9.111100 |
| 9.418000 |
| 9.703300 |
| 9.983300 |
| 10.238500 |
| 10.453384 |

| t* R _{teo} |
|------------------------|
| 8.611196 |
| 9.099999 |
| 9.444444 |
| 9.703300 |
| 9.983300 |
| 10.238500 |
| 10.453384 |

| Dif ₁ |
|------------------|
| -0.000894 |
| -0.000894 |
| -0.000894 |
| -0.000894 |
| -0.000894 |
| -0.000894 |
| -0.000894 |

| t R _{teo} |
|-----------------------|
| 8.611196 |
| 9.099999 |
| 9.444444 |
| 9.703300 |
| 9.983300 |
| 10.238500 |
| 10.453384 |

| n Dteo |
|-----------|
| 1.368244 |
| 1.371444 |
| 1.373344 |
| 1.374944 |
| 1.376544 |
| 1.377744 |
| 1.378145 |

| Dif ₂ |
|------------------|
| -0.000533 |
| -0.000533 |
| -0.000533 |
| -0.000533 |
| -0.000533 |
| -0.000533 |
| -0.000533 |

Se puede observar, que la función en exceso que produce las diferencias menores en índice de refracción, es la que involucra solamente las interacciones agua-metil isobutil cetona. Esto puede comprobar la hipótesis de que el par agua-cetona es el que produce las desviaciones a la aditividad de la refracción molar en el sistema ternario.

Sin embargo, la función en exceso, no satisface el límite de precisión requerido, ya que en algunos casos se obtienen valores de 1×10^{-3} ; la desviación aumenta en valor a medida que se tienen mayores cantidades de cetona presente en el sistema.

Probablemente, el principal error en que se incurre al proponer esta función, es el hecho de considerar a la densidad como una propiedad aditiva del sistema ternario. Analizando soluciones de acetona-agua, se observa que existe una contracción en volumen de la mezcla; esta contracción, o cambio de volumen en la solución de los tres componentes, no se explica considerando a la densidad aditiva. Debido a que no se midió la densidad del sistema ternario, ya que uno de los objetivos del trabajo es determinar el diagrama de equilibrio basándose en una sola propiedad (índice de refracción), el tomar la densidad como la suma de las contribuciones de cada componente según su composición en la mezcla, puede producir los valores obtenidos, y los cuales no son satisfactorios para los objetivos del trabajo.

El estudio de funciones en exceso de este tipo, y la determinación de diagramas de equilibrio utilizando una sola propiedad queda abierto a un futuro; conociendo expresiones como las propuestas, se pueden explicar mejor el comportamiento de los

componentes en solución, así como determinar muchas otras propiedades importantes para la caracterización de este tipo de sistemas.

IV.5. CONCLUSIONES GENERALES.

El trabajo cumple con los objetivos propuestos en un principio. La construcción del equilibrio líquido-líquido para el sistema agua-etanol-metil isobutil cetona, se realizó en base a la determinación experimental del índice de refracción, a composición del sistema conocida. Se observa, que a pesar de que se mide una sola propiedad, el diagrama queda caracterizado, pudiendo así calcular la composición global y la composición de cada uno de los componentes a una y dos fases.

El método propuesto, la medición del índice de refracción, proporciona precisión y facilidad para la construcción de diagramas ternarios, y en control de calidad en la industria.

El proponer funciones en exceso para la refracción molar, da la pauta para explicar las desviaciones que se producen a la aditividad ideal de esta propiedad en sistemas del tipo que se presenta en el trabajo; la refracción molar es aditiva para sistemas de componentes no polares. Las funciones explican, al tiempo de las desviaciones, las interacciones entre los componentes polares (agua-etanol), y los efectos de la adición de un tercer componente (metil isobutil cetona).

V. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Brand J.C.D. and Speakman J.C. Molecular structure; the Physical Approach. Edward Arnold Pub. London. (1960).
- (2) Glasstone S. and Lewis D. Elements of Physical Chemistry. D. Van Nostrand Company Inc. USA. (1960).
- (3) Weissberger A. Physical Methods of Organic Chemistry. Vol. I Pt. III (1959)
- (4) Eykman M.J.F. Recherches Réfractométriques. Rec.Trav.Chim. 1895. 14 , 185-202. (1894).
- (5) Eisenlohr M. Spektrochemie Organischer Verbindungen. (Enke Stuttgart, 1912)
- (6) Vogel A.I. Properties and Chemical Constitution. Part XXIII Miscellaneous compounds. J. Chem.Soc. p.1833 (1948)
- (7) Vogel A.I. Properties and Chemical Constitution. Part X n-alkyl benzenes. J.Chem.Soc. p.607. (1948)
- (8) Vogel A.I. Properties and Chemical Constitution. Part XX. Aliphatic Acids. J.Chem.Soc. p.1814. (1948)
- (9) Seehan W.F. Physical Chemistry. Boston Allyn and Bacon.(1970)
- (10) Shoemaker D.P. and Garland C.W. Experiments in Physical Chemistry. McGraw Hill Book Company. USA. (1962)
- (11) Chien Jen-Yuan. Dielectric Constants measurements by the heterodyne beat method. J.Chem.Ed. 24 , 494, (1947)
- (12) Moody G.J. and Thomas J.D.R. Dipole moments in Inorganic Chemistry. Edward Arnold Pub. London (1971).
- (13) Whiffen A. Trans Faraday Soc. 54 , 327, (1958)

- (14) Treybal R.E. Extracción en fase líquida. U.T.E.Hispano Americana. México (1968)
- (15) Alders, L. Liquid-liquid extraction theory and laboratory practice. Elsevier Pub. Amsterdam (1959)
- (16) Bauer N. Physical Methods in Organic Chemistry. Weissberger. Part I. Chap.I. (1949)
- (17) Gordon A.J. and Fors R.A. The Chemist Companion. Wiley Interscience. (1972)
- (18) Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. The Chemical Rubber Co. (1973).
- (19) Ginnings P.M. Plonk D. and Carter E. J.Am.Chem.Soc. 62 , 1923, (1940).
- (20) Organic Synthesis. Collective Volume I. Wiley and Sons Inc. p.352. USA. (1932)
- (21) Weissberger A. Physical Methods in Organic Chemistry. Refractometry. Vol.II. Pt.II. (1959)
- (22) Ageno M. On the nature of the hydrogen bond and the structure of water. Physics. 57 , (1967)
- (23) Rowlinson J.S. Liquids and liquid mixtures. Butterworths, London (1969).

Tabla 1.

| % en peso de etanol | d_{12} | n_D |
|------------------------|----------|--------|
| 0.00 | 0.9982 | 1.3330 |
| 0.50 | 0.9973 | 1.3333 |
| 1.00 | 0.9963 | 1.3336 |
| 1.50 | 0.9954 | 1.3339 |
| 2.00 | 0.9945 | 1.3342 |
| 2.50 | 0.9936 | 1.3345 |
| 3.00 | 0.9927 | 1.3348 |
| 3.50 | 0.9918 | 1.3351 |
| 4.00 | 0.9910 | 1.3354 |
| 4.50 | 0.9902 | 1.3357 |
| 5.00 | 0.9893 | 1.3360 |
| 5.50 | 0.9885 | 1.3364 |
| 6.00 | 0.9878 | 1.3367 |
| 6.50 | 0.9870 | 1.3370 |
| 7.00 | 0.9862 | 1.3374 |
| 7.50 | 0.9855 | 1.3377 |
| 8.00 | 0.9847 | 1.3381 |
| 8.50 | 0.9840 | 1.3384 |
| 9.00 | 0.9833 | 1.3388 |
| 9.50 | 0.9826 | 1.3392 |
| 10.00 | 0.9819 | 1.3395 |
| 11.00 | 0.9805 | 1.3403 |
| 12.00 | 0.9792 | 1.3410 |
| 13.00 | 0.9796 | 1.3417 |
| 14.00 | 0.9765 | 1.3425 |
| 15.00 | 0.9752 | 1.3432 |
| 16.00 | 0.9739 | 1.3440 |
| 17.00 | 0.9726 | 1.3447 |
| 18.00 | 0.9713 | 1.3455 |
| 19.00 | 0.9700 | 1.3462 |
| 20.00 | 0.9687 | 1.3469 |
| 22.00 | 0.9660 | 1.3484 |
| 24.00 | 0.9632 | 1.3498 |
| 26.00 | 0.9602 | 1.3511 |
| 28.00 | 0.9571 | 1.3524 |
| 30.00 | 0.9539 | 1.3535 |
| 32.00 | 0.9504 | 1.3546 |
| 34.00 | 0.9468 | 1.3557 |
| 36.00 | 0.9431 | 1.3566 |
| 38.00 | 0.9392 | 1.3575 |
| 40.00 | 0.9352 | 1.3583 |
| 42.00 | 0.9311 | 1.3590 |
| 44.00 | 0.9269 | 1.3598 |
| 46.00 | 0.9227 | 1.3604 |
| 48.00 | 0.9183 | 1.3610 |
| 50.00 | 0.9139 | 1.3616 |
| 52.00 | 0.9095 | 1.3621 |
| 54.00 | 0.9049 | 1.3626 |
| 56.00 | 0.9004 | 1.3630 |
| 58.00 | 0.8958 | 1.3634 |
| 60.00 | 0.8911 | 1.3638 |

Tabla 1. (cont).

| % en peso de etanol | d_{12} | n_D |
|------------------------|----------|--------|
| 62.00 | 0.8865 | 1.3641 |
| 64.00 | 0.8818 | 1.3644 |
| 66.00 | 0.8771 | 1.3647 |
| 68.00 | 0.8724 | 1.3650 |
| 70.00 | 0.8676 | 1.3652 |
| 72.00 | 0.8629 | 1.3654 |
| 74.00 | 0.8581 | 1.3655 |
| 76.00 | 0.8533 | 1.3657 |
| 78.00 | 0.8485 | 1.3657 |
| 80.00 | 0.8436 | 1.3658 |
| 82.00 | 0.8387 | 1.3657 |
| 84.00 | 0.8335 | 1.3656 |
| 86.00 | 0.8284 | 1.3655 |
| 88.00 | 0.8232 | 1.3653 |
| 90.00 | 0.8180 | 1.3650 |
| 92.00 | 0.8125 | 1.3646 |
| 94.00 | 0.8070 | 1.3642 |
| 96.00 | 0.8013 | 1.3636 |
| 98.00 | 0.7954 | 1.3630 |
| 100.00 | 0.7893 | 1.3614 |

Tabla 2.

| % en peso de metanol | d_{12} | n_D |
|----------------------|----------|--------|
| 0.00 | 0.9982 | 1.3330 |
| 0.50 | 0.9973 | 1.3331 |
| 1.00 | 0.9964 | 1.3332 |
| 1.50 | 0.9956 | 1.3333 |
| 2.00 | 0.9947 | 1.3334 |
| 2.50 | 0.9938 | 1.3335 |
| 3.00 | 0.9930 | 1.3336 |
| 3.50 | 0.9921 | 1.3337 |
| 4.00 | 0.9913 | 1.3339 |
| 4.50 | 0.9904 | 1.3340 |
| 5.00 | 0.9896 | 1.3341 |
| 5.50 | 0.9888 | 1.3342 |
| 6.00 | 0.9880 | 1.3343 |
| 6.50 | 0.9872 | 1.3345 |
| 7.00 | 0.9864 | 1.3346 |
| 7.50 | 0.9855 | 1.3347 |
| 8.00 | 0.9848 | 1.3348 |
| 8.50 | 0.9840 | 1.3350 |
| 9.00 | 0.9832 | 1.3351 |
| 9.50 | 0.9824 | 1.3352 |
| 10.00 | 0.9816 | 1.3354 |
| 11.00 | 0.9801 | 1.3356 |
| 12.00 | 0.9785 | 1.3359 |
| 13.00 | 0.9770 | 1.3362 |
| 14.00 | 0.9755 | 1.3365 |
| 15.00 | 0.9740 | 1.3367 |
| 16.00 | 0.9725 | 1.3370 |
| 17.00 | 0.9710 | 1.3373 |
| 18.00 | 0.9695 | 1.3376 |
| 19.00 | 0.9680 | 1.3379 |
| 20.00 | 0.9666 | 1.3381 |
| 22.00 | 0.9636 | 1.3387 |
| 24.00 | 0.9606 | 1.3392 |
| 26.00 | 0.9576 | 1.3397 |
| 28.00 | 0.9545 | 1.3402 |
| 30.00 | 0.9514 | 1.3411 |
| 32.00 | 0.9482 | 1.3415 |
| 34.00 | 0.9450 | 1.3419 |
| 46.00 | 0.9416 | 1.3422 |
| 38.00 | 0.9382 | 1.3425 |
| 40.00 | 0.9347 | 1.3427 |
| 42.00 | 0.9311 | 1.3429 |
| 44.00 | 0.9273 | 1.3430 |
| 46.00 | 0.9235 | 1.3431 |
| 48.00 | 0.9196 | 1.3431 |
| 50.00 | 0.9156 | 1.3431 |
| 52.00 | 0.9114 | 1.3431 |
| 54.00 | 0.9072 | 1.3430 |
| 56.00 | 0.9030 | 1.3429 |
| 58.00 | 0.8987 | 1.3428 |
| 60.00 | 0.8944 | 1.3426 |

Tabla 2. (cont.)

| % en peso de metanol | d_{12} | n_D |
|----------------------|----------|--------|
| 62.00 | 0.8901 | 1.3425 |
| 64.00 | 0.8856 | 1.3422 |
| 66.00 | 0.8810 | 1.3419 |
| 68.00 | 0.8763 | 1.3415 |
| 70.00 | 0.8715 | 1.3411 |
| 72.00 | 0.8667 | 1.3407 |
| 74.00 | 0.8618 | 1.3402 |
| 76.00 | 0.8568 | 1.3397 |
| 78.00 | 0.8518 | 1.3391 |
| 80.00 | 0.8468 | 1.3385 |
| 82.00 | 0.8416 | 1.3379 |
| 84.00 | 0.8365 | 1.3372 |
| 86.00 | 0.8312 | 1.3365 |
| 88.00 | 0.8259 | 1.3357 |
| 90.00 | 0.8204 | 1.3348 |
| 92.00 | 0.8148 | 1.3339 |
| 94.00 | 0.8089 | 1.3328 |
| 96.00 | 0.8034 | 1.3316 |
| 98.00 | 0.7976 | 1.3304 |
| 100.00 | 0.7917 | 1.3290 |

Tabla 3.

| % en peso de propanol | d_{12} | n_D |
|--------------------------|----------|--------|
| 0.00 | 0.9982 | 1.3330 |
| 1.00 | 0.9963 | 1.3330 |
| 2.00 | 0.9946 | 1.3348 |
| 3.00 | 0.9928 | 1.3357 |
| 4.00 | 0.9911 | 1.3366 |
| 5.00 | 0.9896 | 1.3376 |
| 6.00 | 0.9882 | 1.3385 |
| 7.00 | 0.9868 | 1.3394 |
| 8.00 | 0.9855 | 1.3404 |
| 9.00 | 0.9842 | 1.3414 |
| 10.00 | 0.9829 | 1.3423 |
| 12.00 | 0.9804 | 1.3442 |
| 14.00 | 0.9779 | 1.3460 |
| 16.00 | 0.9749 | 1.3477 |
| 18.00 | 0.9719 | 1.3494 |
| 20.00 | 0.9686 | 1.3510 |
| 24.00 | 0.9612 | 1.3593 |
| 28.00 | 0.9533 | 1.3566 |
| 32.00 | 0.9452 | 1.3592 |
| 36.00 | 0.9370 | 1.3614 |
| 40.00 | 0.9288 | 1.3635 |
| 44.00 | 0.9206 | 1.3658 |
| 48.00 | 0.9127 | 1.3678 |
| 52.00 | 0.9043 | 1.3607 |
| 56.00 | 0.8959 | 1.3715 |
| 60.00 | 0.8875 | 1.3734 |
| 64.00 | 0.8790 | 1.3752 |
| 68.00 | 0.8706 | 1.3767 |
| 72.00 | 0.8623 | 1.3783 |
| 76.00 | 0.8549 | 1.3797 |
| 80.00 | 0.8470 | 1.3812 |
| 84.00 | 0.8390 | 1.3825 |
| 88.00 | 0.8306 | 1.3835 |
| 92.00 | 0.8218 | 1.3843 |
| 96.00 | 0.8130 | 1.3848 |
| 100.00 | 0.8034 | 1.3852 |