

Trabajo Fin de Grado

Medida e interpretación de propiedades termofísicas
en sistemas líquidos alcohol lineal + éster

Autor:

Jaime Sánchez Álvarez

Director:

Dr. Héctor Artigas Lafaja

Departamento:

Química Física

Grado en Química

Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

Curso 2016/2017

Resumen:

Se ha realizado un estudio termofísico de ocho sistemas de mezcla éster + alcohol lineal, concretamente lactato de metilo y lactato de etilo con metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol. El estudio se ha centrado en la medida e interpretación del volumen molar de exceso y la entalpía de exceso, con el objetivo de obtener nuevos datos relacionados con los fenómenos energéticos y estructurales que intervienen en el proceso de mezcla y, de este modo, ampliar nuestro conocimiento sobre los sistemas líquidos. El análisis de las propiedades en estos sistemas concretos nos permite relacionar los valores obtenidos con la longitud de la cadena hidrocarbonada de los componentes que los forman.

Abstract:

A thermophysical study of eight mixture systems of ester + linear alcohol has been carried out; specifically methyl and ethyl lactate with methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol. The study was centered on the measure and interpretation of the molar excess volume and the excess enthalpy, with the objective of obtaining new data related with the energetic and structural phenomenons that take part on the mixing process and, doing so, expanding our knowledge about liquid systems. The analysis of this properties in these specific systems allows us to relate the obtained values with the length of the hydrocarbonated chain of the components that form them.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	3
◆ Productos utilizados.....	3
◆ Dispositivos experimentales.....	4
→ Calorímetro de flujo-mezcla y medidas de entalpías de exceso	4
→ Densímetro y medidas de densidades	7
→ Balanza analítica y medida de masas.....	8
3. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES.....	9
◆ Volumen de exceso, V^E	9
◆ Entalpías de exceso, H^E	9
4. RESULTADOS.....	10
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	14
6. CONCLUSIONES.....	20
7. BIBLIOGRAFÍA.....	21

ANEXOS

1. INTRODUCCIÓN

La finalidad de la investigación es responder a las preguntas que nacen de la observación de nuestro entorno y de nuestro desconocimiento sobre los fenómenos que en él se producen. De este modo, la Química ha avanzado en el entendimiento de la materia que nos rodea y de las interacciones que rigen su comportamiento, plasmando cada nuevo descubrimiento en modelos teóricos que buscan explicar y reproducir los resultados experimentales.

Cada nuevo individuo que se embarca en un proyecto de este tipo, ampliará con sus resultados nuestro conocimiento sobre el mundo que nos rodea, dejando, en mayor o menor medida, su aportación a la Ciencia. Esta es la mía.

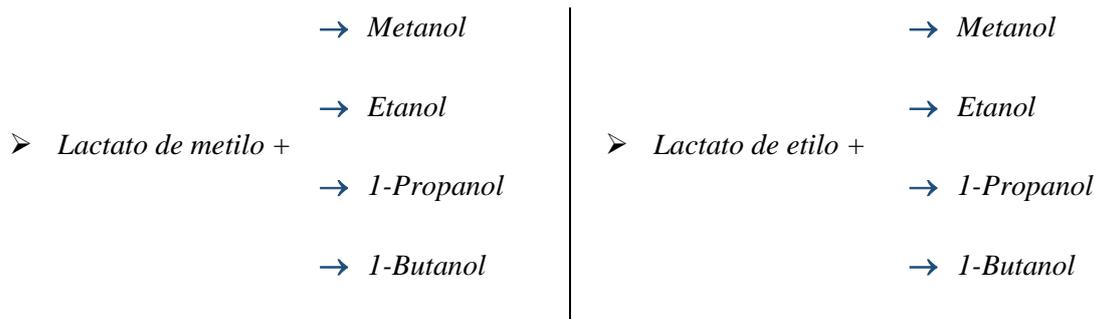
Una de las formas principales de clasificar la materia es en función del estado de agregación de la misma, considerando principalmente tres estados: sólido, líquido y gas. Que la materia se encuentre en uno u otro dependerá del tipo de enlace entre sus unidades estructurales y, en su caso, las fuerzas intermoleculares presentes y de las condiciones de presión y temperatura a las que se trabaje. Los estados sólido y gas han sido ampliamente estudiados, entendidos y reflejados en modelos teóricos que, con mayor o menor precisión, consiguen predecir el comportamiento y las propiedades de las sustancias que en ellos se encuentran. Sin embargo, el estado líquido carece del mismo nivel de comprensión.

A grandes rasgos, el comportamiento de los líquidos es el resultado de la presencia de dos tipos de fenómenos: los de tipo estructural y los de tipo energético. Los primeros, relacionados con el ordenamiento de las moléculas; los segundos, relacionados con las interacciones entre las mismas. El tratamiento del estado líquido ha llevado a numerosos modelos propuestos capaces de explicar el funcionamiento de líquidos en diversas situaciones específicas, pero incapaces de explicar dicho funcionamiento de forma global. Es la aportación de cada uno de estos fenómenos, así como la influencia que tienen unos sobre otros, la que define el comportamiento de los líquidos, ya sean puros o mezclas, el cual finalmente se refleja en las diversas propiedades termofísicas que presentan.

Este trabajo se centra en el estudio de estas propiedades termofísicas en sistemas binarios n-alcohol lineal + éster. Concretamente, se ha determinado el volumen de exceso y la entalpía de exceso. La elección de estas dos propiedades se fundamenta en lo explicado anteriormente: el comportamiento de las mezclas de líquidos responde principalmente al balance entre fenómenos estructurales y energéticos. Una mezcla binaria puede llevar a un empaquetamiento de moléculas más o menos favorable que el que presentaría una mezcla ideal de los líquidos puros, dando lugar a volúmenes de exceso negativos o positivos. A su vez, esta coexistencia espacial entre las estructuras moleculares de

los líquidos puros influye sobre las interacciones que las forman, produciéndose la ruptura de parte de las mismas a favor de la formación de nuevas interacciones cohesivas entre moléculas de distintos líquidos. El balance energético de este proceso puede resultar favorable o desfavorable, quedando reflejado en propiedades como las entalpías de exceso.

Nuestra materia de trabajo son ocho mezclas de cuatro alcoholes lineales con dos ésteres:



De cada una de estas mezclas realizamos las medidas pertinentes a 25 °C, en un rango de composición de 0 a 0,300 mL·min⁻¹ en cada uno de los componentes, manteniendo el flujo total a 0,300 mL·min⁻¹ en todo momento.

La característica principal de estas especies, es que todas ellas presentan claramente una parte polar (grupo alcohol, grupo éster) y una apolar (cadena hidrocarbonada) como se refleja en la figura 1:



Figura 1. Esquema de las especies utilizadas, con la parte apolar señalizada en rojo.

Centrándonos en una serie de alcoholes cuya única diferencia reside en el tamaño de la cadena hidrocarbonada unida al grupo -OH, podemos observar la influencia de ésta en las propiedades de estudio y atrevernos a atribuir toda diferencia de resultados entre especies a este crecimiento de cadena. Del mismo modo actuamos con los lactatos, trabajando con dos especies en los que la única diferencia reside en la inclusión de un grupo -CH₂- en la cadena hidrocarbonada del grupo éster. La influencia de estos cambios quedará plasmada en las propiedades termofísicas medidas, cuyos

resultados podremos relacionar con los fenómenos estructurales y energéticos que tienen lugar en las mezclas.

Con estos valores experimentales y su correlación, el objetivo de este trabajo es la obtención de una pieza más para la comprensión del estado líquido y el desarrollo de futuros modelos que lo reproduzcan con mayor exactitud. A nivel académico, estos meses de trabajo han supuesto la aplicación de todo lo aprendido hasta ahora, saltando de la dimensión puramente teórica a la realidad. Esta puesta en práctica no obstante me ha ayudado a mejorar en aspectos fuera de lo puramente químico, como es en el trabajo en equipo con el resto de los alumnos y profesores del grupo, así como en la propia organización personal, y me ha dado la oportunidad de cometer fallos en los diferentes ámbitos y aprender de ellos, que en mi humilde opinión es el mejor camino de aprendizaje. A nivel personal, en definitiva, ha cumplido con un objetivo claro: me ha permitido adentrarme en el mundo de la investigación y experimentarlo desde dentro, completando la experiencia vital que en mí han supuesto estos años de estudio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Productos utilizados y preparación de mezclas

Nuestro objeto de estudio son mezclas binarias alcohol lineal + éster, a las que se llega partiendo de los líquidos puros presentados en la tabla 1. Todos ellos fueron suministrados por la casa comercial Aldrich Chemical, excepto el etanol, suministrado por Riedel de Hæn, y el lactato de metilo, de TCI (Tokyo Chemical Industry).

Tabla 1. Compuestos de partida y pureza de los mismos

Compuesto	Pureza
Metanol	99,8%
Etanol	99,8%
1-Propanol	99,5%
1-Butanol	99,7%
Lactato de metilo	99,7%
Lactato de etilo	99,7%

El método de preparación de las ocho mezclas a las correspondientes fracciones molares resulta más sencillo y automatizado de lo que cabría esperar, ya que como se describe en el próximo apartado, es el conjunto formado por las bombas conectadas al calorímetro el que nos dará los productos requeridos, con la mera introducción numérica de los flujos específicos para cada uno por nuestra parte. El trabajo de este modo resulta mucho más dinámico, a la vez que sincronizado, resultando en un cálculo de las propiedades de la mezcla a la par de la formación de la misma.

Es importante en este punto explicar, antes de profundizar en procedimientos experimentales, que estas mezclas preparadas las utilizamos para el cálculo de entalpías de exceso y de densidades. Los resultados de nuestra otra propiedad, volúmenes de exceso, se obtuvieron en el laboratorio previamente, y es la curva obtenida con estos valores la que utilizamos para verificar la composición de nuestras muestras gracias a los valores de masas y densidades calculados.

2.2. Dispositivos experimentales y realización de medidas

A continuación se presentan todos aquellos dispositivos utilizados para la medida de los parámetros de los que nos valdremos para calcular las propiedades elegidas.

2.1.1. Calorímetro de flujo-mezcla y medidas de entalpías de exceso

La obtención de entalpías de exceso fue posible mediante el uso de un monitor de actividad termal modelo 2277 TAM de la casa Thermometric, acoplado a dos bombas de cromatografía Shimadzu LC-10ADVP HPLC. El sistema es el representado en la figura 2.



Figura 2. Equipo utilizado para la medida de las entalpías de exceso. A la derecha, el monitor de actividad termal 2277 TAM. Abajo a la izquierda, las dos bombas de cromatografía Shimadzu LC-10ADVP HPLC. Arriba a la izquierda, el sistema conjunto.

Este dispositivo permite la medida de las entalpías mediante la determinación de la energía necesaria para compensar el cambio de temperatura que experimenta la muestra como consecuencia del proceso de mezcla, como se explica a continuación:

Las bombas impulsan los líquidos hacia una celda de medida situada en el interior del calorímetro, produciéndose la mezcla. Este proceso conlleva un calentamiento o enfriamiento de la mezcla, resultado de los fenómenos energéticos que tienen lugar, el cual es compensado por el equipo gracias a unos dispositivos Peltier, formados por materiales semiconductores unidos en serie, que son capaces de detectar gradientes de temperatura menores de 10^{-6} K. Estos elementos se ensamblan a cada extremo de la celda como se aprecia en la figura 3, compensando la variación térmica producida mediante la aportación de voltaje proporcional al flujo del calor de mezcla.

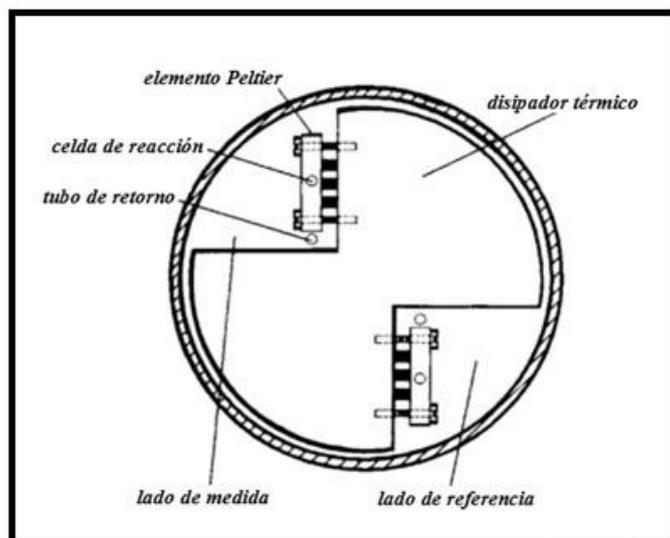


Figura 3. Vista transversal del detector térmico del modelo 2277 TAM^[2].

Los resultados, por tanto se presentan como energía por unidad de tiempo (potencia, medida en vatios, W), y se recogen en un ordenador conectado al monitor 2277 TAM. Este ordenador lleva instalado un software de Thermometric Digitam Scan que genera la representación de la potencia frente al tiempo transcurrido, permitiendo el fácil seguimiento del proceso en tiempo real.

En cuanto a los aspectos técnicos, este sistema puede trabajar entre 5 y 80 °C y permite estudiar procesos endotérmicos y exotérmicos. A su vez, el dispositivo consta de un baño termostatzado de 25 L que mantiene constante la temperatura de la celda en un intervalo de $\pm 2 \times 10^{-4}$ K, asegurando la estabilidad de los resultados obtenidos.

A la hora de la realización del trabajo, el uso del presente dispositivo siguió el mismo patrón para cada mezcla: se dispuso de los líquidos puros en dos frascos de vidrio de 150 mL de capacidad y con tapones de teflón adaptados con un pequeño orificio para pasar el tubo de conducción. Para poder comenzar las medidas, previamente se realizó el calibrado de las bombas impulsoras, así como la purga del sistema completo, imponiendo un flujo muy superior al de trabajo para asegurar la limpieza de cualquier resto de alguna medida previa. Detectar cuándo esta limpieza se completa es muy simple, haciendo uso de la representación de la potencia frente al tiempo: una vez la señal se estabiliza en un punto, da a entender que al sistema ha llegado a una mezcla homogénea.

Una vez realizado esto, se procede a la medida de las entalpías de exceso en cada mezcla a once fracciones molares, como es costumbre en mezclas binarias: nueve fracciones de 0,100 a 0,900, y las dos restantes las correspondientes a 0,050 y 0,950, para una representación más exacta de los extremos de la curva. Estos puntos se fijan mediante la modificación del flujo de los líquidos, manteniendo el

flujo total siempre a $0,300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, dejando un tiempo de estabilización a la señal antes de tomar el dato.

2.1.2. Densímetro y medidas de densidades

La densidad de las mezclas supone el segundo parámetro medido ya que es directamente relacionable con el volumen de exceso, como se mostrará más adelante. Esta medida se lleva a cabo mediante un equipo Anton Paar DSA-5000 mostrado a continuación.



Figura 4. Analizador de densidad Anton Paar DSA-5000

El equipo permite la medida de densidad mediante la determinación electrónica del periodo de oscilación de un tubo en forma de U que contiene la muestra.

La muestra es introducida en el tubo, que posee un volumen limitado y conocido. Una vez introducida, un dispositivo controlado electrónicamente produce la oscilación, cuya frecuencia es proporcional a la masa de la muestra introducida. De este modo, el aparato obtiene los resultados de densidad, que son directamente leíbles en el dispositivo, en unidades de $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con una incertidumbre de $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A nivel técnico, el equipo permite trabajar a diferentes temperaturas, parámetro que influye notablemente sobre el valor de la densidad. Esto lo consigue mediante dispositivos Peltier, que mantienen la temperatura seleccionada con una imprecisión de $\pm 0,001 \text{ K}$. En el caso presentado, se trabaja en todo momento a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A su vez, en caso de ser necesario, el equipo es capaz de corregir de forma automática la influencia de la viscosidad de las mezclas en la medida de la densidad.

En el procedimiento llevado a cabo, hay que tener en cuenta que las mezclas medidas son las correspondientes a las once fracciones molares que forman los once puntos estudiados de cada par de especies. Para asegurar la correspondencia total entre las medidas de entalpías de exceso y las de

densidades, las mezclas de las que se mide la densidad provienen de las bombeadas en el calorímetro. Esto es posible mediante un conducto de salida situado en el calorímetro, que permite recoger la mezcla resultante sin alterar sus proporciones. De este modo, se toman las muestras de las cuales queremos asegurar el valor de la concentración en unos pequeños frascos con un volumen aproximado de cinco centímetros cúbicos durante ocho minutos a un flujo de $0,300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, con el fin de obtener volumen suficiente para ocupar el recipiente en forma de U por completo.

Las densidades de estas mezclas se miden siguiendo el mismo procedimiento para cada muestra. El líquido se introduce en el equipo con ayuda de una jeringuilla, prestando especial atención a la presencia de burbujas en ésta, ya que su inclusión puede alterar gravemente el resultado de la medida. Al cabo de unos segundos, la medida de la densidad a la temperatura fijada se proyecta sobre la pantalla del dispositivo.

Previamente a la realización de una nueva medida, el equipo se limpia haciendo pasar acetona por el tubo en U, y secando posteriormente mediante un bombeo de aire durante unos 10 minutos, proporcionado por el propio dispositivo.

2.1.3. Balanza analítica y medida de masas

La masa exacta de estas muestras se obtuvo por el método de la diferencia de pesada con la ayuda de una balanza analítica con una precisión de 1×10^{-5} g, representada en la figura 5. Este método consiste en el cálculo de la masa de la muestra mediante la diferencia entre el peso del recipiente vacío y el peso correspondiente al recipiente + muestra.



Figura 5. Balanza analítica utilizada.

Estos datos nos servirán más adelante para el cálculo de la composición de cada mezcla empleando la curva de volúmenes de exceso como curva de calibrado.

3. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Cada medida tomada debe tener un porqué que la justifique, debe despejar alguna incógnita para que la suma de todas ellas resulte en la caracterización de las propiedades que se desea conocer. ¿Qué propiedades son éstas? Como bien se ha ido indicando, en este caso las propiedades seleccionadas son volúmenes y entalpías de exceso. El procedimiento experimental ha proporcionado densidades de mezcla como única medida directa. No obstante, el conocimiento de las mismas, acompañado de otros parámetros conocidos, es base suficiente para poco a poco llegar a cuantificar los fenómenos que persigue este trabajo.

Se presentan, a continuación, las expresiones que conducen a dicha cuantificación, la razón de ser las medidas tomadas.

3.1. Entalpías de exceso, H^E

También denominadas entalpías de mezcla, y nuestro parámetro energético buscado. Su cálculo hace uso de los datos de energía térmica por unidad de tiempo obtenidos gracias al calorímetro para los diferentes sistemas binarios bajo estudio, aplicando la siguiente expresión:

$$H^E = \frac{\dot{Q}}{(\dot{n}_1 + \dot{n}_2)} \quad (1)$$

en la cual \dot{Q} es la energía térmica por unidad de tiempo (en W) y \dot{n}_i es el flujo del componente i de la mezcla convertidos a moles/segundo.

3.2. Volúmenes de exceso, V^E

Primero de los parámetros buscados, y uno de los más fácilmente calculables, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (2)$$

Los valores necesarios para el cálculo, como podemos observar, son las densidades de mezcla medidas, representadas por ρ , las de los componentes puros por separado, representadas por ρ_i , y los valores x_i y M_i , correspondientes a la fracción molar y la masa molar del componente i respectivamente.

4. RESULTADOS

A partir de los cálculos realizados mediante las expresiones anteriores, se obtuvieron las propiedades de exceso requeridas, cuyo ajuste se llevó a cabo utilizando la ecuación de Redlich-Kister^[3]:

$$Y^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^p A_i(2x_1 - 1)^i \quad (3)$$

siendo ésta su generalización para un sistema binario, donde Y^E simboliza la propiedad de exceso, x_1 la fracción molar del componente 1 en la mezcla, y A_i son los coeficientes de ajuste obtenidos mediante un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados, empleando $(p + 1)$ coeficientes para ello, quedando este número a criterio del investigador.

Este ajuste permite un mejor análisis de los resultados y su comparativa. Los valores obtenidos para las propiedades de exceso en cada mezcla se recogen en los anexos, mientras que los parámetros referentes al ajuste mediante la ecuación de Redlich-Kister, se recogen en la tabla 2. Estos parámetros incluyen los coeficientes de ajuste A_i y la desviación estándar del ajuste, definida por la expresión:

$$\sigma(Y^E) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (Y_{i,exp}^E - Y_{i,cal}^E)^2}{n - p}} \quad (4)$$

en la que n es el número de puntos experimentales, p el número de parámetros experimentales, $Y_{i,exp}^E$ corresponde al valor experimental de la magnitud de exceso y $Y_{i,cal}^E$ al valor calculado mediante la expresión polinómica de ajuste.

Tabla 2. Parámetros de ajuste de la ecuación de Redlich-Kister, A_i , y desviaciones estándar, $\sigma(Y^E)$ de las propiedades medidas a 298,15 K.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	$\sigma(Y^E)$
Metil lactato + metanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	-126,0	-217,1	206,9	-	0,5
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	-2,2652	0,3253	0,0671	0,3277	0,0043
Metil lactato + etanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	1803,3	-861,3	51,3	499,9	4,9
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	-1,1323	0,3170	0,2270	-0,4278	0,0024
Metil lactato + 1-propanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	2859,4	-547,8	454,5	-387,7	4,2
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	-0,1618	-0,0918	0,0798	0,0687	0,0007
Metil lactato + 1-butanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	3465,8	-655,7	-57,4	-420,0	8,3
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	0,6033	-0,3749	0,0244	0,2102	0,0011
Etil lactato + metanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	-626,4	232,3	120,0	64,9	2,6
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	-2,3545	0,4958	-0,5463	0,4615	0,0042
Etil lactato + etanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	915,8	-382,1	134,2	-187,2	2,7
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	-1,4837	0,3769	0,1571	-	0,0050
Etil lactato + 1-propanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	1934,9	-787,8	377,1	-1160,9	5,5
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	-0,5533	-0,1372	-0,1625	-0,0777	0,0013
Etil lactato + 1-butanol					
$H^E / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	2484,1	-947,5	222,8	-878,6	7,3
$V^E / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	0,0244	-0,0786	-0,0181	-0,0703	0,0002

Se muestran a continuación las representaciones gráficas de los valores de volúmenes molares de exceso y entalpías de exceso frente a la composición x_1 para cada uno de los sistemas, posibilitando la observación de las diferencias entre ellos de una forma más directa.

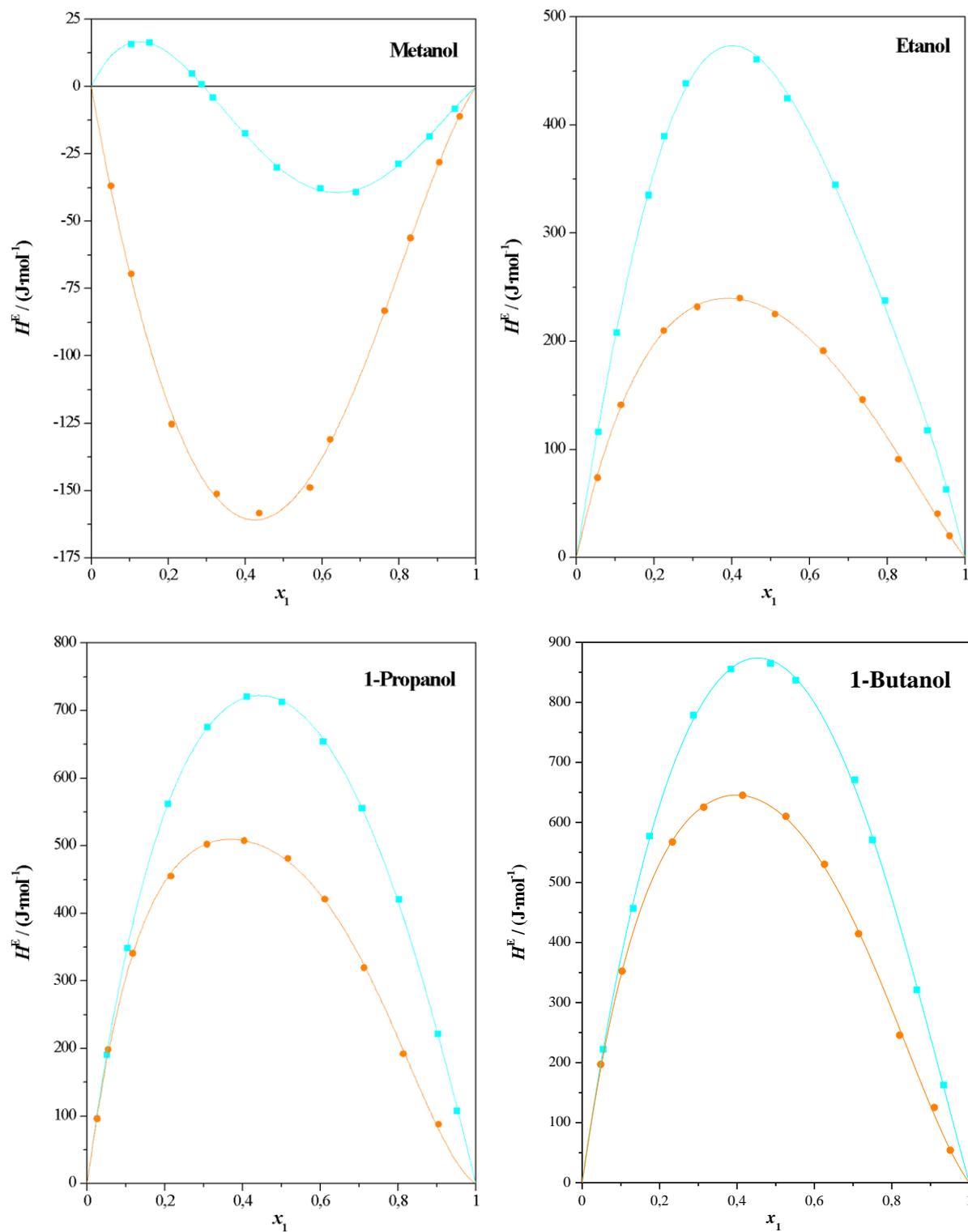


Figura 6. Entalpía de exceso, H^E , del metil lactato y etil lactato con cada uno de los alcoholes: (■) metil lactato; (●) etil lactato; (—) ecuación de Redlich-Kister.

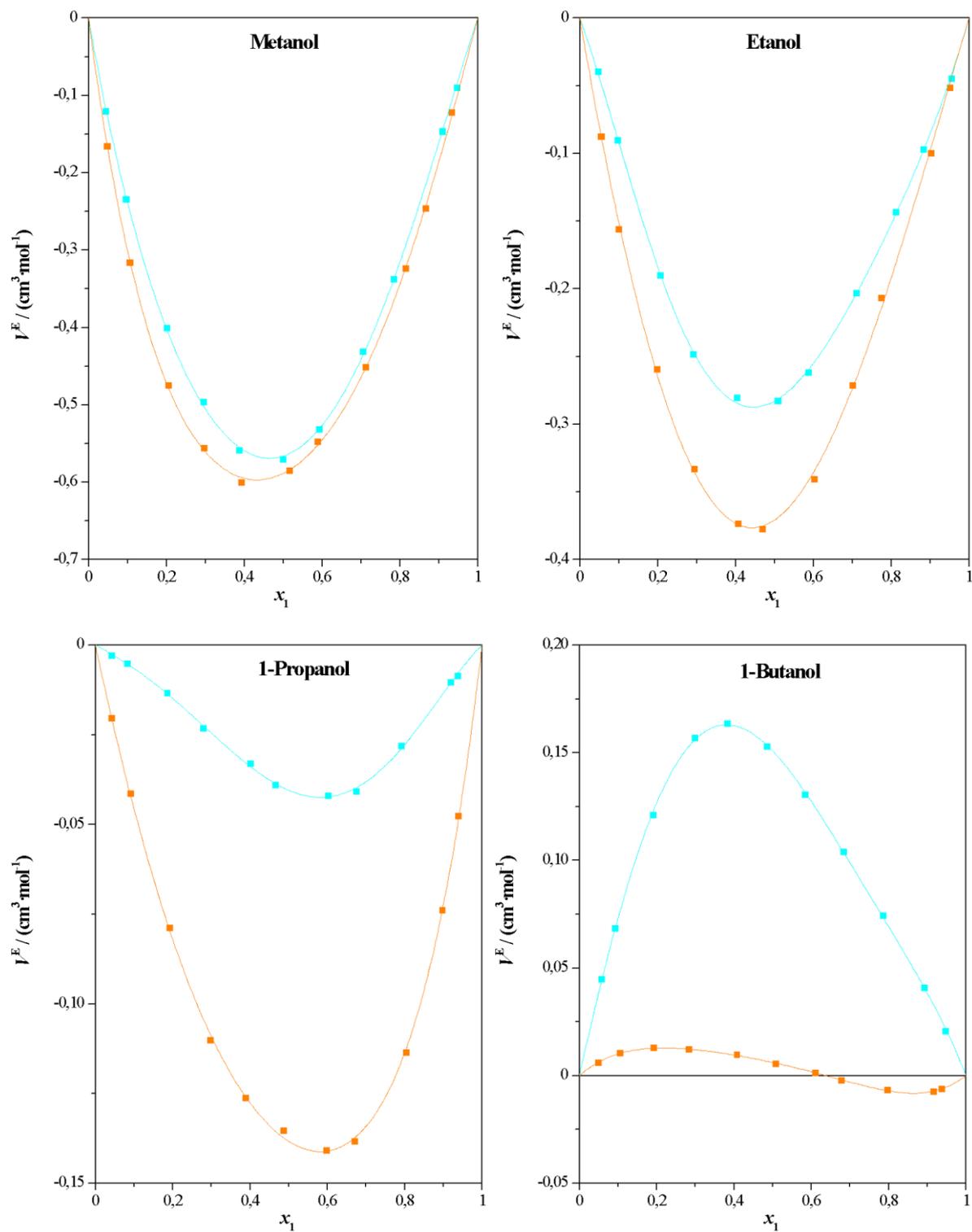


Figura 7. Volumen de exceso, V^E , del metil lactato y etil lactato con cada uno de los alcoholes: (■) metil lactato; (■) etil lactato; (—) ecuación de Redlich-Kister.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Todo lo realizado hasta ahora, converge en este punto. Debe, por tanto, recordarse la base de lo obtenido. La finalidad en términos puramente científicos de este trabajo era la determinación y análisis de dos propiedades, una relacionada con fenómenos estructurales y otra con fenómenos energéticos, para la ampliación del entendimiento del estado líquido, del comportamiento de líquidos en procesos de mezcla y de las interacciones que las definen.

En primer lugar, se ha realizado una búsqueda bibliográfica con el fin de comprobar si algunos de los sistemas aquí medidos aparecían en la literatura y servía para contrastar los resultados de este trabajo. Lamentablemente, solo se han encontrado dos trabajos susceptibles de ser utilizados para tal fin: un trabajo genérico de L. Lomba y colaboradores en el que se publican diversas propiedades de lactatos de alquilo puros^[4] y un trabajo de diversas propiedades de mezclas de etil lactato con alcoholes C3, entre las que se incluyen los volúmenes de exceso, pero medidos a temperaturas superiores a 30 °C^[5]. Hay más trabajos, pero ya de propiedades distintas a las aquí medidas (por ejemplo, equilibrio Líquido-Vapor de la mezcla metanol + lactato de metilo, de M^a Teresa Sanz y colaboradores, Journal of Chemical and Engineering Data, volumen 47, páginas 1003-1006, año 2002)

En este trabajo se obtenían medidas experimentales de las siguientes propiedades: volúmenes molares de exceso y entalpías de mezcla. No obstante, este punto de partida, era una mera aproximación. Es ahora cuando se interpreta lo obtenido, y a la hora de interpretar estos valores, resulta demasiado simple la separación de estos fenómenos y estas propiedades. La realidad siempre es más compleja. Se debe tener en cuenta el efecto que unos producen sobre otros, la conexión que estos efectos guardan entre sí, para realizar el análisis y la interpretación de lo obtenido.

Si se tuviera que hacer una breve descripción de los resultados, se podría resumir en que el proceso de mezcla de los sistemas planteados conlleva un balance energético desfavorable, es decir, valores positivos, para ambos lactatos con la totalidad de los alcoholes lineales, exceptuando al metanol, siendo tanto menos favorable cuanto mayor tamaño presenta el alcohol y, atendiendo a los lactatos, menos favorable en los sistemas de lactato de metilo. Por su parte, en la determinación de los volúmenes de mezcla se encuentran resultados negativos de los mismos en todos los sistemas planteados, exceptuando los dos formados con 1-butanol, siendo más negativos los presentes en sistemas con lactato de etilo, tanto más bajos cuanto más pequeño es el alcohol.

En vista de esto, para estructurar el análisis que se presenta a continuación, se parte de una interpretación global de cada propiedad, en la que poco a poco se van incluyendo los casos específicos: la influencia del tamaño del alcohol, la influencia del éster y la influencia de las proporciones de ambos.

Comenzamos con las entalpías de exceso, definida como la energía desprendida o absorbida por el sistema en el proceso de mezcla a temperatura y presión constante, y en este caso, nuestra primera herramienta para explicar qué ocurre en nuestro sistema. Las entalpías de exceso tienen la ventaja de ser una respuesta puramente energética por lo que el valor que de ellas se obtenga es el resultado del balance de la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas presentes.

Sin hacer distinción entre los ésteres, observamos que se obtienen valores positivos para el etanol, 1-propanol y 1-butanol, siendo tanto mayor conforme crece la cadena del alcohol. Estos valores positivos, debido al convenio de signos, simbolizan calor absorbido por el sistema, es decir, la necesidad de energía externa para compensar los efectos energéticos que se producen en el proceso de mezcla. El balance neto de las interacciones presentes en estos sistemas, por tanto, es endotérmico.

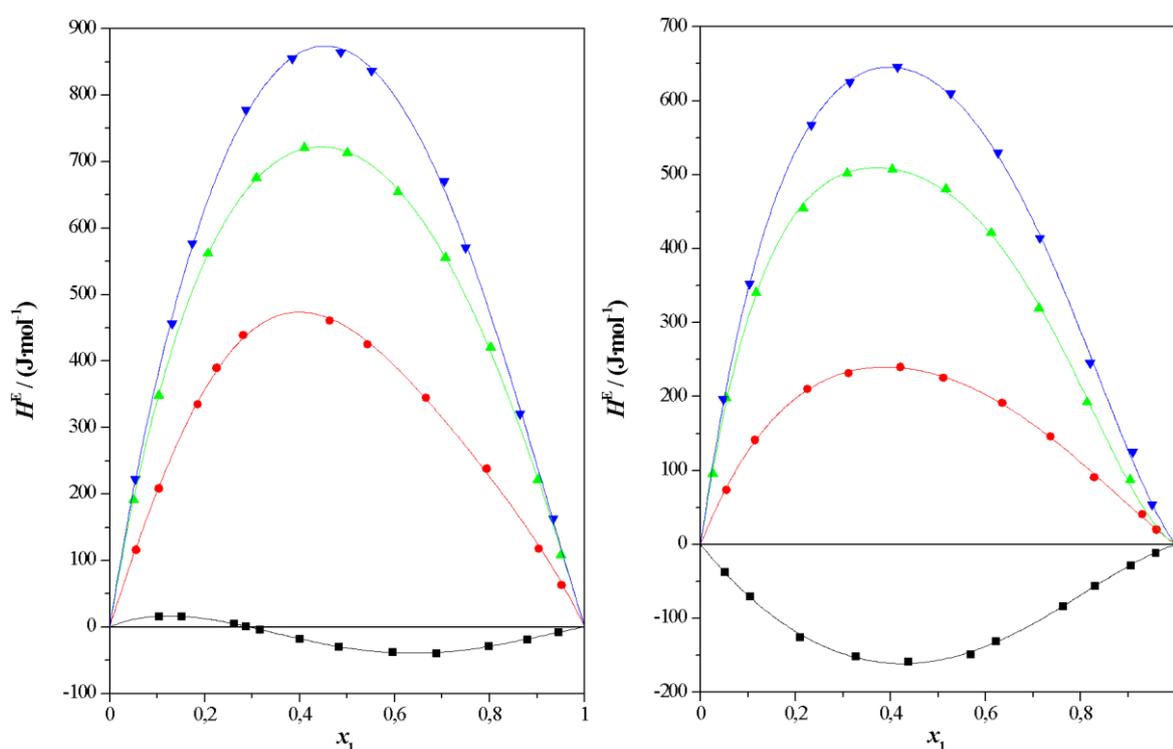


Figura 8. Entalpía de exceso, H^E , de las mezclas: metil lactato (izq) o etil lactato (dcha) (1) + alcohol (2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

Podemos imaginarnos la estructura inicial del primer componente, el lactato en nuestro caso, viéndose alterada por la inclusión de moléculas del alcohol. Estas moléculas, debido a sus grupos polares, interactúan con las unidades de la estructura inicial, rompiendo enlaces y formando nuevos. Como se observa, este balance energético es desfavorable para todos excepto para los sistemas con

metanol, lo cual quiere decir que excepto para estos últimos, la ruptura de los enlaces iniciales no se ve compensada por la energía desprendida en la formación de los nuevos.

Hablamos de interacciones que cohesionan los líquidos, pero ¿de qué clases son éstas? En el caso de los alcoholes lineales, está comprobado que presentan una fuerte asociación debido al establecimiento de puentes de hidrógeno^[6]. En el caso de los ésteres estudiados, están formados igualmente por una cadena hidrocarbonada y una parte polar, compuesta por un grupo alcohol y un grupo éster, siendo este último polar por el oxígeno y apolar por la cadena a la cual se une. No obstante, no hay indicios de la formación de puentes de hidrógeno intra o intermoleculares en los mismos^[7]. Lo que si podemos suponer, es que se pueden dar interacciones de tipo dipolo-dipolo, debido a esos grupos polares, siendo interacciones de menor intensidad que las presentes en los alcoholes. Por tanto, en el caso de las mezclas de ambos compuestos, las interacciones que se pueden formar son tanto puentes de hidrógeno como dipolo-dipolo entre el grupo alcohol de los alcoholes lineales y los grupos alcohol y éster de los lactatos. El éxito de estas interacciones depende por tanto también de la orientación de las especies, la facilidad con la que las partes polares puedan interaccionar, lo cual podría servir de explicación para la tendencia de los valores de entalpía de exceso a ser menores cuanto menor es la cadena hidrocarbonada del alcohol, hasta llegar al caso extremo del metanol: su pequeño tamaño le confiere la capacidad de posicionarse de una forma altamente favorable para la interacción con los grupos polares de los lactatos.

Las fuerzas de cohesión presentes en los componentes puros y sus mezclas explican que se observe que las gráficas, si bien muy simétricas, presentan cierto desplazamiento del máximo hacia la izquierda, valores de mayor proporción de alcohol en la mezcla. Esto puede traducirse en que los enlaces intermoleculares presentes en la estructura inicial de los alcoholes lineales, formada por puentes de hidrógeno, resultan más favorables que los presentes en las moléculas de éster, y la ruptura de la estructura de los primeros conlleva una necesidad de aporte mayor de energía incluso cuando no es el componente mayoritario de la mezcla.

No obstante, hemos llegado a este punto sin tener en cuenta las diferencias observables trabajando entre distintos lactatos. Los valores obtenidos son menores para los sistemas con lactato de etilo, es decir, menor necesidad de aporte energético para las mezclas con etanol, 1-propanol y 1-butanol, y mayor energía desprendida para la mezcla con metanol. Un razonamiento posible para esto es que un ligero crecimiento en la parte apolar del éster genera menores repulsiones con las crecientes cadenas hidrocarbonadas de los alcoholes, produciendo un impacto menor en su estructura inicial.

Finalmente, no podemos pasar por alto una anomalía encontrada en los resultados, la presencia de una curva con ambos valores positivos y negativos en función de la composición para la entalpía de exceso en el sistema metil lactato + metanol, obteniendo valores positivos para la mezcla rica en metil

lactato, y valores negativos para la rica en metanol. Una posible explicación de esto sería que en el extremo derecho de la representación (altas concentraciones de lactato) las moléculas de metanol podrían encontrar orientaciones más favorables en una estructura grande de metil lactato, al tener estos últimos grupos polares en posiciones distintas, pudiendo formarse interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno con mayor facilidad.

Continuamos con los resultados obtenidos para los volúmenes de exceso. Sin hacer distinción nuevamente entre los ésteres de las mezclas, se observa que los valores de volúmenes de exceso son negativos para metanol, etanol y 1-propanol, en orden creciente, hasta llegar al 1-butanol, que presenta en ambos casos un valor positivo de esta propiedad.

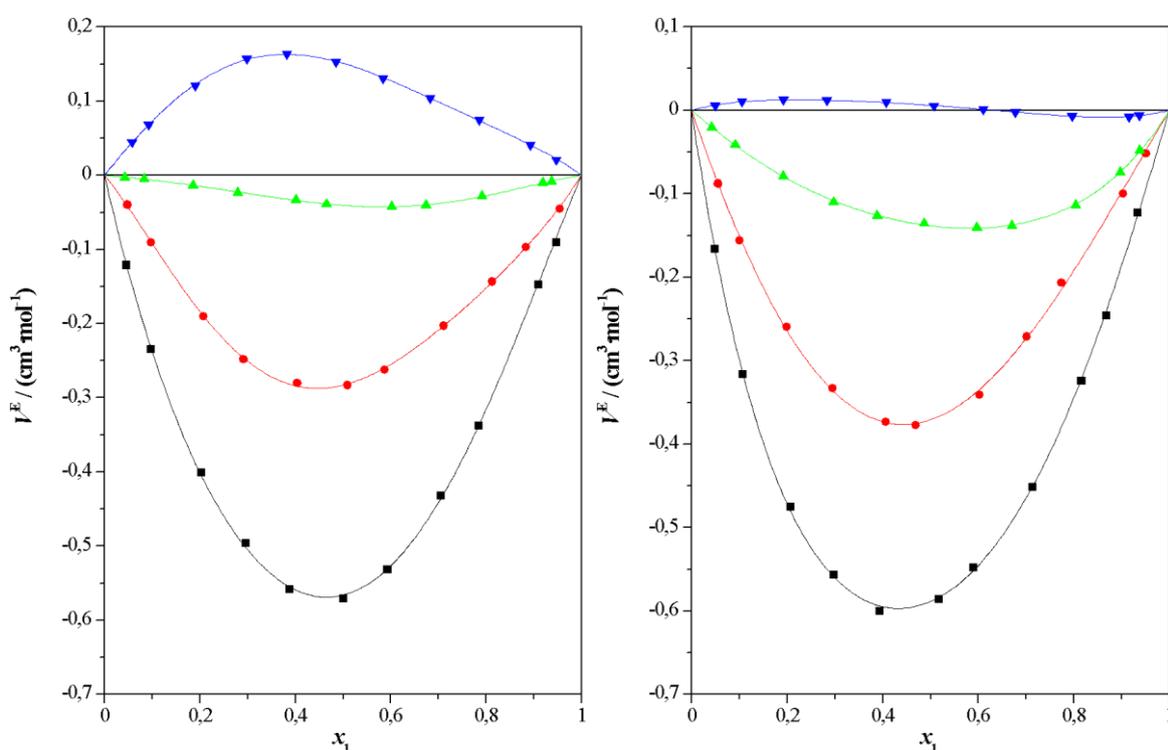


Figura 9. Volumen de exceso, V^E , de las mezclas: metil lactato(izq) o etil lactato (dcha) (1) + alcohol (2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

Valores negativos suponen una contracción de la mezcla respecto a los líquidos puros por separado, un mejor aprovechamiento del espacio. Observando que esto sucede de forma más notable cuanto menor es la molécula de alcohol, se puede pensar que esto es debido a que estas moléculas de tamaño reducido son capaces de acoplarse entre la estructura del éster y viceversa, de forma que a mayor tamaño del alcohol, y por tanto menor diferencia de tamaño entre las moléculas de las distintas especies, menor posibilidad de adecuarse a estos intersticios sin producir interacciones desfavorables

entre grupos funcionales. Esta suposición sería puramente estructural, como encajar piezas en un puzle, pero en este caso, como hemos visto, estas piezas no son inertes, estas piezas interactúan entre sí.

Las interacciones que van a formarse corresponden a las creadas entre los grupos polares de las distintas especies (puentes de hidrógeno y dipolo-dipolo). Estas interacciones están presentes formando la estructura de los componentes por separado, pero al “enfrentarlos”, se pueden formar nuevas interacciones entre las especies distintas. Esto podrá ser o no favorable energéticamente, como reflejan los datos de entalpías de exceso. De hecho, con los datos presentados antes sabemos que los procesos de mezcla conllevan, para casi todos los sistemas, un balance energético desfavorable. No obstante, en lo que a volúmenes de mezcla se refiere, la ruptura de estructuras no supone la desaparición de huecos en los que las nuevas moléculas pueden acoplarse: los valores positivos de entalpías de exceso no tienen por qué conllevar expansiones en los sistemas. En lo que a volúmenes de mezcla se refiere las interacciones son mejores cuanto más pequeño es el alcohol, probablemente debido a que el menor tamaño de los alcoholes permite un acercamiento más efectivo entre los grupos polares, es decir, la disposición espacial de las especies tiene menos restricciones y puede optar por las orientaciones más convenientes.

Esto concuerda con el hecho de que la cadena hidrocarbonada creciente en los alcoholes disminuye esta contracción, al igual que se entendía desde el punto de vista del aprovechamiento de los intersticios, ya que las interacciones polares formadas son cada vez menos favorables conforme la contribución apolar de las moléculas se hace más y más notable.

Esta tendencia continúa hasta llegar al 1-butanol, con el cual se obtienen valores positivos de volumen molar de exceso. Las interacciones desfavorables superan a las favorables.

No obstante, estas conclusiones se han tomado de nuevo sin tener en cuenta la diferencia entre ésteres, puesto que la secuencia de valores sigue la misma tendencia tanto para lactato de etilo como para el lactato de metilo. Las diferencias entre ambos son notables; diferencias que, si las observaciones son correctas, no deberían contradecir lo anteriormente planteado.

La principal diferencia observada es que, para todas las mezclas, los valores obtenidos son menores, es decir, mayor contracción, cuando los alcoholes se enfrentan al lactato de etilo en comparación con el lactato de metilo. Esta diferencia es tanto más notable conforme aumenta el tamaño de los alcoholes, siendo prácticamente inapreciable en el caso del metanol. La diferencia entre ambos ésteres es la inclusión de un grupo $-\text{CH}_2-$, un crecimiento de la molécula, correspondiente a su parte apolar. Por tanto, a mayor tamaño de molécula, mayores intersticios; mayor espacio para ocupar por especies de tamaños superiores, lo cual supondría ya una mayor contracción para los alcoholes más largos. A su vez, este aumento de la parte apolar supone una mayor similitud estructural entre los

alcoholes más largos presentes y el éster, disminuyendo las interacciones negativas debidas a la cadena hidrocarbonada de los alcoholes, ya que ahora los grupos apolares de éstos tienen una mayor parte apolar en la especie a la que se enfrentan con la que pueden interaccionar favorablemente. Esto llega a un extremo en el caso del 1-butanol, el cual de forma análoga al análisis de entalpías de exceso, presenta una curva sigmoideal compuesta tanto por valores negativos como positivos, de volumen molar de exceso, a diferencia del valor altamente positivo encontrado con el lactato de metilo. Una posible explicación sería que en el extremo derecho de la mezcla (zona rica en éster), las pocas moléculas de 1-butanol no deforman la estructura formada por el éster, debido a una posible similitud entre las moléculas de diferentes especies que podría traducirse en un acoplamiento mejor de las moléculas de alcohol lineal en los huecos intersticiales en comparación con el otro extremo de la representación.

Estos resultados concuerdan con lo razonado hasta ahora. No obstante, no deben, como bien se ha indicado al principio, tomar ambos fenómenos como independientes el uno del otro. El mejor acoplamiento en los intersticios estructurales viene favorecido por interacciones energéticamente favorables, la estructura no se “deformaría” para adaptar en su interior a las nuevas especies si no tuviera un aliciente para ello, o al menos un menor impedimento. Son fenómenos que actúan en conjunto, y lo que observamos es su resultado neto, resultado que puede englobar efectos favorables y desfavorables, pero es la suma final de todos ellos la que se refleja en la representación.

Juntando ambos, observamos que para unos procesos de mezcla energéticamente desfavorables en su mayoría, obtenemos volúmenes molares de exceso negativos. Paradójico, pero es comprensible por tanto suponer, que el buen aprovechamiento espacial compensa la necesidad energética, la mezcla produce inclusiones de moléculas de un líquido en la estructura del otro aun siendo energéticamente desfavorable, para todos los casos excepto el del metanol. Para este último, observamos los valores mayores de compresión del volumen de mezcla, tanto por ser el de menor tamaño como por generar interacciones energéticamente favorables al contrario que el resto.

Podría por tanto decirse, que los fenómenos estructurales priman sobre los energéticos en estos sistemas alcohol lineal-lactato.

Esta interpretación se sustenta en el análisis de dos propiedades, constituye un intento de justificar los resultados obtenidos, en el cual existe la posibilidad de errar en las observaciones. Una forma de contrastar y mejorar estas observaciones habría sido el estudio de la influencia de la temperatura en estas propiedades, realizando el mismo trabajo presentado pero en temperaturas diferentes a la ya planteada (25 °C), o la determinación de otras propiedades que arrojen luz sobre los fenómenos producidos en las mezclas. Cada dato añadido reduce las posibles explicaciones, hasta llegar a la mejor descripción del sistema real.

6. CONCLUSIONES

Haciendo una pequeña recapitulación, se ha realizado el estudio termofísico a 25 °C de ocho sistemas alcohol lineal + éster, observando la variación de las propiedades medidas con el aumento de la cadena hidrocarbonada de los compuestos.

Las medidas realizadas reflejan que para estos sistemas, la compresión volumétrica en la mezcla, correspondiente a una distribución espacial más satisfactoria que la de una mezcla ideal, es producida incluso cuando conlleva balances energéticos desfavorables, excepto para el caso extremo del 1-butanol + lactato de metilo, en el que los efectos desfavorables superan a los favorables.

Esto puede llevarnos a pensar que para estos sistemas con alcoholes lineales suficientemente cortos, los efectos positivos a nivel estructural priman sobre los negativos a nivel energético, la demanda energética que requieren se compensa por la mejora que reflejan sus volúmenes molares de exceso.

En cuanto a los ésteres estudiados, el lactato de etilo presenta unos valores mejores que los de su análogo con metilo: requiere menor demanda energética e incluso presenta un balance energéticamente favorable con el metanol, y se obtienen volúmenes molares de exceso menores para todas las especies: mayor compresión. Podemos concluir por tanto, que la mayor cadena apolar del éster conlleva un mejor acoplamiento intersticial de las especies externas, al presentar mayores huecos libres, y que a nivel energético, disminuye las repulsiones generadas por la presencia de la cadena hidrocarbonada de los alcoholes con los que interacciona.

7. BIBLIOGRAFÍA

[1] - J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, 4th Edition (Wiley Interscience, New York 1986).

[2] - Richard B. Kemp, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: From Macromolecules to Man*.

[3] - O. Redlich, A. T. Kister, “*Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions*”, *Industrial and Engineering Chemistry* 40 (1948) 345-348.

[4] - 1- L Lomba, B. Giner, E. Zuriaga, I. Gascón, C. Lafuente, “*Thermophysical properties of lactates*”, *Thermochimica Acta* 575 (2014) 305-312.

[5] - 2- S. Vani Latha, G. Little Flower, K. Rayapa Reddy, C. V. Nageswara Rao, A. Ratnakar, “*Exploration of volumetric, acoustic, thermodynamic and IR studies of binary mixtures of green solvent ethyl lactate with C-alkanols at T = (303.15, 308.15, 313.15 and 318,15) K and atmospheric pressure*”, *J. Mol. Liquids* 209 (2015) 153-160.

[6] J. C. Davis, K. S. Pitzer, C.N.R. Rao, “*Nuclear Magnetic Resonance Studies Of Hydrogen Bonding .2. Alcohols*”, 64 (1960) 1744-1747.

[7] - G. C. Pimentel, A. L. McLellan, *The Hydrogen Bond* (W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1960)

ANEXOSVALORES DE LAS DENSIDADES Y MOMENTOS DIPOLARES DE LOS LÍQUIDOS PUROS^[1]

	<i>Metanol</i>	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Butanol</i>	<i>Lactato de metilo</i>	<i>Lactato de etilo</i>
Densidad ($g \cdot cm^{-3}$)	0,786579	0,785708	0,799667	0,805722	1,087255	1,028621
Momento dipolar (D)	2,87	1,66	3,09	1,75	1,80	2,4

VALORES DE LAS REPRESENTACIONES DE ENTALPÍAS DE EXCESO

x_1	$H^E / (J \cdot mol^{-1})$
LACTATO DE METILO (1) + METANOL(2)	
0,104	15,9
0,151	16,4
0,262	4,9
0,287	0,9
0,316	-4,0
0,399	-17,3
0,482	-30,1
0,595	-37,8
0,687	-39,2
0,798	-28,7
0,879	-18,4
0,945	-8,1
LACTATO DE METILO (1) + ETANOL(2)	
0,056	116,2
0,104	208,3
0,185	335,2
0,225	389,7
0,281	438,7
0,464	461,0
0,543	424,9
0,666	345,0
0,794	238,0
0,903	118,0
0,952	63,0

LACTATO DE METILO (1) + 1-PROPANOL(2)	
0,050	191,0
0,104	348,5
0,207	562,0
0,310	675,6
0,411	720,8
0,501	713,1
0,607	654,8
0,707	555,8
0,802	420,7
0,902	221,5
0,950	108,2
LACTATO DE METILO (1) + 1-BUTANOL(2)	
0,054	222,2
0,132	456,9
0,174	577,1
0,287	778,4
0,384	855,4
0,487	864,7
0,552	837,0
0,705	670,7
0,750	571,0
0,864	321,1
0,934	162,6
LACTATO DE ETILO (1) + METANOL(2)	
0,051	-36,8
0,104	-69,6
0,209	-125,4
0,327	-151,3
0,437	-158,4
0,569	-148,9
0,621	-131,0
0,763	-83,3
0,830	-56,2
0,905	-28,1
0,958	-11,0
LACTATO DE ETILO (1) + ETANOL(2)	
0,054	73,9
0,114	141,1
0,225	209,9
0,312	231,8
0,420	240,0
0,511	225,3
0,635	191,3
0,737	145,9
0,829	90,8
0,930	40,6
0,960	20,0
LACTATO DE ETILO (1) + 1-PROPANOL(2)	
0,025	96,0
0,054	198,3
0,117	340,9
0,216	455,0

0,308	502,2
0,404	507,4
0,517	480,9
0,612	421,3
0,712	319,5
0,814	192,2
0,905	87,8
LACTATO DE ETILO (1) + 1-BUTANOL(2)	
0,048	196,9
0,103	352,4
0,233	567,3
0,314	625,2
0,414	645,2
0,527	610,1
0,626	530,2
0,714	414,5
0,820	245,7
0,910	125,1
0,951	54,0

VALORES DE LAS REPRESENTACIONES DE VOLÚMENES MOLARES DE EXCESO

x_1	ρ (g·cm ⁻³)	V^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
LACTATO DE METILO (1) + METANOL(2)		
0	0,786579	0,0000
0,0444	0,818530	-0,1238
0,0965	0,851249	-0,2344
0,2020	0,905746	-0,4009
0,2954	0,943682	-0,4751
0,3874	0,975271	-0,5690
0,4997	1,005981	-0,5793
0,5928	1,026701	-0,5318
0,7051	1,047495	-0,4296
0,7843	1,060025	-0,3375
0,9091	1,076728	-0,1468
0,9463	1,081302	-0,0974
1	1,087255	0,0000
LACTATO DE METILO (1) + ETANOL(2)		
0	0,785708	0,0000
0,0478	0,808938	-0,0286
0,0975	0,832310	-0,1033
0,2074	0,878509	-0,1904
0,2914	0,910109	-0,2482
0,4040	0,947679	-0,2753
0,5090	0,978887	-0,2859
0,5870	0,999713	-0,2620
0,7108	1,029570	-0,2031
0,8123	1,051575	-0,1435
0,8835	1,065845	-0,0960

0,9547	1,079319	-0,0504
1	1,087255	0,0000
LACTATO DE METILO (1) + 1-PROPANOL(2)		
0	0,799667	0,0000
0,0427	0,815200	-0,0063
0,0832	0,829506	-0,0030
0,1860	0,864650	-0,0123
0,2794	0,895052	-0,0262
0,4013	0,932498	-0,0321
0,4658	0,951458	-0,0390
0,6025	0,989616	-0,0419
0,6745	1,008729	-0,0421
0,7918	1,038372	-0,0277
0,9190	1,068766	-0,0104
0,9375	1,073076	-0,0106
1	1,087255	0,0000
LACTATO DE METILO (1) + 1-BUTANOL(2)		
0	0,805722	0,0000
0,0581	0,822447	0,0291
0,0926	0,832236	0,0575
0,1907	0,860057	0,1200
0,2985	0,890384	0,1834
0,3826	0,914415	0,1732
0,4856	0,943726	0,1515
0,5842	0,971676	0,1206
0,6830	0,999439	0,0938
0,7861	1,028091	0,0754
0,8930	1,057628	0,0507
0,9473	1,072581	0,0347
1	1,087255	0,0000
LACTATO DE ETILO (1) + METANOL(2)		
0	0,786579	0,0000
0,0479	0,819885	-0,1750
0,1062	0,852866	-0,3165
0,2059	0,896237	-0,4651
0,2965	0,926225	-0,5562
0,3935	0,951369	-0,6099
0,5165	0,975513	-0,5853
0,5890	0,986931	-0,5414
0,7129	1,003207	-0,4514
0,8154	1,01395	-0,3313
0,8670	1,018542	-0,2486
0,9332	1,023673	-0,1122
1	1,028621	0,0000
LACTATO DE ETILO (1) + ETANOL(2)		
0	0,785708	0,0000
0,0550	0,811587	-0,0777
0,0999	0,831106	-0,1562
0,1985	0,868257	-0,2575
0,2947	0,89902	-0,3332
0,4065	0,929254	-0,3835
0,4688	0,943788	-0,3774
0,6028	0,971071	-0,3428

0,7008	0,98768	-0,2512
0,7743	0,999177	-0,2068
0,9032	1,017135	-0,1200
0,9507	1,022919	-0,0617
1	1,028621	0,0000
LACTATO DE ETILO (1) + 1-PROPANOL(2)		
0	0,799667	0,0000
0,0419	0,814300	-0,0274
0,0909	0,830530	-0,0489
0,1919	0,861409	-0,0748
0,2969	0,890623	-0,1129
0,3884	0,913744	-0,1303
0,4869	0,936741	-0,1578
0,5975	0,960070	-0,1541
0,6704	0,974357	-0,1530
0,8041	0,998315	-0,1260
0,8976	1,013521	-0,0879
0,9382	1,019918	-0,0835
1	1,028621	0,0000
LACTATO DE ETILO (1) + 1-BUTANOL(2)		
0	0,805722	0,0000
0,0492	0,819208	0,0045
0,1055	0,834230	0,0112
0,1921	0,856623	0,0134
0,2832	0,879243	0,0117
0,4075	0,908604	0,0098
0,5075	0,931057	0,0084
0,6108	0,953285	0,0013
0,6778	0,967172	-0,0023
0,7965	0,990808	-0,0061
0,9160	1,013434	-0,0074
0,9371	1,017335	-0,0097
1	1,028621	0,0000