

14
2ef.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**EFFECTO DE LA ASOCIACION POR PUNTES
DE HIDROGENO SOBRE EL CALENTAMIENTO
POR MEDIO DE MICROONDAS PARA UN
GRUPO DE ALCOHOLES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

PRESENTA:

MARCELA AYALA ACEVES

México, D.F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

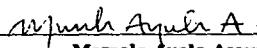
Jurado asignado

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Secretario	Prof. Miguel Antonio Costas Basin
1er. suplente	Prof. Adolfo García Osuna
2o. suplente	Prof. Claudia Georgina Valverde Legorreta

**Sitio donde se desarrolló el tema :
Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular,
Facultad de Química, UNAM.**



Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Asesor del tema



Marcela Ayala Aceves
Sustentante

A mis padres.

Todos los hombres, por naturaleza, desean saber. Y puesto que nadie puede saberlo todo - aunque cada cosa en particular puede ser conocida, y lo que uno no sabe, otro lo conoce -, todo no es sabido por un solo hombre ; sino por todos los hombres juntos.

R. de F.

Quiero agradecer a la Q. Marisela Gutiérrez Franco y a la QFB. Graciela Chávez Beltrán por su asesoría y su valiosa participación en el desarrollo de este trabajo.

También quiero agradecer al Dr. Joaquín Palacios y a todos los integrantes del laboratorio de Físicoquímica macromolecular, por sus acertados consejos y recomendaciones.

Por último, me queda agradecer a mis compañeros y amigos de la "Fac", quienes hicieron el camino más llevadero.

INDICE

Justificación.....	2
Objetivos.....	3
Capítulo 1	
1.1 Aplicaciones del calentamiento con microondas.....	4
1.2 Las microondas y su interacción con la materia.....	9
1.3 Calentamiento dieléctrico de alcoholes alifáticos.....	14
1.4 Espectro en el infrarrojo de alcoholes.....	19
Hipótesis.....	25
Capítulo 2	
2.1 Reactivos.....	26
2.2 Material y Equipo.....	26
2.3 Determinación de la rapidez de calentamiento con microondas.....	29
2.4 Determinación de la constante de equilibrio y del número de asociación por métodos espectroscópicos.....	31
Capítulo 3	
3.1 Cálculos teóricos.....	33
3.2 Resultados experimentales.....	36
Conclusiones.....	55
Bibliografía.....	56
Apéndice.....	60

JUSTIFICACION

En los años 50's, las microondas surgieron como una alternativa interesante al calentamiento convencional. Desde entonces se utilizan ampliamente, siendo su aplicación más conocida la de cocinar y calentar alimentos.

Recientemente el calentamiento con microondas ha encontrado un gran campo de aplicación en la química, debido sobre todo a que favorecen algunas reacciones de síntesis orgánica, actuando selectivamente y disminuyendo el tiempo de reacción considerablemente. Sin embargo, el mecanismo de calentamiento no es completamente entendido.

Los alcoholes son utilizados como disolventes en un gran número de reacciones orgánicas. Los alcoholes son sustancias polares que en estado líquido forman puentes de hidrógeno; es decir, sus moléculas son capaces de asociarse y formar agregados de diferentes tamaños. Cuando son sometidos al calentamiento dieléctrico, parte de la energía absorbida se consume en romper esos puentes de hidrógeno.

La intención de este trabajo es explicar el efecto de la formación de puentes de hidrógeno sobre el calentamiento con microondas de una familia de alcoholes alifáticos. Encontrar una relación entre la asociación y los perfiles de calentamiento de estos alcoholes sería de gran ayuda para esclarecer el mecanismo del calentamiento dieléctrico. Esta investigación forma parte de un proyecto en el que se experimenta con reacciones de polimerización iniciadas con microondas.

OBJETIVOS

Los objetivos que pretenden alcanzarse con este trabajo de investigación son:

- Estudiar el efecto de la formación y presencia de puentes de hidrógeno en el calentamiento con microondas para varios alcoholes.
- Calcular constantes de asociación para estos alcoholes.
- Encontrar una relación entre las constantes de asociación y la rapidez de calentamiento con microondas para estos alcoholes.
- Contribuir con elementos que clarifiquen el mecanismo de calentamiento con microondas.

CAPITULO 1

1.1 APLICACIONES DEL CALENTAMIENTO CON MICROONDAS

La radiación con microondas como una alternativa al calentamiento térmico convencional ha generado mucho interés , principalmente debido a la drástica reducción en el tiempo del proceso; sin embargo, el mecanismo de interacción entre la radiación y los materiales no es bien comprendido.

El calentamiento por microondas es más efectivo que el calentamiento convencional porque la energía de las microondas actúa directamente a nivel molecular sobre el material. Las ventajas del calentamiento por microondas sobre el calentamiento convencional incluyen calentamiento directo y volumétrico, alta selectividad, alta rapidez de calentamiento y favorecimiento de reacciones [1].

Cuando las microondas comenzaron a utilizarse como método de calentamiento alrededor de los años 60's, sus principales aplicaciones se concentraban en el área industrial y en hornos domésticos. Los hornos domésticos fueron más y más populares; las ventas en Estados Unidos se incrementaron de 1000 unidades en 1960 hasta más de 3 millones de unidades en 1980 [2]. En el área industrial, por otro lado, Du Pont desarrolló un sistema de secado de fibra de Nylon a finales de la década de los 60's y la compañía Frito-Lay fue una de las primeras en utilizar las microondas en un secador de papas fritas. Varias compañías iniciaron investigaciones sobre las aplicaciones

industriales del calentamiento con microondas: vulcanización de hule, procesamiento de alimentos, evaporación, secado de productos, entre otras. La aplicación industrial más exitosa del calentamiento con microondas ha sido en el procesamiento de alimentos; por ejemplo, bloques de carne congelada se calientan hasta 22-27 °F, temperatura a la cual la carne puede ser rebanada, cortada y re-empaquetada. También se utiliza en máquinas freidoras y secadoras de pasta; los beneficios incluyen una reducción en el tiempo del proceso (hasta del 90%), reducción en el espacio requerido y reducción en el contenido de bacterias [2].

Existen otras áreas de aplicación que han sido investigadas, aunque no se explotan comercialmente. Algunas de ellas son: el control de insectos con microondas, el calentamiento in situ de petróleo sólido, la esterilización de productos alimenticios, el secado al vacío y la producción de plásticos [3].

Recientemente las microondas han comenzado a aplicarse en el área de síntesis química y en el estudio de varias reacciones. Por ejemplo, en el campo de catálisis se ha encontrado que las microondas interactúan selectivamente con diferentes materiales [4]. Un material llamado sensitizer que es muy capaz de absorber la energía de las microondas se selecciona para que transmita su energía a otras sustancias e inicie la reacción. Así mismo, algunas reacciones son aceleradas vía microondas; en este campo se ha encontrado que las moléculas polares absorben mucha más energía que las no polares, por lo que el tipo de disolvente utilizado es muy importante con el fin de obtener una alta velocidad de reacción. Existen dos versiones que explican este hecho. La referencia 4 es una

recopilación de algunos de los resultados publicados en la literatura que apoyan una u otra versión

La primera versión asume que mientras el tiempo de reacción se reduce drásticamente en un horno de microondas, la cinética de dicha reacción es similar a la observada bajo métodos de calentamiento térmico. La temperatura del sistema aumenta rápidamente resultando en una gran rapidez de reacción. Este modelo propone que el efecto de las microondas es únicamente el calentamiento dieléctrico. Por ejemplo, Geyde *et al* [5] estudiaron varios compuestos orgánicos para determinar qué tipo de sustancias absorben la energía de las microondas y bajo qué condiciones. Encontraron que todos los compuestos polares, como los alcoholes primarios y los ácidos, absorben la esta energía significativamente, calentándose rápidamente hasta alcanzar su punto de ebullición, mientras que los compuestos menos polares como las aminas terciarias y los alcoholes de alto peso molecular resultaron malos para absorber la energía de las microondas ; los compuestos no polares como el tetracloruro de carbono no absorbieron energía. Al estudiar el efecto del alcohol utilizado para llevar a cabo la esterificación del ácido benzoico , observaron que la rapidez de la reacción disminuía a medida que el punto de ebullición del alcohol utilizado aumentaba. Los autores afirman que la rapidez de ciertas reacciones de síntesis orgánica puede aumentarse hasta 200 veces utilizando microondas, si se optimizan las condiciones de reacción. Por ejemplo, llevar a cabo la reacción en un disolvente de bajo punto de ebullición o ajustar el volumen de reacción , utilizar un mecanismo para controlar la presión y

ajustar la potencia con que se trabaja dependiendo del punto de ebullición del disolvente utilizado y del volumen de reacción. Sin embargo, Geyde y sus colegas concluyen que el aumento en la rapidez de reacción debido a las microondas se debe a su capacidad de sobrecalentar el disolvente rápidamente y que no existe ninguna activación especial por parte de las microondas.

Bond *et al* [6] estudiaron la esterificación del 1-propanol con ácido etanoico a temperatura de reflujo y presión atmosférica; para una mejor comparación entre la reacción llevada a cabo con microondas y la llevada a cabo con métodos convencionales, se mantuvieron las mismas condiciones en ambos casos. La concentración del éster como función del tiempo fue muy similar en los dos experimentos. Los autores concluyeron que en este sistema tanto los reactivos como los productos eran fuertes absorbedores de la energía de las microondas y por consiguiente no se observó ningún efecto especial. Mijovic *et al* [7] realizaron un estudio calorimétrico comparativo de la reacción entre un epóxido y una amina usando energía térmica y de microondas. Observaron que el producto de la reacción presentaba distintas propiedades según el método de calentamiento y sugirieron la existencia de una diferencia en el mecanismo de la reacción con microondas. También Marand *et al* [8] analizaron un sistema epóxido/amina y sus resultados los llevaron a proponer que las aminas secundarias se hacen más reactivas al invertirse la molécula cuando ésta es expuesta a la radiación de las microondas.

La segunda versión propone que además del calentamiento dieléctrico, existe un efecto especial de activación debido a las microondas; a este efecto se le llama el efecto no térmico de las microondas. Las investigaciones hasta la fecha han sugerido los siguientes mecanismos de activación: calentamiento localizado, agitación molecular y mejoramiento en las propiedades de transporte de las moléculas. Palacios y Valverde [9] utilizaron microondas y un iniciador químico para activar la reacción de polimerización en emulsión de estireno; en estas reacciones, más del 60% de la masa es agua, la cual absorbe la energía de las microondas eficientemente; al comparar el tiempo requerido para el 50% de conversión del monómero, encontraron que la reacción iniciada con microondas fue 77 veces más rápida que la reacción llevada a cabo con calentamiento convencional, bajo las mismas condiciones de temperatura. Incluso encontraron que la reacción se activaba con las microondas aún sin haber agregado el iniciador químico. Berlan *et al* [10] observaron que algunas reacciones de Diels-Alder se veían favorecidas por el calentamiento con microondas. Los autores sugieren dos hipótesis: que esta activación por parte de las microondas se debe a la existencia de puntos calientes ("hot spots") generados por la relajación dieléctrica a nivel molecular que pueden favorecer las colisiones moleculares que gobiernan la reacción química; y que la energía libre de activación se ve modificada ya que la excitación de rotaciones moleculares se traduce en un aumento del "desorden" del sistema, lo que afecta directamente a la entropía del sistema, en particular a la entropía de activación. Baghurst y Mingos [11]

observaron que una serie de disolventes orgánicos se sobrecalentaban de 13 a 26 °C por encima de su punto de ebullición cuando eran sometidos a la radiación de las microondas, a presión atmosférica. Chen *et al* [4] proponen que el movimiento molecular provocado por las microondas equivale a un agitación que hace más eficiente algunas reacciones.

1.2 LAS MICROONDAS Y SU INTERACCIÓN CON LA MATERIA

La generación de calor en materiales que son sometidos a radiación electromagnética se debe a mecanismos de polarización [1,4]. La radiación electromagnética consta de un campo eléctrico y un campo magnético alternos y perpendiculares entre sí, como se observa en la figura 1.

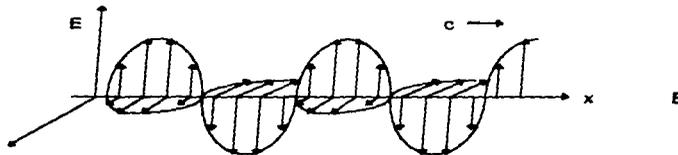


Fig. 1 Campos oscilantes en una onda electromagnética [12]

El campo eléctrico de la radiación electromagnética ejerce una fuerza sobre las partículas del material. Si las partículas cargadas pueden moverse libremente en el campo eléctrico, se induce una corriente; en cambio, si las partículas tienen movimientos restringidos, solamente se orientan para entrar en fase con el campo, como se muestra en la figura 2. Este fenómeno es conocido como polarización dieléctrica.

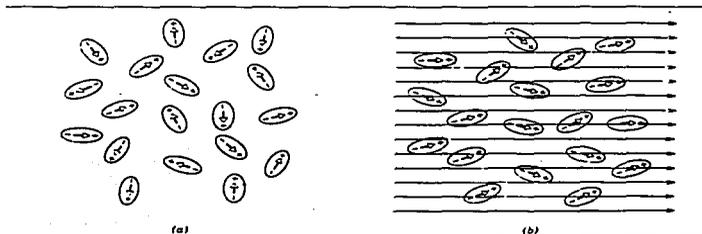


Fig. 2

- A) Moléculas con momento dipolar permanente orientadas al azar en ausencia de un campo eléctrico externo.
 B) Alineamiento parcial de los dipolos al aplicar un campo eléctrico. La agitación térmica evita el alineamiento completo. [13]

Existen cuatro mecanismos principales de polarización en materiales dieléctricos. Dependiendo de la frecuencia de la radiación, uno o una combinación de varios mecanismos puede ocurrir. La polarización dieléctrica

consta de cuatro distintos componentes, según el tipo de partícula en el material: electrones, núcleos, dipolos permanentes y cargas en la interfase.

Un material puede ser calentado aplicándole energía en forma de microondas, que son ondas electromagnéticas de alta frecuencia. Los hornos de microondas, tanto industriales como domésticos, operan a una frecuencia de 2.45 GHz que corresponde a una longitud de onda de 12.2 cm y 1.02×10^{-6} eV.; la región que les corresponde dentro del espectro electromagnético puede verse en la figura 3.

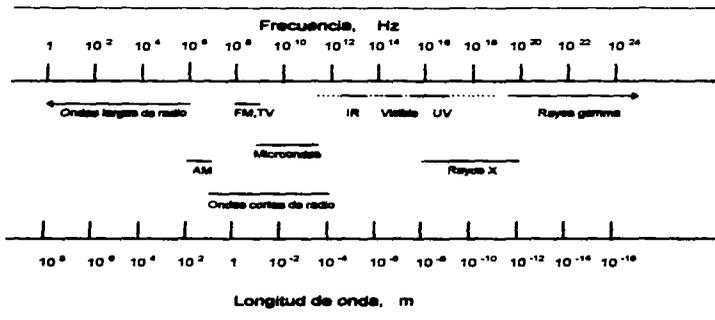


Fig. 3 Espectro Electromagnético [13]

El cambio de dirección del campo eléctrico provoca un cambio en la dirección de la polarización dieléctrica. El tiempo de orientación y reorientación de un dipolo permanente en una molécula es cercano al tiempo en que cambia de dirección el campo eléctrico en las microondas, es decir, 2.45×10^9 veces por segundo. Por lo tanto, cuando es sometido a la radiación de las microondas, un dipolo rota y se alinea en fase con el campo eléctrico, produciendo una orientación dipolar neta en dirección del campo eléctrico aplicado. A esta polarización se le llama dipolar o por orientación.

Las fuerzas intermoleculares obstaculizan la rotación de los dipolos provocando un retraso de éstos con respecto al cambio de dirección del campo eléctrico alterno y este fenómeno es lo que ocasiona el calentamiento dieléctrico. La polarización dipolar depende de la estructura interna de la molécula y de la estructura molecular del dieléctrico. El grado de polarización depende de la fuerza del campo, fuerza del momento dipolar y movilidad del dipolo.

Las frecuencias resonantes de la polarización electrónica y atómica están en las frecuencias ultravioleta/visible y en la infrarroja, respectivamente, y puesto que estos dos tipos de polarizaciones ocurren mucho más rápido que el cambio de dirección del campo eléctrico de las microondas, por lo tanto no contribuyen al calentamiento dieléctrico. La polarización interfacial contribuye al calentamiento cuando existen partículas conductoras suspendidas en un medio no conductor en un material no homogéneo. Los tipos de polarización dieléctrica se muestran en la figura 4.

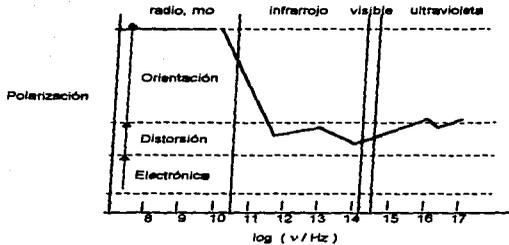


Fig. 4 La polarización en función de la frecuencia [14]

Se ha propuesto [15,16,17] un modelo de calentamiento para los materiales expuestos a la radiación de las microondas. Este modelo incluye una ecuación que describe la rapidez con que aumenta la temperatura en un medio dieléctrico. Esta expresión es aproximada ya que no incluye pérdidas de calor debidas a conducción, convección, radiación o cambios de fase. La rapidez de calentamiento para sólidos y líquidos se expresa como

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{k \epsilon'' f E_0^2}{\delta C_p} \dots \dots \dots (1)$$

donde $\delta C_p \Delta T / \Delta t$ es la energía absorbida por unidad de tiempo y $k \epsilon'' f E_0^2$ es el trabajo que ejerce el campo eléctrico y

$\Delta T / \Delta t$ es la rapidez de calentamiento	en $^{\circ} \text{C} / \text{s}$
ϵ_0 es la permisividad en el vacío	igual a $8.85 \times 10^{-4} \text{ C} / \text{V cm}$
k es una constante igual a $2 \pi \epsilon_0$	en $\text{C} / \text{V cm}$
ϵ'' es el factor de pérdida	adimensional
f es la frecuencia de las microondas	en Hz
E_0 es la intensidad del campo eléctrico	en V / cm
δ es la densidad	en g / cm^3
C_p es la capacidad calorífica	en $\text{J} / \text{g}^{\circ} \text{C}$

1.3 CALENTAMIENTO DIELECTRICO DE ALCOHOLES ALIFATICOS

Mientras que el efecto no térmico de las microondas necesita ser verificado, el calentamiento dieléctrico de materiales ha sido estudiado. En los líquidos asociados, tales como los mono y polialcoholes, amidas y agua, se ha estudiado el comportamiento de relajación dieléctrica y se han propuesto varias interpretaciones. Cuando un sistema es sometido a un cambio, transcurre un tiempo determinado para que el sistema alcance un nuevo estado de equilibrio; este fenómeno es conocido como *relajación*. Debye [18] definió la *relajación dieléctrica* como el retardo en la orientación de una molécula debido a un campo eléctrico alterno. El tiempo de *relajación* se define como el tiempo en que una polarización es reducida al 63% de su valor inicial.

Desde 1965, Garg y Smyth [19] estudiaron la absorción de microondas en alcoholes primarios. En este artículo los autores miden la constante y pérdida dieléctrica de 10 alcoholes normales (propil a dodecil) a diferentes temperaturas y

distintas longitudes de onda. La constante dieléctrica describe la habilidad del material para absorber energía electromagnética y la pérdida dieléctrica, la habilidad del material para realizar trabajo, es decir, convertir la energía electromagnética en energía térmica. Estos datos se analizaron para obtener el tiempo de relajación para cada alcohol.

Estos autores defendían una teoría basada en la suposición de que los monoalcoholes se asocian en multímeros lineales de diferente tamaño. Si la relajación dieléctrica fuera causada por la rotación del multímero, se observaría una distribución de tiempos de relajación, cosa que no se obtiene experimentalmente. Siendo así, la relajación dieléctrica sería causada por la rotación de moléculas libres que sólo podrían estar presentes al romperse los puentes de hidrógeno. Este rompimiento sería determinante en el proceso y la energía requerida sería la entalpía de activación de la relajación dieléctrica [20].

Garg y Smyth encontraron tres tiempos de relajación en las regiones de 1 a 22×10^{-10} seg, de 1.7 a 5×10^{-11} seg y de 1.7 a 4×10^{-12} seg. El tiempo de relajación largo lo atribuyeron al rompimiento de puentes de hidrógeno en agregados, seguido de la rotación de grupos R-OH. El tiempo intermedio lo atribuyeron a la rotación de moléculas de alcohol parcialmente liberadas; su valor y su dependencia de la temperatura fueron muy similares a los esperados para moléculas libres. El tiempo más corto lo asignaron a la rotación de grupos OH alrededor del enlace C-O, debido a que es muy parecido al encontrado en otros compuestos y depende poco de la temperatura y del tamaño de la molécula.

En sus conclusiones, los autores explicaron que el primer tiempo de relajación aumentaba con el tamaño de la cadena. La energía de activación para este proceso iba de 21 a 33 kJ/mol, aumentando regularmente con la longitud de la cadena. La proximidad entre los valores de la energía de activación y la energía de disociación de un enlace de hidrógeno hacían creer que el rompimiento y formación de este enlace era el primer paso en el proceso de relajación, pero debía haber un movimiento molecular que explicara el aumento de energía con el tamaño del alcohol. Esta magnitud es del orden requerido para romper un enlace de hidrógeno y eliminaba mecanismos de rotación que requieren el rompimiento de dos enlaces de hidrógeno [21].

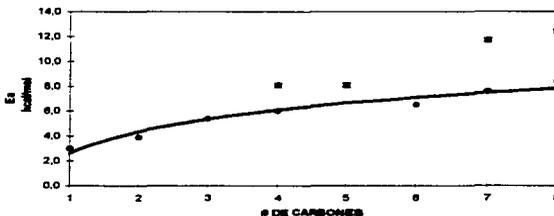


Fig. 5

La energía de activación para varios monoalcoholes puros, calculada con los tiempos de relajación publicados por varios autores, se trazan en la figura 5 [22]. La serie ● corresponde a alcoholes normales y los puntos ■ corresponden

a algunos de sus isómeros. Tal como encontraron Garg y Smyth, la energía de activación para la disociación de estos alcoholes aumenta con el tamaño de la cadena y con mayor intensidad de alcoholes normales a sus isómeros.

Debido a que la energía de disociación de un puente de hidrógeno no debería crecer con la cadena del grupo alquil, se propuso que el tamaño del grupo involucrado en la rotación molecular contribuía a dicha energía [19]. En un alcohol puro, uno esperaría una distribución de agregados de distintos tamaños y por lo tanto una distribución en los tiempos de relajación. Ya que esto no se observa, el tamaño del agregado no debía tener mucha influencia en el proceso energético. Algunos autores sugirieron la existencia de una distribución pequeña de agregados, otros concluyeron que el agregado no se orienta y no contribuye a este proceso de relajación. Wong y Drago [21] publicaron un artículo en el que estudiaron el efecto de dilución en el proceso de relajación de varios alcoholes; para un sistema butanol-tetracloruro de carbono encontraron que la frecuencia a la que ocurre el proceso de relajación se mantiene más o menos constante al cambiar la concentración. Los autores explicaron que la presencia de un disolvente hace que el agregado sea cada vez más pequeño, lo que apoya la suposición de que el tamaño del mismo no afecta el proceso de relajación.

Con base en estas investigaciones, se concluía que el tiempo de relajación principal de ciertos alcoholes correspondía a la disociación de multímeros, y que la energía de activación de este proceso era la energía necesaria para romper un

punto de hidrógeno ; sin embargo, no hubo explicación al hecho de que esta energía cambiara tanto de un alcohol a otro.

Por esto, otros investigadores se oponían a esta teoría [20]. Discutían el hecho de que los multímeros lineales existieran y se mantuvieran durante el proceso de reorientación, porque la longitud promedio de los multímeros aumentaría apreciablemente al disminuir la temperatura. Esta dependencia conduciría a que la entalpía de activación también dependiera de la temperatura, cosa que no se observa experimentalmente. Por lo tanto, suponen que las moléculas de alcohol se asocian en tetrámeros cíclicos, los que son responsables del proceso principal de relajación. También explicaron que la entalpía de activación de la relajación dieléctrica depende del área en la que el orden tiene que ser perturbado para que se lleve a cabo la reorientación. Esta área aumenta a medida que aumenta el tamaño de las partículas (multímeros o moléculas) , razón por la que la entalpía de activación aumenta del alcohol más pequeño al más grande.

Böttcher y Bordewijk [22] sugieren que el puente de hidrógeno puede formarse y romperse varias veces antes de que el dipolo se oriente, y que el rompimiento final puede ocurrir ya sea porque se forma otro puente de hidrógeno con otro monómero o multímero o porque las moléculas se desplazan y alejan una de las otras. El primer proceso es obstaculizado al diluir con un disolvente no polar, mientras que el segundo es favorecido.

Singh y Rao [23] proponen que esta tendencia de la energía de los puentes de hidrógeno puede reflejar efectos estéricos o de electronegatividad en la fuerza de los puentes de hidrógeno .

1.4 ESPECTRO EN EL INFRARROJO DE ALCOHOLES

Todas las moléculas tienen movimientos de traslación, rotación y vibración. Para realizar estos movimientos requieren de energía, la cual está cuantizada. La absorción de luz con energía igual a la diferencia entre dos niveles de energía vibracional propiciará que se realice una transición vibracional. La luz que induce estas transiciones tiene una longitud de onda de entre 1 a 300 μm y se encuentra en la región del espectro electromagnético conocida como infrarrojo. Las transiciones desde el estado basal al primer estado excitado absorben la luz fuertemente dando lugar a las bandas espectrales fundamentales intensas. Un espectro de infrarrojo es una imagen de estas absorciones de luz. El espectro arroja una serie de valores de frecuencias a las que el material absorbe fuertemente. Estas frecuencias de máxima absorción corresponden a las frecuencias vibracionales de las moléculas absorbentes o a una combinación de tales frecuencias. La utilidad de este espectro radica en el hecho de que la serie de frecuencias vibracionales observadas caracteriza a la molécula absorbente.

Dos leyes fundamentales controlan la intensidad de la luz transmitida por un material absorbente [3]. La primera es conocida como la ley de Bouguer-Lambert :

$$\log (I_0 / I) = kb,$$

donde I_0 es la intensidad del haz de luz, I es la intensidad del haz de luz después de atravesar la muestra, k es una constante que depende de la muestra y de la longitud de onda de la luz y b es el grosor de la solución absorbente.

La segunda ley es la ley de Beer:

$$\log (I_0 / I) = k' C,$$

donde k' es una constante que depende de la muestra y de la longitud de onda del haz de luz y C es la concentración del material absorbente en la solución.

Estas dos ecuaciones se combinan para dar la ley de Beer- Lambert:

$$\log (I_0 / I) = \epsilon b C,$$

donde ϵ es una constante llamada absorcividad molar o coeficiente de extinción molar. El valor de ϵ es característico de la especie absorbente a una cierta longitud de onda de la radiación y en un disolvente particular, pero es

independiente del espesor y material de la celda. Estas leyes se cumplen para radiación monocromática, es decir, a una longitud de onda o frecuencia dadas. Al término I / I_0 se le llama transmitancia (T) del material absorbente y representa la fracción de la radiación incidente que es transmitida por la muestra; también se define al $\log (I_0 / I)$ como absorbancia (A). De esta manera la ley de Beer-Lambert queda:

$$A = \log (I_0 / I) = \log (I_0 / I) = \epsilon b C \dots\dots(2)$$

La asociación en sistemas de alcoholes ha sido estudiada por varios investigadores [23,24,25,26,27,28,29] por dos métodos espectroscópicos: NMR e IR. A partir de estos experimentos algunos investigadores han estudiado constantes la asociación entre los monómeros para formar agregados; el término "monómeros" se utiliza aquí para designar a las moléculas que no están involucradas en la formación de puentes de hidrógeno. Los estudios en el infrarrojo analizan la variación de la intensidad de la banda atribuida a la tensión en el enlace O-H, en la región fundamental y en la región de sobretonos. Las vibraciones de estos enlaces son sensibles a la formación de puentes de hidrógeno. Se ha establecido que la región fundamental de absorción del grupo O-H se encuentra en el llamado lejano infrarrojo, en la región de $3650-3300 \text{ cm}^{-1}$. La banda que aparece en la región de $3650-3600 \text{ cm}^{-1}$ disminuye en altura al

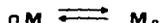
umentar la concentración de alcohol y es asignada a la tensión en el enlace O-H libre, es decir, de alcoholes monoméricos o no asociados. La banda observada en la región de 3550-3350 cm^{-1} se atribuye a la tensión en el enlace O-H de alcoholes asociados mediante puentes de hidrógeno [30].

Iwahashi *et al* [31] realizaron estudios espectroscópicos de un n-alcohol en la región del cercano infrarrojo; en esta región existe la ventaja de que las bandas correspondientes al O-H monomérico y O-H polimérico se superponen menos que en la región de absorción fundamental, además de que las condiciones experimentales son más sencillas (el espesor de la celda es mayor y la preparación de las muestras es menos complicada). Sin embargo, en el presente estudio la superposición de bandas no resulta problemática debido a que se escogió un intervalo de concentración para el que se puede utilizar un sólo espesor de celda, ya que la banda asignada al O-H polimérico apenas comienza a ser obvia; la banda del O-H polimérico no interfiere demasiado con la banda del O-H monomérico; por lo anterior, el modelo propuesto en la referencia 31 es aplicable. Estos autores desarrollaron una expresión para calcular las constantes de equilibrio de asociación y el número de asociación de alcoholes. Sugirieron que el coeficiente de extinción molar aparente de la banda del O-H monomérico podía ser expresado como

$$\epsilon = (1 - x) \epsilon_m + x \epsilon_n \dots\dots\dots(3)$$

donde ϵ_m es el coeficiente de extinción molar del "monómero", ϵ_n es el coeficiente de extinción molar del agregado de orden n por unidad monomérica y x es la fracción mol del agregado de orden n, en unidades monoméricas.

El equilibrio entre el monómero y el agregado que se forma puede expresarse como



y si además

$$M = C_0 (1 - x) \dots\dots(4)$$

$$M_n = C_0 x / n \dots\dots(5)$$

entonces la constante de equilibrio para esta asociación puede escribirse como

$$K_{eq} = \frac{M_n}{M^n} = \frac{x}{n C_0^{n-1} (1-x)^n} \dots\dots(6)$$

donde M es la concentración de monómero, M_n es la concentración del agregado, C_0 es la concentración total de alcohol y n es el número de asociación. Combinando las ecuaciones (3), (4), (5) y (6) y asumiendo que en la región de absorción del monómero $\epsilon \approx \epsilon_m \gg \epsilon_n$, se obtiene una ecuación que permite encontrar el valor de la constante de equilibrio y del número de asociación:

$$\log [C_0 (1 - \epsilon / \epsilon_m)] = n \log [C_0 (\epsilon / \epsilon_m)] + \log (n K_{eq}) \dots\dots(7)$$

Al trazar $\log [Co(1 - \epsilon / \epsilon_m)]$ ante $\log [Co(\epsilon / \epsilon_m)]$ para una temperatura dada, se obtiene una recta con pendiente n y ordenada al origen $\log(n K_{eq})$. De estos números pueden despejarse los valores de K_{eq} y n .

La entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre (ΔG) de la formación del agregado se calculan con las siguientes relaciones [26,27,28,29,30]:

$$\log K_{eq} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{2.3 RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{2.3 R} \dots\dots(8) \quad \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \dots\dots(9)$$

HIPOTESIS

Parte de la energía de las microondas que absorben las moléculas polares asociadas se gasta en romper esa asociación. Mientras más asociadas estén las moléculas, más energía se invertirá en romper las fuerzas que las unen y menor será su rapidez de calentamiento con microondas.

CAPITULO 2**2.1 REACTIVOS.**

En los experimentos se utilizaron las siguientes sustancias:

Disolvente	Origen y pureza	Punto de ebullición (°C)
Metanol	Baker, grado RA	65
Etanol	Merck, grado RA	78.5
1-propanol	Mallinckrodt, grado RA	97.4
1-butanol	Fisher, grado HPLC	117.2
1-pentanol	Aldrich, grado RA	137.3
1-hexanol	Aldrich, grado RA	158
Tetracloruro de carbono	Baker, grado RA	76.74

2.2 MATERIAL Y EQUIPO

Se trabajó en un horno doméstico de microondas, marca Portland DMR-141 con las siguientes especificaciones:

Corriente	220 V 50 Hz
Consumo	1200 W
Potencia de microondas	de 78 W a 700 W
Frecuencia	2,450 MHz

La potencia de trabajo en el horno de microondas podía ser ajustada a los siguientes niveles :

Nivel	Potencia (W)
1	78
2	156
3	233
4	311
5	389
6	467
7	544
8	622
9	700

Todas las mediciones espectroscópicas se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier, marca Perkin-Elmer modelo 1605, utilizando 20 barridos para cada corrida. Este aparato cuenta con una base de datos computerizada y una precisión de 0.01 cm^{-1} en el eje de las abscisas y de $0.1 \% T$ en el eje de las ordenadas. El "background" se corrió con tetracloruro de carbono para cada alcohol. Se colocó en el interior del espectrofotómetro silicagel con indicador de humedad (Merck) para reducir la absorción de vapor de agua. La temperatura de trabajo fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y se midió

colocando un termómetro de mercurio en el interior de aparato durante el tiempo que duraba cada corrida.

Se empleó una celda marca Perkin-Elmer de espesor variable de 0.025 a 6 mm, con ventanas de bromuro de potasio. Para el intervalo de concentraciones estudiadas (1.5 -0.005 M) se encontró que el espesor óptimo era de 0.5 mm. Después de cada lectura la celda se secaba utilizando vacío y en caso de ser necesario, se lavaba con cloroformo. Utilizando este espesor de celda, se distinguía la banda correspondiente al O-H monomérico sin interferencias por parte de la banda del O-H polimérico en los espectros de las disoluciones. En la siguiente tabla se muestran las frecuencias correspondientes a la tensión del enlace O-H monomérico.

	ν (cm ⁻¹)	
Metanol	3840	Este trabajo Reportada[41]
	3642	
Etanol	3630	Este trabajo Reportada[41]
	3638	
1-propanol	3632	Este trabajo Reportada[41]
	3640	
1-butanol	3636	Este trabajo Reportada[41]
	3643	
1-pentanol	3636	Este trabajo Reportada[41]
	3640	
1-hexanol	3636	Este trabajo

Los alcoholes y el tetracloruro de carbono se secaron con mallas moleculares de tipo A4 durante al menos 24 horas antes de preparar las soluciones para disminuir la absorción de agua. Las disoluciones se prepararon mediante diluciones sucesivas de la disolución más concentrada, justo antes de realizar los experimentos, con el fin de minimizar la evaporación del alcohol .

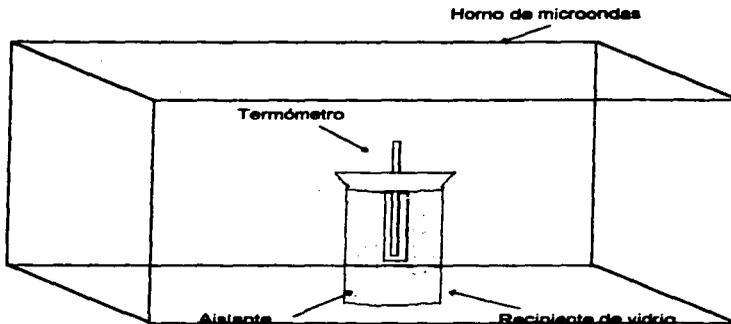
2.3 DETERMINACION DE LA RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO CON MICROONDAS.

Se ha encontrado [32] que las mejores condiciones experimentales dentro del horno de microondas en que se trabajó son colocar 900 ml del líquido en un recipiente aislado, cerrado y en el centro del horno y manejar el nivel de potencia 3 para realizar el calentamiento. En este trabajo se manejó un volumen menor, ya que como se estudiaron también los alcoholes disueltos, la cantidad de disolvente requerida hubiera sido excesiva de haber manejado volúmenes de alrededor de 1 L . Por lo tanto, se realizaron pruebas con distintos volúmenes, desde 100 a 400 ml y se encontró que un volumen de 200 ml se calienta eficientemente utilizando el nivel de potencia 3 (233 W).

Se prepararon disoluciones 1.5 M en tetracloruro de carbono de todos los alcoholes estudiados. Para medir la rapidez de calentamiento dentro del horno de microondas, se colocaron 200 ml del líquido puro o de la disolución dentro de un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex y se introdujo en el recipiente un termómetro

de alcohol con precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. El aislante utilizado fue poliestireno expandido; el poliestireno se colocó alrededor del recipiente de vidrio de forma que permitiera ver el termómetro en el interior y realizar las lecturas. El arreglo puede verse en la figura .

El horno de microondas se programó para funcionar al nivel de potencia 3 y se midió el tiempo que transcurrió para que la temperatura se incrementara en 5°C , desde 15°C hasta llegar a 50°C . En el caso del metanol, se calentó hasta 45°C debido a que un mayor calentamiento provocaba que el líquido comenzara a hervir violentamente, corriéndose el peligro de derramar el disolvente en el interior del horno. Los demás alcoholes puros no presentaban este problema, pero una vez disueltos en tetracloruro de carbono se corría el mismo riesgo ; así pues, se eligió calentar tanto el alcohol puro como su disolución hasta 50°C . La determinación de rapidez de calentamiento para cada alcohol y cada disolución se realizó cinco veces. Para asegurar la confiabilidad y reproducibilidad de los resultados, cada punto de los datos fue calculado como un promedio de varias mediciones.



2.4 DETERMINACION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y DEL NUMERO DE ASOCIACION POR METODOS ESPECTROSCOPICOS.

La absorbancia (A) para diferentes disoluciones del alcohol en tetracloruro de carbono se midió en la región de $3645-3600\text{ cm}^{-1}$, que corresponde al estrechamiento del enlace O-H de moléculas no asociadas. A bajas concentraciones ($< 0.1\text{ M}$) ninguna banda aparecía en la región de $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ lo que indicaba la ausencia de alcohol asociado. Al trazar estos valores de absorbancia para bajas concentraciones ante la concentración se obtuvo una línea recta; el valor de la pendiente que se observa en dicha gráfica corresponde

al del coeficiente de extinción molar de las moléculas monoméricas del alcohol; es decir, el valor de ϵ_m de la ecuación 3. Las concentraciones utilizadas para determinar ϵ_m fueron 0.1, 0.05, 0.025 y 0.015 M.

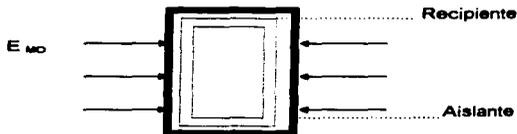
Para disoluciones más concentradas, aparecía la banda que anunciaba la presencia de moléculas asociadas; las concentraciones que se utilizaron fueron 1.5, 1, 0.75, 0.5 y 0.25 M. Para estas disoluciones, se midió la absorbancia en la región de 3650-3600 cm^{-1} y con estos datos se calcularon los coeficientes de extinción molar ϵ , correspondientes a la ecuación 2. Una vez que se contaba con los valores experimentales de ϵ y ϵ_m , se pudo trazar el $\log [C_0 (1 - \epsilon / \epsilon_m)]$ ante el $\log [C_0 (\epsilon / \epsilon_m)]$, obteniendo una línea recta. Como se mencionó en el capítulo anterior, la pendiente de dicha línea recta es n , el número de asociación, y la ordenada al origen es $\log (n K_{eq})$, de acuerdo con la ecuación 7. Los valores de n y K_{eq} fueron calculados para cada uno de los alcoholes estudiados. El experimento se realizó tres veces para cada alcohol y el promedio calculado a partir de estas tres repeticiones se presenta como resultado.

CAPÍTULO 3

En este capítulo se presentan los resultados experimentales, los cálculos y la discusión de ambos. La sección 3.1 comprende el balance de energía del sistema; en esta sección se hacen algunas suposiciones sobre el intercambio de energía del sistema con el exterior que se justifican más tarde al analizar los resultados experimentales en la sección 3.2. En dicha sección se exponen en gráficas y tablas los datos obtenidos experimentalmente y la información sobre la asociación en los alcoholes que a partir de ellos se pudo obtener. La interpretación de los resultados se discute también en esta sección.

3.1 CALCULOS TEORICOS.

Balance de energía.



$$\Delta H = E_{M0} - Q_d - Q_{rad} - Q_{con} - Q_{conv} \dots (10)$$

donde ΔH = cambio en la entalpía del líquido

E_{MO} = energía que absorbe el líquido de las microondas

Q_{cf} = pérdidas de calor debido a un cambio de fase

Q_{rad} = pérdidas de calor por radiación

Q_{con} = pérdidas de calor por conducción

Q_{conv} = pérdidas de calor por convección

Suponiendo que

$$\Delta H = (m C_p \Delta T)_{\text{líquido}}$$

$Q_{cf} = 0$ porque no hay cambio de fase

$Q_{rad} \approx 0$ estas pérdidas son muy pequeñas debido a la baja temperatura de trabajo

$$Q_{con} = (m C_p \Delta T)_{\text{recipiente}}$$

$Q_{conv} \approx 0$ debido a que el calentamiento es volumétrico

entonces el balance de energía queda

$$\Delta H = E_{MO} - (m C_p \Delta T)_{\text{recipiente}} \dots (11)$$

El valor de ΔH se calcula con los datos de capacidades caloríficas reportados en la literatura como

$$\Delta H = \int C_p dT$$

integrando desde $T_i = 15\text{ °C} = 288.15\text{ K}$ hasta $T_f = 45\text{ °C} = 310.15\text{ K}$ para el metanol y $T_f = 50\text{ °C} = 315.15\text{ K}$ para el resto de los alcoholes. Para las disoluciones, el cambio en la entalpía del sistema se calcula como

$$\Delta H = x_{\text{alcohol}} \int_{C_p}^{\text{alcohol}} dT + x_{\text{CCl}_4} \int_{C_p}^{\text{CCl}_4} dT.$$

Las pérdidas de calor por conducción se calculan con la masa del vaso, la capacidad calorífica del vidrio pyrex y suponiendo que la temperatura del vaso se eleva de 15 °C hasta 45 °C para el caso del metanol o 50 °C para los demás disolventes. Los valores de las capacidades caloríficas y de las fracciones mol utilizadas en los cálculos se encuentran en tablas en los Apéndices B, D y E.

La asociación de las moléculas de alcohol debida a los puentes de hidrógeno que forman entre sí provoca que la energía necesaria para aumentar su temperatura sea mayor que la energía que se necesitaría de no existir tal asociación. Esta necesidad de energía extra, o en exceso, se refleja en un aumento en la capacidad calorífica del alcohol. La diferencia entre la capacidad calorífica real, con asociación, y la ideal, sin asociación, se conoce como capacidad calorífica en exceso y, en este caso, es positiva. En este estudio se tomaron valores reportados en la literatura de capacidades caloríficas reales, determinadas experimentalmente, para calcular la energía necesaria para elevar la temperatura del sistema. El efecto de la capacidad calorífica en exceso sobre la energía necesaria para cambiar la temperatura del sistema se ejemplifica en el Apéndice C.

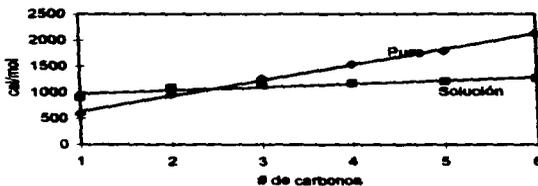
Los valores calculados de las pérdidas de calor ($Q_{\text{cal}})$ y la energía necesaria (ΔH) para calentar 200 ml de alcohol puro y en disolución 1.5 M se muestran a continuación:

Tabla 1

	T_i / T_f (° C)	ΔH (puro) (kcal/mol)	ΔH (1.5M) (kcal/mol total)	Q_{cal} (kcal)
Metanol	15/45	0.56946	0.90222	0.56967
Etanol	15/50	0.96398	1.09161	0.65435
1-propanol	15/50	1.26735	1.13398	0.65435
1-butanol	15/50	1.53698	1.17353	0.65435
1-pentanol	15/50	1.76646	1.21372	0.65435
1-hexanol	15/50	2.12137	1.26569	0.65435

En la Gráfica 1 se observan los valores del cambio en la entalpía para cada uno de los alcoholes, puros y en disolución 1.5 M.

Gráfica 1



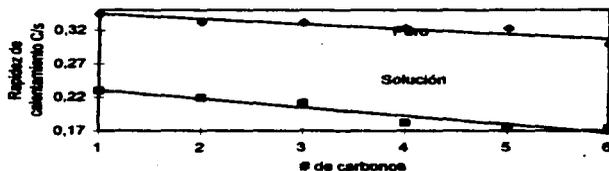
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La rapidez de calentamiento con microondas de los alcoholes puros se compara con la de las disoluciones 1.5 M (200 ml, nivel de potencia 3) en la Tabla 2 y se muestran a continuación en la Gráfica 2 :

Tabla 2

	$\Delta T / \Delta t$ puro (°C/s)	$\Delta T / \Delta t$ sol (°C/s)	$(\Delta T / \Delta t)_{sol} /$ $(\Delta T / \Delta t)_{puro}$
Metanol	0.3442	0.2299	0.6679
Etanol	0.3323	0.2195	0.6605
1-propanol	0.3312	0.2114	0.6383
1-butanol	0.3230	0.1820	0.5635
1-pentanol	0.3226	0.1743	0.5403
1-hexanol	0.2966	0.1739	0.5824

Gráfica 2



La Gráfica 2 muestra que la rapidez de calentamiento tiende a disminuir a medida que aumenta el tamaño de la cadena alifática del alcohol. Esto se debe a la habilidad de cada alcohol para absorber la energía de las microondas; a medida que el tamaño de la molécula aumenta el proceso de reorientación se vuelve más lento, provocando que el calentamiento del líquido se realice con menor rapidez. Esto puede verse como una especie de "impedimento estérico" para absorber la energía de las microondas.

Con el propósito de analizar el efecto del aislante sobre el calentamiento, se compararon las rapidez de calentamiento para la disolución 1.5 M del hexanol con y sin aislante. El uso del aislante durante el calentamiento con microondas permitió que la rapidez de calentamiento aumentara alrededor de 1%. Este resultado confirma la validez de la suposición hecha inicialmente en el balance de energía de que, las pérdidas de calor por radiación y por conducción del recipiente al exterior son mínimas, por lo que la contribución más importante es el calor perdido por conducción del líquido al recipiente.

La energía que absorben los líquidos de las microondas (E_{mic}) puede calcularse con la ecuación 11 y compararse con la energía que realmente proporciona el horno (E_H). La magnitud de esta última se obtiene con el valor nominal del nivel de potencia de trabajo ($233 \text{ W} = 55.65 \text{ cal/s}$) y con el tiempo (t_{CAL}) que transcurre para que la temperatura del líquido se eleve desde 15°C hasta la temperatura final. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3

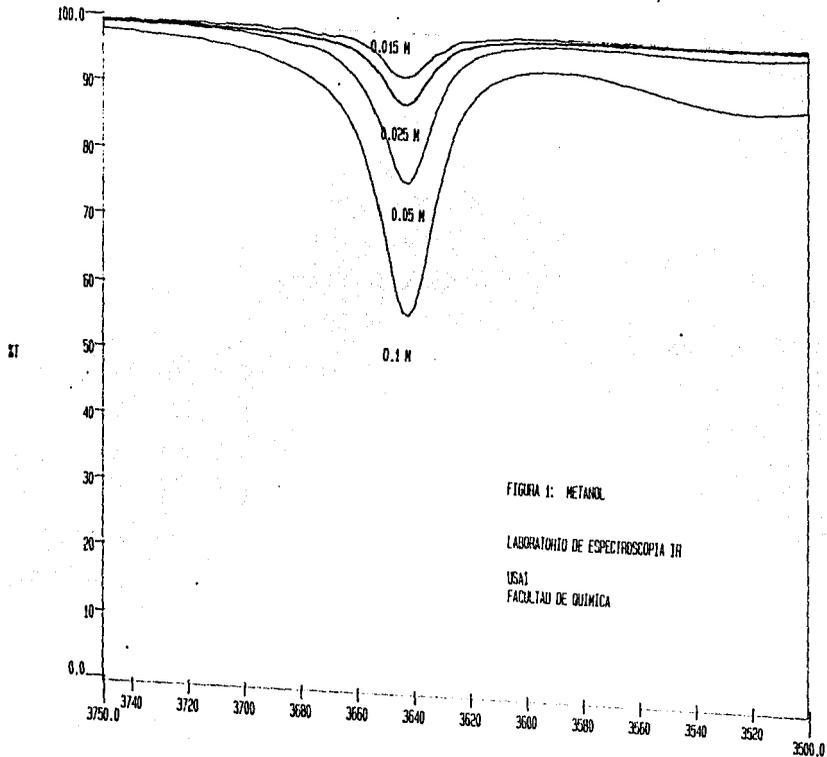
	E_{MO} (kcal)	t_{CAL} (s)	E_H (kcal)	E_{MO} / E_H (%)
Metanol puro	3.4667	87.16	4.8505	71.47
Metanol 1.5 M	2.5725	130.49	7.2618	35.43
Etanol puro	3.9803	105.33	5.8616	67.56
Etanol 1.5 M	3.0285	159.45	8.8734	34.13
1-propanol puro	4.0452	105.67	5.8805	68.79
1-propanol 1.5 M	3.0632	165.56	9.2134	33.25
1-butanol puro	4.0137	108.35	6.0297	66.57
1-butanol 1.5 M	3.0866	192.31	10.7021	28.84
1-pentanol puro	3.9599	108.49	6.0375	65.69
1-pentanol 1.5 M	3.1056	200.80	11.1745	27.79
1-hexanol puro	4.0433	117.21	6.5227	61.99
1-hexanol 1.5 M	3.1459	201.26	11.2001	28.09

Los valores en la Tabla 3 muestran como la eficiencia de la transformación de las microondas en calor disminuye al aumentar el tamaño del alcohol y también muestran como la eficiencia es mucho menor cuando se calienta el alcohol diluido en CCl_4 ; en la Gráfica 1 se observa que la energía necesaria para calentar las disoluciones no aumenta demasiado con el tamaño del alcohol, por lo que suponemos que la razón por la que la eficiencia sufre un descenso tan notorio al calentar estas disoluciones es que el disolvente es una sustancia no polar y no absorbe la energía de las microondas, por lo que son las moléculas de alcohol las que absorben esta energía y después la transfieren a las moléculas del disolvente; esto ocasiona que el tiempo para que la temperatura de la

disolución se eleva sea mayor que el necesario para calentar el alcohol puro. Si a esto añadimos la habilidad decreciente para absorber la energía de las microondas al aumentar el tamaño de los alcoholes, se explica que las rapidezces de calentamiento para las disoluciones muestran la misma tendencia que las rapidezces de calentamiento de los alcoholes puros pero sus valores sean de 30 a 40 % menores, como se ve en la Tabla 2.

Por otro lado, los experimentos realizados con espectroscopía de infrarrojo arrojaron los siguientes datos sobre la asociación de los alcoholes estudiados en el intervalo de concentraciones dentro del que se trabajó, a una temperatura de 25 °C, para disoluciones en tetracloruro de carbono.

A bajas concentraciones (menores de 0.1 M) se obtuvieron espectros como el de la Figura 1, que corresponde al metanol, en la que se exhibe la región del espectro en la que aparecen las bandas relacionadas con el grupo O-H; la banda que se observa corresponde a la absorción de radiación por parte de los grupos O-H libres. En este espectro no aparece la banda de las moléculas asociadas por puentes de hidrógeno ($\sim 3550\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$), lo que significa que prácticamente todas las moléculas de alcohol están en forma monomérica, sin asociarse.



El espectro en la Figura 1 muestra el porcentaje de transmitancia correspondiente al número de onda, el cual es igual al inverso de la longitud de onda de la radiación. La conversión de valores de porcentaje de transmitancia a valores de absorbancia se puede hacer pidiéndole al programa que maneja los datos obtenidos en el espectrofotómetro que nos muestre el espectro como función de la absorbancia.

En la Gráfica 3 se presenta la línea recta que se obtuvo para el metanol al trazar el valor de la absorbancia en la banda del O-H libre ($\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$) ante la concentración, para el intervalo de concentraciones bajas. La pendiente de dicha línea corresponde al valor de $b \cdot \epsilon_m$, donde b es el espesor de la celda (0.05 cm). Los valores de ϵ_m que se obtuvieron para cada alcohol se exponen en la Tabla 4, así como los coeficientes de correlación de las líneas rectas calculadas.

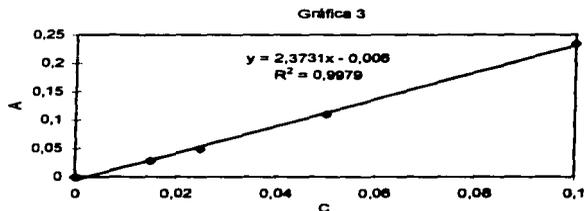
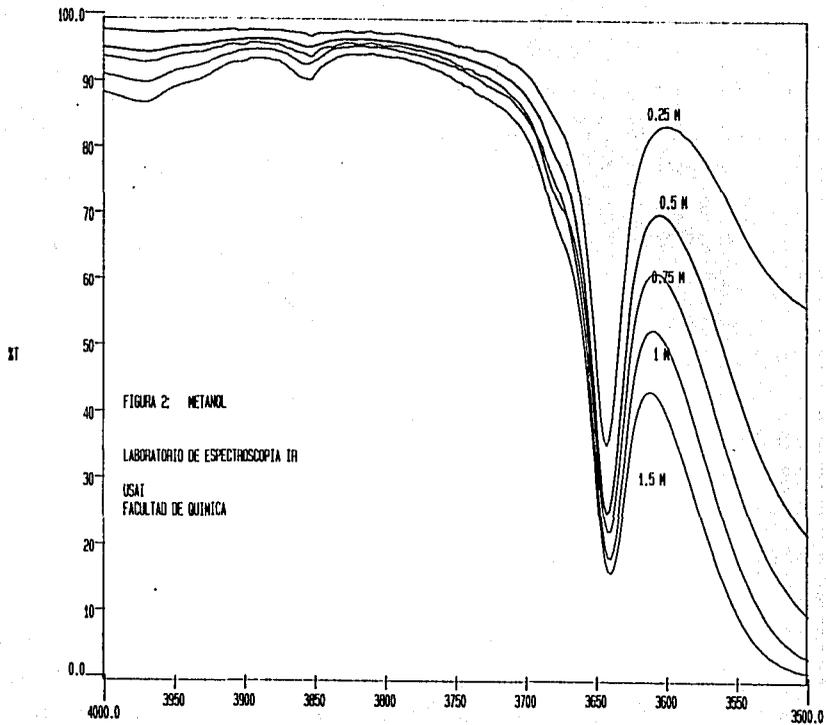


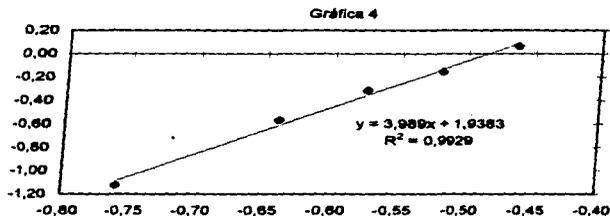
Tabla 4

0.015 M < C ₀ < 0.1 M	ϵ_{m} (L/mol cm)	R ²
Metanol	47.46 ± 3.33	0.9879
Etanol	42.65 ± 1.89	0.9996
1-propanol	47.66 ± 3.49	0.9989
1-butanol	49.31 ± 1.49	0.9986
1-pentanol	50.81 ± 3.09	0.9974
1-hexanol	51.61 ± 1.38	0.9942

Para concentraciones más altas (de 0.25 M hasta 1.5 M) se observó en el espectro que aparece la banda del O-H de moléculas asociadas, cuya intensidad va aumentando con la concentración ; también se observó que la intensidad de esta banda aumenta rápidamente en comparación con la intensidad de la banda del O-H de las moléculas libres. Esto se interpreta como un aumento en el grado de asociación de las moléculas y una disminución en el número de moléculas libres a medida que aumenta la concentración de la disolución (Figura 2, metanol). En algunos casos, también se observó una banda entre las dos arriba mencionadas ($\sim 3520 \text{ cm}^{-1}$) ; esta banda es asignada al grupo O-H de un dímero, sin embargo es muy débil por lo que se asume que la concentración de moléculas asociadas en dímeros es muy pequeña a la temperatura de trabajo.



Los valores de ϵ se calcularon para cada valor de concentración y para cada valor de absorbancia en la banda del O-H libre, de acuerdo con la ecuación 2. Los valores de C_0 y su correspondiente valor de ϵ , así como el valor de ϵ_m obtenido a concentraciones bajas, se sustituyeron para cada alcohol en la ecuación 7. En la Gráfica 4 se muestra la línea recta que se obtuvo para el propanol al trazar esta ecuación. También se calculó el valor de ϵ_n para comprobar si las suposiciones que utiliza el modelo son correctas; se obtuvo que $\epsilon_m \gg \epsilon_n$; los resultados se muestran en el Apéndice F.



De acuerdo con la ecuación 7, la pendiente de esta línea recta corresponde al valor del número de asociación y la ordenada al origen corresponde al valor de $\log(n \text{ Keq})$. El valor del número de asociación se redondeó a la cifra entera más próxima, en este caso, cuatro. Los valores del número de asociación y de la constante de equilibrio de asociación que se obtuvieron con este método para los alcoholes estudiados son:

Tabla 5

$0.1 M < C_0 < 1.0 M$	n	K_{eq}	β
Metanol	4	19.350	0.9898
Etanol	4	18.030	0.9992
1-propanol	4	21.749	0.9929
1-butanol	4	29.295	0.9997
1-pentanol	4	33.246	0.9997
1-hexanol	4	34.528	0.9995

Estos números indican que todos los alcoholes estudiados en este trabajo se asocian de manera similar formando tetrámeros. El número de asociación calculado, prácticamente idéntico para todos los alcoholes, confirma lo reportado por varios autores respecto al número de asociación de alcoholes normales, puros y disueltos en disolventes inertes [28,29,31,34,35,41]. Wilson *et al* [33] hacen la observación de que el grado de asociación por puentes de hidrógeno es independiente del tamaño de la cadena de los alcoholes normales, basándose en la similitud entre los valores del coeficiente de extinción molar aparente que calcularon; dicha similitud también puede observarse en las magnitudes de los coeficientes calculados en este trabajo (Tabla 4). Por otro lado, los valores de la constante de equilibrio de asociación (Tabla 5) son distintos para cada alcohol y,

aunque todos se asocien formando tetrámeros, esto sugiere que el grado de asociación es diferente para cada alcohol.

De acuerdo con la ecuación 9, la energía libre de asociación puede calcularse con los valores de K_{eq} . ΔG calculado a 25 °C para cada alcohol se presenta en la siguiente tabla y se compara con algunos valores reportados en la literatura para la formación de tetrámeros.

Tabla 6

	Disolvente	$-\Delta G$ (kJ/mol)	Referencia	Método
Metanol	Puro	30.9	29	NMR
	Hexano	41.88	35	Calorimetría
	CCl_4	7.34	Este trabajo	IR
Etanol	Puro	9.3	42	
	CCl_4	7.17	Este trabajo	IR
1-propanol	CCl_4	7.63	Este trabajo	IR
1-butanol	CCl_4	8.37	Este trabajo	IR
1-pentanol	CCl_4	8.68	Este trabajo	IR
1-hexanol	CCl_4	8.78	Este trabajo	IR

Como era de esperarse, los valores de $-\Delta G$ aumentan con el tamaño del alcohol, porque siguen la misma tendencia que los valores de K_{eq} . Esta tendencia significa que la asociación se ve favorecida para algunos alcoholes: los alcoholes de mayor tamaño están más asociados que los de menor tamaño. Al comparar los valores de ΔG obtenidos en este trabajo con los que obtuvieron otros investigadores, se observan diferencias muy marcadas. Quizás las

diferencias se deban a que el disolvente utilizado es distinto; es probable que en disoluciones en CCl_4 las moléculas de alcohol interactúen con los dipolos Cl-C , disminuyendo el grado de asociación en comparación con disoluciones en disolventes menos polares o en el líquido puro [32,35,41]. Las contribuciones entrálpicas y entrópicas al valor de ΔG pueden ser distintas según el disolvente que se utilice.

En la Tabla 7 se muestran los valores de x , la fracción de moléculas que están asociadas, calculados a partir de la ecuación 6. Las diferencias en el grado de asociación entre los alcoholes van disminuyendo a medida que aumenta la concentración de la disolución.

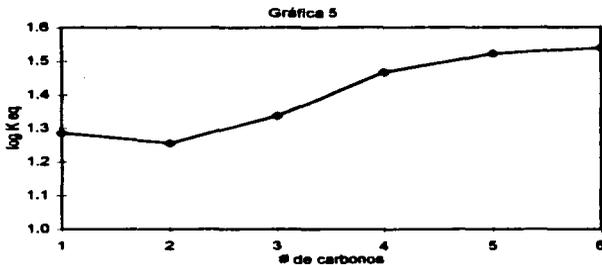
Tabla 7

	x	x	x	x	x
	1.5 M	1 M	0.75 M	0.5 M	0.25 M
Metanol	0.7672	0.6925	0.6277	0.5188	0.2964
Etanol	0.7634	0.6875	0.6219	0.5119	0.2886
1-propanol	0.7734	0.7004	0.6370	0.5301	0.3093
1-butanol	0.7687	0.7200	0.6601	0.5562	0.3424
1-pentanol	0.7949	0.7280	0.6895	0.5697	0.3564
1-hexanol	0.7967	0.7303	0.6722	0.5731	0.3608

Un alto valor de la constante de equilibrio de asociación como se define en la ecuación 6 significa que una gran cantidad de moléculas están

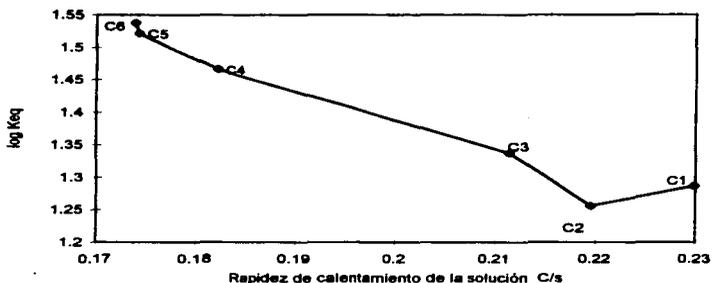
asociadas, mientras que un bajo valor de la constante de equilibrio de asociación indica que el número de moléculas asociadas es menor. Esto se puede apreciar al comparar los valores en la Tabla 6, en donde al aumentar el valor de la constante de equilibrio de asociación, aumenta también la fracción de las moléculas que se encuentran asociadas como tetrámeros. Los datos en la Tabla 6 indican también que a medida que disminuye la concentración existen menos moléculas asociadas como tetrámeros; esto concuerda con lo observado experimentalmente para concentraciones menores a 0.25 M en los espectros de infrarrojo, mientras menos moléculas de alcohol están presentes en la disolución menos asociación existe y la concentración de moléculas libres aumenta. Datos obtenidos por algunos autores [23,26] sugieren la existencia de dímeros, pero también existe evidencia espectroscópica [36] de que la concentración de monómeros asociados en cadenas cortas es muy baja.

Por otra parte, la constante de equilibrio de asociación presenta una tendencia a aumentar con el tamaño del alcohol, con excepción del metanol, en cuyo caso el valor de la constante de equilibrio es un poco más alto de lo esperado con respecto al resto de los alcoholes, como lo demuestra la siguiente gráfica.



Los valores de las constantes de equilibrio de asociación calculadas para el intervalo de concentraciones estudiado se trazaron contra las rapidezces de calentamiento de las disoluciones 1.5 M y se obtuvo la Gráfica 6. En esta gráfica se observa cómo la tendencia planteada en la hipótesis se cumple para cinco de los seis alcoholes de la serie estudiada: etanol (C2), 1-propanol (C3), 1-butanol (C4), 1-pentanol (C5) y 1-hexanol (C6). Es decir, a medida que el grado de asociación disminuye, aumenta la rapidez de calentamiento con microondas. Para el metanol (C1) la rapidez de calentamiento aumenta a pesar de que el grado de asociación también aumenta, lo cual puede explicarse como un efecto de interacción con la polaridad.

Gráfica 6



La rapidez de calentamiento de una sustancia con microondas depende de la polaridad de la molécula, de la intensidad del campo eléctrico y de las propiedades dieléctricas de la sustancia, tal y como lo describe la ecuación 1. En este trabajo se plantea la hipótesis de que la rapidez de calentamiento también depende del grado de asociación de las moléculas. La siguiente tabla enumera las propiedades de los alcoholes estudiados que se relacionan con su rapidez de calentamiento: ϵ' es la constante dieléctrica, ϵ'' es la pérdida dieléctrica y α es la polaridad de la molécula.

Tabla 5

	$\Delta T/\Delta t$ (°C/s)†	ϵ' [32,36] (2.46 GHz 25°C)	ϵ'' [32,36] (2.46 GHz 25°C)	α [37] (10^{-3} cm ⁻¹)	K eq †
Metanol	0.3442	21.36	13.15	3.26	19,350
Etanol	0.3323	7.19	6.85	5.26	18,030
1-propanol	0.3312	4.33	3.20	6.74	21,745
1-butanol	0.3230	3.26	1.99	8.66	29,295
1-pentanol	0.3226	2.72	1.15	10.61*	33,246
1-hexanol	0.2966	1.93	0.58	12.44*	34,528

† Obtenido en este trabajo *Extrapolado con los demás datos

En lo que se refiere al metanol el hecho de que el grado de asociación no parezca tener ningún efecto sobre su rapidez de calentamiento, tal vez pueda deberse al hecho de que las moléculas de esta sustancia tienen una constante dieléctrica mucho más alta que el resto de los alcoholes de la serie, lo que significa que son muy hábiles para captar la energía de las microondas, y también una pérdida dieléctrica alta, lo que indica su eficiencia para transformar la energía de las microondas en energía térmica; por lo tanto, cuando son expuestas a la radiación de las microondas se calientan con mucha facilidad. Por esta razón, es probable que para este alcohol el grado de asociación no afecte notablemente su rapidez de calentamiento; el efecto de asociación es compensado y la acción de la pérdida dieléctrica sobrepasa al efecto de asociación.

Por otra parte, el resto de los alcoholes estudiados, aunque pueden absorber la energía de las microondas, no son tan eficientes para hacerlo, por lo que el grado de asociación puede influir en cierta medida sobre su calentamiento y provocar que su rapidez de calentamiento disminuya mientras más asociadas estén sus moléculas.

Es necesario resaltar que los experimentos espectroscópicos realizados en este trabajo nos dan cierta información sobre la asociación de los alcoholes estudiados, sin embargo no lo dicen todo. Por ejemplo, sabemos que los datos experimentales obtenidos para los alcoholes de la serie se ajustan al modelo de un tetrámero cíclico, pero hay otras pruebas que podrían hacerse para confirmar esta observación. Con el fin de obtener más información sobre la estructura de los agregados que forman las moléculas de los alcoholes con el mismo tipo de experimentos espectroscópicos realizados en esta investigación, sería necesario repetir el experimento que permite encontrar el valor del número de asociación y de la constante de equilibrio de asociación a distintas temperaturas, para después trazar el $\log K_{eq}$ ante $1/T$ y encontrar el valor del ΔH de asociación, de acuerdo con la ecuación 8. La magnitud de este ΔH podría indicar el número de puentes de hidrógeno formados, tres si el tetrámero es lineal (Figura 3A) y cuatro si el tetrámero es cíclico (Figura 3B) [28,29,31,34]. Los datos obtenidos confirmarían si la estructura de ese tetrámero es cíclica. Este experimento no pudo llevarse al cabo durante esta investigación porque no se contaba con una celda que tuviera

un regulador de temperatura para hacer las mediciones en espectroscopía de infrarrojo.

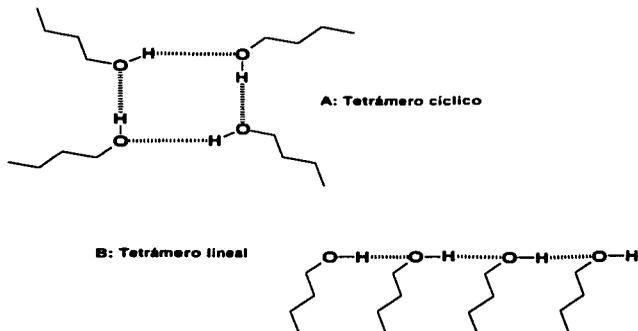


Fig. 3 Estructuras de los tetrámeros

CONCLUSIONES

- Los alcoholes alifáticos normales, del metanol al 1-hexanol, se asocian formando tetrámeros .
- La rapidez de calentamiento con microondas desde el etanol hasta el 1-hexanol, disminuye a medida que el grado de asociación aumenta. El metanol presenta una ligera desviación de este comportamiento, probablemente debido a su extraordinaria capacidad de absorber la energía de las microondas.
- La magnitud de la constante de equilibrio de asociación aumenta con el tamaño de la cadena alifática del alcohol.
- Se recomienda hacer experimentos a diferentes temperaturas con el fin de obtener más información sobre la estructura, lineal o cíclica, de los agregados que forman los alcoholes estudiados.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Garard, R.S. *Technological Advances*. 9, 235 (1994).
- 2.- Ospechuk, J.M. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. **MTT-32**, 1200 (1984).
- 3.- *Encyclopedia of Science and Technology*. Vol. 12 p.712. 1971 McGraw Hill
- 4.- Jacob, J., Chia, L.H.L., Boey, F.Y.C. *Journal of Materials Science*. 30, 5321 (1995).
- 5.- Geyde, R.N., Smith, F.E., Westaway, K.C. *Canadian Journal of Chemistry*. 66, 17 (1988).
- 6.- Pollington, S.D., Bond, A., Moyes, R.B., When, D.A., Candlin, J.P., Jennings, J.R. *Journal of Organic Chemistry*. 66, 1313 (1991).
- 7.- Mijovic, J., Wijaya, J. *Macromolecules*. 23, 3671(1990).
- 8.- Marand, E., Baker, K.R., Graybeal, J.D. *Macromolecules*. 28, 2243 (1995).
- 9.- Palacios, J., Valverde, C. *New Polymeric Materials*. 5, 93 (1996).
- 10.- Berlan, J., Giboreau, P., Lefevre, S., Marchand, C. *Tetrahedron Letters*. 32(21), 2363 (1991).
- 11.- Baghurst, D.R., Mingos, D.M.P. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 674 (1992).
- 12.- Cruz-Garriz, D., Chamizo, J. A., Garriz, A. *Estructura Atomica*. Addison-Wesley. 1987.

- 13.- Halliday, D., Resnick, P. Física. CECSA. 1982.
- 14.- Atkins, P.W. Physical Chemistry. 2nd Edition . Oxford University Press. 1982.
- 15.- Meek, T.T. *Journal of Materials Science Letters*. **6**, 638 (1987) .
- 16.- Mingos, D.M.P., Baghurst, D.R. *Chemical Society Reviews*. **20**, 1(1991) .
- 17.- Watkins, K.W. *Journal of Chemical Education*. **60**, 1043 (1983) .
- 18.- Debye, P. Polar Molecules. Chemical Catalog, New York. 1929.
- 19.- Garg, S.K., Smyth, C.P. *Journal of Physical Chemistry*. **69**, 1294 (1965) .
- 20.- Bordewijk, P., Gransch, F., Böttcher, C.J.F *Journal of Physical Chemistry*. **73**, 3255 (1969) .
- 21.- Wong, N.M., Drago, R.S. *Journal of Physical Chemistry*. **95**, 7542 (1991) .
- 22.- Böttcher,C.J.F, Bordewijk,P. Theory of electric polarization. Elsevier Scientific Publishing Co. New York, 1973; p.253-255.
- 23.- Singh, S., Rao, C.N.R. *Journal of Physical Chemistry*. **71**, 1074 (1967) .
- 24.- Griffiths, V.S., Socrates,G. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **21**, 302 (1966).
- 25.- Maguire, M.M., West, R. *Spectrochimica Acta*. **17**, 369 (1961) .
- 26.- Liddel, U., Becker, E. *Spectrochimica Acta*. **10**, 70 (1957) .
- 27.- Feeney, J., Walker, S.M. *Journal Of the Chemical Society (A)*. 1148 (1996) .
- 28.- Schulman, E.M., Dwyer, D.W., Doetschman, D.C. *Journal of Physical Chemistry*. **94**, 7308(1990).
- 29.- Wallen, S. L., Palmer, P. J., Garret, B.C. Yonker, C.R. *Journal of Physical Chemistry*. **100**, 3959 (1996) .

-
- 30.- Pretsch-Clerc-Seibl-Simon Tables of spectral data for structural determination of organic compounds. 2nd Edition. Springer-Verlag. 1989.
- 31.- Iwahashi, M, Hayashi, Y., Hachiya, N. Matsuzawa, H., Kobayashi, H. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **89**, 707 (1993) .
- 32.- De la Mora, F.J. "Propiedades de Alcoholes Alifáticos y Agua por calentamiento con microondas". Tesis, Facultad de Química, 1996.
- 33.- Wilson, L., Bicca de Alencastro,R., Sandorfy,C. *Canadian Journal of Chemistry*. **63**, 40 (1985) .
- 34.- Jorgensen, W.L. *Journal of the American Chemical Society*. **102(2)**, 543 (1980) .
- 35.- Costas, M., Patterson, D. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **81**, 635 (1985) .
- 36.- Barthel, J., Bachhuber, K., Buchner, R., Hetzenauer, H. *Chemical Physics Letters*. **165**, 369 (1990) .
- 37.- Lide, D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 74th Edition. CRC. 1993.
- 38.- Perry, R.H., Green, D.W. Chemical engineers's Handbook. 6th Edition. McGraw-Hill Book Co.. 1984.
- 39.- Bazúa, E.(Compilador). Información Termodinámica. Facultad de Química, UNAM. 1990.
- 40.- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.C. The properties of gases and liquids. 4th. Edition. McGraw-Hill Book Co. 1987.
-

Bibliografía

- 41.- Ibbitson, D.A., Moore, L.F. *Journal of the Chemical Society. B* (1967) 80.
42.- Fletcher, A.N., Heller, C.A. *Journal of Physical Chemistry*. 71, 3743 (1967) .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

APÉNDICES**A) Propiedades físicas y químicas de las sustancias [32,37,38]**

	ρ (g/ml) 20°C	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Peso molecular (g/mol)	Constante dieléctrica (2.45GHz 25°C)	Momento dipolar (D) (liq.25°C)
Metanol	0.79	-93.9	65	32.04	77.21	2.97
Etanol	0.79	-117.3	78.5	46.07	21.36	2.89
1-propanol	0.804	-126.5	97.4	60.1	7.19	3.09
1-butanol	0.81	-89.5	117.2	74.12	3.26	2.87
1-pentanol	0.811	-79	137.3	88.15	2.72	0.89
1-hexanol	0.814	-46.7	158	102.18	1.93	2.7
CCl ₄	1.58	-23	76.74	153.8	—	0

B) Capacidad calorífica = $a + bT + cT^2 + dT^3$ en cal/mol K T en K [39,40]

Real	a	b	c	d
Metanol	2.5699E01	-9.0904E-02	2.3383E-04	0
Etanol	2.2585E01	-1.3423E-02	-7.8577E-05	5.7274E-07
1-propanol	-9.6587E00	1.5006E-01	0	0
1-butanol	2.1329E01	1.5594E-01	-8.9893E-04	2.0719E-06
1-pentanol	4.8056E01	-1.5556E-01	5.4337E-04	0
1-hexanol	1.1576E02	-6.5952E-01	1.5657E-03	0
CCl ₄	2.2298E01	2.2378E-02	0	0

Ideal	a	b	c	d
Metanol	5.0495E00	1.6917E-02	6.1837E-06	-6.7925E-09
Etanol	2.1515E00	5.1092E-02	-2.0036E-05	3.2793E-10
1-propanol	5.8988E-01	7.9392E-02	-4.4294E-05	1.0259E-08
1-butanol	7.7828E-01	9.9766E-02	-5.3515E-05	1.1185E-08
1-pentanol	9.1676E-01	1.2041E-01	-6.3027E-05	1.2228E-08
1-hexanol	1.1444E00	1.4060E-01	-7.1833E-05	1.2956E-08
CCl ₄	9.7202E00	4.8908E-02	-5.4215E-05	2.1117E-08

C) Funciones en exceso

Las funciones en exceso son una medida de qué tanto las disoluciones se desvían del comportamiento ideal ; en una disolución binaria ideal, las interacciones entre las moléculas A-B son, en promedio, equivalentes a las interacciones entre las moléculas en el líquido puro, A-A y B-B ; sin embargo, en una disolución real las interacciones entre las moléculas A-B, A-A y B-B son distintas , lo que puede provocar que las moléculas de soluto no se distribuyan uniformemente en el disolvente y formen agregados.

En la siguiente tabla, se muestran los valores de ΔH calculados para las disoluciones 1.5 M utilizando tanto las capacidades caloríficas reales como las ideales como función de la temperatura. H^E es una función en exceso y es igual a $(\Delta H \text{ real} - \Delta H \text{ ideal})$; su magnitud es proporcional a la capacidad calorífica en exceso (C_p^E).

H^E es positiva, lo que indica que para calentar una mezcla de alcohol/CCl₄ se requiere más energía que la idealmente predicha ; los valores en la cuarta columna revelan que la energía calculada con capacidades caloríficas ideales representa el 62-63 % de la energía que realmente se necesita para cambiar la

temperatura de las disoluciones desde 15 °C hasta T_r . La última columna contiene los valores de C_p^E de la disolución calculados a partir de los valores de H^E y ΔT .

	ΔH real (cal/mol)	ΔH ideal (cal/mol)	H^E (cal/mol)	ΔH ideal/ ΔH real	C_p^E (cal/mol K) *
Metanol	1054.842	654.810	400.032	0.621	13.33
Etanol	1104.373	688.355	418.018	0.622	11.94
1-propanol	1146.663	711.093	435.570	0.620	12.44
1-butanol	1188.176	739.523	448.653	0.622	12.82
1-pentanol	1225.955	769.147	456.806	0.627	13.05
1-hexanol	1278.019	800.589	477.430	0.626	13.64

* $C_p^E = H^E / \Delta T$

D) Volúmenes y fracciones mol en 200 ml de disolución 1.6 M alcohol/ CCl_4

	Volumen de alcohol (ml)	Volumen de CCl_4 (ml)	x alc	x CCl_4
Metanol	12.17	187.83	0.134	0.866
Etanol	17.5	182.5	0.138	0.862
1-propanol	22.43	177.57	0.141	0.859
1-butanol	27.45	172.55	0.145	0.855
1-pentanol	32.61	167.39	0.148	0.852
1-hexanol	37.66	162.39	0.152	0.848

E) Propiedades del recipiente de vidrio pyrex.

Capacidad calorífica (25°C)	0.20 cal / g °C
Masa	93.4789 g

F) Cálculo de ϵ_n .

De la ecuación

$$\log (C_o \cdot (1 - \epsilon / \epsilon_m)) = n \cdot \log ((C_o / \epsilon_m) \cdot (\epsilon - \epsilon_n)) + \log (n \cdot K \cdot (\epsilon_m - \epsilon_n / \epsilon_m)^{1/n})$$

se obtiene el valor de ϵ_n una vez que se cuenta con el de ϵ , ϵ_m , n , K y C_o . En la siguiente tabla se muestran los valores de ϵ_n obtenidos para cada alcohol :

	ϵ_n
Metanol	< 0.81
Etanol	< 0.34
1-propanol	< 1.38
1.butanol	< 0.12
1-pentanol	< 0.073
1-hexanol	< 0.18

Por lo tanto, la suposición de que $\epsilon_m \gg \epsilon_n$ es válida.