

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

PROPIEDADES QUIMICOFÍSICAS DE ALGUNOS

CARBOXILATOS DE CATIONES METÁLICOS



MEMORIA

de Investigación para Optar

al grado de Doctor

Angel Antonio Sánchez Arenas

Directores: Prof.Dr.D.José Antonio Rodríguez Cheda

Prof.Dr.D.Francisco Ortega Gómez

**Profesores Titulares del Departamento de
Química Física I de la Facultad de Ciencias
Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid.**

MADRID, 1994

Todo el trabajo que aquí se condensa va dedicado a mi esposa, María Purificación, y a mis hijas, Natalia y Patricia, que aguantaron con paciencia mi "aventura de la tesis", así como mi dedicación a otras publicaciones, restando tiempo de otras actividades, igualmente importantes.

Comienzo mi larga relación de reconocimientos agradeciendo a los Dres. Rodríguez Cheda y Ortega Gómez su dirección y asesoramiento, sin los cuales hubiera sido imposible la consecución de esta Tesis Doctoral.

Agradezco su ayuda a los Dres. D. Mateo Díaz Peña y D. Javier Núñez Delgado, sucesivos Directores del Departamento de Química Física I durante el tiempo que duraron mis trabajos, que siempre pusieron a mi disposición todos los medios que necesité.

También agradezco al Dr.D. Juan Antonio Rodríguez Renuncio su asesoramiento científico, académico y administrativo, así como el apoyo y ánimo recibido de él.

Quedo muy agradecido a la Dra.D^a Irmina Hernández Fuentes por la filosofía científica y humana que aprendí de ella. Además le agradezco que pusiese a mi disposición la instalación de desionización de agua destilada de su laboratorio.

Agradezco a todas las personas que se relacionaron conmigo, ahora y antes, la contribución que pusieron para que esta obra se realizase. Hago especial mención para agradecer su ayuda a todos los Maestros que tuve en Primaria, a mi Profesora particular D^aPilar Ruiz, a todos mis Profesores de Bachillerato, a todos mis Profesores de Preuniversitario, y a todos mis Profesores de Universidad, tanto en la Licenciatura de C.C. Físicas como en la Licenciatura de C.C. Químicas.

Igualmente agradezco al Dr.D. José Aguilar Peris, que fue Catedrático de Termología en la Licenciatura de C.C.Físicas durante el tiempo que estuve en su Cátedra, como Profesor Ayudante, la buena acogida que tuve y los conocimientos adquiridos, que me abrieron horizontes para la enseñanza y la investigación en la Universidad.

Agradezco al Dr. Mr.Edgard F. Westrum la atención con que me escuchó en alguna ocasión, animándome en los experimentos que llevábamos a cabo.

Al Dr.D. Antonio Cabello Albalá le agradezco que siempre me prestase algún aparato que necesitase, como por ejemplo un registrador gráfico, y su incondicional ayuda.

A las Dras. D^a Concha Turrión y D^a M^a Victoria Roux la ayuda prestada en las medidas de Calorimetría.

A las Dras. D^a M^a Victoria García Pérez y D^a Maria Isabel Redondo Yélamos la ayuda prestada en las medidas de Espectroscopía Vibracional.

Al Dr.D. Fernando Fernández Martín la ayuda técnica y los buenos consejos dados en muchas ocasiones, que me permitieron mejorar la trayectoria de los trabajos.

Agradezco también a mi compañera del Instituto de Bachillerato, "San Isidoro de Sevilla", de Madrid, en el cual trabajamos, D^a M^a Luz García-Denche, las traducciones de algunos artículos del alemán al español, necesarias para comprender varias teorías relacionadas con esta Tesis Doctoral.

Al Dr.D. José Luis Allende Riaño le quedo muy agradecido, además de por su ayuda profesional y como compañero en la Facultad de Veterinaria, por su ayuda desinteresada en el manejo del Osmómetro de Presión de Vapor, cuando comenzamos a trabajar con tal aparato, dada su experiencia anterior en su Tesis Doctoral. Tal obra me ha servido también como orientación.

También agradezco la orientación recibida de los Dres. D^a Mercedes Cáceres y D. Miguel Angel Castellanos al consultar la Tesis Doctoral de este último.

También es digna de agradecer la orientación recibida al consultar la Tesis Doctoral del Dr.D. Félix L. López de la Fuente, con el cual tuve, además, el placer de realizar conjuntamente varios trabajos de laboratorio, por lo que agradezco también todos los detalles técnicos que aprendí de él.

Igualmente agradezco al Dr.D. Marcos Fernández García la orientación recibida al consultar trabajos suyos, parecidos a otros que en esta memoria se plasman, en la parte de sistemas binarios ácido-sal.

A D. Antonio Llamas, D. Angel Cosío, D. Pietro Ungarelli, D. Alexander Better, D. Máximo Barbieri, D. José Carlos Noya y D^a M^a José Bejar les quedo muy agradecido por la utilidad aportada a esta memoria con sus memorias de Licenciatura, así como por la colaboración, en unos casos más indirecta y en otros casos más directa, que hubo en la realización y cotejo de muchísimos experimentos, no olvidando tampoco la amistad y compañerismo con que me honraron.

Reciban también mi agradecimiento los Dres. D^a Concha Pando y D. Alfredo Lainez, sucesivos compañeros de despacho, por la buena acogida que recibí de ellos cuando empezaba mis trabajos hace unos años.

También deseo agradecer a los técnicos del taller de vidrio, D. Santiago Casares y D. Juan Francisco de la Calle, su habilidad en el cerrado de los tubos, que resultó beneficiosa para la experimentación relativa a las mezclas contenidas en ellos, además de su simpatía y diligencia.

A los técnicos de laboratorio D. Luis Domínguez y D. Antonio Núñez, también por su simpatía y diligencia cuando se les solicitó material o trabajo de infraestructura.

A D. José Luis Guerra Santa-Engracia la ayuda mecanográfica e informática prestada, que aceleró la consecución de esta Tesis Doctoral, no olvidando tampoco su esfuerzo en fines de semana.

A D. Angel González, experto delineante, que contribuyó hasta el final, con la inclusión de figuras, a la realización de esta memoria, también agradezco la ayuda prestada.

No deseo olvidar mi agradecimiento a D. Miguel Angel, D. David y D. Claudio, por su rapidez y diligencia en cuantas fotocopias les encargué y otras ayudas recibidas de ellos, en el Instituto en que trabajamos.

También expreso mi agradecimiento al personal de fotocopadoras, oficinas y talleres en general de esta Facultad, pues siempre aportaron su ayuda a esta memoria, sin saberlo o sabiéndolo.

Expreso mi agradecimiento a todos los miembros del Departamento en general, por todo lo que aprendí de ellos y por su amistad.

En fin, me falla la memoria, ya no recuerdo mas agradecimientos, pero si momentáneamente mi cerebro hubiera olvidado a las personas a las que algo más o menos ostensible debo agradecer, mi corazón ni les olvidó en el pasado ni les olvidará en el futuro.

INDICE

Página

1.- INTRODUCCION

1.1.-	<i>Sales Orgánicas con Cación Metálico.</i>	2
1.2.-	<i>Mezclas Binarias de Alcanoatos Metálicos y Agua.</i>	8
1.2.1.-	<i>Iones Metálicos Monovalentes.</i>	8
1.2.2.-	<i>Iones Metálicos Divalentes.</i>	15
1.3.-	<i>Mezclas Binarias de Alcanoatos Metálicos y Acidos Alcanoicos.</i>	16
1.4.-	<i>Objetivos y Plan de Trabajo.</i>	22

2.- EXPERIMENTAL

2.1.-	<i>Síntesis y Purificación de los Productos.</i>	26
2.1.1.-	<i>Síntesis y Purificación de los n-Alcanoatos de Plomo (II).</i>	26
2.1.2.-	<i>Síntesis y Purificación de los n-Alcanoatos de Talio (I).</i>	30
2.2.-	<i>Técnicas Experimentales.</i>	33
2.2.1.-	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).</i>	33
2.2.1.1.-	<i>Descripción del DSC.</i>	33
2.2.1.2.-	<i>Tipos de medidas de DSC mas importantes utilizadas en este trabajo.</i>	41
2.2.2.-	<i>Microscopía de Luz Polarizada y DSC.</i>	54
2.2.3.-	<i>Conductividad Eléctrica.</i>	57
2.2.4.-	<i>Osmometría de Presión de Vapor (VPO).</i>	59
2.2.4.1.-	<i>Descripción del Osmómetro de Presión de Vapor KNAUER.</i>	59
2.2.4.2.-	<i>Calibrado.</i>	62

2.2.4.3.-	<i>Procedimiento de Realización de las Medidas con el Osmómetro de Presión de Vapor (VPO).</i>	69
2.2.4.4.-	<i>Desviación cuadrática media.</i>	74
2.2.5.-	<i>Viscosidad.</i>	75
2.2.6.-	<i>Espectroscopía Vibracional.</i>	86
2.3.-	<i>Preparación de las Muestras.</i>	87
2.3.1.-	<i>Muestras destinadas a DSC.</i>	87
2.3.2.-	<i>Muestras destinadas a Microscopía de Luz Polarizada y DSC.</i>	88
2.3.3.-	<i>Muestras destinadas a Conductividad Eléctrica.</i>	88
2.3.4.-	<i>Muestras destinadas a Osmometría de Presión de Vapor (VPO).</i>	91
2.3.5.-	<i>Mezclas destinadas a Viscosidad.</i>	92

3.- FUNDAMENTOS TEORICOS

3.1.-	<i>Sustancias Puras.</i>	94
3.1.1.-	<i>Proceso de Fusión Escalonada desde Sólido Ordenado a Líquido Isotrópico.</i>	94
3.1.2.-	<i>Contribución a la Fusión Escalonada por Grupo CH_2.</i>	99
3.1.3.-	<i>Contribución a la Capacidad Calorífica por Grupo CH_2.</i>	102
3.2.-	<i>Sistemas Binarios.</i>	115
3.2.1.-	<i>Termodinámica del Proceso de Micelización. Dependencia de la Concentración Micelar Crítica en Disoluciones Acuosas de series Homólogas de n-Alcanoatos de Iones Metálicos Monovalentes con el Número de Átomos de Carbono.</i>	115
3.2.2.-	<i>Revisión de las Teorías de Electrolitos en Disolución Acuosa.</i>	129
3.2.2.1.-	<i>Disoluciones de Electrolitos.</i>	129

3.2.2.2.-	<i>Coefficiente Osmótico.</i>	141
3.2.2.3.-	<i>Teoría de Debye-Hückel.</i>	148
3.2.2.4.-	<i>Correcciones a la teoría de Debye-Hückel.</i>	163
3.2.3.-	<i>Modelo para el Tratamiento de Disoluciones Micelares Iónicas.</i>	193

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.-	<i>Sales Puras.</i>	208
4.1.1.-	<i>Temperaturas y Funciones Termodinámicas de Transiciones de Fase.</i>	208
4.1.2.-	<i>Capacidades Caloríficas en Función de la Temperatura.</i>	233
4.1.3.-	<i>Identificación de las Mesofases por Microscopía de Luz Polarizada.</i>	238
4.1.4.-	<i>Números de Ondas de las Vibraciones características observadas en los n-Alcanoatos de Plomo (II).</i>	241
4.2.-	<i>Mezclas Binarias.</i>	247
4.2.1.-	<i>Sales de Talio (I) en Agua.</i>	247
4.2.1.1.-	<i>Diagramas de Fases por Observación Directa, a Bajas Concentraciones de Sal.</i>	247
4.2.1.2.-	<i>Concentración Micelar Crítica por Conductividad.</i>	256
4.2.1.3.-	<i>Coefficientes Osmóticos y C.M.C. por Osmometría de Presión de Vapor.</i>	266
4.2.2.-	<i>Sales de Plomo (II) en Acido n-Alcanoico.</i>	284
4.2.2.1.-	<i>Diagramas de Fases por D.S.C. y Microscopía de Luz Polarizada.</i>	284
4.2.2.2.-	<i>Entalpías de Transición por D.S.C.</i>	321
4.2.2.3.-	<i>Determinación de la C.M.C. por Viscosidad.</i>	331

5.- DISCUSION DE RESULTADOS

5.1.-	Sales Puras.	336
5.1.1.-	Proceso de Fusión Escalonada desde Sólido Ordenado a Líquido Isotrópico y Contribución a la misma por Grupo CH_2 .	336
5.1.2.-	Contribución a la Capacidad Calorífica por Grupo CH_2 .	352
5.2.-	Mezclas Binarias.	358
5.2.1.-	Sales de Talio (I) en Agua.	358
5.2.1.1.-	Estimación del Número de Agregación de las Micelas.	358
5.2.1.2.-	Justificación Teórica de los Valores Negativos de $B_{1,1}$.	367
5.2.1.3.-	Dependencia de la Concentración Micelar Crítica de <i>n</i> -Alcanoatos de Talio (I) en Disolución Acuosa con el Número de Átomos de Carbono.	381
5.2.2.-	Sales de Plomo (II) en Ácido <i>n</i> -Alcanoico.	384
5.2.2.1.-	Evidencias de la Solubilización Micelar de los <i>n</i> -alcanoatos de Plomo (II) en Ácido <i>n</i> -Alcanoico.	384
5.2.2.2.-	Aparición de Liotropismo en los Diagramas de Fases.	387

6.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

6.1.-	Resumen.	396
6.2.-	Conclusiones.	400

7.- BIBLIOGRAFIA	409
-------------------------	-----

1.-INTRODUCCIÓN

1.1.-SALES ORGÁNICAS CON CATION METÁLICO.

Por sales orgánicas en general se entiende aquellos compuestos con el anión y/o el catión orgánico, aunque las sales con ambos iones orgánicos son raras.

Aun cuando esta memoria va a tratar de las sales de anión orgánico haremos una breve referencia a las sales orgánicas llamadas de catión orgánico, que suelen tener como anión correspondiente un no metal, habiendo sido los haluros los mas estudiados. Las mas representativas son las sales de amonio cuaternario, siendo un típico ejemplo el cloruro de cetiltriethylamonio o cloruro de hexadeciltriethylamonio, $(C_{16}H_{33})(C_2H_5)_3N^+Cl^-$, sintetizado por primera vez por Reychler en 1913⁽¹⁾. Tienen aplicación desde los años diez como tensioagentes y suelen llamarse "jabones invertidos", ya que su ionización es inversa a la de los tensioagentes de anión orgánico, cuyos representantes mas característicos son los jabones. No obstante, hoy por hoy, la importancia de tales "jabones invertidos" no es por su carácter tensioactivo, sino por otra razón. Las sales de amonio cuaternario, y debido a su actividad superficial, tienen gran poder bactericida, por lo que se fabrican en cantidades considerables para ser aplicadas en Medicina y Sanidad, de lo cual existen diversas patentes de fabricación, desde los años veinte, citadas en la bibliografía⁽²⁻⁵⁾, así como diversos trabajos

científicos⁽⁶⁻⁹⁾.

Una desventaja de los tensioagentes catiónicos, usados como tales o como bactericidas, es que son incompatibles con jabones u otros tensioagentes aniónicos. Cuando se mezclan, en disolución, tensioagentes aniónicos y catiónicos, el voluminoso anión de los primeros reacciona con el catión no menos grande de los segundos, apareciendo un compuesto de elevado peso molecular que generalmente precipita; de esta forma se produce la desactivación de ambos compuestos. Esto debe tenerse muy en cuenta al formular preparados farmacéuticos o al emplear germicidas catiónicos tras usar jabón o detergentes aniónicos de actividad superficial⁽¹⁰⁾.

A diferencia de lo dicho hasta ahora, las sales orgánicas llamadas de anión orgánico, que nos servirán de punto de partida de la presente memoria, suelen tener como contraión un catión metálico.

También existen sales orgánicas con catión y anión, ambos orgánicos, como por ejemplo el tetraetilborato de tetrapropilamonio, $(C_3H_7)_4N^+(C_2H_5)_4B^-$, pero son mucho menos abundantes.

Centrándonos, pues, en las sales de anión orgánico, o dicho de otra manera, en las sales orgánicas con catión metálico, debemos tener en cuenta que desde 1972, dentro de la importancia

de tales sales en general, han adquirido especial relevancia los alcanosatos o carboxilatos de cationes metálicos, debido a "la facilidad con que pueden variarse el catión, y con ello su carga, forma y tamaño, o el anión de las sales, permitiendo una gran diversidad de estudios teóricos y experimentales, relacionados precisamente con la variación del catión o del anión", como apuntan Duruz, Michels y Ubbelohde⁽¹¹⁻¹⁴⁾. Si bien estos autores se refieren a las sales de anión orgánico, su afirmación es generalizable a las de catión orgánico, tal como las sales de amonio cuaternario⁽¹⁵⁾.

Resulta también interesante el proceso de fusión escalonada de los alcanosatos o carboxilatos de cationes metálicos desde el sólido a temperaturas próximas al cero absoluto hasta el líquido isotrópico, lo cual está relacionado con el polimorfismo y/o mesomorfismo que presentan estos compuestos. Pueden, pues, existir en varias fases cristalinas y/o mesofases, generalmente de cristal líquido, aunque en algunas ocasiones pueden estar en forma de cristal plástico⁽¹⁶⁻¹⁷⁾. Estos hechos han sido recopilados y estudiados por Franzosini y Sanesi, dando lugar a un catálogo de propiedades de carboxilatos metálicos en el año 1980⁽¹⁸⁾. En esta revisión tratan de propiedades termodinámicas y de transporte (como viscosidad y conductividad), tanto de sales orgánicas puras como en disolución en diferentes disolventes. En cuanto a la fusión escalonada, ésta está íntimamente relacionada con un proceso de fusión

gradual que tiene (aparte de alguna característica adicional) dos etapas: la fusión de cadenas parafínicas (fuerzas intermoleculares de van der Waals entre cadenas e interacciones "cola-cola") y la fusión de los grupos polares o de "cabeza" (fuerzas electrostáticas). El balance entre las diferentes interacciones anteriormente descritas así como la temperatura a la que van siendo vencidas cada una de ellas, está íntimamente unido al hecho de que exista una estructura de cristal líquido intermedia entre una fase sólida cristalina y la fase de líquido isotrópico en los alcanosatos metálicos, salvo en los de cadena corta y los de cadena muy larga. Tal estructura de cristal líquido se denomina fase "neat" corrientemente, y es muy similar a la fase esméctica de los cristales líquidos termotrópicos moleculares⁽¹⁹⁾, si bien hay diferencia pues no hay miscibilidad total entre ambas en las diferentes series de alcanosatos metálicos, tal como detectaron Baum y colaboradores en todo el intervalo de composición en 1970⁽²⁰⁾. La fase "neat" fue descrita por Skoulios y Luzzati en 1961 como una estructura en la que los grupos polares se localizan en doble capa, dentro de laminas indefinidas, paralelas y equidistantes, separadas por cadenas parafínicas en estado líquido⁽²¹⁾, lo cual se comprobó posteriormente por difracción de rayos X⁽²¹⁻²⁴⁾ y por FTIR en la serie de talio⁽²⁵⁻²⁶⁾. Ello explica el proceso de fusión gradual dicho en principio.

También es digno de destacar que los alcanosatos metálicos pueden considerarse como materiales en potencia para almacenamien-

to energético por cambio de fase, debido al gran número de transiciones con considerable incremento de entalpía que pueden ocurrir en muchos casos. Así el acetato de sodio ha sido utilizado para almacenar energía solar⁽²⁷⁻²⁸⁾.

Los alcanatoatos metálicos mas estudiados han sido los alcanatoatos alcalinos, fundamentalmente debido a que por su carácter anfifílico, se comportan como jabones en disolución, aspecto del que se hablará en el apartado correspondiente. Los alcanatoatos de talio(I) también fueron estudiados por López de la Fuente, R. Cheda y Fernández Martín⁽²⁹⁻³⁶⁾ por lo que a sus propiedades termofísicas se refiere, ya que también son monovalentes como los alcalinos y se quiso ver semejanzas y diferencias con ellos, al ser el catión Tl^+ de mayor tamaño y menor carácter metálico. Esta serie resultó ser particularmente interesante en lo que se refiere al proceso de fusión escalonada al que nos hemos referido antes⁽²⁵⁻²⁶⁾.

Con algunas peculiaridades añadidas, los alcanatoatos de metales alcalinotérreos presentan un carácter multifásico similar a los de metales alcalinos. Así tenemos que Luzzati y col. encuentran, basándose en datos térmicos y cristalográficos, una semejanza estructural entre alcanatoatos de metales alcalinotérreos con lípidos complejos y sistemas agua-lípido al variar la temperatura y concentración⁽³⁷⁻³⁸⁾.

El hallazgo de mesofases discóticas en el tetradodecanoato de dicobre(II), así como en el tetradodecanoato de dirrodio(II) y en el tetraoctanoato de dirrodio(II)⁽³⁹⁻⁴¹⁾, con estructuras bidimensionales de redes columnares hexagonales, siendo estos casos los primeros de compuestos binucleares con enlace metal-metal que tenían mesomorfismo termotrópico, dio lugar a que comenzase a pensarse en los alcanos de metales de transición como posibles mesógenos termotrópicos, es decir, generadores de mesomorfismo termotrópico.

También en los alcanos de plomo(II) se presenta el fenómeno de mesomorfismo termotrópico⁽⁴²⁻⁴³⁾, lo cual será tratado en la presente memoria además de discutir la polémica planteada sobre la existencia de una o dos mesofases esmécticas hasta el dodecanoato de plomo(II) inclusive.

1.2.-MEZCLAS BINARIAS DE ALCANOATO METÁLICO Y ÁCIDO ALCANOICO.

1.2.1.-Iones Metálicos Monovalentes.

Es ya desde hace tiempo conocido el fenómeno de asociación de alcanoatos de metales alcalinos ("jabones") y ácidos alcanoicos dando complejos moleculares cristalinos (llamados "jabones ácidos")⁽⁴⁴⁻⁴⁸⁾, los cuales poseen una estequiometría dada (1:1, 2:1, 3:2, etc.). Es una asociación molecular por enlace de hidrógeno entre el H del grupo ácido(-COOH) y el grupo carboxilato de la sal(-COO-).

Mc Bain y Stewart⁽⁴⁴⁾ fueron quienes detectaron por primera vez el fenómeno citado en 1933 de forma general con alcanoatos de sodio y potasio y ácidos alcanoicos, si bien los formiatos y acetatos de potasio y sodio ácidos ya se conocían previamente.

Tales complejos moleculares o "jabones ácidos" son auténticos compuestos químicos pues aunque se varíe la proporción de alcanoato y ácido en las disoluciones alcohólicas, a partir de las cuales cristalizan los complejos moleculares, se obtiene siempre la misma composición estequiométrica. Este hecho fue comprobado también por los autores citados, obteniendo dichas sustancias por fusión de la mezcla de alcanoato de metal alcalino y ácido en la cantidad estequiométrica adecuada, llegando a los mismos resulta-

dos por otra via de preparación.

Se comprobó en el tratamiento térmico de los complejos moleculares mediante técnicas calorimétricas⁽⁴⁷⁻⁴⁸⁾, infrarrojo y microscopía de luz polarizada que solían presentar una transición sólido-sólido y que a una temperatura ligeramente superior se producía casi siempre una fusión incongruente, es decir con descomposición en ácido alcanoico y alcanoato⁽⁴⁴⁾, siendo, no obstante, reversible tal fusión incongruente y formándose nuevamente el complejo molecular al bajar la temperatura. Tal comportamiento da lugar a la existencia de un punto peritético (véase Figura 1 para el sistema binario ácido palmítico-palmitato de sodio, en el que se observan dos fusiones incongruentes peritéticas de composición 1:1 y 1:2).

En cuanto a la transición sólido-sólido es igualmente reversible, siendo su entalpía de transición muy inferior a la de la fusión-descomposición incongruente (ver Figura 2).

Las asociaciones moleculares sal-ácido ("jabones ácidos") pueden presentar también fusión congruente, como en los casos descritos por Brouwer y Spier⁽⁴⁵⁾ de los sistemas ácido láurico-laurato de sodio, ácido esteárico-estearato de sodio y ácido oleico-oleato de sodio.

Existe también en el sistema ácido palmítico-palmitato de sodio un punto eutéctico, entre el ácido puro y el complejo molecular, a una composición de ~ 2-3% molar de sal. En general, en los sistemas ácido alcanoico y alcanoato alcalino, el eutéctico se presenta a fracciones molares entre 0,02 y 0,03.

En este tipo de sistemas existe una región homogénea (una sola fase) de líquido isotrópico, según se muestra en la Figura 1, existiendo además otra región homogénea anisótropa, que consiste en una fase mesomórfica liotrópica. En efecto, a una fracción molar próxima a la sal pura y a temperaturas próximas a las que en el alcanoato puro se presenta el mesomorfismo termotrópico, en los sistemas considerados ocurre el mesomorfismo liotrópico.

Los sistemas binarios de ácido alcanoico y alcanoato de talio(I) son muy similares a los sistemas correspondientes de alcanoato alcalino, al ser el catión igualmente monovalente. Así quedó detectado en diversas y recientes investigaciones del ácido n-tetradecanoico y n-tetradecanoato de talio(I)⁽⁴⁹⁾, así como otros sistemas con ácidos alcanoicos y alcanoatos de talio(I) de igual número de carbonos⁽⁵⁰⁻⁵²⁾. Existe en estos sistemas punto peritético y fusión incongruente. Sólo se conoce en estos sistemas un tipo de

FIGURA 1
DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
ÁCIDO PALMÍTICO-PALMITATO DE SODIO
 (tomado de referencia 44)

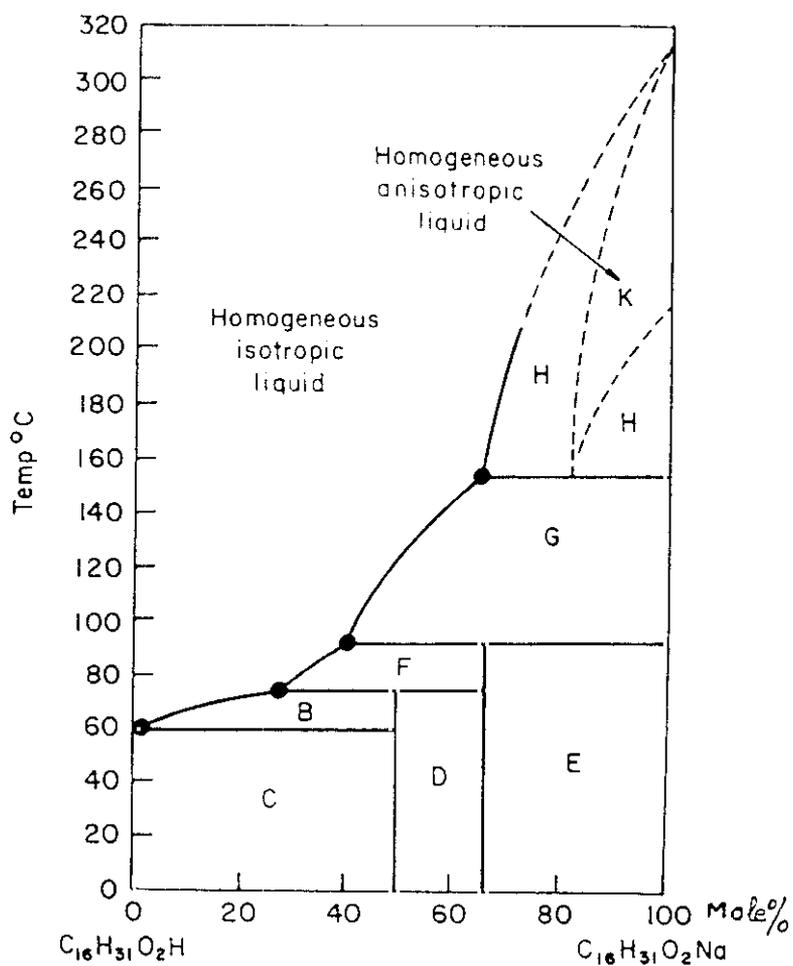
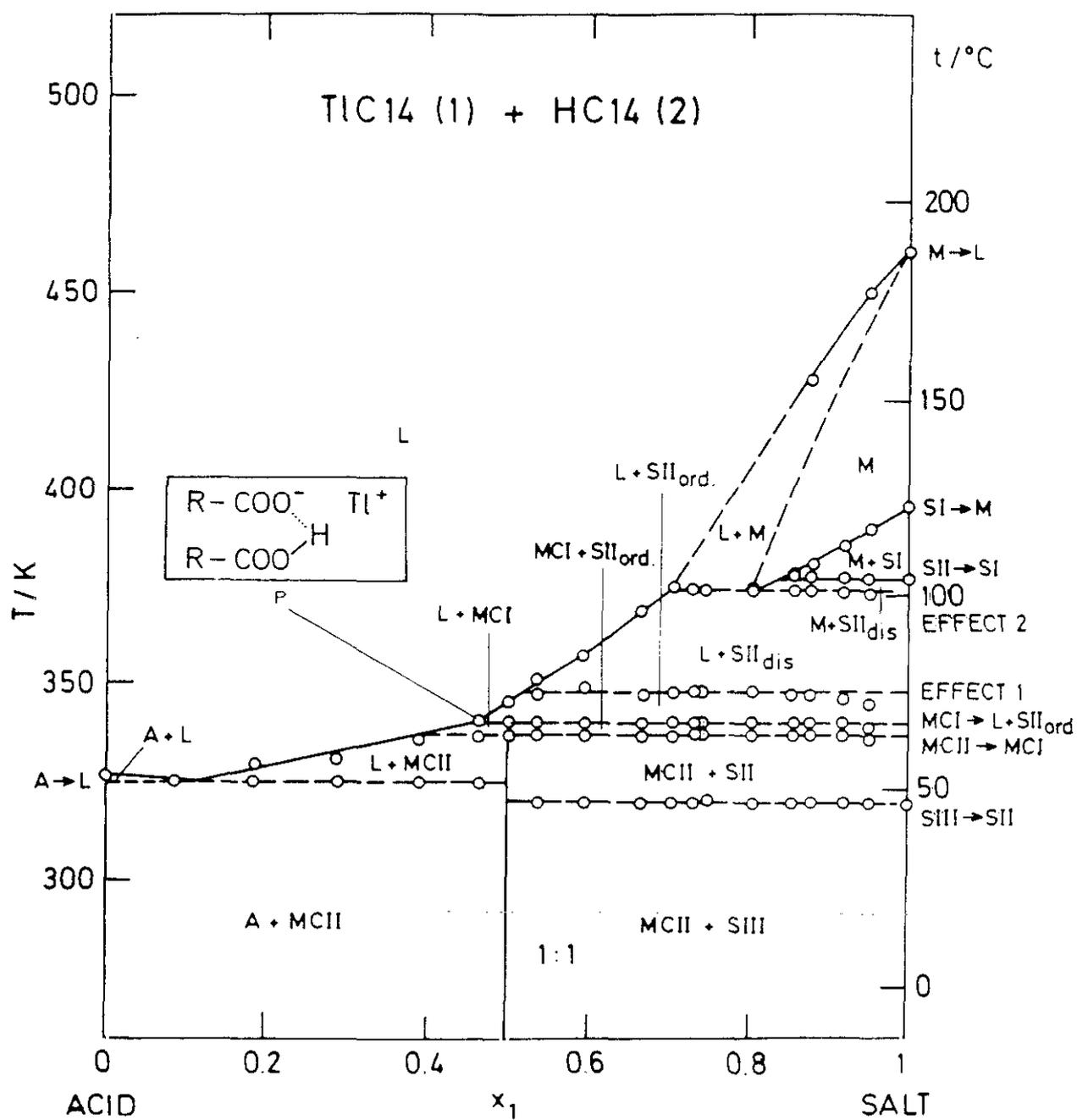


FIGURA 2
 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA
 n-TETRADECANOICO-n-TETRADECANOATO DE TALIO(I)
 (tomado de referencia 49)



asociación molecular, dando lugar tan sólo a complejos moleculares de estequiometría 1:1, de manera que el enlace de hidrógeno entre los grupos carboxílicos y los iones carboxilato parece ser el determinante de tal situación, al igual que en otros sistemas binarios análogos⁽⁵³⁾.

Los complejos citados anteriormente sólo presentan una transición sólido-sólido (escaso polimorfismo) poco energética, a diferencia de los alcanatos que los componen (Figura 2) que presentan acusado polimorfismo; de esta forma, en la fusión incongruente, se aglutina la suma de energías asociadas a todas las transiciones de alcanato y del ácido, presentando energías de fusión muy elevadas.

En estos sistemas se llegó a la conclusión de que la existencia de la mesofase, que acontece a altas fracciones molares de alcanato y temperaturas próximas a la fusión de éste, se debe a la llamada "Reacción Mesotéctica"⁽⁵⁰⁾, que es una reacción heterogénea entre un sólido y un líquido dando lugar a una mesofase, apareciendo simultáneamente un punto mesotéctico, en el que la reacción se produce estequiométricamente, siendo ésa⁽⁵⁰⁾ la primera vez que en nuestro conocimiento se le denomina de esta forma ("reacción mesotéctica").

El punto eutéctico, sin embargo, se encuentra a una

fracción molar de alcanato de talio(I) próxima a 0,1 y la temperatura de fusión del eutéctico se sitúa a unos dos grados centígrados por debajo del punto de fusión del ácido puro, con lo cual puede decirse que los alcanatos de talio(I) con ácidos alcanicos dan lugar a los eutécticos menos próximos a los ácidos puros, al compararlos con los eutécticos de otros alcanatos metálicos con ácidos alcanicos.

1.2.2.-Iones Metálicos Divalentes.

Los sistemas binarios de ácido alcanoico y alcanoato de metal divalente no están demasiado tratados en la bibliografía⁽⁵⁴⁻⁵⁵⁾. Martin y Pink⁽⁵⁴⁾ estudiando la solubilidad de alcanoatos de metal divalente en ácidos alcanoicos interpretaron en 1948 la formación de micelas de alcanoato en ácido, según un mecanismo en el cual se considera el balance entre la solubilidad de las cadenas hidrocarbonadas y las fuerzas atractivas entre los dipolos presentes en la cabeza del surfactante. En este trabajo sólo abordan el estudio de una manera superficial, midiendo algunos datos de solubilidad, sin afrontar detenidamente la resolución del diagrama de fases sal-ácido completo. Sí se encontró, previo a la realización de esta memoria, un sistema de catión divalente-ácido resuelto en su totalidad, el sistema n-dodecanoato de plomo(II)-ácido n-dodecanoico por Adeosun y Akanni⁽⁵⁶⁾, que, como ya veremos, su interpretación difiere notablemente de la que nosotros daremos a este tipo de sistemas.

1.3.-MEZCLAS BINARIAS DE ALCANOATOS METÁLICOS Y AGUA.

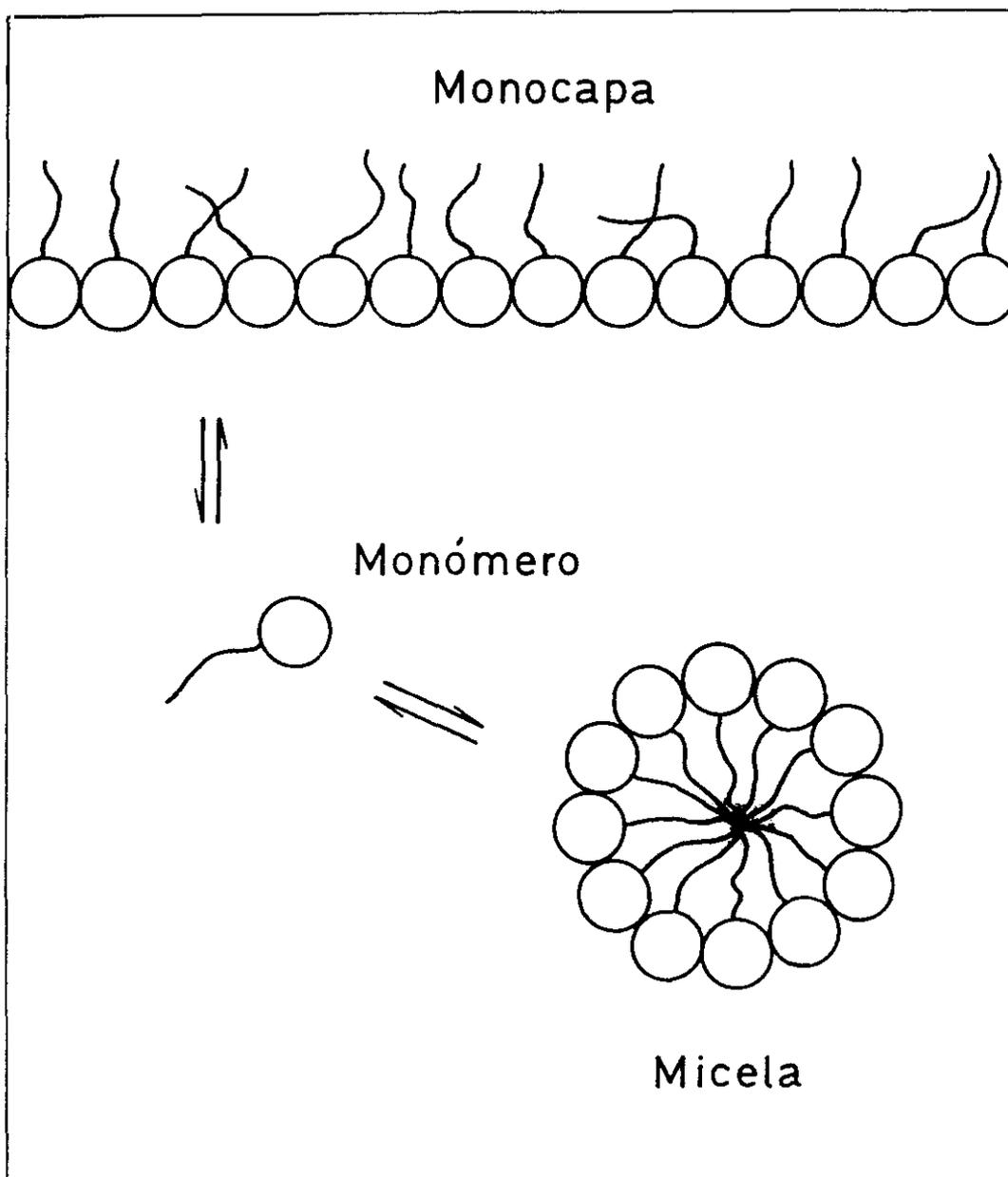
Los alcanoatos metálicos, de los cuales los mas estudiados son los de Na^+ y K^+ , son compuestos típicamente tensioagentes, es decir, tienden a acumularse en la interfase agua/aire (Figura 3).

En general las moléculas de tensioagente se caracterizan por poseer una parte polar o iónica (hidrofílica) y una apolar (hidrofóbica) coexistiendo. Esta "esquizofrenia molecular" según Hartley⁽⁵⁷⁾ es responsable de los procesos de agregación que suceden por encima de una determinada concentración (concentración micelar crítica, c.m.c) y temperatura (temperatura micelar crítica, t.m.c).

La concentración micelar crítica se puede estudiar por un gran número de técnicas experimentales (conductividad, tensión superficial, técnicas espectroscópicas, etc.), puesto que la mayor parte de las propiedades físicas cambian bruscamente al formarse los agregados micelares⁽⁵⁸⁻⁵⁹⁾.

En la formación del agregado micelar las cadenas hidrocarbonadas forman el centro o core micelar con una densidad próxima a la de un hidrocarburo líquido⁽⁶⁰⁻⁶¹⁾, mientras que los grupos polares o iónicos forman, junto con las moléculas de agua, la superficie micelar.

FIGURA 3
PROCESO DE MICELIZACIÓN EN AGUA

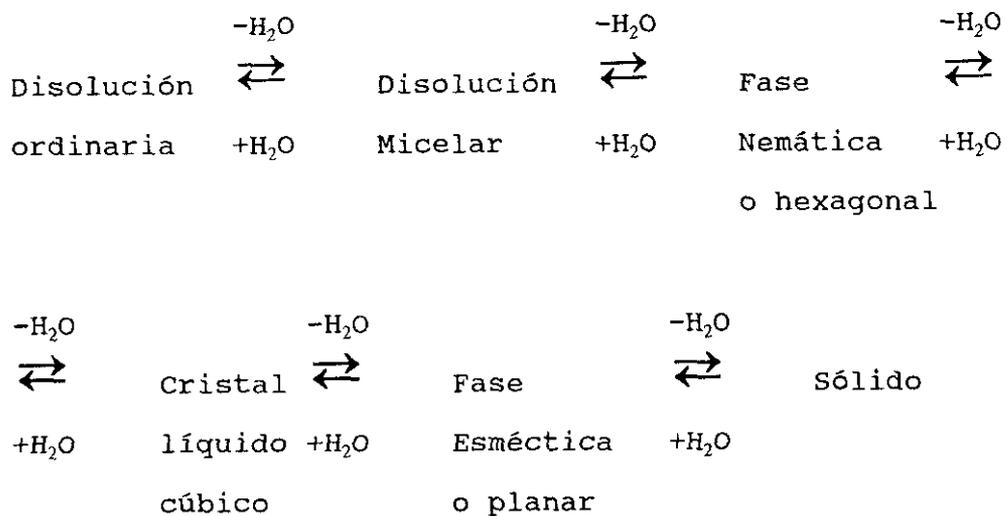


En las micelas iónicas formadas por los alcanosatos metálicos en agua, la distribución de tamaños moleculares es prácticamente monodispersa, pudiéndose considerar un número medio de monómeros por micela, que se denomina número de agregación, n , existiendo, por tanto, n grupos alquílicos formando el centro o core micelar. En concentraciones cercanas a la c.m.c estos agregados tienen forma esférica. Rodeando el core micelar, se encuentran no sólo los grupos carboxilato de cabeza iónica negativa, sino también $n\beta$ contraiones positivos metálicos (siendo $1-\beta$ el grado de disociación micelar). El conjunto dicho constituye la capa de Stern, la cual forma la parte eléctrica interna negativa de la doble capa eléctrica que rodea a la micela. En efecto, hay n cargas negativas y $n\beta$ positivas, lo cual arroja un balance de $n(1-\beta)$ cargas negativas de exceso. La otra capa que forma parte de la doble capa eléctrica citada es la parte eléctrica externa positiva, que es mucho más difusa y que contiene los $n(1-\beta)$ contraiones positivos metálicos procedentes de la disociación micelar; tal capa es conocida como capa de Gouy-Chapman⁽⁶²⁾.

Cuando aumenta la concentración de las disoluciones micelares de los jabones clásicos (alcanosatos o carboxilatos metálicos alcalinos), a temperaturas superiores a las que corresponden a la línea casi horizontal de solubilidad micelar (línea de Krafft) (Figura 4), las micelas aumentan su número de agregación y toman forma elipsoidal, y posteriormente alargada y cilíndrica,

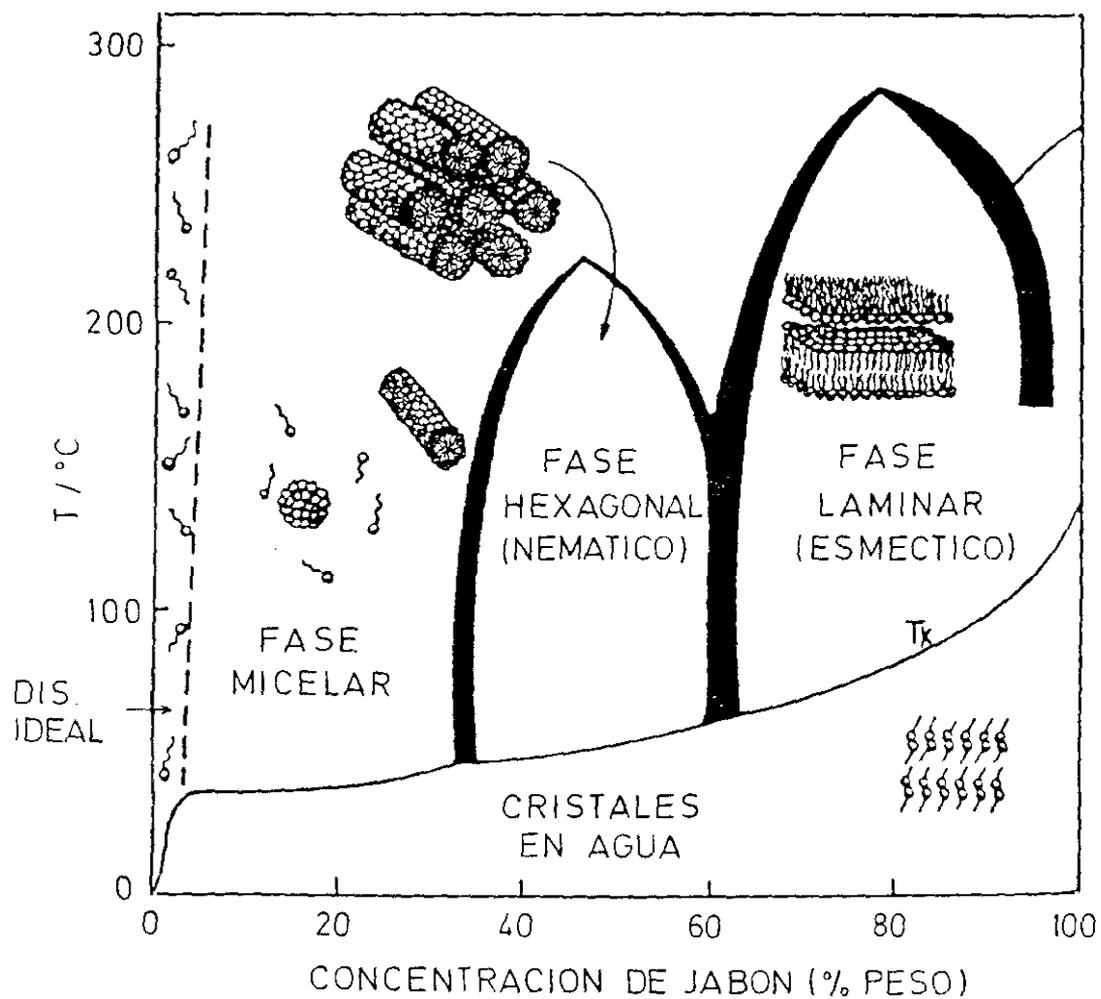
debido a interacciones entre las micelas, que producen perturbaciones en la doble capa eléctrica. Cuando la orientación al azar es ya imposible, al aumentar mas la concentración de la disolución micelar, se produce el paso a una nueva fase llamada mesofase o cristal líquido, que se caracteriza por una orientación de los agregados micelares en una o dos dimensiones, llegando incluso a una extensión indefinida; así pueden producirse la fase hexagonal o nemática, la fase cúbica y la fase laminar o esméctica (Figura 4).

Las diversas transformaciones estudiadas pueden resumirse según el esquema⁽⁶³⁾:



En las disoluciones de los jabones alcalinos de ácidos grasos en agua, los iones alcalinos están hidratados en todas las fases⁽⁶⁴⁾. En las micelas la hidratación se da incluso cuando los iones alcalinos están unidos a la capa de Stern. Buena prueba de que los iones alcalinos están hidratados, en disolución micelar acuosa, es que para disolverse los jabones citados en alcoholes debe existir una pequeña cantidad de agua que hidrate precisamente a los iones alcalinos⁽⁶⁵⁾. Por su parte los grupos carboxilato también pueden unirse al agua por una interacción ión-dipolo y/o por enlace de hidrógeno.

FIGURA 4
DIAGRAMA DE FASES DE UN JABÓN CLÁSICO Y AGUA



1.4.-OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Como se discutió anteriormente, los alcanatoatos metálicos, con excepción de los alcalinos, han sido poco estudiados. Así pues y con objeto de estudiar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y el catión, nos propusimos estudiar la variación de tales propiedades con el tamaño, carácter metálico y valencia de dicho catión.

Nos pareció adecuado el estudio de las transiciones y propiedades termofísicas de la serie de los n-alcanatoatos de plomo(II) en estado puro. También nos pareció interesante la justificación teórica de la contribución por los grupos CH_2 a los calores específicos de estos compuestos en estado sólido, comparativamente con otras series de sales, e incluso con otras familias de compuestos como las parafinas.

Por otra parte se carecía de datos sobre los sistemas binarios de ácido n-alcanoico y n-alcanatoato de plomo(II), estando algo esbozados los estudios de sistemas binarios de ácido n-alcanoico y n-alcanatoato de metal divalente. Nos interesó particularmente estudiar la solubilidad de los n-alcanatoatos de plomo(II) en ácidos n-alcanoicos en estado líquido a temperatura adecuada y a presión atmosférica, así como construcción de diagramas de fases y formación de cristales líquidos.

Desde el descubrimiento del talio en 1861 por Crookes, se comprobó que presenta propiedades físicas similares a las del plomo⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾, mientras que posee propiedades químicas similares a las del galio y a las del indio⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾. No obstante, existen compuestos de talio que en disolución acuosa presentan una similitud con compuestos de metales alcalinos; así el hidróxido de talio(I) presenta un carácter básico en disolución acuosa como los hidróxidos de metales alcalinos, si bien menos acusado. Nos propusimos estudiar disoluciones acuosas de n-alcanoatos de talio(I), ya que el catión de talio monovalente (como los de los metales alcalinos) es más estable que el trivalente (el cual tiende a dar complejos)⁽⁶⁶⁻⁶⁷⁾. Por otra parte, algunos sistemas binarios de ácido n-alcanoico y n-alcanoato de talio(I) ya estudiados⁽⁵⁰⁻⁵²⁾ podrán servirnos para ver los parecidos y diferencias con similares sistemas de plomo(II).

Así pues, los sistemas binarios ácido-sal de plomo(II) y sal de talio(I)-agua (a bajas concentraciones este último) nos servirán para ver el efecto de la valencia del catión y del tamaño respectivamente, en relación a otros sistemas similares conocidos con anterioridad. El catión de talio monovalente es de un tamaño superior al del potasio e inferior al del rubidio, pero también deberá influir el hecho de que la penúltima capa electrónica del átomo de talio contiene 18 electrones en vez de 8, con vistas a la comparación de propiedades fisicoquímicas que hubiere lugar.

En base a lo expuesto deberá procederse a la síntesis y purificación de los n-alcanoatos de plomo(II) y los de talio(I), debido a no estar comercializados en su totalidad.

Las técnicas experimentales de estudio que se utilizarán son la calorimetría diferencial de barrido(DSC) y microscopía de luz polarizada para los n-alcanoatos de plomo(II) puros y sistemas binarios formados por ellos y ácido n-alcanoico, así como viscosimetría, además, en algún caso de sistema binario de no demasiada viscosidad a temperatura adecuada. También se utilizará espectroscopía vibracional, tanto IR como Raman. En cuanto a las disoluciones acuosas de n-alcanoatos de talio(I), se estudiarán por conductividad eléctrica y osmometría de presión de vapor.

2.-EXPERIMENTAL

2.1.-SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS.

2.1.1.-Síntesis y Purificación de los n-Alcanoatos de Plomo(II).

Los métodos mas usuales utilizados en la síntesis de los n-alcanoatos de plomo(II) son tres, con alguna ligera variante.

1) Un primer método consiste en hacer reaccionar el ácido carboxílico con hidróxido de sodio(libre de carbonato de sodio), en medio etanólico, sometiendo la disolución a un suave calentamiento a unos 60°C. El alcanoato de sodio obtenido en la neutralización se hace reaccionar con cloruro de plomo(II), obteniéndose el alcanoato de plomo(II)⁽⁶⁸⁾.

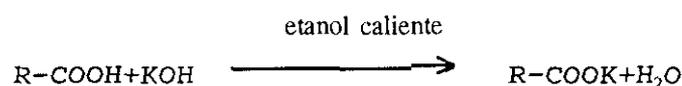
2) Un segundo método consiste en la reacción del ácido carboxílico con acetato de plomo(II), en etanol-agua como medio de reacción, sometiendo el conjunto a calentamiento y un posterior enfriamiento rápido, con lo que se obtiene ácido acético y alcanoato de plomo(II) mediante un intercambio de iones H^+ por Pb^{++} ⁽⁶⁹⁾.

3) Un tercer método, que es el elegido, por ser el que mayor pureza proporcionó en los productos obtenidos y menos problemas de síntesis presentaba, así como mejor control del proceso, consiste en la reacción del ácido e hidróxido potásico, seguida de la metátesis del ión K^+ del alcanoato de potasio obtenido con ión Pb^{++}

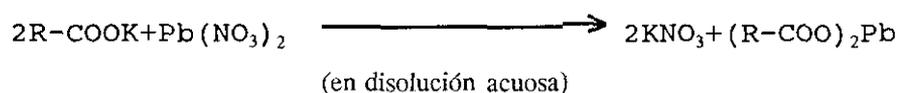
procedente de nitrato de plomo(II)⁽⁷⁰⁾. En este procedimiento de síntesis partimos de ácidos monocarboxílicos de una pureza bastante considerable según se especifica en la Tabla 1. La reacción tiene lugar en etanol de gran pureza con agitación y calentando sin pasar de 80°C, obteniéndose una disolución transparente que al enfriar dá lugar a la precipitación del alcanato de potasio.

Las cantidades de productos reaccionantes se tomaron estequiométricamente, pero con un ligero exceso del hidróxido de potasio, pues siempre consideramos que era mejor así para evitar la posible formación de complejos moleculares ácido-sal, según se vió en 1.2.

El esquema de la reacción es el siguiente:



El procedimiento continúa añadiendo a la disolución, sin dejarla enfriar, una disolución acuosa de nitrato de plomo(II), preparada estequiométricamente al efecto, según el esquema de reacción:



La reacción esquematizada es una metátesis en la cual se cambia el ión K^+ por el ión Pb^{++} .

Es necesario para la eficacia de la reacción que la disolución de nitrato de plomo(II) se prepare en mínima cantidad de agua y además echar gota a gota esta disolución sobre la disolución de alcanato de potasio.

Tras el enfriamiento y precipitación de la masa sólida, se filtra el conjunto y se lava con agua, etanol y acetona, quedando aislado el alcanato de plomo(II), el cual se recristaliza en benceno. Posteriormente se procede al secado a vacío del compuesto, tras de lo cual se pesa y se repite el secado y pesado hasta obtener masa constante del producto. Los alcanatos de plomo(II) obtenidos son sólidos blancos y en polvo, una vez bien secos.

La caracterización de los productos y su pureza, se realizó por DSC según se expondrá en el apartado 2.2.1.

El almacenaje fue hecho en ausencia de luz y en desecadores. No se observó descomposición con el paso del tiempo en estas condiciones.

TABLA 1

REACTIVOS Y DISOLVENTES UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN
DE LOS n-ALCANOATOS DE PLOMO(II)

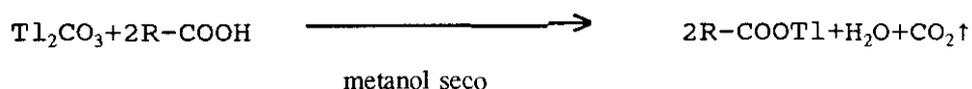
Producto	Marca	Pureza
C ₆ H	Fluka (Puriss)	≥ 99,5%
C ₇ H	Fluka (Puriss)	≥ 99%
C ₈ H	Merck	~ 99%
C ₉ H	Merck	~ 98%
C ₁₀ H	Fluka (Puriss)	≥ 99%
C ₁₁ H	Fluka (Purum)	> 97%
C ₁₂ H	Fluka (Puriss)	~ 99,5%
C ₁₃ H	Fluka (Purum)	> 98%
C ₁₄ H	Fluka (Puriss)	~ 99%
C ₁₅ H	Merck	> 99%
C ₁₆ H	Fluka (Puriss)	~ 99%
C ₁₇ H	Fluka (Puriss)	> 99%
C ₁₈ H	Merck	~ 99%
KOH	Fluka (Puriss)	> 86%
Pb(NO ₃) ₂	Merck	> 99,5%
CH ₃ -CH ₂ OH	Merck (Absoluto)	> 99,8%
CH ₃ -CO-CH ₃	Merck	> 99,5%
C ₆ H ₆	Merck	> 99,7%

2.1.2.-Síntesis y Purificación de los n-Alcanoatos de Talio(I).

Los métodos frecuentemente utilizados en la preparación de los n-alcanoatos de talio(I) son dos:

- 1) Un primer método consiste en la reacción del ácido carboxílico con el hidróxido de talio(I)⁽⁷¹⁻⁷³⁾.
- 2) Un segundo método se basa en la reacción del ácido con el carbonato de talio(I)^(74-75,46).

De ambos métodos, ya comentados en la tesis doctoral de Félix L. López de la Fuente⁽⁷⁶⁾, elegimos el segundo, haciendo reaccionar el ácido orgánico con el carbonato de talio(I) en metanol seco como medio de reacción; la elección se debió a que, además de las altas purezas conseguidas en los alcanoatos de talio(I), por este método teníamos la convicción de que la reacción era total en la práctica, ya que el dióxido de carbono queda liberado del medio de reacción según el esquema:



Para evitar la posible formación de complejos moleculares de sal de talio y ácido carboxílico añadimos siempre ligero exceso

de carbonato de talio(I) sobre ácido, pero no demasiado exceso, para evitar la inestabilidad de las sales obtenidas, citada por Duruz et al. referida a alcanosatos de sodio^(m).

La mezcla de reacción anteriormente esquematizada fue sometida a suave calentamiento con agitación durante unas dos horas, en campana de gases.

El carbonato de talio(I) está disperso en el metanol y va desapareciendo poco a poco conforme avanza la reacción. No obstante, el exceso de carbonato se separa después por filtración, quedando la disolución metanólica de alcanosato de talio(I) transparente. Tal disolución se concentra hasta que aparece precipitado de alcanosato de talio(I), completándose la precipitación con éter dietílico. El lavado se realiza con éter y acetona, y la recristalización del alcanosato se llevó a cabo en etanol o en una mezcla etanol éter, dependiendo de la longitud de la cadena, obteniéndose un sólido blanco en forma de escamas.

El secado, la caracterización y el almacenaje de estos productos se realizó de manera similar a lo dicho en 2.1.1. respecto a los n-alcanosatos de plomo(II), no habiéndose observado tampoco descomposición con el paso del tiempo.

TABLA 2

REACTIVOS Y DISOLVENTES UTILIZADOS EN LA SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE LOS n-ALCANOATOS DE TALIO(I)

Producto	Marca	Pureza
C_6H	Fluka (Puriss)	$\geq 99,5\%$
C_7H	Fluka (Puriss)	$\geq 99\%$
C_8H	Merck	$\sim 99\%$
C_9H	Merck	$\sim 98\%$
Tl_2CO_3	Fluka	$> 99\%$
$H-CH_2OH$	Fluka	$> 99,5\%$
$C_2H_5-O-C_2H_5$	Fluka	$> 99,8$
$CH_3-CO-CH_3$	Merck	$> 99,5\%$
CH_3-CH_2OH	Merck (Absoluto)	$> 99,8\%$

2.2.-TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.2.1.-Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En nuestro trabajo hemos utilizado un equipo de calorimetría diferencial de barrido de la marca Perkin-Elmer, modelo DSC-2C, con la unidad de adquisición de datos TADS 3600, que empleamos preferentemente para la medida de capacidades caloríficas de alcanoatos o carboxilatos de plomo (II) en estado sólido, además de detectar transiciones de fase de estos compuestos puros y de sus mezclas con ácidos alcanóicos. También se utilizó un equipo de la firma Mettler, FP-84 acoplado a un procesador central FP-80, así como a un microscopio de luz polarizada Zeiss-Jenalab, Pol-U. Esta técnica que será descrita mas adelante en el apartado 2.2.2, fue empleada preferentemente para la medida de temperaturas y entalpías de transición de los compuestos citados y de sus mezclas, así como para la observación visual de algunas de sus transiciones.

2.2.1.1.-Descripción del DSC.

Los principios de funcionamiento de las técnicas DTA y DSC se parecen en cuanto ambas son dinámicas (se fija una velocidad de calentamiento) y en que ambas utilizan una cápsula portamuestras

y otra de referencia, usualmente vacía. La diferencia fundamental consiste en que, mientras que en DTA la cápsula vacía y portamuestras se calientan suministrando la misma cantidad de calor y registrando las diferencias de temperatura que se producen entre ambas en función del tiempo (o temperatura), en DSC el calentamiento de portamuestras y cápsula vacía se produce separada e individualmente, para conseguir balance cero de temperatura entre ambas, registrando el flujo de calor, dQ/dt , frente al tiempo (o temperatura), adicional que igualmente hay que suministrar al portamuestras. En ambos aparatos la variable tiempo se corresponde linealmente con la variable temperatura. Por tanto, un fenómeno térmico o una transición de fase dará lugar a un pico en la gráfica de registro de dQ/dt frente al tiempo (o temperatura) para el DSC o de ΔT , frente al tiempo, para el DTA, siendo las áreas de los picos registrados, directamente proporcionales a las energías de las transiciones de fase. Es también posible obtener temperaturas de transición, capacidades caloríficas, pureza de muestras, datos cinéticos y diagramas de fases, a partir de los registros.

El aparato DSC permite en principio obtener directamente la medida de la energía asociada a los fenómenos térmicos o de transiciones de fase. Sin embargo, es regla generalizada para ambas técnicas, DSC y DTA, recurrir a un calibrado previo, por ser este método de mayor precisión. Es necesario realizar previamente los calibrados, el de temperatura y el de energía. Para el de

temperatura se eligen varias sustancias patrón cuyos puntos de fusión cubran todo el intervalo de temperaturas de trabajo, según se especifica en las Tablas 3 y 4, y se observa en las Figuras 5 y 6⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾. Para el de energía es suficiente tan sólo la entalpía de fusión de una sustancia, y suele elegirse Indio de alta pureza como patrón (99,999%, NBS), con una entalpía de fusión⁽⁸⁰⁾, $\Delta H = 3.289 \pm 9 \text{ J.mol}^{-1}$ ó $28,65 \pm 0,08 \text{ J.gr}^{-1}$.

La constante de calibrado resulta ser:

$$K = \frac{\Delta H(\text{Indio}) \cdot m_c}{A_c}$$

siendo m_c la masa de Indio y A_c el área del pico del termograma de calibrado. K viene dado en Julios por cada unidad de área. El valor de K así obtenido es utilizado posteriormente para medir valores de entalpías de otras sustancias, siempre y cuando los registros de los termogramas se lleven a cabo en las mismas condiciones experimentales que el calibrado. Es decir: con las cápsulas llenas de sustancia y con el mismo rango o sensibilidad, tipo de cápsula, velocidad de calentamiento, etc., que aquéllas con las que se llevó a cabo el calibrado.

TABLA 3

Sustancias Patrón empleadas para el Calibrado y corrección de temperaturas en el Calorímetro METTLER.

<u>Sustancia</u>	Pureza		Transición	
	<u>(% molar)</u>	<u>Procedencia</u>	<u>Tipo</u>	<u>T/K</u>
Ac. Esteárico	> 99,8	Appl. Sci. lab.	Fusión	342,5
Ac. Benzoico	> 99,997	NBS	Fusión	395,5
Indio	> 99,999	Perkin Elmer	Fusión	429,8
Estaño	> 99,9	Perkin Elmer	Fusión	505,1

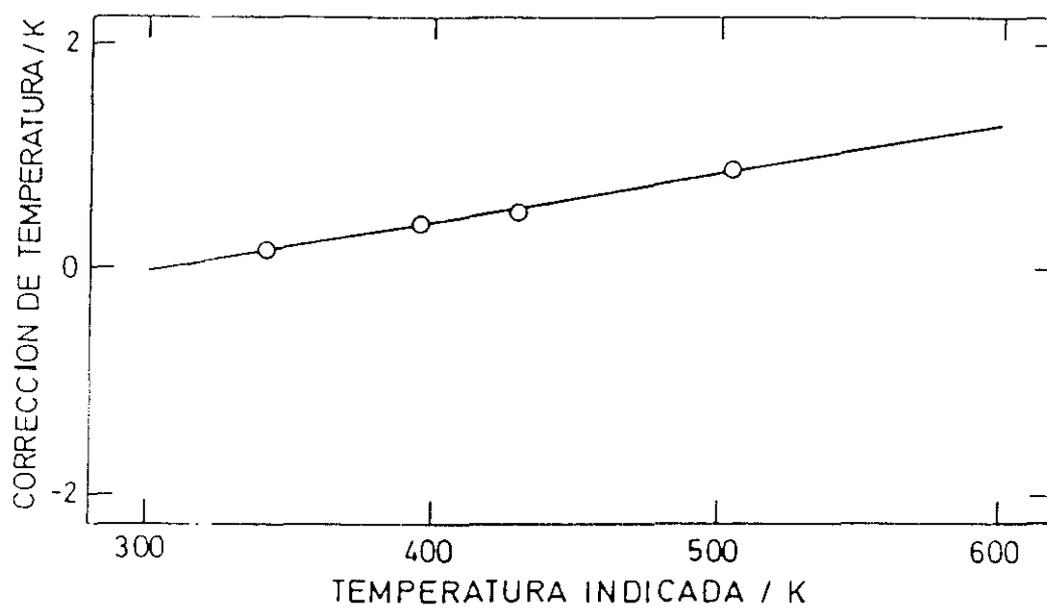
TABLA 4

Sustancias Patrón empleadas para el Calibrado y corrección de temperaturas en el Calorímetro PERKIN ELMER.

<u>Sustancia</u>	Pureza		Transición	
	<u>(% molar)</u>	<u>Procedencia</u>	<u>Tipo</u>	<u>T/K</u>
n-Octadecano	> 99,9	Perkin Elmer	Fusión	301,4
Ac. Esteárico	> 99,8	Appl. Sci. lab.	Fusión	342,5
Ac. Benzoico	> 99,997	NBS	Fusión	395,5
Indio	> 99,999	Perkin Elmer	Fusión	429,8
Estaño	> 99,9	Perkin Elmer	Fusión	505,1

FIGURA 5

Curva de Calibrado del eje de Temperatura del Calorímetro
METTLER, a $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $600\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, 200 mV



Como se indicaba anteriormente, también es posible medir, con el DSC, temperaturas de transición de compuestos. La endoterma correspondiente a la fusión de un compuesto puede ser utilizada para determinar el punto de fusión de éste.

Existe un desfase que puede determinarse a partir del termograma de fusión de una sustancia patrón de gran pureza, tal como Indio (Figura 6a). La pendiente correspondiente a la gráfica anterior al punto de fusión viene dada por $(1/R_0) \cdot (dT/dt)$, siendo R_0 la resistencia térmica⁽⁷⁸⁾. El verdadero punto de fusión de una sustancia se obtendrá aplicando la misma pendiente dicha anteriormente a partir del vértice correspondiente al pico de fusión de la sustancia (Figura 6b). La temperatura de fusión correspondería, por tanto, al punto M, y no a la abcisa del vértice correspondiente al pico.

De lo expuesto anteriormente se desprende que si el valor de la resistencia térmica, R_0 , varía a causa de suciedad en los crisoles o mal contacto de sus bases con los portamuestras, los datos obtenidos serán erróneos o no reproducibles. También el encapsulado puede dar lugar a variaciones entre la temperatura real y la registrada, según su clase. Para obtener picos estrechos y con máxima resolución debe existir un contacto total de la superficie ocupada por la muestra con el crisol⁽⁸¹⁾. El cierre de crisoles no suele ser hermético en el caso corriente de crisoles

de aluminio con tapa lisa, que se coloca sobre la muestra y se cose posteriormente al crisol. Se puede, no obstante, emplear prensas especiales para sellar completamente los crisoles, sobre todo si se encapsulan muestras líquidas.

Figura 6a

Termograma de fusión de una sustancia patrón de gran pureza

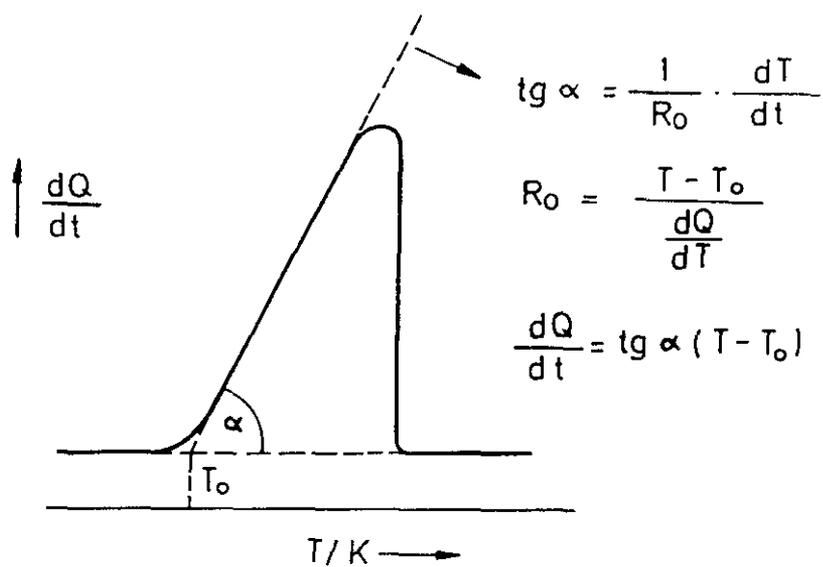
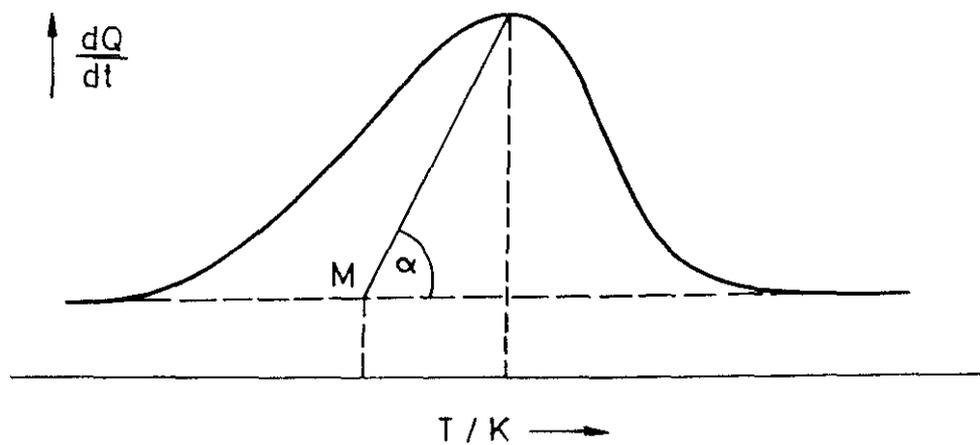


Figura 6b

Determinación de la temperatura de fusión de una sustancia por el método de la pendiente de la sustancia patrón



2.2.1.2.-Tipos de medidas de DSC mas importantes utilizadas en este trabajo.

Además de las medidas de entalpías y temperaturas de transición, ya tratadas en la descripción de los aparatos DSC, han sido realizadas: 1) medidas de calores específicos, 2) determinación de pureza, 3) construcción de diagramas de fases a partir de los registros en los sistemas binarios.

1) Medidas de calores específicos.- Se basan en el hecho de que el flujo calorífico diferencial a que se somete una muestra es proporcional a su capacidad calorífica, para un aumento lineal de temperatura respecto al tiempo.

$$\frac{dQ}{dt} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

y también

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

En principio se colocan, en los portamuestras de la muestra y de referencia, los crisoles de aluminio vacíos. Se registra la línea base isotérmica a la temperatura inferior y tras ello se programa la temperatura a lo largo del rango. Después se registra la línea base isotérmica a la temperatura superior. La

dos líneas base sirven para interpolar una línea base en la zona de barrido⁽⁸²⁻⁸⁴⁾.

Las velocidades de calentamiento suelen ser de unos 5 ó 10 grados centígrados por cada minuto y tomando un tramo de unos 30 K. Se suele coger una sensibilidad de 1 ó 2 mcal.s⁻¹, que permite aumentar la señal en ordenadas. El procedimiento realizado se aplica también a una cantidad conocida de zafiro sintético, cuyo calor específico está perfectamente determinado⁽⁸⁵⁻⁸⁶⁾. Por fin se repite una vez más el procedimiento para la muestra cuyo calor específico queremos medir, empleando los mismos parámetros experimentales, con lo que la relación de ordenadas en el registro gráfico, una vez conocidas las masas, nos dará el calor específico correspondiente a cada temperatura para la muestra (Figura 7).

$$\frac{dQ_z}{dt} : \frac{dQ}{dt} = \frac{h_z}{h} = m_z \cdot C_{p_z} \cdot \frac{dT}{dt} : m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{h_z}{h} = \frac{m_z \cdot C_{p_z}}{m \cdot C_p} ; \frac{C_p}{C_{p_z}} = \frac{h}{h_z} \cdot \frac{m_z}{m}$$

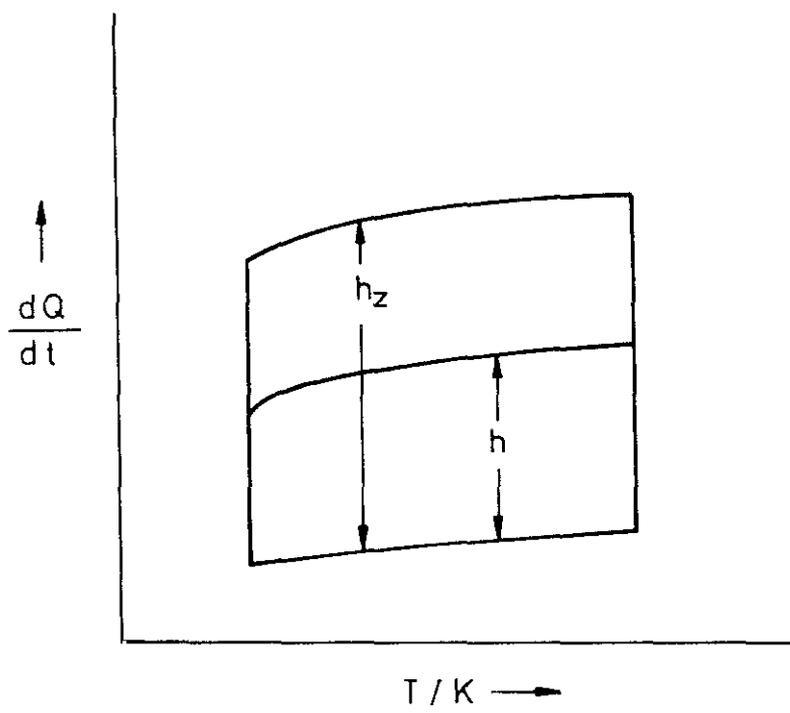
$$C_p = C_{p_z} \cdot \frac{h}{h_z} \cdot \frac{m_z}{m}$$

El método expuesto es preferible a haber utilizado la ecuación $dQ/dt = m \cdot c_p \cdot dT/dt$, ya que los errores cometidos en dQ/dt y dT/dt darían una desviación del valor de C_p hallado de esta manera; en cambio dichos errores se contrarrestan, por ser sistemáticos, al hallar C_p por comparación con el de otra sustancia, cuyo valor es conocido.

Se obtiene mejor precisión en los valores hallados si se toman ciertas precauciones como tomar siempre una cantidad de muestra similar, colocar las cápsulas en los soportes de los portamuestras en posiciones similares, solapar los intervalos de temperatura en los barridos, repetición de medidas con al menos 5 muestras diferentes del producto (hallando la media, pero rechazando los valores muy alejados de ella).

FIGURA 7

Medida de calores específicos por el método
gráfico de relación de ordenadas



2) Determinación de pureza.- Se basa en la variación del punto de fusión de una sustancia impura respecto al que tendría el mismo compuesto puro, según la ecuación de van't Hoff⁽⁸⁷⁻⁸⁸⁾:

$$T_o - T_m = \frac{R \cdot T_o^2 \cdot X_2}{\Delta H_f}$$

siendo T_o la temperatura de fusión del compuesto puro, T_m la temperatura de fusión de la sustancia impura, R la constante de los gases perfectos, x_2 la fracción molar de la impureza, y por último, ΔH_f es la entalpía molar de fusión.

La fracción, F , de muestra fundida a una cierta temperatura, T_s , viene dada por:

$$F = \frac{T_o - T_m}{T_o - T_s}$$

con lo que:

$$T_o - T_m = F \cdot (T_o - T_s)$$

por lo que:

$$F \cdot (T_o - T_s) = \frac{R \cdot T_o^2 \cdot X_2}{\Delta H_f}$$

y

$$T_o - T_s = \frac{R \cdot T_o^2 \cdot X_2}{\Delta H_f} \cdot \frac{1}{F}$$

y por tanto finalmente obtenemos:

$$T_s = T_o - \frac{R \cdot T_o^2 \cdot X_2}{\Delta H_f} \cdot \frac{1}{F}$$

Las impurezas de una muestra disminuyen la altura y aumentan la anchura del pico de fusión, respecto al componente puro, tanto más cuanto mayor sea la proporción de impurezas.

Lo dicho anteriormente nos lleva a considerar que la representación gráfica de T_s frente a $1/F$ es una recta cuya pendiente es

$$-\frac{R \cdot T_o^2 \cdot X_2}{\Delta H_f} = T_m - T_o$$

siendo T_o la ordenada en el origen, sin embargo $1/F$ no baja del valor 1, hecho que ocurre para una temperatura T_m (Figura 8a). También ocurre que para una cierta temperatura, T_s , la fracción correspondiente de fundido puede considerarse que es igual al tanto por uno del área de fusión barrida respecto del área total.

(Figura 8b). De manera que midiendo en el registro gráfico áreas parciales barridas y las correspondientes temperaturas se sabrá T_s , se sabrá también F y se podrá construir la gráfica de T_s frente a $1/F$, con lo que sabiendo ΔH_f , y T_o , se puede calcular x_2 . Hay que hacer constar, no obstante, que T_s viene dada por el punto M, en tanto que el área se debe contabilizar hasta el punto N. Las determinaciones de pureza se deben realizar a bajas velocidades de calentamiento, $\sim 1 \text{ K.min}^{-1}$, y a altas sensibilidades, del orden de 1 mcal.s^{-1} . Con frecuencia la gráfica experimental de T_s frente a $1/F$ se aparta de la linealidad y de la constancia de la pendiente, y esto es mas ostensible si la cantidad relativa de impureza es apreciable, pues como quiera que se emplea necesariamente una sensibilidad del orden de 1 mcal.s^{-1} para que toda la formación del pico caiga dentro de los límites del papel registrador, en la zona de fusión de temperatura mas baja, la entalpía de fusión no es detectada adecuadamente por el registrador. De facto ocurre que el valor de la fracción de fundido, F , para una cierta T_s , es mas bajo que el valor teórico esperado⁽⁷⁸⁾; así pues $1/F$ es mayor que el valor teórico lineal, con lo cual la gráfica real se desvía hacia la derecha (Figura 9), siendo preciso linealizarla⁽⁸⁹⁾ empleando un procedimiento de ensayo y ajuste. En todo caso, en la teoría y método expuesto debe tenerse en cuenta que las impurezas a las que se hace mención son aquellas que siendo solubles en el fundido, no lo son en la fase sólida, lo cual equivale a decir que se supone la no formación de disoluciones sólido-sólido.

Figura 8a
Gráfica teórica de T_s frente a $1/F$

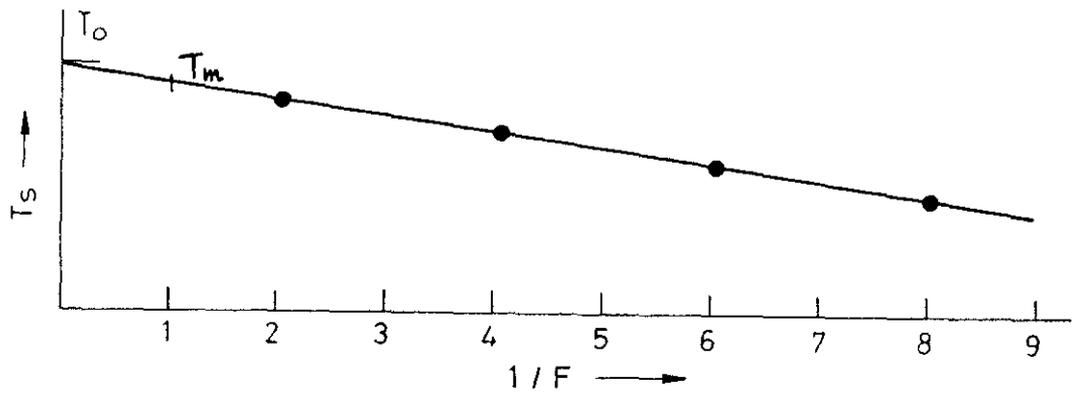


Figura 8b
Fracción de fundido según el área parcial

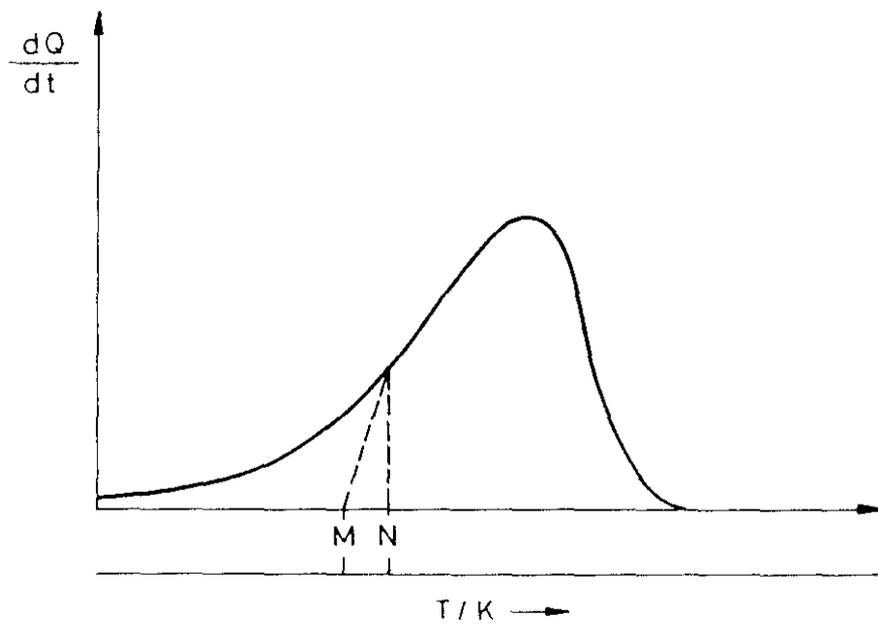
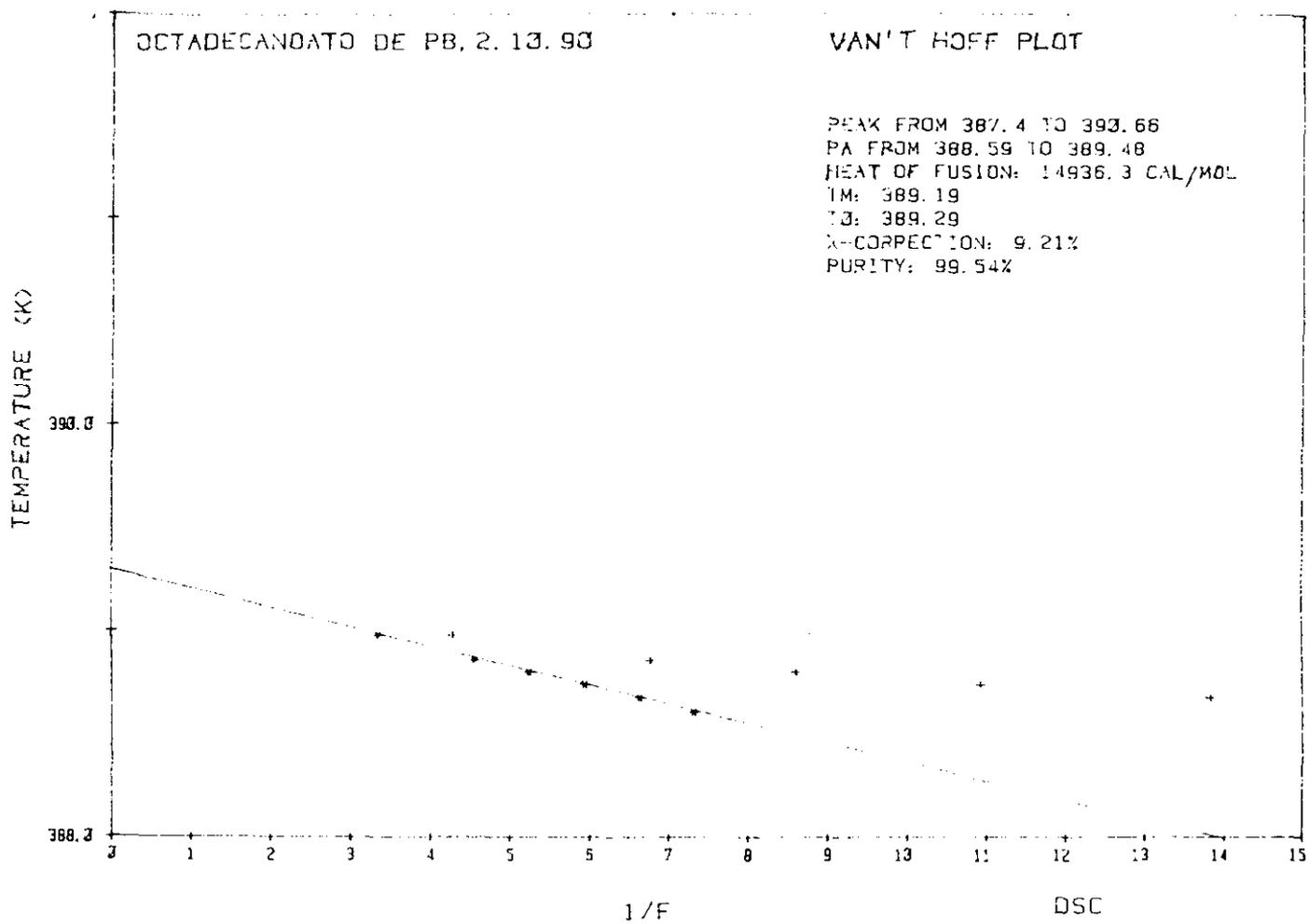


FIGURA 9
Gráfica real de T_f frente a $1/F$ en el
n-Octadecanoato de Plomo (II)



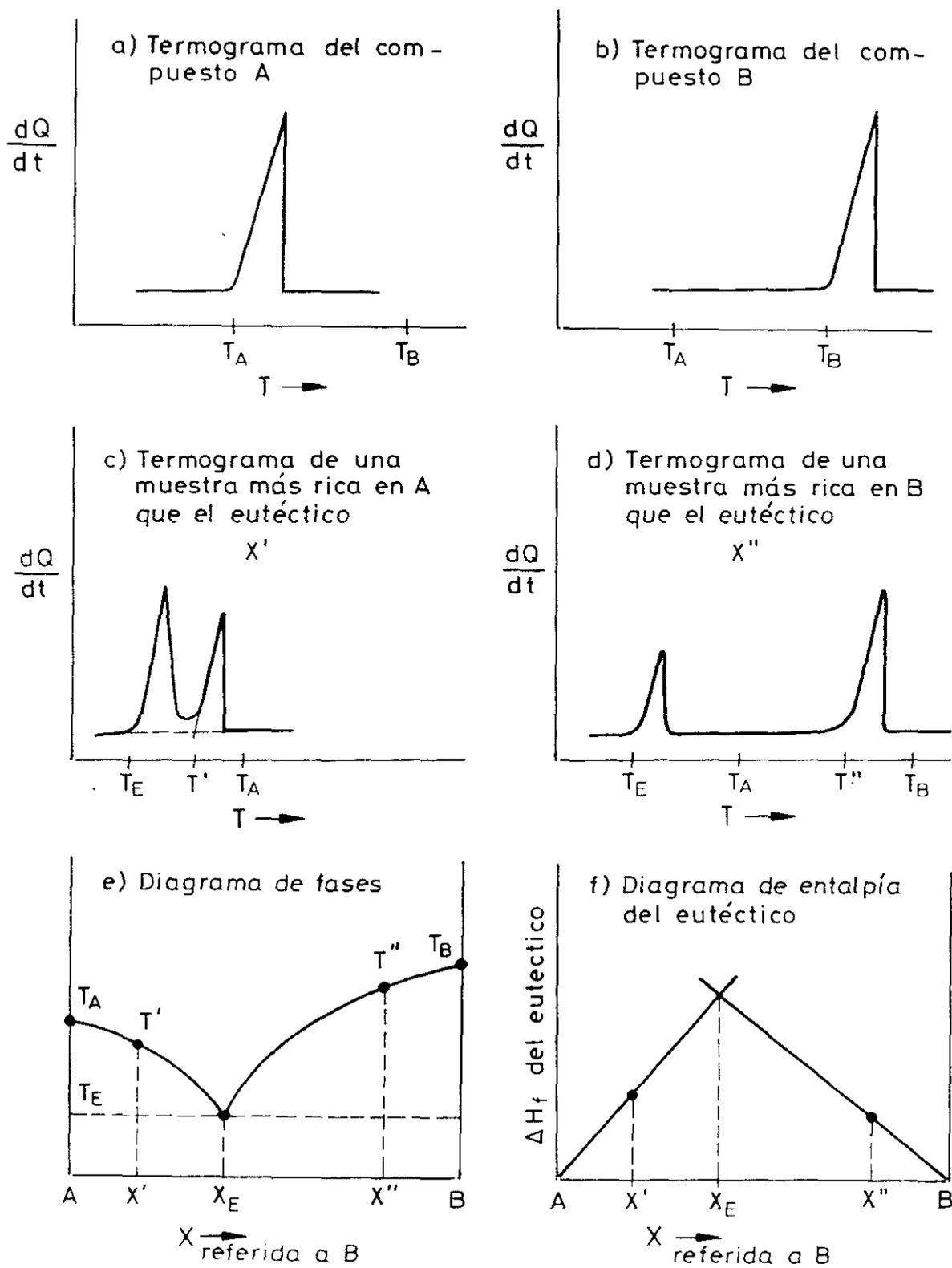
3) Construcción de diagramas de fases a partir de los registros en los sistemas binarios.- Usando en los registros la técnica DSC debe tenerse en cuenta que un diagrama de fases muestra la relación de las transiciones de fase y de las solubilidades de los sistemas en función de la temperatura; de ahí que las endotermas de las transiciones, al darnos información sobre temperaturas y entalpías, nos permitan construir tales diagramas variando la composición de las muestras en un sistema binario. Históricamente se empezó con sistemas muy sencillos como el sistema cadmio-bismuto⁽⁹⁰⁾, que da lugar a un solo eutéctico, y en cuyo sistema sólo debe haber dos picos, es decir el correspondiente a la fusión del eutéctico y el correspondiente a la fusión del componente sólido que se halla en equilibrio con la disolución líquida de los dos componentes. Cuál de los dos componentes sea el sólido depende de la composición de la muestra (superior o inferior a la del eutéctico). Después se estudiaron sistemas mas complejos que incluían formación de complejos moleculares, varios puntos invariantes y transiciones distintas de la mera fusión.

El procedimiento comienza con la realización de termogramas de las sustancias puras. En el caso de un sistema binario se ejemplifica la formación de un solo eutéctico y no formación de complejo molecular. Variando la composición de las muestras se realizan los termogramas correspondientes (Figuras 10a, 10b, 10c y 10d). La temperatura correspondiente al primer pico se debe

mantener en el supuesto ejemplificado, pues se trata de la fusión del eutéctico, que ocurre a la temperatura T_E , la cual es inferior a la temperatura de fusión del compuesto A, T_A , y a la del compuesto B, T_B , con lo cual ya se saben tres temperaturas del diagrama de fases (Figura 10e). La temperatura correspondiente al segundo pico depende de la composición; si dicha composición es conocida se van obteniendo los puntos del diagrama para las temperaturas T' , T'' , etc., según las composiciones X' , X'' , etc. (Figuras 10c, 10d y 10e). Si por las causas que fueren no se conociese la composición de una muestra en el supuesto ejemplificado, podríamos aproximarnos a su valor teniendo en cuenta que la cuantía del tamaño del pico correspondiente al eutéctico medido en calorías.mol⁻¹ (de sustancia total) es proporcional en primera aproximación a la fracción molar de la muestra, referida al componente B, si éste está a la derecha del eutéctico y la composición de la muestra referida al componente B está a la izquierda del eutéctico. Por el contrario, la cuantía del tamaño del pico en calorías.mol⁻¹, será en primera aproximación proporcional a la fracción molar de la muestra referida al componente A, si éste está a la izquierda del eutéctico y la composición de la muestra, referida al componente B, está a la derecha del eutéctico (Figura 10f). Según lo expuesto, la cuantía del tamaño del pico, en calorías.mol⁻¹, es decir, ΔH_f , tendrá un valor máximo para la composición del eutéctico, lo cual puede servir de comprobación si se hubiese hallado previamente el diagrama de fases por representación de temperaturas frente

a composiciones. Como es natural, la entalpía de fusión correspondiente al eutéctico, ΔH_f , para $x=0$ y $x=1$ vale 0, ya que tendríamos los componentes puros y tal fusión sería meramente imaginaria.

FIGURA 10



2.2.2.-Microscopía de luz Polarizada y DSC.

La mayor ventaja de esta técnica consistió en el hecho de acoplar un calorímetro diferencial de barrido a un microscopio de luz polarizada, lo que permitió en nuestros sistemas la detección de transiciones poco energéticas, como las que implica el estado mesomórfico.

El microscopio de luz polarizada Zeiss-Jenalab Pol-30-G0527 fue provisto de un equipo automático de microfotografía. Este microscopio lleva acoplado una platina-DSC, termostatizable y controlable, de la casa Mettler, modelo FP-84 con el procesador central FP-80 acoplado a su vez. La platina posee dos ventanas de cuarzo para dejar pasar la luz.

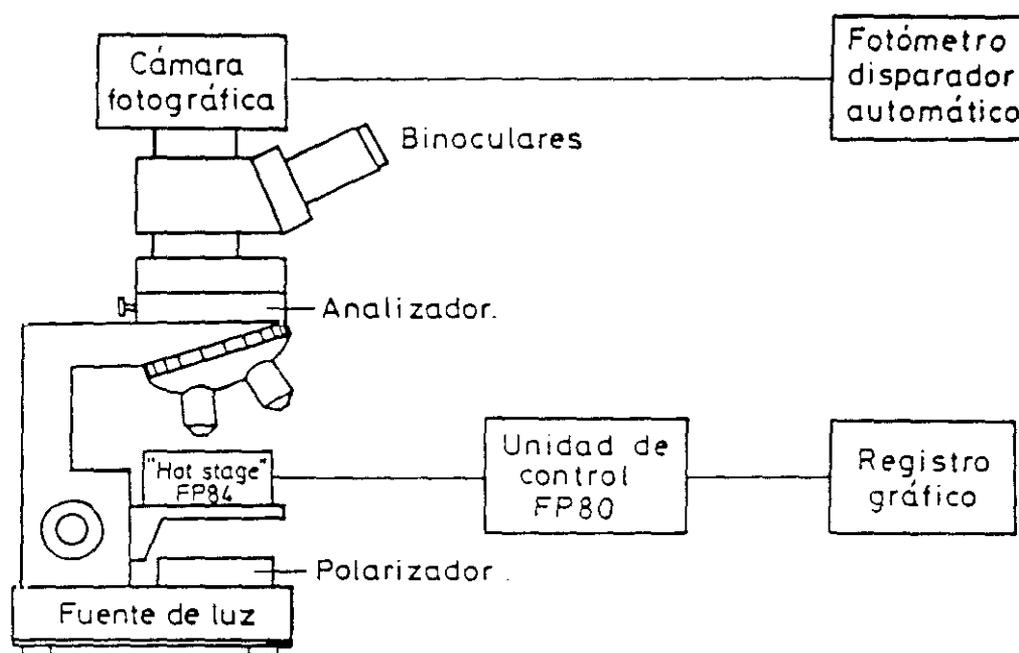
Se utilizó una fuente de luz blanca, con la muestra intercalada entre el polarizador y el analizador. Las muestras fueron observadas colocándolas en crisoles especiales de vidrio óptico, lavados previamente con acetona y secados al aire.

La platina de la casa Mettler funciona con arreglo a los principios de los calorímetros diferenciales de barrido, permitiendo registrar simultáneamente las entalpías y temperaturas de transición con la observación microscópica. Va, por tanto, conectada a un registro gráfico, x-t, de la casa Linseis, modelo

L6512B. En la Figura 11 se representa un esquema de la conexión de los aparatos citados.

FIGURA 11

Esquema del acoplamiento de los aparatos utilizados



2.2.3.-Conductividad Eléctrica.

Las medidas de conductividad específica de las disoluciones de hexanoato, heptanoato y octanoato de talio(I) en agua, a diversas concentraciones, fueron medidas realizadas mediante un conductímetro Metrohm 660.

Para fijar brevemente conceptos debe indicarse que la resistencia eléctrica es directamente proporcional a la resistividad específica y a la longitud recorrida por las cargas, siendo inversamente proporcional a la superficie atravesada por ellas.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

Por conductancia, C, se entiende la magnitud inversa de la resistencia.

$$C = 1/R$$

$$C = 1/\rho \cdot S/l$$

con lo cual la conductancia se mide en Siemens o Ω^{-1} (ohmios⁻¹).

Es fácil ver que la conductancia es directamente proporcional a S/l.

La conductividad específica de un material o de una disolución es $\kappa = 1/\rho$, es decir, es inversa a la resistividad específica y se mide en Siemens.cm⁻¹, en la práctica, si bien esta unidad no pertenece al sistema internacional; igualmente, también,

es frecuente medir ρ en $\Omega \cdot \text{cm}$.

Así pues, la conductancia es igual a la conductividad específica por S/l

$$C = \kappa \cdot \frac{S}{l}$$

Se entiende por constante de la célula $K = l/S$ y se medirá en cm^{-1} ,

$$C = \frac{\kappa}{K}$$

Por lo tanto, para una misma disolución, de conductividad específica dada, la conductancia aumenta al disminuir la constante de la célula, es decir, cuanto menor sea la distancia entre los electrodos y mayor sea su superficie útil.

Los conductímetros mas antiguos medían la conductancia y tras ello, sabiendo la constante de la célula conductimétrica, se calculaba la conductividad específica de la disolución multiplicándolas (medida indirecta).

$$\kappa = C \cdot K$$

La ventaja del conductímetro de nuestra memoria es que fijado el valor de K en los correspondientes mandos, el aparato nos da la conductividad por medida directa.

Previamente se contrastó el valor de la constante de nuestras células con disoluciones patrón de cloruro de potasio 1 molar. Las células empleadas tenían valores de K de $12,19 \text{ cm}^{-1}$ y $10,09 \text{ cm}^{-1}$.

La temperatura de las disoluciones, que eran succionadas a la célula conductimétrica, se conseguían previamente a su succión en un baño termostático, Selecta S-382. Debe también indicarse que el líquido del baño se hace fluir del baño termostático a la célula conductimétrica, retornando al baño, con lo cual la célula conductimétrica es termostaticada, ya que las disoluciones se confinan rodeadas del vidrio bañado por el líquido que fluye desde el baño termostático.

2.2.4.-Osmometría de Presión de Vapor (VPO).

2.2.4.1.-Descripción del Osmómetro de Presión de Vapor KNAUER.

El circuito eléctrico del aparato posee esencialmente un puente de Wheatstone, cuyo desequilibrio nos dará unos valores de respuesta, que tras el pertinente calibrado y basándonos en el principio de medida diferencial, nos permitirá relacionar tales respuestas con la molalidad de disoluciones y en su caso con el producto de molalidad por coeficiente osmótico, lo cual nos

llevará a extraer conclusiones que relacionen propiedades de determinadas disoluciones con su coeficiente osmótico.

En efecto; una pareja de termistores, ambos contenidos en una sonda, forman parte del circuito del puente de Wheatstone, al conectar la sonda al aparato, siendo cada termistor parte de una resistencia de las del puente, las cuales a su vez quedan conectadas a otras dos y de la frontera de éstas sale un ramal que además de atravesar el "cero del puente" termina separando las dos resistencias a que pertenecen los termistores. Mediante dos potenciómetros se logra equilibrar las resistencias del puente para una determinada corriente que alimenta el circuito, en cuyo caso por el ramal central no pasará corriente y la lectura será 0. Los termistores se sitúan dentro de una célula saturada de vapor del disolvente de las disoluciones a estudiar, quedando sendas gotas suspendidas en cada termistor. En estas condiciones, a una temperatura determinada existe equilibrio térmico, equilibrio químico y equilibrio mecánico, de las presiones de vapor, entre ambas gotas, y como quiera que la temperatura de la célula es susceptible de ser termostatzada hasta $0,001^{\circ}\text{C}$, en base a ello es ajustable el "cero del puente" con gran estabilidad, pues al mantenerse la temperatura se mantendrá la resistencia de "los brazos del puente" a que pertenece cada termistor. Ahora bien; si una de las gotas de disolvente puro se substituye por una gota de disolución de un cierto soluto de una determinada fracción molar,

permaneciendo la otra gota del otro termistor tal como estaba en principio, inicialmente existirá equilibrio térmico, pero no mecánico ni químico, ya que, según la ley de Raoult la disminución relativa de la presión de vapor de la gota de disolución respecto a la del disolvente puro a la misma temperatura será igual a la fracción molar de soluto. Entonces se produce una condensación de vapor del disolvente sobre la gota de disolución, diluyéndola en pequeñísima cuantía, desprendiendo el calor de condensación que eleva la temperatura de la gota de disolución hasta que su presión de vapor se iguala con la de la gota de disolvente puro (a temperatura menor), alcanzándose el equilibrio de presiones de vapor y el equilibrio de potenciales químicos de ambas gotas al final de la condensación, la cual se detiene, y sólo continuaría si la temperatura de la gota de disolución tendiera a disminuir. Por tanto se producirá un equilibrio estacionario de las temperaturas de ambas gotas, en un tiempo suficientemente largo para realizar la lectura, si bien, luego, al pasar un tiempo mucho mayor, la diferencia de temperaturas entre las dos gotas se reduciría con la dilución creciente de la gota de disolución. Por último, la diferencia de temperatura de los termistores será la que origine diferencia de resistencias en "los brazos del puente", a los que están incorporados los termistores, originándose un desequilibrio, que se traducirá en un valor de respuesta, en "display", tanto mayor cuanto mayor sea el efecto explicado.

En primera aproximación, el aumento de temperatura será proporcional a la disminución relativa de la presión de vapor de la gota de disolución respecto del disolvente puro, que es como decir proporcional a la molalidad de la disolución. Por otra parte, como los coeficientes de resistividad eléctrica con la temperatura suelen ser lineales en un cierto margen de temperaturas, tendremos que los valores de respuesta del aparato serán proporcionales a los aumentos de temperatura citados y con ello proporcionales a las molalidades de las disoluciones o en su caso a los productos de molalidades por coeficientes osmóticos experimentales.

2.2.4.2.-Calibrado.

El osmómetro de presión de vapor debe ser calibrado con una sustancia de peso molecular conocido. Dan buen comportamiento en la calibración la glucosa y el bromuro de potasio, que además arrojan resultados concordantes al comparar las respuestas del osmómetro frente a sus disoluciones. La elección se basó en el hecho de que una sustancia (la glucosa) es un compuesto molecular y la otra (el bromuro de potasio) es un compuesto iónico. El disolvente utilizado fue el agua destilada y desionizada. El bromuro de potasio es una sustancia muy higroscópica, por lo cual se desecó previamente en estufa a temperaturas entre 100°C y 120°C.

Como quiera que las disoluciones acuosas de bromuro de potasio a concentraciones no demasiado altas originan doble número de partículas que las disoluciones acuosas de glucosa de igual molalidad, ya que el bromuro de potasio es electrolito fuerte, y se disocia en ión potasio, K^+ , y también ión bromuro, Br^- , ocurre que las respuestas del osmómetro dan un valor doble para las disoluciones acuosas de bromuro de potasio que para las disoluciones acuosas de glucosa de igual molalidad. En un calibrado aceptable, el valor de la constante de calibrado del aparato para un cierto disolvente (agua en nuestro caso) a una cierta temperatura, al emplear glucosa como soluto, debe dar un resultado concordante con el que se obtiene con el bromuro de potasio como soluto, es decir, los valores de respuesta del aparato divididos por las molalidades de las disoluciones de glucosa deben coincidir con el cociente de los valores de respuesta del aparato (en la misma escala) y el doble de las molalidades de las disoluciones de bromuro de potasio. El rango de escalas que puede utilizarse en el aparato es 1,2,4,8,16,32,64,128,512,1024. Los valores de respuesta del osmómetro de presión de vapor Knauer se obtienen en función de la tensión, lo cual quiere decir que existe dentro del aparato un divisor de tensión que, variando la resistencia, al cambiar de escala da valores cada vez mas pequeños, al realizar una medida, conforme crece el número de escala, y ello ocurre en progresión geométrica decreciente de razón mitad. Por tanto si se quiere mayor precisión debe utilizarse una escala de número bajo, salvo

que la molalidad sea tan alta que no permita trabajar en dicha escala. No obstante, las escalas de número bajo poseen una mayor sensibilidad, por lo cual, cualquier variación de temperatura ambiental, corriente de aire, ruido u oscilación del propio aparato nos podrían falsear las medidas o darnos una incierta oscilación de los valores de respuesta, y por ello no es aconsejable utilizar sistemáticamente las escalas de número mas bajo debido a su menor estabilidad, salvo que fuese necesario trabajar con molalidades muy bajas, tomando cuidadosas precauciones. En suma, puede concluirse que la escala que mas fiabilidad nos ofreció para la realización de medidas a las molalidades con que trabajamos fue la escala 4, con respecto a la cual tomamos los valores de respuesta para el calibrado y en general para nuestras medidas experimentales, debido a ser la mas estable en las medidas a bajas concentraciones con arreglo a su precisión. En caso de trabajar con molalidades mayores es preciso cambiar a escalas de número mas alto y hacer equivaler la respuesta obtenida con la que habría en escala 4, multiplicando la respuesta obtenida por la correspondiente potencia de dos.

El aparato puede funcionar con 6 jeringas simultáneamente durante una serie de medidas. Dos de las jeringas están destinadas a contener el agua destilada y desionizada, de la cual se depositarán sendas gotas de agua sobre los termistores, quedando las gotas suspendidas y preparado el aparato para realizar las medi-

das. Las otras cuatro jeringas se destinan a contener las disoluciones de glucosa o de bromuro de potasio.

Las molalidades de las disoluciones se preparan y se disponen en las jeringas en orden creciente desde 0,02 molal a 0,2 molal (0,02, 0,04, 0,1 y 0,2 molal).

Antes de empezar el calibrado, una vez conectado el aparato, debe procurarse el ajuste del "cero del puente", con los termistores en seco dentro de la célula a la temperatura correspondiente a que se vaya a trabajar. Después se hará la misma operación con las dos gotas de agua suspendidas de cada termistor y saturada la célula de vapor de agua, a lo cual se ayuda con papel de filtro dispuesto cilíndricamente, mojado por agua y con la parte inferior mojada en el agua líquida depositada en la parte inferior de la célula.

La cabeza del osmómetro por donde pasan las seis jeringas debe estar termostatizada a unos dos grados centígrados más que la temperatura de la célula, para compensar posibles pérdidas de calor, o a la temperatura conveniente (incluso más de 2°C por encima) que ayude a la estabilidad de las medidas.

Para realizar las medidas del calibrado, se obtendrán los valores de respuesta correspondientes a las molalidades de las

disoluciones patrón antes mencionadas, debiendo éstos ajustarse a una recta que pase por el origen (Figura 12a), lo cual es típico para determinación de osmolalidades totales de disoluciones acuosas. Por ello, es natural que en el caso de las disoluciones acuosas de bromuro de potasio, la pendiente obtenida sea el doble que la obtenida para las disoluciones acuosas de glucosa, y cuanto más aproximado a lo dicho sean los resultados mas bondad tendrá el calibrado para una determinada temperatura respecto a nuestro disolvente (agua). La representación gráfica de $\Delta R/m$ o V/m frente a m debe ajustarse a una recta horizontal. El valor $K = \Delta R/m$ o V/m es la constante del calibrado (que es la pendiente de la Figura 12a o la ordenada constante de la Figura 12b). Como es natural, el valor de K se promediará según se indica en 2.2.4.4. Para un mismo disolvente, el valor de la constante de calibrado, K , es creciente con la temperatura; en efecto, como según la ley de Raoult, la disminución relativa de la presión de vapor de la disolución respecto al disolvente puro es igual a la fracción molar de soluto, al aumentar la temperatura aumentará la presión de vapor y por tanto la disminución absoluta de la presión de vapor será mayor también, para que la disminución relativa se mantenga; pero ello conlleva el hecho de que el aumento de temperatura de la gota de disolución respecto de la de disolvente puro aumenta también al aumentar la temperatura, y como ello se traduce en un aumento de la resistencia de uno de los brazos del puente de Wheatstone, el desequilibrio del puente. El valor de respuesta, por tanto,

aumenta con la temperatura para una misma molalidad de la disolución y en definitiva, el valor de la constante de calibrado, K , aumenta con la temperatura.

Figura 12a

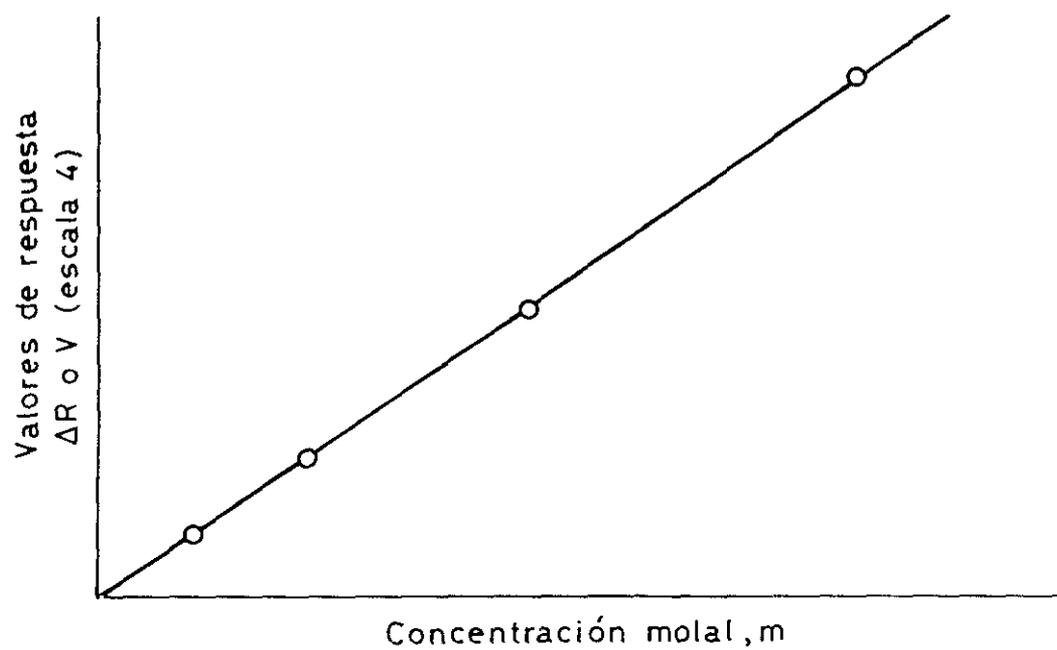
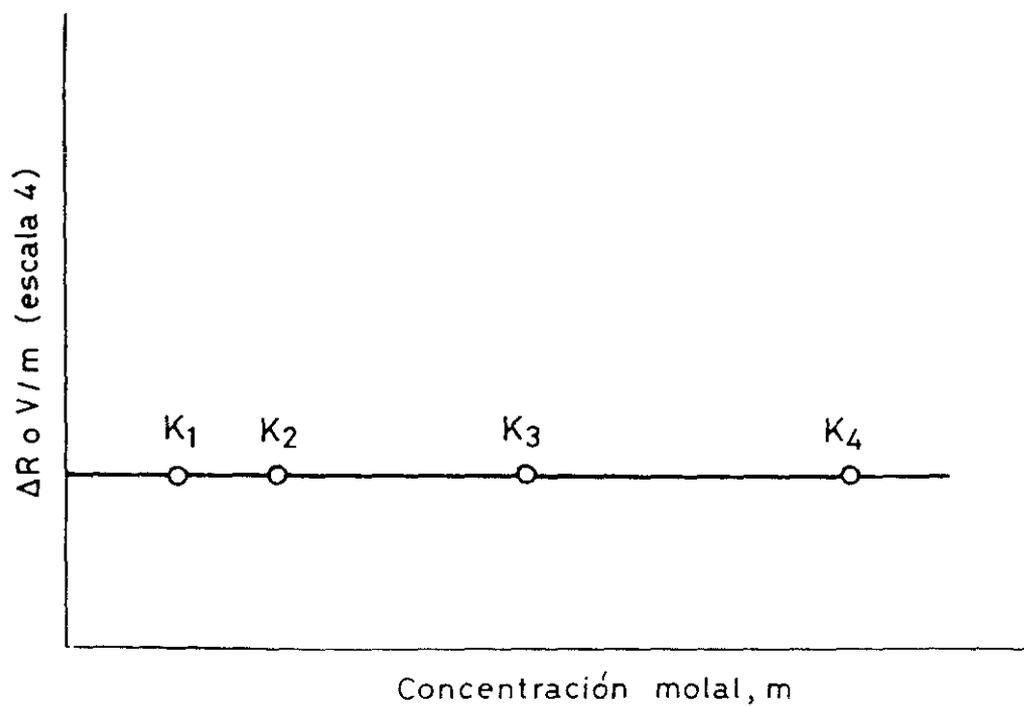


Figura 12b



2.2.4.3.-Procedimiento de Realización de las Medidas con el Osmómetro de Presión de Vapor (V.P.O.)

Antes de empezar una serie de medidas es preciso estar seguros de que la temperatura de las disoluciones es la correcta, por lo cual, las jeringas que las contienen no deben colocarse en el aparato después de estar éste termostatizado; mas bien deben colocarse las jeringas, según lo dicho en 2.2.4.2, en el aparato desde el mismo momento en que se empieza su caldeo para llegar a su termostatización a la temperatura deseada. Las medidas de las disoluciones deberán realizarse en orden creciente de concentraciones, ya que como las gotas de disolución que están suspendidas de los termistores acaban cayendo al disolvente puro, que está en el fondo de la célula, tal situación podría alterar la presión de vapor del "disolvente puro" aún a sabiendas de que esto suceda en inapreciable cuantía; por ello, tal efecto de dilución, será menos importante realizando las medidas en orden creciente de las disoluciones de las jeringas, y en ese orden deben ellas disponerse en el aparato, para disminuir los posibles errores.

En principio, tal como se ha indicado en 2.2.4.1, en cada termistor hay suspendida una gota de disolvente puro, procedente de cada jeringa de las dos destinadas a él, como se indicó en 2.2.4.2. Una de las jeringas sólo gotea, al presionarla convenientemente, hacia uno de los termistores; la otra jeringa sólo gotea

al otro termistor, pero además a éste otro pueden gotear las cuatro jeringas destinadas a disoluciones al ser presionadas convenientemente. De lo dicho anteriormente se infiere que un termistor está destinado a ser mojado por disolvente y el otro es el que está destinado a ser mojado por gotas de disoluciones, si bien en principio está mojado por disolvente también.

Cuando se empieza a medir el valor de respuesta para la primera disolución de las cuatro que siempre se disponen en serie, se ha de substituir la gota de disolvente puro por una gota de disolución; pero tal substitución no se producirá de forma fulminante la primera vez que se presione la jeringa de disolución hacia el termistor, pues la gota de disolvente rebaja la molalidad de la gota de disolución a pesar de ser desplazada por ella, debido a existir un contacto; conforme se echa otra gota de disolución, la gota anterior rebaja la molalidad de la que se echa cada vez menos, hasta que lo expuesto se hace imperceptible; ello ocurre tras haber echado unas cuatro o mas gotas de disolución, según los casos. Como es natural, el valor de respuesta va aumentando desde la primera gota hasta aquélla en que ya no lo hace de forma ostensible; tales valores de respuesta no se contabilizarán, sólo son orientativos. Después se medirá el valor de respuesta para varias gotas de la misma disolución de forma sucesiva, substituyendo cada vez una gota por la siguiente. Nuestra forma de proceder fue, en todos los casos, la de echar 8 gotas sucesivas,

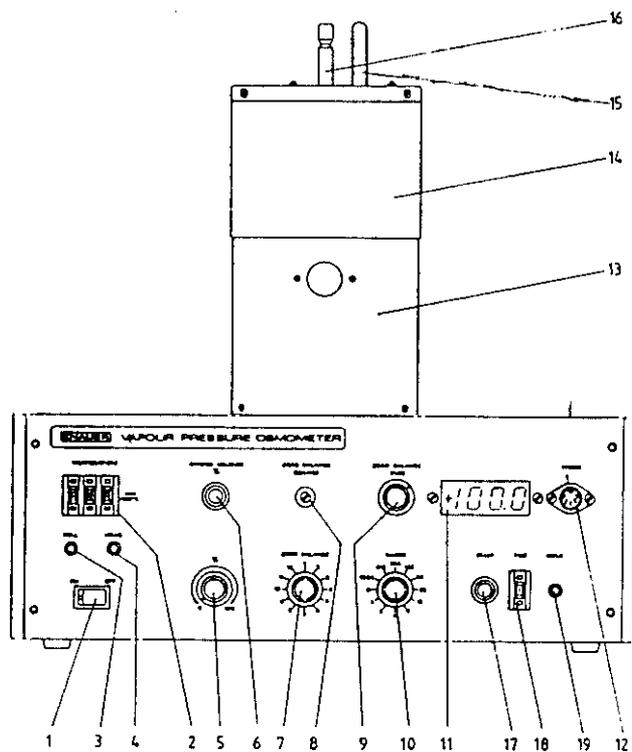
hallando la media aritmética de sus valores de respuesta, que solían ser próximos y en la mayoría de los casos oscilantes, en mas o menos, de una gota a la siguiente. Antes de echar una gota se lleva el correspondiente mando a la escala 1024, que es la de menor sensibilidad y después se lleva el mando a escalas mas sensibles hasta llegar a la de sensibilidad adecuada, en la cual se espera el tiempo conveniente a que se estabilice la lectura en "display"; lo dicho lleva consigo el hecho de llegar en el registro gráfico a la zona del "plateau" (Figura 13b) y por tanto se anotará la medida que haya aparecido en "display". Tras haber realizado la medida de los valores de respuesta de las ocho gotas sucesivas de la misma disolución, se enjuagará el termistor correspondiente con gotas de disolvente puro, que en nuestro caso fue el agua destilada y desionizada. Tras dejar caer unas cuantas gotas de disolvente se debe volver a las condiciones iniciales, es decir que de ambos termistores pendan sendas gotas de disolvente puro, y que en "display" se lea el valor 0; si así no fuera exactamente, habría que tener en cuenta la deriva en los valores anotados, y volver a ajustar el 0 antes de empezar a medir los valores de respuesta de las siguientes gotas de la jeringa correspondiente a la siguiente disolución de concentración superior.

Las dos gotas de los termistores deben ser de tamaño similar, por lo cual la gota del termistor destinado a disolvente puro debe ser renovada si se observase en ella disminución apre-

ciable con el tiempo. En todo caso los termistores y las gotas que penden de ellos pueden ser observadas desde el exterior, así como las gotas al caer desde las jeringas a los termistores, gracias a una ventana de cristal transparente y una bombilla trasera exterior que ilumina el interior de la célula; para lo cual hay preparadas al efecto dos aberturas en el papel de filtro que se adosa interiormente en el vaso cilíndrico de la célula; una abertura permite que la bombilla ilumine la célula y la otra que observemos desde el exterior, según lo anteriormente expuesto.

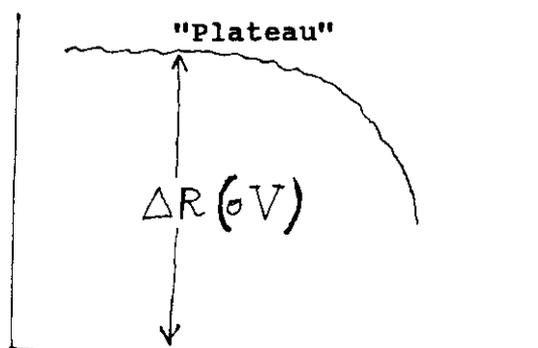
Las respuestas, V, dadas por el osmómetro de presión de vapor, se hacen equivaler con la respuesta que habría en escala 4, que es la que nos parece mas estable en las medidas de bajas concentraciones, a pesar de que existen en el aparato la escala 2 y la escala 1, mas sensibles, pero menos estables.

Figura 13a
Vista frontal del Osmómetro Knauer



- | | |
|--------------------------------------|------------------------|
| 1. ON-OFF switch | 10. RANGE selector |
| 2. TEMPERATURE digi-switch | 11. Display |
| 3. CELL light diode | 12. Input socket PROBE |
| 4. HEAD light diode | 13. Cell thermostat |
| 5. %-Dial | 14. Head thermostat |
| 6. BRIDGE VOLTAGE-% button | 15. Thermometer |
| 7. ZERO BALANCE knob | 16. Measuring probe |
| 8. ZERO BALANCE COARSE potentiometer | 17. START button |
| 9. ZERO BALANCE FINE dial | 18. TIME digi-switch |
| | 19. HOLD light diode |

Figura 13b



2.2.4.4.-Desviación cuadrática media.

Como se indicó en 2.2.4.2, los valores de $\Delta R/m$ o V/m que darían las ordenadas de la gráfica de la Figura 12b deben promediarse.

La constante de calibrado obtenida para un mismo disolvente a una cierta temperatura, como en el caso de disoluciones acuosas de glucosa, crecientes en molalidad, será la media aritmética de las ordenadas K_1 , K_2 , K_3 y K_4 obtenidas.

El valor de la constante de calibrado, K , es pues una ordenada media, tal como se representa en la Figura 12b.

Cada valor, K_i , tendrá una desviación respecto a K , que será la diferencia $K_i - K$.

La desviación cuadrática media de la serie de medidas vendrá dada por la expresión:

$$d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_i - K)^2}{n}}$$

Los cocientes d/K expresarán la desviación relativa de las medidas respecto del valor hallado de K .

Valores de d/K en torno a 0,02, es de decir de un 2%, incluso algo superiores son aceptables.

2.2.5.-Viscosidad.

El empleo de la viscosimetría, midiendo diversos tipos de viscosidades que se enumerarán a continuación, nos fue particularmente útil para justificar la formación de disoluciones micelares de n-alcanoatos de plomo(II) en ácidos n-alcanoicos. No obstante, fue en el sistema n-decanoato de plomo(II) + ácido n-decanoico donde pudo experimentarse, pues en otros sistemas de más número de átomos de carbonos no existe la suficiente fluidez a temperaturas relativamente altas, y en consecuencia es inviable medir viscosidades en ellos. En el sistema citado pudieron medirse viscosidades a diversas fracciones molares de sal en ácido, en una zona de trabajo correspondiente a una temperatura de unos 60°C. Por otra parte, aunque en este sistema existe la suficiente fluidez a dicha temperatura para detectar una concentración micelar crítica, produciéndose la correspondiente variación en la gráfica de la viscosidad frente a la concentración, al pasar de disolución ordinaria a micelar, pero no sería la suficiente fluidez para realizar experimentación por osmometría de presión de vapor. Tampoco la conductimetría podría ser adecuada para realizar experimentación, debido a la poca conductividad eléctrica del

sistema citado. En suma, la viscosidad fue la propiedad idónea, y la viscosimetría la técnica idónea para justificar la existencia de concentraciones micelares críticas en los sistemas citados.

Para fijar brevemente conceptos debe indicarse que cuando un líquido avanza por una conducción en régimen laminar, cualquier capa líquida tiende a acelerar el movimiento de la que le sigue y a retardar el de la anterior. Para dos capas líquidas muy próximas se establece que la fuerza tangencial responsable de esta acción viene dada por:

$$F_t = \eta \cdot S \cdot \frac{dV_t}{dh}$$

siendo F_t la fuerza tangencial, que estará contenida en el plano de la superficie de la capa S , al igual que la velocidad, y perpendiculares a la distancia entre capas, h y $(h+dh)$, a lo largo de cuya distancia disminuye la velocidad hasta la pared de la conducción.

La constante de proporcionalidad, η , propia de cada líquido a una determinada temperatura recibe el nombre de coeficiente de viscosidad absoluta.

La unidad mas utilizada para medir η es el poise, que se define como la viscosidad de un líquido en el cual al situar dos láminas de 1 cm^2 de superficie a la distancia de 1 cm y actuar sobre una de ellas con la fuerza de 1 dina , adquiere, una con

respecto a la otra, una velocidad de 1 cm/s^{-1} . También es corriente hablar del centipoise, que es la centésima parte del poise. La utilidad de emplear centipoises se basa en que para el agua a 20°C , el coeficiente de viscosidad absoluta, η , vale aproximadamente un centipoise.

Asimismo, se definen otras viscosidades para contrastar la alteración que produce un soluto en el disolvente respecto al disolvente puro.

Si la viscosidad de la disolución es η , y la del disolvente puro es η_1 , se define la viscosidad relativa como:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_1}$$

La viscosidad específica se define como:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1} = \eta_r - 1$$

También se emplea la viscosidad cinemática, que se define de la siguiente manera:

$$\eta_c = \frac{\eta}{\rho}$$

siendo ρ la densidad del líquido.

La unidad práctica de viscosidad cinemática es el stoke

que se define como $\text{poise.gr}^{-1}.\text{cm}^3$. En realidad poise y stoke pertenecen al sistema cegesimal. La unidad de viscosidad absoluta, η , en el sistema internacional es $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, que vale 10 poises, ya que el poise es $\text{gr.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La unidad de viscosidad cinemática en el sistema internacional es $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, que vale 10^4 stokes, ya que el stoke es $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

Para la detección de concentraciones micelares críticas (c.m.c.) son muy diversas las representaciones gráficas que pueden utilizarse en los sistemas al emplear la técnica de viscosimetría. Hess, Philippoff y Kiessig⁽⁹¹⁻⁹²⁾, que fueron los primeros en utilizar viscosimetría para la detección de c.m.c., representaron viscosidades relativas frente a las concentraciones en las disoluciones acuosas de n-hexanoato de sodio. H.Okuyama, S.Saito y K.Tyuzyo⁽⁹³⁾ representaron viscosidades específicas molares frente a las concentraciones en las disoluciones acuosas de n-decanoato de sodio. Por viscosidad específica molar se entiende el cociente entre la viscosidad específica y la concentración molar de la disolución considerada.

De los diversos métodos para medir viscosidades consideramos el mas adecuado para nuestro caso la utilización de un viscosímetro de tipo capilar, basado en la medida del tiempo de caída del líquido a través del tubo capilar del viscosímetro.

En estos aparatos se mide el tiempo que tarda en fluir, a través de un capilar, un volumen conocido de líquido.

El coeficiente de viscosidad absoluta del líquido que fluye está relacionado con el tiempo según la fórmula:

$$\eta = C_1 \cdot p \cdot t - C_2 \cdot \frac{\rho}{t}$$

p es la diferencia de presión entre los extremos del tubo, ρ es la densidad del líquido, t el tiempo citado. C_1 y C_2 son constantes características de cada viscosímetro y dependen del radio y la longitud del capilar, del volumen total desplazado y de constantes que se obtienen de correcciones del flujo.

En los viscosímetros de tipo capilar, a los cuales se aplica la fórmula citada, debe existir régimen laminar a través del tubo capilar para que tal fórmula sea válida.

Al ser p debida al peso de la columna líquida, tenemos que:

$$p = \rho \cdot g \cdot h$$

y de tal manera:

$$\eta = C_1 \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot t - C_2 \cdot \frac{\rho}{t}$$

y también

$$\frac{\eta}{\rho} = C_1 \cdot g \cdot h \cdot t - \frac{C_2}{t}$$

es decir

$$\eta_c = A \cdot t - \frac{B}{t}$$

Las constantes A y B son pues características de cada aparato y se establecen al calibrar el aparato con sustancias líquidas de viscosidad cinemática, η_c , conocida, a una determinada temperatura.

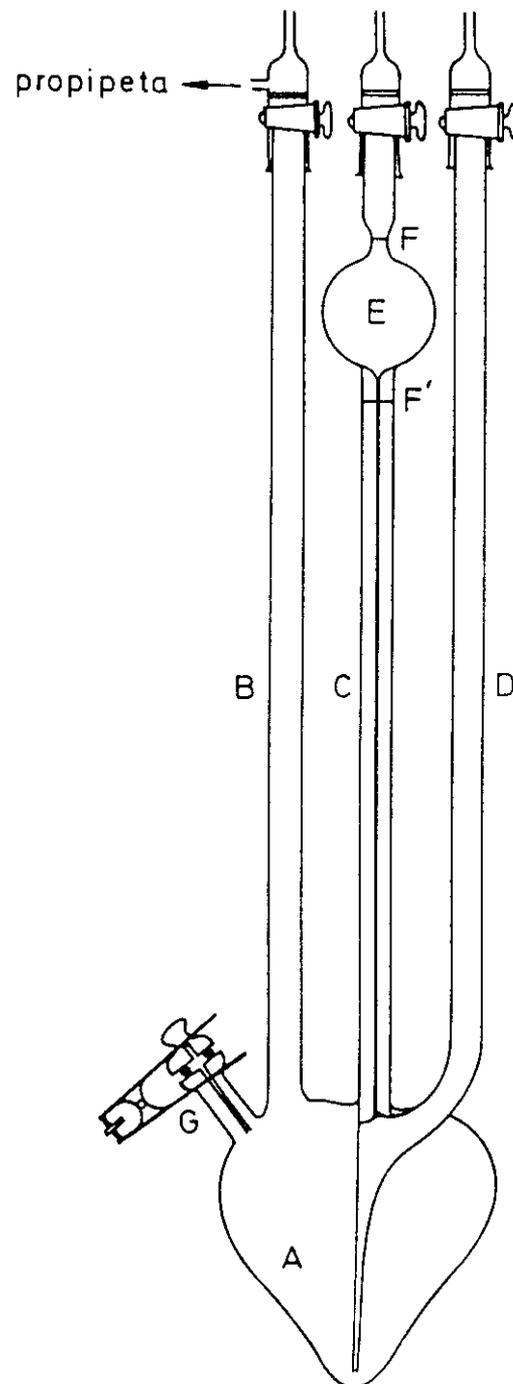
El viscosímetro utilizado en nuestros trabajos fue del tipo de Ubbelohde, con la variación que se indicará seguidamente. Las medidas en este tipo de viscosímetros no dependen del volumen de líquido. Las diluciones pueden realizarse en el depósito del aparato. El aparato puede observarse en la Figura 14. Consta de un depósito A y tres ramas (B, C y D). Es de vidrio, para poder observar su contenido. Las ramas C y D están en contacto con el líquido o disolución mediante un canal común. La rama C es un tubo capilar de 0,65 mm. de diámetro con un depósito esférico, E, en su parte superior y dos marcas, F y F', que limitan el volumen de medida. Todas las ramas se cierran en su parte superior con llaves que tienen incorporada una placa filtrante para evitar la entrada de polvo. La llave que cierra la rama B tiene además una salida lateral que se conecta a una propipeta para ejercer presión.

La particularidad del viscosímetro utilizado en nuestros trabajos consiste en que además de lo dicho hasta ahora, que es lo que corresponde a un viscosímetro del tipo Ubbelohde, existe un tubo de entrada, G, que está cerrado mediante una rótula estanca.

El aparato permanece sumergido en un baño termostático durante las medidas y va montado sobre un carril que permite sacarlo e introducirlo en el agua. En el baño termostático existe una ventana de cristal que permite ver todo el viscosímetro para poder llenar el depósito del capilar y medir los tiempos de caída.

FIGURA 14

Dibujo del Viscosímetro empleado



Normalmente se parte de una disolución muy concentrada y se añaden por la rama B volúmenes conocidos de disolvente para conseguir concentraciones menores. Como quiera que en nuestro caso el disolvente era ácido *n*-decanoico que no es líquido a temperatura ambiente, pues funde a 30°C, y tiene cierta viscosidad una vez líquido, ello podía ser un inconveniente al medir volúmenes. Lo expuesto fue lo que obligó a añadir el tubo de entrada, G, para echar, sucesivamente por él, la sal.

Para llenar con la disolución el depósito del capilar se ejerce presión con la propipeta. El tiempo de caída de la disolución entre las dos marcas de la rama C se mide con un cronómetro.

Al echar la sal a través del tubo G van aumentando las sucesivas concentraciones, partiendo del ácido puro. El viscosímetro se saca del baño hasta que el tubo G está fuera del agua, para echar la sal a través del citado tubo. Mediante un embudo se conseguía que toda la sal cayese en el seno de la disolución sin que nada de ella quedase adherida a las paredes. La cantidad añadida de sal se hallaba por diferencia de pesada del recipiente lleno de ella y el embudo limpio, y de los mismos después de la adición de sal a la disolución.

El calibrado del viscosímetro, a una cierta temperatura, consiste esencialmente en hallar los valores de A y B, mediante el

empleo de sustancias líquidas patrones, a la temperatura correspondiente, cuya viscosidad cinemática, η_c , es conocida. Como ya se indicó:

$$\eta_c = A \cdot t - \frac{B}{t}$$

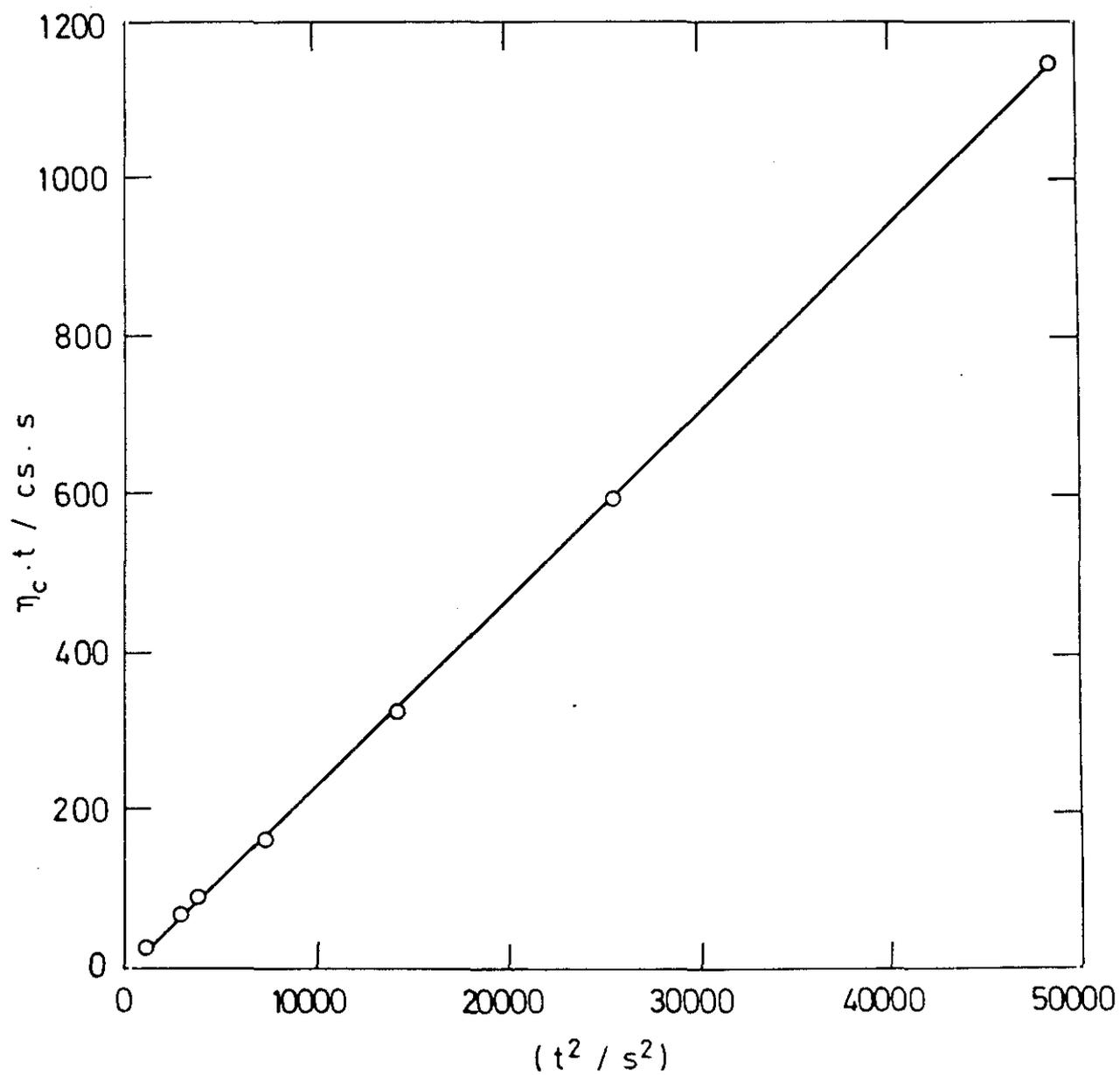
de lo cual se desprende que:

$$\eta_c \cdot t = A \cdot t^2 - B$$

De manera que si se toman en ordenadas los valores de $\eta_c \cdot t$ frente a los de t^2 en abcisas, deben ajustarse los puntos hallados a una recta, obteniéndose A y B por el método de los mínimos cuadrados, según puede observarse en la Figura 15.

El mayor inconveniente que existió en la calibración fue la elección de los patrones adecuados, ya que a 60°C, que es la temperatura de trabajo en nuestro caso, no existen muchos datos de viscosidad y densidad tabuladas de la mayoría de las sustancias que a 30°C si han sido perfectamente estudiadas. No obstante, teniendo en cuenta que las constantes A y B dependen del radio y la longitud del capilar, así como del volumen contenido entre las marcas F y F', y dado el bajísimo coeficiente de dilatación del vidrio, todo ello permite admitir que A y B no varían significativamente, por lo cual el calibrado puede realizarse a 30°C; pero aunque se hizo el calibrado a 30°C, se confirmó la no variación significativa de A y B realizando una medida a 60°C de uno de los

FIGURA 15
Recta de calibrado del Viscosímetro



patrones de los que si se disponía de datos a esa temperatura, que fue el ácido pentanoico⁽⁹⁴⁾. Además se utilizaron como patrones agua, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico y ácido octanoico.

2.2.6.-Espectroscopía Vibracional.

Espectros infrarrojos de muestras de sales de plomo preparadas en soporte de KBr fueron registradas en un instrumento FTIR Nicolet 605X, trabajando con una resolución de 2 cm^{-1} . Fueron promediados 32 registros para obtener el espectro final. Una célula VTL-2 de temperatura variable fue usada para obtener el espectro desde la temperatura de la habitación hasta alrededor de 400 K.

Los espectros Raman fueron excitados usando una línea de 514,5 nm. de un laser de Ar^+ y obtenidos en un instrumento Dilor XY, usando una franja espectral con una anchura de alrededor de 5 cm^{-1} .

2.3.-PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

2.3.1.-Muestras destinadas a DSC.

Para realizar los termogramas de las sustancias puras se utilizaron cápsulas de aluminio de cierre hermético, en las que se introdujeron unos 10 mg, cuyo peso exacto se determinó en una microbalanza ($\pm 1 \mu\text{g}$) por diferencia de pesada entre la cápsula llena y vacía. En todos los casos la muestra se fundió antes del sellado de la cápsula, no sólo para conseguir menor resistencia térmica en los termogramas de DSC, sino también para asegurarnos medir siempre "muestras del fundido" (ver párrafos 4.1.1 y 4.1.4).

En el caso de que la muestra que se iba a someter a análisis térmico fuese de una mezcla binaria, como un ácido alcanóico y un alcanóato de plomo(II), el procedimiento era el mismo que el narrado anteriormente para una sustancia pura, una vez que la muestra de mezcla binaria estuviese homogeneizada.

Para homogeneizar las mezclas binarias se preparaban mezclas de ácido y sal a diversas fracciones molares, fundiendo la mezcla, de 0,1 gramos a 0,2 gramos, en tubos de vidrio cerrados, de dos a tres veces, en un baño de aceite de silicona, en el que se controlaba la temperatura en calentamiento o enfriamiento. Dentro de los tubos se introducían unos pequeños agitadores magnéti-

cos para ayudar a la homogeneización durante el fundido, pues el ácido y la sal podían no mezclarse bien, debido a su distinta fluidez. Después de rotos los tubos, pulverizada de nuevo la muestra, se extraían de ellos cantidades del orden de los 10 mg. de masa.

2.3.2.-Muestras destinadas a Microscopía de luz Polarizada y DSC.

La preparación de las muestras, tanto de sustancias puras como de mezclas binarias es similar a lo dicho en 2.3.1. La diferencia, como es natural, consiste en que las muestras se colocan en crisoles especiales de vidrio óptico. La precisión de la microbalanza utilizada en la pesada de las muestras, tanto de las aquí comentadas, como de las de 2.3.1, fue de 0,001 mg.

2.3.3.-Muestras destinadas a Conductividad Eléctrica.

Las muestras destinadas a medir su conductividad específica, fueron las mismas que se destinaron al estudio de diagramas de fase de los alcanato de talio(I) en disolución acuosa, una vez confirmado que no había degradación térmica en las muestras tras su calentamiento y enfriamiento; ya que había reproducibilidad en las temperaturas de precipitación y redisolución; existiendo, por

otra parte, también, reproducibilidad en la medida de conductividades específicas.

Para preparar una muestra de una determinada molalidad se utilizaron tubos de vidrio de unos 4 centímetros cúbicos, echando unos 3 cm³ de agua mas o menos, según los casos, después de tener en ellos, previamente pesada, la cantidad necesaria de alcanoato de talio(I) correspondiente. En todo caso, después se pesaba el conjunto nuevamente, para saber la cantidad de agua exacta, que se había echado, con un error absoluto de 0,0001 gr. en cada pesada. Este error es también el que ocurría en las pesadas de mezclas binarias de 2.3.1 y 2.3.2, en su proceso de mezcla.

Los tubos se cerraban para evitar evaporación del agua durante su calentamiento en el baño termostático hasta conseguir disolver la sustancia en agua. Luego se bajaba la temperatura del baño que en principio se había fijado mas alta. La anotación de temperaturas de precipitación y congelación de las muestras sirvió, mediante observación directa, para construir las correspondientes curvas de solubilidad, tanto ordinaria como micelar. Las temperaturas de congelación, en los casos en que procedió, fueron medidas con termómetro de resistencia de platino, incorporado dentro de las disoluciones. La redisolución de las muestras y su posterior precipitación dió reproducibilidad a las curvas, y una vez construídas éstas, ya podrían emplearse las muestras para

estudiar su conductividad eléctrica.

Para el estudio y medida de la conductividad específica de las muestras debía mantenerse fija la temperatura, pues las curvas de conductividad específica frente a la molalidad se construyen a una temperatura determinada. Estas medidas entrañan serias dificultades, como son la elevada temperatura a la que se realizan, que provoca la evaporación de disolvente, y, además, el riesgo de precipitación en las disoluciones, si, durante su manejo, no se consigue una buena termostatación. Esa precipitación puede ser especialmente complicada si la disolución que se maneja es micelar, donde la solubilidad del soluto adquiere valores espectacularmente elevados. Para este fin se usó una célula especial de la casa Metrohm, modelo 6.0904.260 ($C = 11.06 \text{ cm}^{-1}$), la cual posee una camisa para termostatación por flujo desde un baño termostático y con dispositivo de carga y de descarga de la disolución por succión de la misma.

Para medir después la conductividad de otra muestra, debe lavarse previamente la célula y sobre todo sus electrodos, para evitar la contaminación de una muestra en la siguiente. El lavado se realizó con acetona, que era succionada y expulsada, esperando un rato a que se evaporase lo que quedaba de ella. Como la acetona apenas tiene conductividad, el propio conductímetro comprobaba la bondad del lavado.

2.3.4.-Muestras destinadas a Osmometría de Presión de Vapor (VPO).

Las disoluciones acuosas de alcanatoatos de talio(I) fueron estudiadas por VPO, empleando muestras de tales disoluciones, así como de disoluciones acuosas de glucosa y bromuro potásico para los calibrados del osmómetro a varias temperaturas.

Las temperaturas de trabajo para un conjunto de muestras, en el osmómetro, al igual que en conductividad, debían ser fijas, pues las curvas que relacionan el coeficiente osmótico, ϕ , de las disoluciones frente a la molalidad, m , se contruyen a una temperatura determinada.

Las jeringas que debían succionar las muestras se limpiaban y lavaban bien, dejándolas secar después, de forma que la jeringa estuviese perfectamente seca al succionar la muestra de disolución acuosa, ya que si no era así podría quedar falseada la molalidad de la disolución correspondiente. No obstante, previamente a la succión, las jeringas secas se colocaban en la cabeza del osmómetro, para que adquiriesen la temperatura conveniente, por encima del ambiente, al igual que en conductividad; tal temperatura se mantenía convenientemente, pues la cabeza del osmómetro se termostatizaba, incluso unos 2°C por encima de la de célula del osmómetro, termostatizada también. Los tubos que contenían las disoluciones acuosas de alcanatoatos de talio(I) se

calentaban a la misma temperatura de las jeringas, o incluso algo mas para evitar precipitaciones; lo que podía conseguirse en el baño termostático. La jeringa se sacaba de la cabeza del osmómetro rápidamente y se succionaba la muestra sin sacar el tubo del baño para que no bajase la temperatura. Una vez succionada la muestra, la jeringa se colocaba, con rapidez, nuevamente en la cabeza del osmómetro, para evitar que bajase la temperatura de la disolución absorbida, evitando así su precipitación.

2.3.5.-Mezclas destinadas a Viscosidad.

Sólo se debe, aquí, citar el hecho de que las muestras de mezclas binarias de ácido n-decanoico y n-decanoato de plomo(II), que se utilizaron para otros fines, como diagramas de fase o análisis térmico, no hubieran sido válidas para viscosimetría, ni por cantidad, ni por el método usado, ya que tal método de preparación de la mezcla finalizaba añadiendo continuamente sal a la disolución de sal en ácido, dentro del viscosímetro, aumentando continuamente la concentración del sal en ácido dentro del aparato, tal como se dijo en 2.2.5. Por otra parte, las cantidades de disolución dentro del viscosímetro son de varios gramos.

3.-FUNDAMENTOS TEORICOS

3.1.-SUSTANCIAS PURAS.

3.1.1.-Proceso de Fusión Escalonada desde Sólido Ordenado a Líquido Isotrópico.

Llamaremos proceso de fusión al paso desde el sólido cristalino perfectamente ordenado a bajas temperaturas, que exigen además que todos los grupos CH_2 estén en posición "todo trans" (los carbonos en una estructura planar en zig-zag) hasta el estado líquido isotrópico a temperaturas más elevadas. Este proceso puede ser simple, o más o menos complicado, dependiendo de la serie homóloga de que se trate, y como resultado del balance de fuerzas de interacción iónicas o de van der Waals entre las cadenas. Así, hay series homólogas en que ese proceso se reduce a una simple fusión, como ocurre en los alcoholes o en los ácidos orgánicos de cadena par, o tiene lugar mediante un proceso en el que aparece polimorfismo y/o poli o monomesomorfismo. Un ejemplo típico de complejidad lo constituye la serie del Talio⁽²⁹⁻³⁶⁾. En esta serie, como en algunas otras, el paso desde la fase sólida estable a mas baja temperatura a la fase de líquido isotrópico se produce escalonadamente mediante cambios energéticos debidos al desorden conformacional, a la variación de interacciones cohesivas de van der Waals y a la variación de interacciones electrostáticas, y preferentemente en el orden citado, tal como se indicó en 1.1 al hablar de interacciones "cola-cola" y de "cabeza". En definitiva,

el sólido iría perdiendo orden, tanto orientacional como posicional, hasta llegar al líquido isotrópico, con arreglo a las ideas de Nagle y Goldstein⁽⁹⁸⁾.

Esto es debido a que los cristales de las sales orgánicas poseen, además del imprescindible orden posicional, otros dos órdenes, el orientacional de las cadenas, que poseen un eje molecular perpendicular o inclinado, a las láminas moleculares, y otro orden orientacional interno.

Por polimorfismo se entiende la diversidad de fases siempre con orden posicional, que se caracterizan por presentar estructuras cristalinas pertenecientes a diferentes sistemas cristalográficos.

Para que se pueda producir mesomorfismo es necesario que, además del posicional, exista uno o los otros dos tipos de orden, el orientacional y el orientacional interno. Necesario, pero no suficiente, porque pudiera ser que los tres órdenes se perdiesen en una única fusión pasando a líquido isotrópico ordinario. De acuerdo a Wunderlich⁽⁹⁹⁾, podría producirse tres tipos de mesomorfismo (ver Figura 16):

a) pérdida del orden orientacional interno, conservando los órdenes posicional y orientacional, a una temperatura dada, entrando en lo que Wunderlich denomina fase "condis" (confor-

mational disordered phase). Es de advertir que es posible perder el orden conformacional interno en una cadena sin perder el orden orientacional de la misma, ya que, a pesar de la aparición de "defectos", el eje molecular quedaría inalterado.

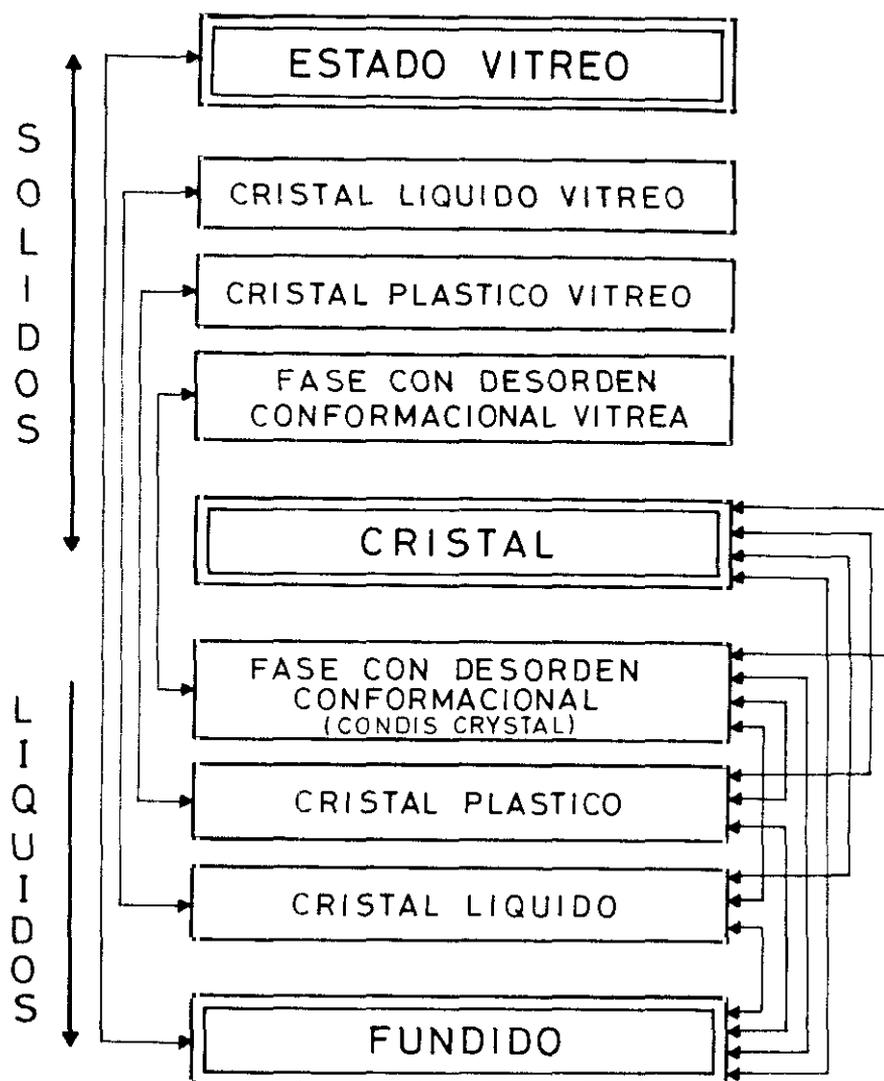
b) pérdida del orden orientacional, conservando el posicional; esta fase recibe el nombre de cristal plástico.

c) y por último, pérdida del orden posicional, parcial o totalmente, conservando el orden orientacional, a una temperatura llamada de fusión, entrando en otro estado mesomórfico que se conoce como fase de cristal líquido.

En la Figura 16 aparecen resumidas las distintas posibilidades de paso de unas formas a otras, en las que se incluyen la formación del estado vítreo, estados metastables de la materia, aun cuando este estado no es objeto de interés en esta memoria. En ella se puede observar que queda excluido el paso de cristal plástico a cristal líquido. También queda reflejado el orden en que aparecen en una sustancia en función de la temperatura creciente. La temperatura de transición de cristal líquido a líquido isotrópico recibe el nombre de temperatura de isotropización o punto de claramiento ("clearing"). De los tres estados mesomórficos, la fase "condis" y el cristal plástico se consideran fases sólidas, mientras que el cristal líquido, al poseer fluidez, puede considerarse como un líquido.

FIGURA 16

Diagrama esquemático de las tres fases límites (doble línea) y de las seis mesofases (adaptación de la referencia 99).



La principal característica a mencionar en relación a las transiciones de fase de alcanos metálicos, es el hecho de que en una serie homóloga caracterizada por un catión, el paso del estado cristalino al de líquido isotrópico se realiza a través de al menos una (y en muchas ocasiones mas de una) estructura de cristal líquido, excepto para los homólogos de cadena corta o muy larga. Tal fase, conocida como fase "neat", es muy parecida a la de los cristales líquidos termotrópicos moleculares, como se indicó en 1.1; siendo en éstos esmética de tipo A. En estudios por microscopía de luz polarizada en función de la temperatura^(20,95), se estableció que la textura de la fase "neat" es comparable a la característica en forma de abanico ("fan shaped" texture) de la esmética de tipo A citada. No obstante, al no ser miscible con fases esméticas de tipo A ó C de los compuestos de tipo molecular, aplicando los criterios de miscibilidad, no se la debería denominar de tipo A a la fase "neat" de los alcanos metálicos, a pesar de la semejanza morfológica. A pesar de lo dicho, en un trabajo reciente de revisión, realizado por científicos rusos, se la denomina esmético A⁽⁹⁶⁾.

Recientemente, se ha propuesto la existencia de dos fases esméticas del tipo "neat": la fase esmética I, viscosa y birrefringente, con espaciado regular entre capas (de las que se habló en 1.1), y, la que habría sido descrita usualmente como un líquido convencional, fluido y ópticamente isotrópico, como fase esmética

II con fluctuaciones en las distancias entre capas^(97,100).

Otro fenómeno que no hay que confundir con el polimorfismo es el que se conoce con el nombre de politipismo. Por tal se conoce la existencia de dos o más fases cristalinas sólidas distintas, entre las cuales no se conoce la existencia de transición de fase, aun cuando desde el punto de vista termodinámico sí debería existir. Se producen dependiendo del disolvente utilizado en la recristalización, o bien la estructura que se obtiene por enfriamiento del compuesto desde el fundido. Es bien conocido el politipismo de los ácidos orgánicos, que ha sido bien estudiado por Sato⁽¹⁷¹⁾. Las distintas fases reciben, en este caso, el nombre de politipos.

3.1.2.-Contribución a la Fusión Escalonada por Grupo CH₂.

Con arreglo a las ideas de Nagle y Goldstein, en las que nos hemos basado anteriormente para lo dicho sobre la fusión escalonada, habrá un incremento de entalpía total desde la fase sólida ordenada a la de líquido isotrópico; pudiendo descomponerse tal incremento de entalpía molar total como sigue⁽⁹⁸⁾:

$$\Delta H_{S-LI} = \Delta U_{conf.} + \Delta U_{vdw} + \Delta U_o + p \cdot \Delta V$$

siendo $\Delta U_{conf.}$, el incremento de energía interna debido a la isomería rotacional trans-"gauche", ΔU_{vdw} , el incremento de energía interna debido a la variación de las interacciones cohesivas de van der Waals (debidas a su vez al cambio de volumen), ΔU_0 , un término generalmente menor que incluye los demás efectos (entre ellos el incremento de energía interna debido a la variación de interacciones electrostáticas), y por último $p.\Delta V$ es un término despreciable a la presión atmosférica, que puede estimarse en un 0,01% de la entalpía total en el polietileno, según Wunderlich y Czornj⁽¹⁰¹⁾.

En cuanto a los cambios entrópicos asociados a los cambios entálpicos del proceso de fusión escalonada, se pueden agrupar de la siguiente manera⁽⁹⁸⁾:

$$\Delta S_{S-LI} = \Delta S_C + \Delta S_x + \Delta S_V + \Delta S_0$$

siendo ΔS_C el aumento de entropía correspondiente a cambios conformacionales, ΔS_x el debido a "volumen excluido", ΔS_V el debido a la expansión estructural, y ΔS_0 el correspondiente a otros efectos (como la variación de interacciones electrostáticas).

Al estudiar la descomposición de $\Delta H_{s.l.}$ en sus correspondientes términos, se debe tener en cuenta que ΔU_0 es el término más importante en los homólogos de cadena corta, pero conforme la cadena hidrocarbonada se va haciendo más larga, las influencias no iónicas se van haciendo mayores respecto a las iónicas o electros-

táticas, pudiendo establecerse una relación entre los términos ΔU_{conf} y ΔU_{vdw} y el número de grupos CH_2 , de manera que estos términos y por tanto $\Delta H_{\text{S-LI}}$ aumentarán de unos alcanos metálicos a otros al aumentar el número de grupos metilénicos CH_2 (salvo que $\Delta H_{\text{S-LI}}$ puede variar por otros efectos, como el efecto par-impar). Así pues, podemos hablar de una contribución a la fusión escalonada por grupo CH_2 .

En primera aproximación puede suponerse que ΔU_{conf} aumentará proporcionalmente al número de defectos trans-"gauche", por cadena hidrocarbonada; ahora bien, la dificultad de teorización reside en que el aumento del número de defectos no está claro, al consultar a los diversos autores⁽⁹⁸⁾, que aumente proporcionalmente al número de grupos CH_2 , aunque sí parece que aumenta más en términos superiores que en la zona de términos bajos. Por otra parte ΔU_{conf} sí será proporcional al número de cadenas que existen por cada ion metálico en la molécula, puesto que de una contribución a la entalpía molar se trata.

También ΔU_{vdw} es una contribución a la entalpía molar total, que es proporcional al número de cadenas por cada ion metálico en la molécula de alcanato, si bien en este caso sí aumenta proporcionalmente al número de grupos CH_2 , a razón de unos 3 Kilojulios por cada grupo CH_2 en cada mol^(98,102), debiendo contabilizarse, para cálculos de entalpía total, no solo los grupos CH_2 ,

sino también los $\text{CH}_3^{(103)}$.

3.1.3.-Contribución a la Capacidad Calorífica por grupo CH_2 .

Todos los intentos para justificar la capacidad calorífica de la unidad CH_2 parten de la teoría de Pitzer y otras similares con mas o menos variantes. Pitzer supone que una molécula poliatómica posee una energía total suma de varias energías parciales, cuales son, según el estado, la energía de traslación, la de rotación, vibración, etc. Consecuentemente con la Mecánica Estadística a cada una le corresponde una función de partición, cuya función de partición total es el producto de todas las funciones de partición particulares o parciales.

Como quiera que también, según la Mecánica Estadística, llamando Z a la función de partición, tenemos que en el modelo gaseoso ideal, la capacidad calorífica a presión constante es⁽¹⁰⁴⁾:

$$C_p = C_v + R = \frac{R}{T^2} \cdot \left[\frac{d^2 \text{Ln} Z}{d(1/T)^2} \right] + R$$

y si Z es producto de funciones de partición parciales o particulares, el logaritmo neperiano de Z será suma de logaritmos de esas funciones de partición particulares, así como la derivada de la suma es suma de derivadas. Todo ello nos lleva, en definitiva y resumidamente, al hecho de que cada tipo de energía parcial da

una contribución aditiva a la capacidad calorífica, con arreglo a los grados de libertad existentes.

Pues bien; fijadas las energías diversas y la capacidad calorífica que corresponde a una molécula hidrocarbonada, Pitzer supone lo que debe ocurrir al introducir un grupo CH_2 más a la molécula⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁸⁾. El incremento de la capacidad calorífica debido a tal hecho, considera que se debe a términos aditivos que dan cuenta de los grados de libertad asociados a los siguientes modos: vibración de tensión C-C, vibración de flexión C-C, vibraciones C-H y rotación restringida del grupo CH_2 .

Lo anteriormente dicho concuerda con que el número de modos vibracionales en una molécula hidrocarbonada es $3N-6$, siendo N el número total de átomos de la molécula; por lo cual la introducción de un grupo metilénico CH_2 , dará lugar a 9 modos vibracionales mas, ya que N pasa a ser $N+3$. En efecto, existen 6 modos de vibraciones C-H, 1 modo de vibración de tensión C-C, 1 modo de vibración de flexión C-C, y 1 modo de vibración torsional, o rotación libre, o rotación restringida del grupo CH_2 con respecto al resto de la molécula (según la energía del rotor), todo lo cual desarrollaremos seguidamente.

Los modos de vibración se deben evaluar empleando funciones de Einstein monodimensionales, con arreglo a las correc-

ciones de Person y Pimentel⁽¹⁰⁹⁾; tales correcciones se basan fundamentalmente en cambiar las frecuencias de vibración con respecto a las establecidas por Pitzer, que además sugirió emplear la función de Debye para el modo de vibración de flexión, lo cual daba lugar a sobreestimar la capacidad calorífica a baja temperatura.

En la vibración de tensión C-C, la contribución al incremento de capacidad calorífica molar, de este modo de vibración respecto de la unidad CH₂, viene dada por:

$$2 \cdot \frac{R}{2} \cdot F(X)$$

siendo F(x) la función de Einstein. Se supone una dimensión de vibración, pero teniendo en cuenta, que con arreglo al principio de equipartición de la energía, corresponde una contribución R/2.F(x) a la energía cinética, y una contribución igual a la energía potencial, y que sumadas dan una contribución a la capacidad calorífica molar de R.F(x).

La función de Einstein es:

$$F(x) = x^2 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

siendo $x = h \cdot \nu_1 / K \cdot T$

y siendo h la constante de Planck, ν_1 la frecuencia de vibración de tensión C-C, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. En tanto Pitzer establece $\nu_1/C = 1000 \text{ cm}^{-1}$, siendo c la velocidad de la luz, Person y Pimentel establece $\nu_1/C = 975 \text{ cm}^{-1}$.

No obstante de las diferencias de criterio que pudieran darse entre los autores citados a bajas temperaturas, para la contribución del modo de vibración por flexión a la capacidad calorífica molar de la unidad CH_2 , para temperaturas superiores a 250 K, $T > 250\text{K}$, coinciden en establecer tal contribución en:

$$R - 28400/T^2 \text{ en cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Los seis modos de vibraciones C-H poseen seis frecuencias de vibración características. En realidad, en las seis frecuencias características están incluidos los dos átomos de hidrógeno que posee el grupo CH_2 : Pitzer estableció tales seis frecuencias de la siguiente manera: ν/C lo igualó a 3000 cm^{-1} en dos de ellas, a 1400 cm^{-1} en otras dos, y a 1000 cm^{-1} en las dos restantes⁽¹⁰⁶⁾. Por su parte, Person y Pimentel⁽¹⁰⁹⁾ igualaron los seis valores de ν/C a 2936, 2865, 1469, 1407, 1297 y 912 cm^{-1} , basándose en datos espectroscópicos de diversas moléculas orgánicas, además de los supuestos teóricos antes narrados. Así pues, con arreglo a los números de onda citados anteriormente, que son los que aparecen en promedio, aproximadamente, en las bandas de absorción de espectros

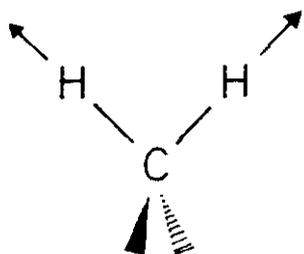
infrarrojos y de Raman, Person y Pimentel realizaron la asignación de las correspondientes frecuencias a los seis modos de vibración que a continuación se indican.

En la Figura 17 se esquematizan los modos de vibración, C-H, de tensión simétrica, tensión asimétrica, "bending" (o deformación de tijera), "rocking" (o deformación de balanceo), "wagging" ,(o deformación de aleteo) y "twisting" (o deformación de torsión), a los que corresponden, respectivamente, los números de onda de 2865, 2936, 1469, 912, 1407 y 1297 cm^{-1} .

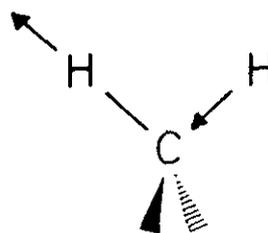
La rotación interna del grupo CH_2 con respecto al resto de la molécula hidrocarbonada da lugar a la aparición del correspondiente modo, que dará su correspondiente contribución a la capacidad calorífica del citado grupo.

Conforme para la existencia de la contribución de tensión C-C son necesarios, como mínimo, dos átomos de carbono en la molécula hidrocarbonada, tres como mínimo para la contribución de flexión C-C, y también un mínimo de tres para las contribuciones C-H, para la existencia de la contribución de rotación interna son necesarios un mínimo de cuatro carbonos en la molécula hidrocarbonada.

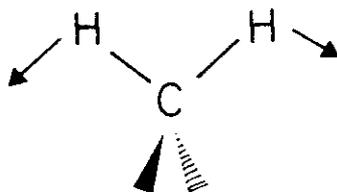
FIGURA 17

Modos Vibracionales del grupo Metilénico CH₂

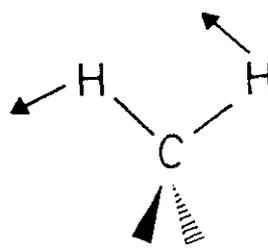
Tensión Simétrica



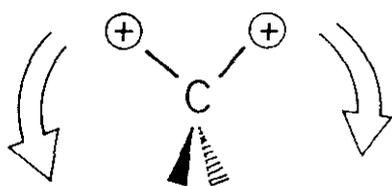
Tensión Asimétrica



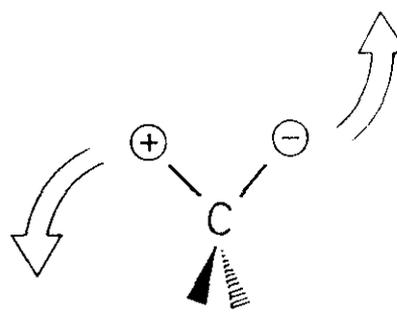
"Bending"



"Rocking"



"Wagging"



"Twisting"

En la Figuras 18a y 18b se exponen las diferentes posiciones de giro de un grupo CH_2 , quedando el otro grupo CH_2 fijo, en la molécula de butano, por ser la molécula hidrocarbonada mas sencilla a la que aplicar la rotación interna. En el correspondiente esquema de la Figura 18a, A y B representan los átomos de carbono de los grupos CH_2 . En principio, el giro del grupo CH_2 del átomo B de carbono, respecto del grupo CH_2 de A, fijo, origina una variación de la energía potencial de la molécula, respecto a la posición "trans", que al ser mínimo absoluto de energía potencial debe tomarse como origen de energías potenciales. En la Figura 18b, la posición "cis" posee un máximo de energía potencial, y tal como enseña la Física, en ella habrá equilibrio, pero inestable, al igual que en las otras dos posiciones representadas en la misma Figura; en tanto que la posición "trans" y las dos posiciones "gauche" poseen mínimos de energía potencial, por lo cual, en ellas habrá equilibrio estable. En la parte derecha de las Figuras 18a y 18b, se muestran las llamadas representaciones de Newman. En la Figura 18c se representa la variación de la energía potencial frente al ángulo girado, respecto de la posición trans, basándose en valores de Person y Pimentel⁽¹⁰⁹⁾.

En todo caso, el giro mencionado supone vencer una barrera de energía potencial. Considerando un rotor interno en la molécula, si la energía del rotor es mucho mas pequeña que la energía de la barrera, aquél no puede sobrepasarla y no hay rotación interna,

Figura 18a

Posiciones Notables de Rotación Interna en la Molécula de Butano (Mínimos de Energía Potencial)

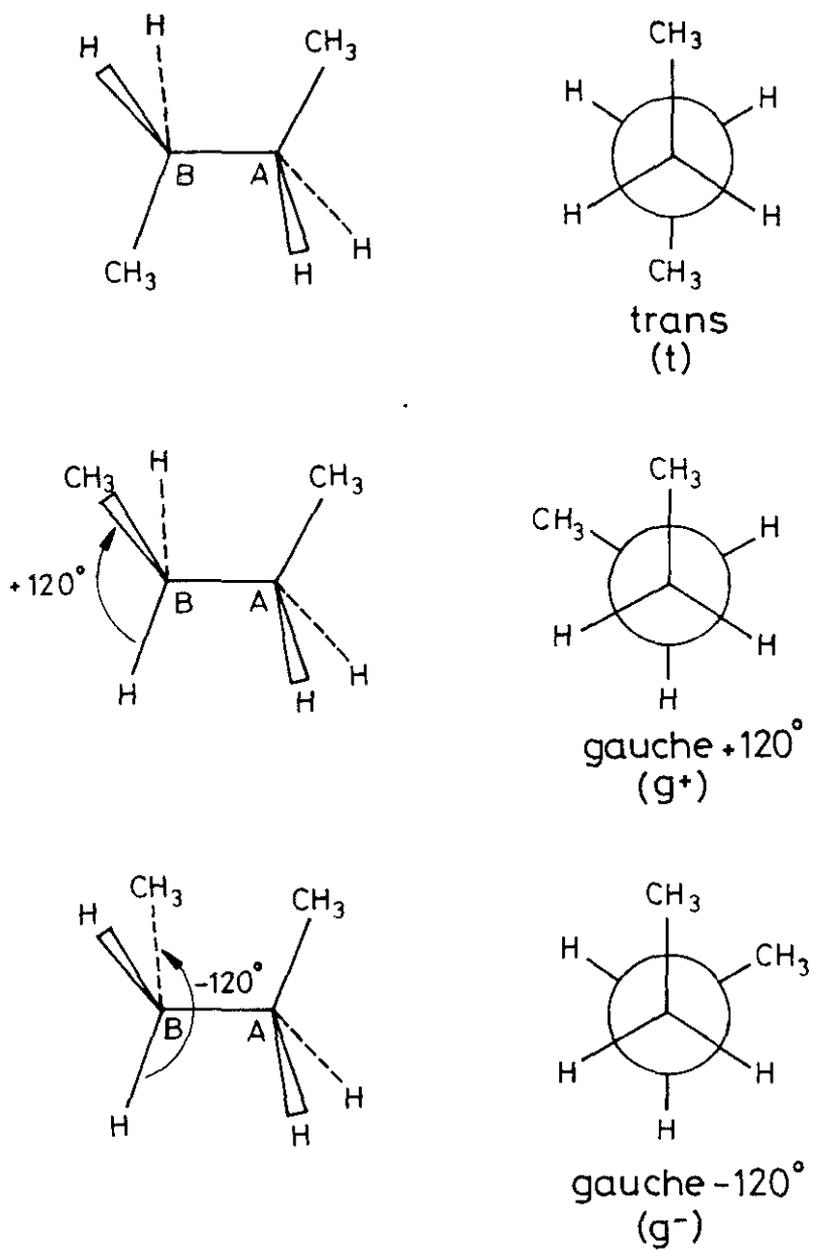


Figura 18b

Posiciones Notables de Rotación Interna en la Molécula de Butano (Máximos de Energía Potencial)

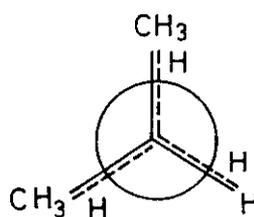
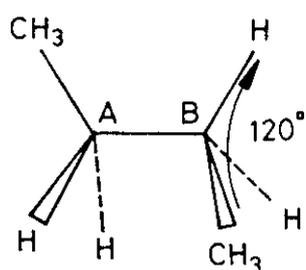
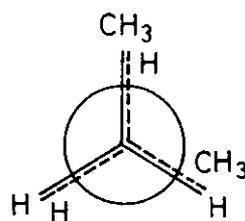
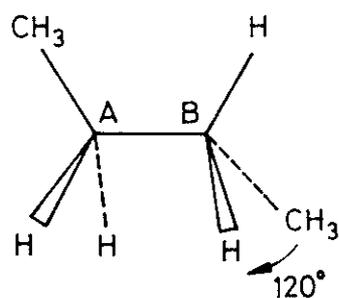
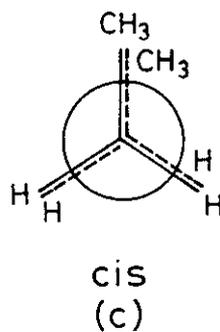
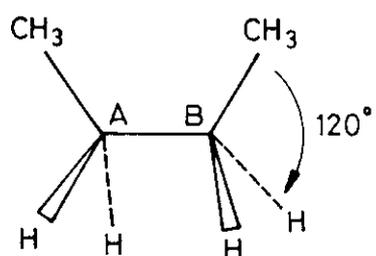
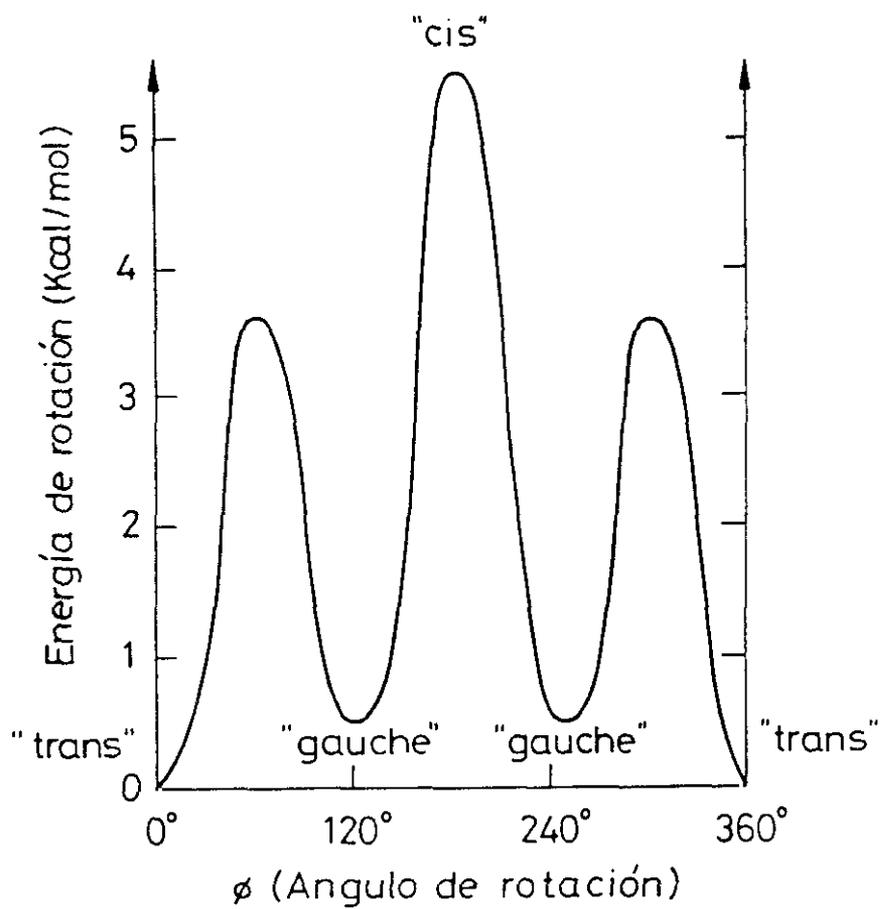


Figura 18c

Variación de la Energía potencial debida a la Rotación en la Molécula de Butano.



sino que aparece una vibración de oscilación torsional de enlace. Esta vibración es inactiva, tanto en infrarrojo como en Raman, por lo que no se puede determinar su frecuencia directamente⁽¹¹⁰⁾. A medida que la temperatura aumenta, también lo hace la amplitud de la vibración de oscilación torsional hasta que se aproxima al valor de la barrera, apareciendo una rotación restringida o impedida. A temperatura más alta la energía aumenta y ya no hay ningún impedimento a la rotación libre.

Pitzer encontró que la relación entre la función de partición del rotor libre, Q_i , y la del rotor impedido dependía de $V_0/R.T$, siendo V_0 la energía potencial de barrera, por lo que construyó unas Tablas para las diferentes magnitudes termodinámicas en función de los dos parámetros adimensionales $V_0/R.T$ y $1/Q_i$ para una rotación interna⁽¹¹¹⁾. Estableciendo $V_0 = 3.600$ calorías por cada mol de unidades CH_2 , determinó, según sus Tablas, la contribución de la rotación restringida a la capacidad calorífica molar de la unidad metilénica CH_2 , imponiendo o fijando el parámetro $1/Q_i = 0$. Por su parte Person y Pimentel procedieron de forma similar⁽¹⁰⁹⁾, pero estableciendo un valor $V_0' = 3.260$ calorías por cada mol de unidades CH_2 . Las Tablas usadas para buscar la contribución de la rotación restringida del grupo CH_2 a su capacidad calorífica, dan esta contribución, fijado $1/Q_i = 0$, en la primera columna, para el valor que tome en la correspondiente fila $V_0'/R.T$ ⁽¹¹¹⁾. Los compuestos hidrocarbonados de los que Person y Pimentel tomaron datos experi-

mentales con que cotejar sus cálculos teóricos fueron n-alcanos.

La contribución de la rotación restringida del grupo CH_2 , en torno al eje mas largo de la cadena alquílica, con respecto a la capacidad calorífica de la unidad CH_2 , suele tener asociada además otra contribución debida a impedimentos estéricos según la temperatura.

Para darnos una idea del valor de cada contribución, a la capacidad calorífica, a 300K, del grupo CH_2 podemos recoger y sumar los valores de Person y Pimentel en n-alcanos⁽¹⁰⁹⁾:

Contribución, en $\text{Kcal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Vibración de tensión C-C	0,413	
Vibración de flexión C-C	1,672	
Suma de vibraciones $\text{CH}(\text{CH}_2)$	0,838	
Rotación restringida del grupo CH_2		2,336
Término estérico	0,235	

Suma Total $5,494 \text{ cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1} =$

$= 2,765 \text{ R} = 22,99 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

También Broadhurst⁽¹¹²⁾, aplicando Mecánica Estadística, y apoyándose en datos experimentales de parafinas, obtuvo para el cálculo de la capacidad calorífica por grupo CH_2 en n-alcanos la fórmula:

$$\Delta C_{p_{CH_2}} (\text{cal. } K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,0139T + 0,916 + 22,308 \cdot 10^4 \frac{U}{T^2}$$

siendo

$$U = e^{-\frac{3,32172(414,3-T)}{T}}$$

cuya fórmula es válida en fase sólida y para $T \geq 200K$, en tanto que para fase líquida y $T \geq 200K$, en n-alcanos la fórmula aplicable es:

$$\Delta C_{p_{CH_2}} = 0,00818T + 5,00 \text{ en cal. } K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{p_{CH_2}} = 0,00818 T + 5,00 \text{ en cal. } K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Los datos que Broadhurst tomó fueron desde el n-hexano al n-octadecano.

3.2.-SISTEMAS BINARIOS.

3.2.1.-Termodinámica del Proceso de Micelización. Dependencia de la Concentración Micelar Crítica en Disoluciones Acuosas de Series Homólogas de n-Alcanoatos de Iones Metálicos Monovalentes, con el Número de Átomos de Carbono.

Para el tratamiento termodinámico del proceso de micelización o formación de micelas, en estos tensioagentes iónicos y otros similares, han ido ganando aceptación en los últimos años dos modelos: el modelo de separación de fases y el modelo de acción de masas.

El modelo de separación de fases fue desarrollado por Shinoda en 1953⁽¹¹³⁾, y supone que la formación de micelas es una separación de la fase micelar en el seno de otra fase, la disolución acuosa. En realidad, la fase micelar no es una verdadera fase, y se le llama pseudofase ya que no es homogénea y uniforme. Por otra parte, considerando las micelas como una fase separada, habría problemas asociados con la aplicación de la regla de las fases⁽¹¹⁴⁾. Se considera que el potencial químico por mol de monómero en la fase acuosa es igual al potencial químico por mol de agregado en la fase micelar, por existir equilibrio entre ambas fases.

$$\mu_s = \mu_m$$

Si μ_s^0 es el potencial químico en el estado estándar (convenio

asimétrico)

$$\mu_s = \mu_s^{\circ} + R.T. \ln a_s$$

siendo a_s la actividad del monómero.

Si la concentración micelar crítica fuese baja, valdría la aproximación

$$\mu_s = \mu_s^{\circ} + R.T. \ln x_s$$

siendo x_s la fracción molar del monómero en la disolución acuosa, ya que por encima de la concentración micelar crítica se sobreentiende que no hay monómeros, y pasan a la fase micelar para formar micelas.

Por otra parte las micelas se consideran en estado estándar, es decir:

$$\mu_m = \mu_m^{\circ}$$

esto último se supone en micelas no iónicas, ya que en micelas iónicas, además de todo lo anteriormente dicho, debe suponerse que se transfieren β moles de contraiones positivos desde el estado estándar de cada mol de agregado con cargas sólo negativas hasta formar la micela iónica. En lo expuesto se supone que $1-\beta$ es el grado de disociación micelar, por lo que estas micelas son negativas en conjunto, quedando contraiones libres. En micelas iónicas, pues, ocurre:

$$\mu_m = \mu_m^{\circ} - \beta.R.T. \ln x_k$$

siendo x_K la fracción molar de contraiones positivos.

Consecuentemente, en tensioagentes no iónicos, la variación de energía libre de Gibbs, estándar, por cada mol de tensioagente transferido desde la disolución acuosa a la fase micelar sería:

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_s^0 = \mu_m - \mu_s + R.T. \ln x_s$$

$$\Delta G_m^0 = R.T. \ln x_s$$

Recordando que por encima de la c.m.c. no se liberalizan más monómeros, es decir, que la concentración de tensioactivo libre en presencia de micelas es constante, tenemos:

$$\Delta G_m^0 = R.T. \ln x_{CMC}$$

Pero en tensioagentes iónicos, la variación de energía libre de Gibbs estándar será:

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_s^0 = \mu_m + \beta.R.T. \ln x_K - \mu_s + R.T. \ln x_s$$

$$\Delta G_m^0 = R.T. \ln x_s + \beta.R.T. \ln x_K$$

Si no existiese electrolito añadido:

$$\Delta G_m^{\circ} = (1+\beta) \cdot R \cdot T \cdot \ln x_{CMC}$$

Para expresar la variación de energía libre de Gibbs estándar en función de la concentración, tendríamos que relacionar la fracción molar con las concentraciones del monómero y de agua.

$$x_{CMC} = \frac{n_s}{n_s + n_{H_2O}}$$

siendo n_s el número de moles del tensioactivo o surfactante libre y n_{H_2O} el número de moles de agua.

Si como suele ocurrir $n_s \ll n_{H_2O}$

$$x_{CMC} \approx \frac{n_s}{n_{H_2O}} = \frac{n_s/V}{n_{H_2O}/V} = \frac{CMC}{[H_2O]}$$

donde $[H_2O] = 55,40$ moles/dm³ a 20°C

con lo que para tensioagentes no iónicos tendríamos:

$$\Delta G_m^{\circ} = 2,303 \cdot R \cdot T \cdot (\log_{10} CMC - \log_{10} [H_2O])$$

y para tensioagentes iónicos tenemos:

$$\Delta G_m^\circ = (1+\beta) \cdot 2,303 \cdot R \cdot T \cdot (\log_{10} \text{CMC} - \log_{10} [\text{H}_2\text{O}])$$

A partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz puede obtenerse la entalpía estándar de micelización por mol de monómero, al aplicarla a ΔG_m°

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m^\circ}{T} \right)_P = - \frac{\Delta H_m^\circ}{T^2}$$

Para tensioagentes no iónicos tendríamos:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m^\circ}{T} \right)_P = R \cdot \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H_m^\circ = -R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_P = R \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial (1/T)} \right)_P$$

y para tensioagentes iónicos tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_m^\circ}{T} \right)_P = (1+\beta) \cdot R \cdot \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H_m^\circ = -(1+\beta) \cdot R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_P = (1+\beta) \cdot R \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial (1/T)} \right)_P$$

La entropía estándar de micelización podría obtenerse al conocer ΔG_m° y ΔH_m° .

$$\Delta S_m^\circ = (\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ) / T$$

Una de las mayores críticas del modelo de separación de fases es que predice que la actividad del monómero por encima de la c.m.c. permanece constante. Sin embargo, diversos experimentos a lo largo de los años sesenta, por diálisis y tensión superficial, así como a lo largo de los años setenta, por medida de fuerzas electromotrices, indican un decrecimiento en la actividad del monómero por encima de la c.m.c. de los surfactantes iónicos⁽¹⁵⁾. No obstante, el modelo de separación de fases da, en muchos casos de surfactantes iónicos, la suficiente aproximación para ser empleado.

El modelo de acción de masas fue aplicado en principio a surfactantes iónicos⁽¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾ y supone las micelas monodispersas. Pero Corkill⁽¹¹⁹⁻¹²⁰⁾ también lo aplicó a surfactantes no iónicos, tanto suponiendo micelas monodispersas, como polidispersas (modelos de equilibrio cinético simple y equilibrio cinético múltiple, respectivamente).

En surfactantes iónicos se supondrá, pues, equilibrio cinético simple, como indicó Phillips⁽¹¹⁸⁾.

Una micela iónica negativa, cual pueden ser las de n-alcanoatos metálicos alcalinos, se supone en equilibrio con los iones que se asocian para formarla.

Si el monómero se representa por M^+A^- y la micela dejara libres +p contraiones positivos, ello equivaldría a decir:



con lo cual existirá una constante de equilibrio de micelización:

$$K_m = \frac{X_m}{(X_s)^n \cdot (X_K)^{n-p}}$$

La energía libre de Gibbs estándar correspondiente a la micelización por mol de monómero surfactante viene dada por:

$$\Delta G_m^{\circ} = - R.T/n \ln K_m$$

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{\circ} &= - R.T/n [l_n X_m - n.l_n X_s - (n-p).l_n X_K] = \\ &= R.T [l_n X_s + n-p/n .l_n X_K - l_n X_m/n] \end{aligned}$$

siendo $\beta = n-p/n$ el tanto por uno de contraiones positivos unidos a la micela, con lo que el grado de disociación micelar sería $1-\beta = p/n$. De tal manera:

$$\Delta G_m^{\circ} = R.T. (l_n X_s + \beta.l_n X_K - R.T. l_n X_m/n)$$

Cuando n es grande y para concentraciones en la región de

la CMC considerada, ΔG_m° se reduce a:

$$\underline{\underline{\Delta G_m^{\circ} = (1+\beta) \cdot R \cdot T \cdot \ln X_{CMC}}}$$

Esta última ecuación tiene la misma forma que la hallada en el modelo de separación de fases, pero la forma de calcular las fracciones molares no es la misma, pues mientras en el modelo de separación de fases el número de moles presentes en la CMC es igual a la suma de los moles de agua y surfactante, en el modelo de acción de masas es igual a la suma de los moles de agua, iones surfactantes, micelas y contraiones libres.

La entalpía estándar correspondiente a la micelización por mol de monómero surfactante vendría dada en forma análoga al modelo de separación de fases (con la salvedad indicada)

$$\Delta H_m^{\circ} = -R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln X_{CMC}}{\partial T} \right)_p = R \left(\frac{\partial \ln X_{CMC}}{\partial (1/T)} \right)_p$$

Para bajos números de agregación hay un apreciable incremento de la concentración de monómero por encima de la c.m.c. según el modelo de acción de masas y no así según el modelo de separación de fases. No obstante para números de agregación próximos a 100 es pequeña la diferencia de concentraciones resultante de ambos modelos aproximados.

En todo caso, la fórmula hallada en el modelo de separación de fases que relaciona ΔG_m° con $\log_{10} \text{CMC}$, convenientemente transformada, puede justificar la variación experimental de $\log_{10} \text{CMC}$, en una serie de alcanos metálicos, con el número de carbonos del alcanoato, que suele resultar lineal:

$$\log_{10} \text{CMC} = a_0 - a_1 \cdot N$$

a_0 y a_1 son constantes y N el número de átomos de carbono, y que, en el caso de los n -alcanos de sodio desde 6 a 16 átomos de carbono, resulta de una sorprendente linealidad⁽¹²¹⁾. En efecto, si como se halló para tensioagentes iónicos en agua:

$$\Delta G_m^\circ = (1+\beta) \cdot 2,303 \cdot R \cdot T \cdot (\log_{10} \text{CMC} - \log_{10} [\text{H}_2\text{O}])$$

tendremos también:

$$\log_{10} \text{CMC} = \frac{\Delta G_m^\circ}{(1+\beta) \cdot 2,303 \cdot R \cdot T} + \log_{10} [\text{H}_2\text{O}]$$

ΔG_m° se supone dividida en dos contribuciones, a priori, la debida a los grupos de las cabezas iónicas y la debida a la cadena hidrocarbonada. La primera contribución es debida a repulsión entre los grupos de cabeza, positiva y de menor cuantía, en tanto que la segunda es función del área de contacto entre el corazón hidrofóbico de la micela y el disolvente y por ello, además de ser negativa y de mayor cuantía, aumenta con la longitud de la cadena hidrocarbonada, es decir, con el número de átomos de carbono. En

total, ΔG_m° ha de resultar negativa por la espontaneidad del proceso de micelización a la temperatura y presión en que así ocurra⁽¹²²⁻¹²³⁾.

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G_{m_1}^\circ + \Delta G_{m_2}^\circ$$

A su vez

$$\Delta G_{m_2}^\circ = \Delta G_{CH_3}^\circ + (N-2) \Delta G_{CH_2}^\circ$$

de tal forma que $\Delta G_{CH_3}^\circ$ se supone constante y se debe al efecto diferenciador del grupo $-CH_3$, suponiéndose constante también la contribución del grupo hidrofílico. Por ello se realizan las transformaciones:

$$\Delta G_{m_1}^\circ = \Delta G_{CH_2}^\circ + F_h$$

$$\Delta G_{CH_3}^\circ = \Delta G_{CH_2}^\circ + K$$

siendo F_h y K constantes, de tal manera que:

$$\Delta G_m^\circ = K + F_h + N \Delta G_{CH_2}^\circ$$

con lo cual:

$$\log_{10} CMC = \left[\frac{K + F_h}{(1 + \beta) \cdot 2,303 \cdot RT} \right] + \log_{10} [H_2O] + N \cdot \frac{\Delta G_{CH_2}^\circ}{(1 + \beta) \cdot 2,303}$$

de manera que:

$$a_0 = \left[\frac{K + F_h}{(1 + \beta) \cdot 2,303 \cdot RT} \right] + \log_{10} [H_2] > 0$$

$$-a_1 = \frac{\Delta G_{CH_2}^{\circ}}{(1 + \beta) \cdot 2,303 \cdot RT} < 0$$

y así:

$$\log_{10} \text{CMC} = a_0 - a_1 \cdot N$$

La argumentación hecha al justificar la linealidad de la gráfica logarítmica de CMC frente a N supone que las CMC de los alcanos de una serie están tomadas a las misma temperatura y que β a esa temperatura debe ser independiente de la longitud de la cadena hidrocarbonada, o dicho en otras palabras, β y el grado de disociación micelar a una cierta temperatura, $1 - \beta$, deben ser iguales para todos los alcanos de la serie. Ello no es verdad, pero tomando un valor promedio suele lograrse buen ajuste, y de hecho en la serie de los alcanos de sodio se corresponde muy bien la teoría con los hechos. En efecto; para una variedad de surfactantes iónicos, tanto aniónicos como catiónicos, $\Delta G_{CH_2}^{\circ}$ resulta a 25°C, - 2,72 KJulios.mol⁻¹, aproximadamente⁽¹²⁴⁾.

En la gráfica logarítmica de los alcanos de sodio, según Vikingstad, Skauge y Hoiland⁽¹²¹⁾, a_1 resultó ser a 25°C, 0,286, lo cual daría para $1 + \beta$ un valor de

$$1+\beta = - \frac{\Delta G_{CH_2}^{\circ}}{2,303 \cdot a_1 \cdot R \cdot T} = - \frac{-2,720 J \cdot mol^{-1}}{2,303 \cdot 0,286 \cdot 8,31 J \cdot mol^{-1} K^{-1} \cdot 29}$$

con lo cual, $\beta = 0,66$ y $1-\beta = 0,34$

Este valor del grado de disociación micelar promedio, $(1-\beta)$, es concordante con los valores que emplearon en sus trabajos Larrabee y Sprague⁽¹²⁵⁾, así como el propio Vikingstad⁽¹²¹⁾, para el n-undecanoato de sodio, que fue $1-\beta = 0,28$, Eatough y Rehfeld⁽¹²⁶⁾, para el n-decanoato de sodio, que fue $1-\beta = 0,32$, Musbally⁽¹²⁷⁾ y Rosenholm⁽¹²⁸⁾, para el n-octanoato de sodio, que fue $1-\beta = 0,40$.

Respecto a la variación de la C.M.C. con la temperatura, experimentalmente suele existir un mínimo de la C.M.C. para una cierta temperatura, lo cual es consecuencia lógica de la ecuación

$$\Delta H_m^{\circ} = -(1+\beta) \cdot R \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial l_n X_{CMC}}{\partial T} \right)_p$$

que como

$$X_{CMC} \approx \frac{CMC}{[H_2O]}$$

$$l_n X_{CMC} = l_n CMC - l_n [H_2O]$$

con lo cual, como $[H_2O]$ es prácticamente constante e igual a 55,4 moles.l⁻¹ (a 20°C)

$$\left(\frac{\partial l_n X_{CMC}}{\partial T} \right)_P \approx \left(\frac{\partial l_n CMC}{\partial T} \right)_P$$

y así queda:

$$\Delta H_m^0 = - (1 + \beta) \cdot R \cdot T^2 \left(\frac{\partial l_n CMC}{\partial T} \right)_P$$

ecuación que nos indica que si CMC decrece, al aumentar T, el proceso de micelización es endotérmico (temperaturas inferiores a la del mínimo de la CMC), pero si CMC crece, al aumentar T, el proceso de micelización es exotérmico (temperaturas superiores a la del mínimo de la CMC).

Por lo que respecta a la variación del número de agregación micelar con el número de carbonos en una serie de alcanos metálicos en disolución acuosa, el número de agregación suele crecer con el número de carbonos, si bien no de una forma tan contundente como en una serie de alquil sulfatos metálicos en agua, cual es la de los alquil sulfatos de sodio, donde n varía de 17 a 100, aproximadamente, de una forma progresiva al variar N desde 6 a 16⁽¹²⁹⁾. Por otra parte, los resultados de n , en el caso de los alcanos metálicos citados, tienen mucha dispersión de unos autores a otros, dependiendo de la técnica experimental utilizada y del modelo teórico empleado en su hallazgo.

Los alcanos de metales alcalinos micelizan en disolución acuosa a temperaturas generalmente próximas a los 20°C como mínimo, si bien al aumentar el número de átomos de carbono por encima de los 16 las t.m.c. suelen aumentar ya ostensiblemente⁽⁵⁹⁾. Las c.m.c., para el mismo número de átomos de carbono y temperatura similar, no suelen variar mucho con el tamaño del catión alcalino; así a 25°C, en el caso del dodecanoato de sodio, potasio y cesio las c.m.c. oscilan alrededor de $2,5 \cdot 10^{-2}$ molar, en los tres casos, si bien la determinación de la c.m.c. suele variar algo según la técnica utilizada para su hallazgo⁽⁵⁹⁾.

Los alcanos de metales alcalinotérreos, como el magnesio, y los alcanos de otros metales divalentes, como los de cinc y cobre (II), son típicos, mas bien, por la formación de micelas inversas en la interfase benceno-agua; de tal forma que experimentalmente se ha comprobado que el número de agregación micelar disminuye al aumentar el número de átomos de carbono⁽¹³⁰⁾.

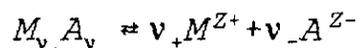
3.2.2.-Revisión de las Teorías de Electrolitos en Disolución Acuosa.

3.2.2.1.-Disoluciones de electrolitos.

En el caso de los electrolitos, la definición de actividades o coeficientes de actividad no es tan sencilla como en el caso de las disoluciones de no electrolitos. La dificultad estriba en el hecho de que en los electrolitos, además de moléculas sin disociar, existen iones cargados, y debido a la condición de neutralidad eléctrica no se puede variar la concentración de uno de los iones individuales, ya que no hay manera de separar los efectos de los iones positivos y negativos⁽¹³⁾.

A pesar de ello, es conveniente y correcto desde el punto de vista termodinámico formal, el definir actividades y coeficientes de actividad de los iones, aunque no sea posible su medida de modo experimental.

Sea un electrolito $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$, que se disocia en disolución dando ν_+ cationes M^{Z+} de carga $Z+$ y ν_- aniones A^{Z-} de carga $Z-$



El número total de iones es $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

La condición de neutralidad eléctrica exige que $\nu_+ \cdot Z_+ + \nu_- \cdot Z_- = 0$. Se sobreentiende que ν_+ y ν_- son números naturales, en tanto que Z_+ será entero y positivo, pero Z_- será entero y negativo.

La actividad del electrolito, a , está relacionada con la actividad del ión positivo, a_+ , la del ión negativo, a_- , y la actividad iónica media, a_{\pm} , de la siguiente manera:

$$a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$$

siendo la actividad iónica media, la media geométrica de las actividades de los iones individuales. Análogamente, se definen los siguientes coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} a &= \gamma \cdot m \\ a_+ &= \gamma_+ \cdot m_+ \\ a_- &= \gamma_- \cdot m_- \\ a_{\pm} &= \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} \end{aligned}$$

Utilizamos la escala de molalidades y la convención de que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad a dilución infinita.

γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio, el único medible experimentalmente, siendo m_{\pm} la molalidad iónica media. Por lo tanto:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} \cdot m_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu+} \cdot \gamma_{-}^{\nu-} \cdot m_{+}^{\nu+} \cdot m_{-}^{\nu-}$$

y ello conlleva que:

$$\begin{aligned}\gamma_{\pm}^{\nu} &= \gamma_{+}^{\nu+} \cdot \gamma_{-}^{\nu-} \\ m_{\pm}^{\nu} &= m_{+}^{\nu+} \cdot m_{-}^{\nu-}\end{aligned}$$

siendo γ_{\pm} media geométrica de γ_{+} y γ_{-} , así como m_{\pm} es media geométrica de m_{+} y m_{-} .

Obviamente las molalidades del ión positivo y del ión negativo serán

$$\begin{aligned}m_{+} &= \nu_{+} \cdot m \\ m_{-} &= \nu_{-} \cdot m\end{aligned}$$

por lo cual

$$m_{\pm}^{\nu} = (\nu_{+} \cdot m)^{\nu+} \cdot (\nu_{-} \cdot m)^{\nu-} = \nu_{+}^{\nu+} \cdot m^{\nu+} \cdot \nu_{-}^{\nu-} \cdot m^{\nu-} = \nu_{+}^{\nu+} \cdot \nu_{-}^{\nu-} \cdot m^{\nu}$$

siendo finalmente

$$m_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu+} \cdot \nu_{-}^{\nu-})^{1/\nu} \cdot m$$

En el caso de los n-alcanoatos de talio (I) considerados en el presente trabajo, siendo electrolitos del tipo 1:1, $m_{\pm} = m$.

De forma acorde con el tratamiento matemático hecho hasta

ahora, podemos definir los siguientes potenciales químicos:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^* + R.T.l_n a \\ \mu_+ &= \mu_+^* + R.T.l_n a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^* + R.T.l_n a_- \\ \mu_{\pm} &= \mu_{\pm}^* + R.T.l_n a_{\pm}\end{aligned}$$

μ es el único potencial químico medible experimentalmente y se puede relacionar con γ_{\pm} .

$$\mu = \mu^* + R.T.l_n a_{\pm}^{\nu} = \mu^* + R.T.l_n (\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})^{\nu} =$$

$$= \mu^* + R.T.l_n [\gamma_{\pm}^{\nu} \cdot (v_+^{\nu+} \cdot v_-^{\nu-}) \cdot m^{\nu}]$$

$$\mu = \mu^* + R.T.l_n (v_+^{\nu+} \cdot v_-^{\nu-}) + \nu.R.T.l_n m + \nu.R.T.l_n \gamma_{\pm}$$

siendo los electrolitos considerados 1:1

$$\mu = \mu^* + 2R.T.l_n m + 2.R.T.l_n \gamma_{\pm}$$

Diferenciando el potencial químico del soluto anteriormente hallado tendremos a T y p constantes

$$d\mu = \nu.R.T.(dl_n m + dl_n \gamma_{\pm})$$

El potencial químico del disolvente viene dado por

$$\mu_1 = \mu_1^* + R.T.l_n \gamma_1 \cdot X_1$$

siendo x_1 su fracción molar y γ_1 su coeficiente de actividad en la escala de fracciones molares, y en consecuencia, a T y p constantes,

$$d\mu_1 = R.T. dl_n a_1$$

La Ecuación de Gibbs-Duhem es $\sum n_i du_i = 0$ y aplicada al caso de un solo electrolito en disolución desemboca en:

$$n. d\mu = -n_1. d\mu_1$$

En 1 Kg. de disolvente el número de moles del mismo, n_1 , viene dado por $1000/M_1$, dando M_1 en gramos (concepto de mol), y n vendrá dado por un número igual a m (concepto de molalidad). Por lo tanto:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\frac{1000}{M_1}}{m} = \frac{1000}{M_1 \cdot m}$$

con lo que

$$d\mu = -\frac{1000}{M_1 \cdot m} \cdot d\mu_1$$

y también

$$v.m. (dl_n m + dl_n \gamma_{\pm}) = - \frac{1000}{M_1} \cdot dl_n a_1$$

$$-dl_n \gamma_{\pm} = dl_n m + \frac{1000}{M_1 \cdot v.m.} \cdot dl_n a_1$$

Los valores de γ_{\pm} y a_1 pueden evaluarse a partir del descenso crioscópico de la disolución respecto al disolvente puro. En el caso de coexistir equilibrio entre sólido y la disolución, debe entenderse que el disolvente se encuentra en la fase sólida y en la líquida, en tanto que el soluto sólo está en la fase líquida, es decir, en la disolución. El potencial químico del disolvente, para que exista equilibrio, debe ser igual en las dos fases.

$$\begin{aligned} \mu_1^s &= \mu_1^l \\ \mu_1^s &= \mu_1^* + R.T. \ln a_1 \\ \ln a_1 &= \frac{\mu_1^s - \mu_1^*}{R.T.} = - \frac{\mu_1^* - \mu_1^s}{R.T.} \end{aligned}$$

La variación de energía libre del paso de sólido a líquido es igual a

$$\Delta G_f = \mu_1^* - \mu_1^s$$

por tanto

$$l_n a_1 = - \frac{\Delta G_f}{RT}$$

y también

$$\begin{aligned} dl_n a_1 &= - \frac{1}{R} \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_f}{T} \right)}{\partial T} \right]_p \cdot dT = \\ &= \frac{\Delta H_f}{R \cdot T^2} \cdot dT \end{aligned}$$

ya que

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_f}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H_f}{T^2}$$

según la Termodinámica (ecuación de Gibbs-Hemholtz).

Por otra parte

$$a_1 = \gamma_1 \cdot x_1, \text{ cuando } x_1 \rightarrow 1, \gamma_1 \rightarrow 1 \text{ y } a_1 \rightarrow 1$$

y por eso al integrar la ecuación diferencial obtenida tendremos

$$\int_1^{a_1} dl_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$l_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_o}^T$$

$$l_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right]$$

Haciendo $T_o - T = \Delta T_f$

$$l_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \cdot \left[\frac{T - T_o}{T_o \cdot T} \right] \approx - \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot \Delta T_f$$

$$- l_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot \Delta T_f$$

$$- dl_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot d(\Delta T_f)$$

y volviendo a relacionar esta diferencial con la de γ_{\pm} tenemos

$$dl_n \gamma_{\pm} = - dl_n m + \frac{1000 \cdot \Delta H_f}{R \cdot T_o^2 \cdot M_1 \cdot v \cdot m} d(\Delta T_f)$$

Si los razonamientos hechos se aplican a disoluciones ideales de no electrolitos, igualando el potencial químico del disolvente en las dos fases, también nos hubieran llevado a la conclusión

$$- l_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot \Delta T_f$$

pero en tal caso $a_1 = x_1$, pues $\gamma_1 = 1$, y entonces

$$-l_n x_1 = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot \Delta T_f$$

y siendo x la fracción molar del soluto

$$x_1 + x = 1 \quad x_1 = 1 - x \quad \text{por lo que}$$

$$-l_n(1-x) = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot \Delta T_f$$

Si se desarrolla en serie la función $-l_n(1-x)$ aplicando la fórmula de Mac-Laurin

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f'''(0)}{3!} x^3 + \dots$$

tendremos

$$\begin{aligned} -l_n(1-x) &= -l_n(1-0) + \frac{1}{1=0} \cdot \frac{x}{1!} + \frac{1}{(1-0)^2} \cdot \frac{x^2}{2!} + \\ &+ \frac{2}{(1-0)^3} \cdot \frac{x^3}{3!} + \dots \end{aligned}$$

$$-l_n(1-x) = x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots$$

Para bajas fracciones molales del soluto se desprecian todos los términos salvo x

$$-l_n(1-x) \approx x$$

$$x = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_o^2} \cdot \Delta T_f \quad \text{o} \quad \Delta T_f = \frac{R \cdot T_o^2}{\Delta H_f} \cdot x$$

$$\text{como } x = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m} \approx \frac{m}{\frac{1000}{M_1}} = \frac{M_1}{1000} \cdot m$$

$$\Delta T_f = \frac{R \cdot T_o^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_f} \cdot m \quad \Delta T_f = k_f \cdot m$$

$$\text{siendo } k_f = \frac{R \cdot T_o^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_f}$$

la llamada constante crioscópica del disolvente, que viene dada en relación a otras constantes referidas a él.

Volviendo a la ecuación

$$dl_n \gamma_{\pm} = -dl_n m + \frac{1000 \cdot \Delta H_f}{R \cdot T_o^2 \cdot M_1 \cdot v \cdot m} d(\Delta T_f)$$

podríamos entonces decir

$$dl_n \gamma_{\pm} = -dl_n m + \frac{1}{v \cdot k_f \cdot m} \cdot d(\Delta T_f)$$

Si hacemos

$$j = 1 - \frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m}$$

$$dj = -\frac{d(\Delta T_f)}{v \cdot k_f \cdot m} + \frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m^2} \cdot dm$$

$$\frac{d(\Delta T_f)}{v \cdot k_f \cdot m} = -dj + \frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m^2} \cdot dm = -dj + \frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m} \cdot dl_{n^m}$$

$$dl_{n\gamma_{\pm}} = -dl_{n^m} - dj + \frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m} dl_{n^m}$$

$$dl_{n\gamma_{\pm}} = -dj - \left(1 - \frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m}\right) \cdot dl_{n^m}$$

$$dl_{n\gamma_{\pm}} = -dj - j \cdot dl_{n^m}$$

Para $m \rightarrow 0$, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ y $j \rightarrow 0$ ya que

$$\frac{\Delta T_f}{v \cdot k_f \cdot m} = 1$$

en tal caso, por tanto

$$\int_1^{\gamma_{\pm}} dl_{n\gamma_{\pm}} = -\int_0^j dj - \int_0^m \left(\frac{j}{m}\right) dm$$

$$l_{n\gamma_{\pm}} = -j - \int_0^m \left(\frac{j}{m}\right) dm$$

Con la ecuación anterior se puede hallar un valor de γ_{\pm} si se conoce otro y se resuelve la integral entre dos valores de m por medida de área.

El coeficiente γ_{\pm} veremos que está relacionado de forma sencilla en disoluciones diluidas con la fuerza iónica, que se define como

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2$$

y que si sólo existe un electrolito del tipo 1:1 en la disolución, al ser $z_+ = 1$ y $z_- = -1$, la fuerza iónica coincide con la molalidad.

3.2.2.2.-Coeficiente osmótico.

Cuando ocurre el fenómeno de la ósmosis, con el paso de disolvente a disolución, se entiende por presión osmótica, Π , el exceso de presión que evita este flujo.

$$\Pi = p_{\beta} - p_{\alpha}$$

siendo p_{β} la presión de disolución y p_{α} la presión del disolvente.

Si la temperatura se mantiene constante

$$\mu_1^{\alpha}(T, p_{\alpha}) = \mu_1^{\beta}(T, p_{\beta})$$

que quiere decir que el potencial químico del disolvente puro ha de ser igual al potencial químico de éste en la disolución. Por lo tanto

$$\mu_1^{\alpha}(T, p_{\alpha}) = \mu_1^*(T, p_{\alpha})$$

$$\mu_1^{\beta}(T, p_{\beta}) = \mu_1^*(T, p_{\beta}) + R \cdot T \cdot \ln X_1$$

$$\mu_1^*(T, p_{\alpha}) = \mu_1^*(T, p_{\beta}) + R \cdot T \cdot \ln X_1$$

$$R \cdot T \cdot \ln X_1 = \mu_1^*(T, p_{\alpha}) - \mu_1^*(T, p_{\beta})$$

Según la Termodinámica

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

$$\mu_1^*(T, p_\alpha) - \mu_1^*(T, p_\beta) = \int_{p_\beta}^{p_\alpha} v_1 \cdot dp = v_1 \cdot (p_\alpha - p_\beta)$$

ya que el volumen molar del disolvente, v_1 , se supone que no se modifica con la presión en un corto intervalo de ella.

En consecuencia

$$R \cdot T \cdot \ln X_1 = v_1 (p_\alpha - p_\beta) = -\Pi \cdot v_1$$

$$\Pi = -\frac{R \cdot T}{v_1} \cdot \ln X_1$$

Análogamente a la transformación hecha en 3.2.2.1, podemos referir $-\ln X_1$ con x , fracción molar de soluto en la disolución - $\ln X_1 \approx x$

$$\Pi = \frac{R \cdot T}{v_1} \cdot x$$

Pero los razonamientos hechos hasta ahora eran meramente ideales. Si la disolución es real

$$\Pi_R = - \frac{R \cdot T}{V_1} \cdot l_n \gamma_1 X_1$$

A la vista de estos considerandos ya podemos definir el coeficiente osmótico como

$$\phi = \frac{\Pi_R}{\Pi} = \frac{l_n \gamma_1 \cdot X_1}{l_n X_1}$$

y así $l_n \gamma_1 \cdot X_1 = \phi \cdot l_n X_1 = - \phi \cdot X$

Con lo que el potencial químico del disolvente en la disolución puede expresarse

$$\mu_1(T, p_\beta) = \mu_1^*(T, p_\beta) + R \cdot T \cdot l_n \gamma_1 \cdot X_1 = \mu_1^*(T, p_\beta) - R \cdot T \cdot \phi \cdot X$$

de manera que $l_n a_1 = l_n \gamma_1 \cdot X_1 = - \phi \cdot X$

Como en las disoluciones de electrolitos, lo usual es referirnos a molalidades

$$m_+ + m_- = (\nu_+ + \nu_-) \cdot m = \nu \cdot m$$

y así cuando en 3.2.2.1 dijimos que $x = M_1/1000 \cdot m$ hablando del descenso crioscópico para disoluciones de no electrolitos, en las disoluciones de electrolitos sería

$$X = \frac{M_1}{1000} \cdot (\nu_+ + \nu_-) \cdot m = \frac{M_1 \cdot \nu \cdot m}{1000}$$

lo cual nos lleva a

$$l_n a_1 = -\phi \cdot \frac{M_1 \cdot v \cdot m}{1000}$$

que desemboca en la ecuación del coeficiente osmótico para disoluciones de electrolitos, muy utilizada por Per Stenius en 1973⁽¹³²⁻¹³³⁾

$$\frac{1000}{M_1} \cdot l_n a_1 = -v \cdot \phi \cdot m$$

Volviendo a la ecuación citada en 3.2.2.1

$$-dl_n \gamma_{\pm} = dl_n m + \frac{1000}{M_1 \cdot v \cdot m} \cdot dl_n a_1$$

tenemos al substituir $l_n a_1$ en las expresiones anteriores

$$-dl_n \gamma_{\pm} = dl_n m - \frac{1}{m} d(\phi \cdot m)$$

$$-dl_n \gamma_{\pm} = \frac{1}{m} dm - \frac{1}{m} \cdot \phi dm - d\phi$$

$$dl_n \gamma_{\pm} = d\phi + \frac{\phi - 1}{m} dm$$

$$\int_1^{\gamma_{\pm}} dl_n \gamma_{\pm} = \int_1^{\phi} d\phi + \int_0^m (\phi - 1) dl_n m$$

$$l_n \gamma_{\pm} = (\phi - 1) + \int_0^m (\phi - 1) dl_n m$$

o también

$$-l_n \gamma_{\pm} = (1 - \phi) + \int_0^m (1 - \phi) dl_n m$$

$$\text{ó} \quad -l_n \gamma_{\pm} = (1 - \phi) + \int_0^m \frac{(1 - \phi)}{m} dm$$

La analogía entre $1 - \phi$ y j (vista en 3.2.2.1 y también relacionada con $l_n \gamma_{\pm}$) no solo es matemática de tipo formal; lo que ocurre en realidad es que $j = 1 - \phi$, pues dijimos que

$$j = 1 - \frac{\Delta T_f}{k_f \cdot m \cdot v}$$

por otra parte

$$-l_n a_1 = \frac{\Delta H_f}{R \cdot T_0^2} \cdot \Delta T_f = \phi \cdot X = \phi \cdot \frac{M_1 \cdot v \cdot m}{1000}$$

por lo tanto

$$\phi = \frac{1000 \cdot \Delta H_f}{R \cdot T_0^2 \cdot M_1 \cdot \nu \cdot m} \cdot \Delta T_f = \frac{\Delta T_f}{k_f \cdot m \cdot \nu}$$

luego entonces

$$j = 1 - \frac{\Delta T_f}{k_f \cdot m \cdot \nu} = 1 - \phi$$

Al ser $\Delta T_f = k_f \cdot m \cdot \nu \cdot \phi$, se define la osmolalidad como

$$m_{osm.} = \nu \cdot \phi \cdot m$$

Utilizando la ebulloscopía se hubiera llegado a conclusión análoga; en efecto, el potencial químico del disolvente puro en la fase de vapor debe ser igual al potencial químico de éste en la disolución. El disolvente es el único que está en las dos fases

$$\begin{aligned} \mu_1^v &= \mu_1^l \\ \mu_1^v &= \mu_1^* + R \cdot T \cdot \ln X_1 \end{aligned}$$

Por razonamientos matemático-formales análogos a la crioscopía se llega análogamente en ebulloscopía a

$$\Delta T_{eb} = \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_v} \cdot X$$

pero $\Delta T_{eb} = T - T_0$ siendo T_0 la temperatura de ebullición del

disolvente puro. En ebulloscopía $T > T_0$, en tanto que en crioscopia es $T_0 > T$, con lo cual se llega en ebulloscopía a

$$\Delta T_b = \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_v} \cdot m = k_{eb} \cdot m$$

y también se llega consiguientemente a

$$\phi = \frac{1000 \cdot \Delta H_v}{R \cdot T_0^2 \cdot M_1 \cdot \nu \cdot m} \cdot \Delta T_{eb} = \frac{\Delta T_{eb}}{k_{eb} \cdot \nu \cdot m}$$

y al ser $\Delta T_{eb} = k_{cb} \cdot \phi \cdot \nu \cdot m$

con lo que también por ebulloscopía se llega al concepto de osmolalidad

$$m_{osm.} = \phi \cdot \nu \cdot m$$

3.2.2.3.-Teoría de Debye-Hückel.

En 1923 Debye y Hückel concibieron y desarrollaron el modelo y la teoría que lleva su nombre y que es aplicable a los electrolitos disociados completamente en iones.

Los iones, debido a su carga, están sometidos a fuerzas eléctricas de atracción y repulsión por parte de otros iones, según la ley de Coulomb

$$F = \frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot r^2}$$

siendo q_i y q_j las cargas de los iones, r la distancia entre ellos y ϵ la constante dieléctrica del medio, es decir del disolvente. Por tanto, la distribución de los iones no será al azar, salvo lo que influya en el azar la agitación térmica a que estarán sometidas las partículas de soluto y disolvente. Cada ion estará rodeado de una nube de iones de signo contrario, que en conjunto se puede considerar de simetría esférica. Las interacciones eléctricas se consideran las responsables de la no idealidad de las disoluciones de electrolitos, y si consideramos el ion i , teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln a_i \\ a_i &= \gamma_i \cdot m_i \\ \mu_i &= \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln m_i + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i\end{aligned}$$

consideraremos el potencial químico ideal

$$\mu_I = \mu_i^* + R \cdot T \cdot \ln m_i$$

y el potencial químico eléctrico

$$\mu_E = R \cdot T \cdot \ln \gamma_i$$

de forma que

$$\mu_i = \mu_I + \mu_E$$

El potencial químico por cada ion individual es entonces

$$\frac{\mu_E}{N_A} = \frac{R}{N_A} \cdot T \cdot \ln \gamma_i = k \cdot T \cdot \ln \gamma_i$$

siendo N_A el número de Avogadro y k es consiguientemente la constante de Boltzmann.

Fijado un ion positivo central como origen de coordenadas, la Electroestática nos enseña mediante la ecuación de Poisson como relacionar el potencial, ψ , en un punto a una distancia de dicho ion

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho$$

(en el sistema electrostático cegesimal)

lo que nos indica que la laplaciana del potencial es proporcional a la densidad cúbica de carga e inversamente proporcional a la constante dieléctrica del disolvente.

Considerando que el potencial en el infinito se toma 0 por convenio en Electroestática, el trabajo necesario para llevar un ion desde el infinito al punto considerado de potencial ψ , será $Z_i \cdot e \cdot \psi$, que es como decir la energía del ion en ese punto. $Z_i \cdot e$ es la cantidad de carga del electrón (igual a la del protón).

La densidad cúbica de carga es

$$\rho = Z^+ \cdot e \cdot n_+ + Z^- \cdot e \cdot n_- = \sum_i Z_i \cdot e \cdot n_i$$

siendo n_i el número de iones i por cada centímetro cúbico (se está empleando el sistema cegesimal).

Para evaluar el número de iones n_i con una determinada energía $E = Z_i \cdot e \cdot \psi$ se aplicó, por Debye y Hückel, la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann

$$n_i = n_i^0 \cdot e^{-\frac{Z_i \cdot e \cdot \psi}{kt}}$$

siendo n_i^0 el número de iones por cada centímetro cúbico con energía 0, por estar a potencial, $\psi=0$, y de este forma tendremos

$$\rho = \sum_i Z_i \cdot e \cdot n_i^{\circ} \cdot e^{-\frac{Z_i \cdot e \cdot \psi}{kT}}$$

Como al no estar los iones demasiado juntos (disoluciones diluidas), la energía potencial eléctrica será bastante inferior a la energía térmica, podemos decir que $Z_i \cdot e \cdot \psi \ll k \cdot T$, y ello nos permitirá desarrollar en serie la función exponencial quedándonos sólo con los dos primeros términos del desarrollo en serie de MacLaurin

$$\rho = \sum_i Z_i \cdot e \cdot n_i^{\circ} \cdot \left(1 - \frac{Z_i \cdot e \cdot \psi}{kT}\right)$$

$$\rho = e \cdot \sum_i Z_i \cdot n_i^{\circ} - \frac{e^2 \cdot \psi}{kT} \sum_i n_i^{\circ} \cdot Z_i^2$$

$$\sum_i Z_i \cdot n_i^{\circ} = 0$$

ya que cuando $\psi=0$ estamos en una región de neutralidad eléctrica $Z^+ \cdot n_+^{\circ} + Z^- \cdot n_-^{\circ} = 0$. y queda

$$\rho = -\frac{e^2 \cdot \psi}{k \cdot T} \sum_i n_i^{\circ} \cdot Z_i^2$$

$$n_i^{\circ} = \frac{c_i \cdot N_A}{1000}$$

siendo c_i la concentración molar en moles por cada litro.

$$n_i^o = \frac{c_i \cdot N_A}{1000} = \frac{m_i \cdot \rho_1 \cdot N_A}{1000}$$

pues en disoluciones diluidas $c_i = m_i \cdot \rho_1$, ya que ρ_1 se mide en Kg.l^{-1} que es lo mismo que gr.cm^{-1}

$$\begin{aligned} \sum_i n_i^o \cdot Z_i^2 &= \sum_i \frac{2 \rho_1 \cdot N_A}{1000} \cdot \frac{1}{2} m_i \cdot Z_i^2 = \\ &= \frac{2 \rho_1 \cdot N_A}{1000} \cdot \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot Z_i^2 \end{aligned}$$

$$\rho = - \frac{e^2 \cdot \psi}{kT} \cdot \frac{2 \rho_1 \cdot N_A}{1000} \cdot I$$

siendo I la fuerza iónica definida en 3.2.2.1.

Volviendo a la ecuación

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} \rho$$

se debe tener en cuenta que al ser una simetría esférica la que se supone en torno a un ion, según se estableció desde el principio, la laplaciana conviene expresarla en coordenadas esféricas, para que sólo haga falta poner el término radial, ya que ψ y ρ sólo dependerán de r y no de los ángulos. En tal caso

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{8\pi e^2 \cdot N_A \cdot \rho_1 \cdot I}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \cdot \psi$$

Haciendo

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 \cdot N_A \cdot \rho_1 \cdot I}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T}$$

llegamos a

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \cdot \psi$$

que es la ecuación de Poisson-Boltzmann, en la cual κ es el inverso de una longitud, siendo $1/\kappa$ la llamada longitud de Debye, que se justificará después como el espesor de la nube iónica en torno al ion central.

La ecuación de Poisson-Boltzmann es fácil de integrar si se hace el cambio de variable $\psi = u/r$

$$\frac{1}{r^2} \cdot \left(2r \cdot \frac{d(u/r)}{dr} + r^2 \cdot \frac{d^2(u/r)}{dr^2} \right) = \kappa^2 \cdot \frac{u}{r}$$

$$\frac{1}{r^2} \cdot \left(2r \cdot \frac{\frac{du}{dr} \cdot r - u}{r^2} + r^2 \cdot \frac{\left(\frac{d^2u}{dr^2} \cdot r \right) \cdot r^2 - \left(\frac{du}{dr} \cdot r - u \right) \cdot 2r}{r^4} \right) =$$

$$= \kappa^2 \cdot \frac{u}{r}$$

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{\frac{d^2u}{dr^2} \cdot r^3}{r^2} \right) = \kappa^2 \cdot \frac{u}{r}$$

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d^2u}{dr^2} = \kappa^2 \cdot \frac{u}{r}$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \kappa^2 \cdot u$$

cuya solución es

$$u = A \cdot e^{-\kappa \cdot r} + B \cdot e^{\kappa \cdot r}$$

que es lo mismo que decir

$$\psi = A \cdot \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r} + B \cdot \frac{e^{\kappa \cdot r}}{r}$$

Sabemos que si $r \rightarrow \infty$, $\psi \rightarrow 0$

lo cual nos lleva a que $B = 0$, pues de lo contrario lo anterior sería imposible.

Por otra parte, a dilución infinita ocurre que $I = 0$ y por

tanto $\kappa = 0$ y además el potencial, ψ , sólo se debería al ion central en ausencia de otras cargas

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r}$$

En tal caso podremos igualar

$$\psi = A \cdot \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r} = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r}$$

$$e^{-\kappa \cdot r} = 1 \quad \text{al ser} \quad \kappa = 0, I = 0$$

De manera que $A = Z_i \cdot e / \epsilon$ y así

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon} \cdot \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r} = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r} \cdot e^{-\kappa \cdot r}$$

En disoluciones diluidas κ es muy pequeño, pues depende de I y de m_i , pudiéndose desarrollar en serie la función exponencial y quedarnos con sólo los dos primeros términos del desarrollo de Mac-Laurin.

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r} \cdot (1 - \kappa \cdot r)$$

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r} - \frac{Z_i \cdot e \cdot \kappa}{\epsilon}$$

siendo el primer término el potencial debido al ion central y el segundo término el potencial debido a los otros iones, que forman la nube iónica en torno al ion central.

Si ahora suponemos todos los iones cargados, salvo el ion central, siendo a , la distancia mas pequeña a la que pueden acercarse dos iones, y ψ_a es el potencial eléctrico en la superficie de la esfera a una distancia, a , del ion central, el trabajo, T_i , para cargar el ion central viene dado por

$$T_i = \int_0^{Z_i e} \psi_a \cdot dq$$

$$\psi_a = \frac{q}{\epsilon \cdot a} - \frac{q \cdot \kappa}{\epsilon}$$

$$\begin{aligned} T_i &= \int_0^{Z_i e} \left(\frac{q}{\epsilon \cdot a} - \frac{q \cdot \kappa}{\epsilon} \right) dq = \left[\frac{q^2}{2\epsilon a} - \frac{q^2 \cdot \kappa}{2\epsilon} \right]_0^{Z_i e} = \\ &= \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} - \frac{(Z_i \cdot e)^2 \cdot \kappa}{2\epsilon} \end{aligned}$$

Como quiera que el primer término se considera como la energía propia del ion central, el segundo término debe considerarse como la energía que surge por añadidura, debido a las interacciones de los demás iones, y al suponer la carga del ion realizada en la disolución a presión y temperatura constante, esta energía del segundo término debe asimilarse a la variación de

energía libre de Gibbs. Con estos considerandos y la responsabilidad del potencial químico eléctrico en la no idealidad de la disolución citada desde el principio, desembocamos en la ecuación:

$$\frac{\mu_E}{N_A} = k.T. \ln \gamma_i = - \frac{(Z_i \cdot e)^2 \cdot \kappa}{2\epsilon}$$

Como los coeficientes de actividad de los iones positivos o negativos no son medibles experimentalmente, deben relacionarse con el coeficiente de actividad iónico medio, que como se dice en 3.2.2.1, es el único medible experimentalmente.

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-}$$

$$\nu \cdot \ln \gamma_{\pm} = \nu_+ \cdot \ln \gamma_+ + \nu_- \cdot \ln \gamma_-$$

$$\nu \cdot \ln \gamma_{\pm} = \nu_+ \cdot \frac{-(Z_+ \cdot e)^2 \cdot \kappa}{2\epsilon \cdot k \cdot T} + \nu_- \cdot \frac{-(Z_- \cdot e)^2 \cdot \kappa}{2\epsilon \cdot k \cdot T} =$$

$$= - \frac{e^2 \cdot \kappa}{2\epsilon \cdot k \cdot T} \cdot (\nu_+ \cdot Z_+^2 + \nu_- \cdot Z_-^2)$$

Como $\nu_+ \cdot Z_+ + \nu_- \cdot Z_- = 0$

que es la condición de neutralidad eléctrica de la disolución, se puede realizar el artificio matemático de multiplicar esta última ecuación por Z_+ y por Z_- , obteniendo dos igualdades, que tras una transposición de términos se sumen miembro a miembro

$$v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_- \cdot Z_+ = 0$$

$$v_+ \cdot Z_+ \cdot Z_- + v_- \cdot Z_-^2 = 0$$

$$v_+ \cdot Z_+^2 = -v_- \cdot Z_- \cdot Z_+$$

$$v_- \cdot Z_-^2 = -v_+ \cdot Z_+ \cdot Z_-$$

$$v_+ \cdot Z_+^2 + v_- \cdot Z_-^2 = -(v_+ + v_-) \cdot Z_+ \cdot Z_- = -v \cdot Z_+ \cdot Z_-$$

por lo cual

$$v \cdot I_n \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 \cdot \kappa}{2 \epsilon \cdot k \cdot T} \cdot (-v \cdot Z_+ \cdot Z_-)$$

$$I_n \gamma_{\pm} = \frac{e^2 \cdot \kappa}{2 \epsilon \cdot k \cdot T} \cdot Z_+ \cdot Z_-$$

κ viene dado según se vio por

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi e^2 \cdot N_A \cdot \rho_1 \cdot I}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2}$$

y por ello, haciendo los reagrupamientos pertinentes de factores y pasando el logaritmo neperiano a decimal desembocamos en

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \left[\frac{(2 \pi \cdot N_A \cdot \rho_1)^{1/2}}{2,303} \cdot \left(\frac{e^2}{10 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \right] \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}$$

y

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}$$

que constituyen la llamada ley límite de Debye-Hückel, según la cual su precisión aumenta hasta que al llegar a dilución infinita debe ser exacta, como lo demuestran las comprobaciones experimentales hechas hasta nuestros días. En realidad, al representar experimentalmente $\log_{10} \gamma_{\pm}$ frente a $I^{1/2}$ se obtienen curvas que tienden a ser una recta cuando baja el valor de $I^{1/2}$ a pequeños valores, y la pendiente de la recta se hace igual a $A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-}$. Un éxito más de la teoría de Debye-Hückel consiste en la justificación de que $1/\kappa$ constituye el radio de la nube o atmósfera iónica en torno al ion central.

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi &= \kappa^2 \cdot \psi = - \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \\ \kappa^2 \cdot \frac{Z_i \cdot e}{r} \cdot e^{-\kappa \cdot r} &= -4\pi\rho \\ \rho &= - \frac{Z_i \cdot e \cdot \kappa^2 \cdot e^{-\kappa \cdot r}}{4\pi r} \end{aligned}$$

Esta expresión constituye la variación de la densidad cúbica de carga en torno al ion central, que suponemos positivo, y por tanto si fuera su cantidad de carga $Z_{+} \cdot e$, la carga total de la nube iónica sería $-Z_{+} \cdot e$; por tanto en la nube iónica habría más iones negativos que positivos. Idéntica suposición es válida si los signos se toman al contrario.

$$4\pi r^2 \cdot \rho \cdot dr = -Z_i \cdot e \cdot \kappa^2 \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr$$

La ecuación anterior se obtiene, como es obvio, al multiplicar el numerador y el denominador de la expresión que da ρ , por $r \cdot dr$, pero su sentido físico-químico va mas lejos, es decir, que supuesta la simetría esférica de la distribución de carga, el producto $4\pi r^2 \cdot \rho \cdot dr$ expresa la carga contenida en una capa esférica de espesor dr , osea entre r y $r+dr$. Su integral dará la carga total de la nube iónica.

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \rho \cdot dr = -Z_i \cdot e$$

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \rho \cdot dr = \int_0^{\infty} -Z_i \cdot e \cdot \kappa^2 \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr = -Z_i \cdot e$$

lo cual exige que

$$\int_0^{\infty} \kappa^2 \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr = 1$$

en efecto así es, como puede comprobarse al realizar la integración por partes

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \kappa^2 \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr &= \left[\kappa^2 \cdot \frac{-e^{-\kappa \cdot r}}{\kappa} \cdot r \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \kappa^2 \cdot \frac{-e^{-\kappa \cdot r}}{\kappa} \cdot dr = \\
&= [-\kappa \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot r]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -\kappa \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr = \\
&= 0 - [e^{-\kappa \cdot r}]_0^{\infty} = -(0 - 1) = 1
\end{aligned}$$

Lo anterior conlleva el hecho de que la función $p(r) = \kappa^2 \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r}$ es la función de probabilidad que expresa la que existe de que la nube o atmósfera iónica se encuentre a una distancia dada, r , del ion central. En realidad es mas exacto decir que la probabilidad de que la nube iónica se encuentre entre r y $r+dr$, es:

$$p(r) \cdot dr = \kappa^2 \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr$$

En todo caso, habrá una distancia en cuyo entorno se encuentra la máxima probabilidad de que se sitúe la nube o atmósfera iónica

$$\begin{aligned}
\frac{dp(r)}{dr} &= \kappa^2 \cdot (-\kappa \cdot r \cdot e^{-\kappa \cdot r} + e^{-\kappa \cdot r}) = 0 \\
\kappa^2 \cdot (1 - \kappa \cdot r) \cdot e^{-\kappa \cdot r} &= 0
\end{aligned}$$

Esto sólo se cumple si $\kappa \cdot r = 1$, $r = 1/\kappa$, con lo que $1/\kappa$ es la llamada longitud de Debye.

La representación gráfica de $p(r)$ frente a $\kappa \cdot r$ es comprobable que da una curva ascendente desde que $\kappa \cdot r$ es 0, en cuyo

caso $p(r)$ es 0, hasta que $\kappa \cdot r = 1$, que da un máximo para $p(r)$, y luego conforme $\kappa \cdot r$ toma valores crecientes, $p(r)$ disminuye continuamente, aproximándose a 0 de forma asintótica.

Por otra parte es natural pensar, y así resulta teórica y experimentalmente comprobable, que al aumentar la molalidad de las disoluciones y con ello la fuerza iónica, aumentará κ y con ello disminuirá $1/\kappa$, lo cual quiere decir que la nube o atmósfera iónica se hace mas espesa o mas concentrada en torno al ion central.

3.2.2.4.-Correcciones a la teoría de Debye-Hückel.

En todos los razonamientos hechos en 3.2.2.3 se suponen los iones puntuales. Debye y Hückel corrigieron tal situación teniendo en cuenta el tamaño de los iones. Por otra parte es lógico pensar que la distancia mínima, a , a la que pueden acercarse dos iones estará directamente relacionada con su tamaño, radio o diámetro.

En tal caso la carga total de la nube iónica en torno al ion central seguirá siendo $-Z_i \cdot e$, pero la zona en que empieza debe tomarse a partir de la distancia, a , hasta el infinito en teoría; ello hace variar algo la densidad cúbica de carga, ρ , también el potencial eléctrico, ψ y el valor de la constante, A , que apareció al integrar la ecuación de Poisson-Boltzmann en 3.2.2.3, pues al ser

$$\psi = \frac{A}{r} \cdot e^{-\kappa \cdot r}$$

$$y \quad \nabla^2 \psi = \kappa^2 \cdot \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon}$$

$$\text{tenemos que} \quad \rho = -\frac{A \cdot \kappa^2 \cdot \epsilon}{4\pi r} \cdot e^{-\kappa \cdot r}$$

Ahora se tiene en cuenta que

$$\int_a^\infty 4\pi r^2 \cdot \rho \, dr = -Z_i \cdot e$$

$$A \cdot \kappa^2 \cdot \epsilon \cdot \int_a^\infty r \cdot e^{-\kappa \cdot r} \cdot dr = Z_i \cdot e$$

lo que nos permitirá calcular el valor de A

$$A \cdot \kappa^2 \cdot \epsilon \left[\left(-\frac{e^{-\kappa \cdot r}}{\kappa} \cdot r \right)_a^\infty - \int_a^\infty -\frac{e^{-\kappa \cdot r}}{\kappa} dr \right] = Z_i \cdot e$$

$$A \cdot \kappa^2 \cdot \epsilon \left[\left(0 + \frac{e^{-\kappa \cdot a}}{\kappa} \cdot a \right) - \left(\frac{e^{-\kappa \cdot r}}{\kappa^2} \right)_a^\infty \right] = Z_i \cdot e$$

$$A \cdot \kappa^2 \cdot \epsilon \left[\frac{e^{-\kappa \cdot a}}{-\kappa} \cdot a + \frac{e^{-\kappa \cdot a}}{\kappa^2} \right] = Z_i \cdot e$$

$$A \cdot \epsilon \cdot (\kappa \cdot e^{-\kappa \cdot a} \cdot a + e^{-\kappa \cdot a}) = Z_i \cdot e$$

$$A \cdot \epsilon \cdot (1 + \kappa \cdot a) \cdot e^{-\kappa \cdot a} = Z_i \cdot e$$

$$A = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a}$$

En 3.2.2.3 se obtenía $A = Z_i \cdot e / \epsilon$, ya que los iones se consideraban puntuales.

Ahora tenemos qué

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r}$$

El potencial, ψ , análogamente a lo efectuado en 3.2.2.3 puede descomponerse en la suma del potencial debido al ion central y el potencial debido a los otros iones que forman la nube iónica en torno al ion central.

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r} + \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon} \cdot \frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r} - \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r}$$

$$\psi = \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r} + \frac{Z_i \cdot e}{\epsilon \cdot r} \cdot \left(\frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot e^{-\kappa \cdot r} - 1 \right)$$

Análogamente a lo efectuado en 3.2.23

$$T_i = \int_0^{Z_{ie}} \psi_a \cdot dq$$

$$\psi_a = \frac{q}{\epsilon \cdot a} + \frac{q}{\epsilon \cdot a} \cdot \left(\frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot e^{-\kappa \cdot a} - 1 \right)$$

$$T_i = \int_0^{Z_i e} \left[\frac{q}{\epsilon \cdot a} + \frac{q}{\epsilon \cdot a} \cdot \left(\frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot e^{-\kappa \cdot a} - 1 \right) \right] dq$$

$$T_i = \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} + \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} \cdot \left(\frac{e^{\kappa \cdot a}}{1 + \kappa \cdot a} \cdot e^{-\kappa \cdot a} - 1 \right)$$

El primer término se considera la energía propia del ion central y el segundo la energía que surge por añadidura, debido a las interacciones de los demás iones.

$$\begin{aligned} T_i &= \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} + \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} \cdot \left(\frac{1}{1 + \kappa \cdot a} - 1 \right) = \\ &= \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} + \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon} \cdot \left(-\frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \right) = \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon a} - \frac{(Z_i \cdot e)^2}{2\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa \cdot a} \end{aligned}$$

y así se desemboca, análogamente a lo efectuado en 3.2.2.3, en la expresión

$$k \cdot T \cdot l_n \gamma_i = - \frac{(Z_i \cdot e)^2 \cdot \kappa}{2\epsilon \cdot (1 + \kappa \cdot a)}$$

en tanto que en 3.2.2.3 teníamos

$$\frac{k.T.l_n\gamma_i}{2\epsilon} = - \frac{(Z_i.e)^2 . \kappa}{2\epsilon}$$

Según N.Bjerrum⁽¹³⁴⁾, el proceso de carga que se ha visto anteriormente y que desemboca en la expresión

$$l_n\gamma_i = - \frac{(Z_i.e)^2 . \kappa}{2\epsilon.k.T.(1+\kappa.a)}$$

fue propuesto primero por Güntelberg, y es mas simple que el que en realidad usaron Debye y Hückel, según el cual todo los iones de la disolución son cargados simultáneamente y por lo tanto el valor de κ varía durante el proceso de carga; no obstante, ambos procesos llegan al mismo resultado^(135,111).

Debe hacerse constar que la variación que sufren ρ y ψ , al suponer los iones con tamaño, en vez de suponerlos puntuales, es proporcional, según puede comprobarse en las fórmulas de ρ y ψ obtenidas en 3.2.2.3 y en esta sección 3.2.2.4; luego entonces, κ y κ^2 siguen valiendo igual de una u otra forma, al ser

$$- \frac{4\pi\rho}{\epsilon} = \kappa^2 . \psi$$

Análogamente a los razonamientos efectuados en 3.2.2.3, al tener en cuenta que

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_{+}^{v+} \cdot \gamma_{-}^{v-}$$

se desemboca en la expresión

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{e^2 \cdot \kappa}{2\epsilon(1+\kappa \cdot a) \cdot k \cdot T} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-}$$

y como el valor de κ sigue siendo

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 \cdot N_A \cdot \rho_1 \cdot I}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2}$$

tenemos en definitiva que

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}}{1 + \kappa \cdot a}$$

haciendo

$$B_1 = \left(\frac{8\pi e^2 \cdot N_A \cdot \rho_1}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2}$$

tenemos que $\kappa = B_1 \cdot I^{1/2}$, con lo que B_1 , al igual que A_{γ} , sólo depende del disolvente y de la temperatura, y así

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}}{1 + B_1 \cdot a \cdot I^{1/2}}$$

Pero de hecho, es mas conveniente operar con el diámetro medio de los iones, D , y así se toma

$$B_1 \cdot a = B \cdot D$$

con lo que finalmente se obtiene la expresión corregida de la ley

de Debye-Hückel:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}}{1 + B \cdot D \cdot I^{1/2}}$$

No obstante, a veces, D , se ha de elegir menor que el diámetro de los iones calculado por rayos X, con objeto de ajustar los datos experimentales⁽¹³¹⁾.

Para comprender mejor las correcciones posteriores a la teoría de Debye-Hückel, se hace necesario acudir a su relación con las ideas, experiencias y leyes empíricas anteriores a ellos, por lo cual se expone un resumen del desarrollo histórico de los hechos mas sobresalientes de la teoría de disoluciones de electrolitos.

Fue van't Hoff⁽¹³⁵⁾ quien observando el hecho de que una disolución de sal en agua tiene una bajada del punto de congelación mayor que la de una disolución de no electrolito en agua de la misma concentración, estableció un factor, i , que debe ser igual al cociente entre el descenso crioscópico de la disolución de electrolito a una concentración determinada y el descenso crioscópico de una disolución de no electrolito a la misma concentración. Para van't Hoff el factor, i , es independiente de la concentración.

Es Planck⁽¹³⁷⁾ quien relaciona este factor, i , con el número de iones por molécula, suponiendo el electrolito totalmente ionizado. Si experimentalmente, como era frecuente, los valores de i , no fueran enteros, ello se achaca a disociación incompleta.

Arrhenius llega a la conclusión de que

$$i = 1 + (\nu - 1) \cdot \alpha$$

siendo ν el número de iones por molécula, α el grado de disociación, en tanto que i es el factor de van't Hoff⁽¹³⁸⁾.

Como quiera que los valores de α obtenidos por medidas de crioscopía diferían de los obtenidos por medidas conductimétricas y este hecho era mas acusado precisamente en los electrolitos fuertes, al estudiar tales discrepancias. Noyes y Falk⁽¹³⁹⁾ y Lewis⁽¹⁴⁰⁾ establecieron la total disociación de los electrolitos fuertes.

Bjerrum⁽¹⁴¹⁾ estimaba que los electrolitos fuertes están totalmente disociados, pero que tal hecho puede estar enmascarado por otro hecho, que es la carga de los iones y las interacciones de éstos entre sí.

Actualmente se acepta que en las disoluciones de electrolitos, las moléculas del soluto están completamente disociadas en sus iones, siendo tanto mas real esta situación cuanto mas diluida sea la disolución.

El problema de las interacciones iónicas y su competencia con la agitación térmica fue tratado de resolver por primera vez por Milner⁽¹⁴²⁾. Trató de calcular la energía libre de naturaleza electrostática, pero como quiera que promediaba las configuraciones posibles, que eran muy numerosas, la solución sólo fue aproximada, pues los cálculos se aplicaban a todo el sistema de iones. Como ya se vió en 3.2.2.3 Debye y Hückel llegaron a la solución más satisfactoria del problema mediante la hipótesis del ion central⁽¹⁴³⁾. Milner consiguió, no obstante, una relación aproximada para disoluciones muy diluidas de electrolitos, de cargas $+Z.e$ y $-Z.e$, en la cual se llega a una dependencia de $1-\phi$ y $l_n\gamma_{\pm}$.

La relación que fue aplicada desde 1913 es

$$1 - \phi = \frac{\pi}{3} \left[\left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \cdot \frac{Z^2 \cdot e^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \right]^{3/2}$$

Recordemos que

$$l_n\gamma_{\pm} = \frac{e^2 \cdot \kappa}{2\epsilon \cdot k \cdot T} \cdot Z_+ \cdot Z_-$$

según se vió en 3.2.2.3, en tanto que (N/V) expresa la concentración, siendo N el número de pares de iones.

Recordemos también, según se vió en 3.2.2.3, que

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 \cdot N_A \cdot \rho_1 \cdot I}{1000 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{1/2}$$

Y

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \left[\frac{(2\pi \cdot N_A \cdot \rho_1)^{1/2}}{2,303} \cdot \left(\frac{e^2}{10 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \right] \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}$$

y como además

$$1 - \phi = \frac{\pi}{3} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/2} \cdot \left[\frac{Z^2 \cdot e^2}{\epsilon \cdot k \cdot T} \right]^{3/2}$$

podremos decir que $1 - \phi$ y $\log_{10} \gamma_{\pm}$, dependen ambos de la concentración elevada a un medio en primera aproximación, siendo ellos directamente proporcionales en valor absoluto. Cabe resaltar que los resultados de Debye-Hückel difieren de los Milner sólo por el factor $(2/\pi)^{1/2}$.

Con los razonamientos anteriormente citados no es de extrañar que la fórmula empírica

$$1 - \phi = \alpha \cdot m^{1/2}$$

ensayada por Bronsted⁽¹⁴⁴⁾ y Lewis-Randall⁽¹⁴⁵⁾ para disoluciones de electrolitos 1-1, en el periodo intermedio entre los trabajos de Milner (en 1913) y Debye-Hückel (en 1923), tuviese cierto éxito. Lewis y Randall dieron a α valores entre 0,3 y 0,45, mientras Bronsted asignó a α el valor 0,32 para electrolitos en agua a 0°C. La teoría de Debye-Hückel se adaptaría mejor a la fórmula dada con un valor de $\alpha=0,374$.

En todo caso, si las disoluciones son diluidas, la fórmula

$1-\phi = \alpha \cdot m^{1/2}$ tiene su justificación teórica rigurosa; en efecto, según vimos en 3.2.2.2.

$$l_n \gamma_{\pm} = (\phi - 1) + \int_0^m (\phi - 1) \cdot dl_n m$$

por tanto

$$\begin{aligned} dl_n \gamma_{\pm} &= d\phi + \frac{\phi - 1}{m} \cdot dm \\ m dl_n \gamma_{\pm} &= m \cdot d\phi + (\phi - 1) \cdot dm \\ m dl_n \gamma_{\pm} &= d[(\phi - 1) \cdot m] \\ \int m dl_n \gamma_{\pm} &= (\phi - 1) \cdot m \\ 1 - \phi &= -\frac{1}{m} \int m \cdot dl_n \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

A partir de esta última expresión se puede aplicar la ley límite de Debye-Hückel.

$$\begin{aligned} 1 - \phi &= -\frac{1}{m} \int m \cdot 2,303 \cdot dA_{\gamma} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} = \\ &= -\frac{1}{m} \int m \cdot 2,303 \cdot A_{\gamma} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \frac{1}{2} \cdot I^{-1/2} dI \end{aligned}$$

En el caso mas general, entre la fuerza iónica y la molalidad, existe la relación $I = n \cdot m$, y así

$$\begin{aligned}
 1-\phi &= -\frac{1}{I} \int_0^I I \cdot 2,303 \cdot A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \frac{1}{2} \cdot I^{-\frac{1}{2}} dI = \\
 &= -\frac{1}{I} \left[2,303 \cdot A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{I^{3/2}}{\frac{3}{2}} \right]_0^I
 \end{aligned}$$

con lo que finalmente tenemos

$$1-\phi = -\left(\frac{2,303}{3}\right) \cdot A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}$$

y también

$$1-\phi = -\left(\frac{2,303}{3}\right) \cdot \log_{10} \gamma_\pm$$

En el caso de electrolitos simples 1-1, ocurre que

$$|Z_+| = |Z_-| = |Z| = 1$$

$I = m$, pues $n = 1$, y el valor de α será tal que

$$Z^2 \cdot \alpha = -Z_+ \cdot Z_- \cdot \alpha = -\left(\frac{2,303}{3}\right) \cdot A_\gamma \cdot 1 \cdot (-1) = \left(\frac{2,303}{3}\right) \cdot A_\gamma = \alpha$$

y siendo a 0°C el valor de A_γ , para el agua como disolvente, de 0,488⁽¹⁴⁶⁾, se obtendría para α el valor de 0,374 mencionado anteriormente, en la fórmula $1-\phi = \alpha \cdot m^{1/2}$.

No obstante, la aplicación de la ley límite de Debye-Hückel para evaluar $1-\phi$, así como $l_a\gamma_{\pm}$, es inadecuada a altas concentraciones, y también cuando $Z > 1$, pues las desviaciones experimentales son grandes respecto a la teoría; pero en realidad, tal situación, que se debe a las interacciones específicas entre los iones, ya había sido detectada por Bronsted antes del advenimiento de la teoría de Debye-Hückel; en efecto, Bronsted⁽¹⁴⁷⁾ estableció unas fórmulas empíricas que ajustan muy bien los datos experimentales, para disoluciones de electrolitos simples M-X, para valores de la fuerza iónica alrededor de $I=0,1$, si bien utilizando valores de α inferiores a los que pudieran desprenderse de la teoría de Debye-Hückel. Tales fórmulas son:

$$1-\phi = \alpha \cdot Z^2 \cdot I^{1/2} - \beta_{MX} \cdot m$$

$$2,303 \cdot \log_{10} \gamma_{\pm} = -3\alpha \cdot Z^2 \cdot I^{1/2} + 2\beta_{MX} \cdot m$$

En la notación M-X, M representa al catión y X representa al anión, siendo β_{MX} un coeficiente de interacción específica entre el anión y el catión, que está relacionado con la diferencia de radios iónicos, además de depender de la temperatura, al igual que le ocurría a α .

Una combinación lineal de las dos ecuaciones anteriores con eliminación de los primeros términos del segundo miembro, y posterior transposición de términos, nos lleva a la ecuación:

$$1-\phi = -\left(\frac{2,303}{3}\right)\log_{10}\gamma_{\pm} - \frac{\beta_{MX}}{3}.m$$

que expresa como al aumentar la molalidad, se desfasa cada vez mas la proporcionalidad entre los valores absolutos de $1-\phi$ y $\log_{10}\gamma_{\pm}$.

Por su parte el término $\alpha.Z^2.I^{1/2}$ sería:

$$\begin{aligned}\alpha.Z^2.I^{1/2} &= (1-\phi) + \beta_{MX}.m \\ \alpha.Z^2.I^{1/2} &= -\left(\frac{2,303}{3}\right).\log_{10}\gamma_{\pm} + \frac{2}{3}\beta_{MX}.m\end{aligned}$$

Por su parte, si se compara la ecuación dada por Bronsted

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -\frac{3\alpha.Z^2.I^{1/2}}{2,303} + \frac{2\beta_{MX}.m}{2,303}$$

con las ecuaciones corregidas de la ley de Debye-Hückel, vistas mas anteriormente

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = \frac{A_{\gamma}.Z_{+}.Z_{-}.I^{1/2}}{1+B_1.a.I^{1/2}} = -\frac{A_{\gamma}.Z^2.I^{1/2}}{1+B_1.a.I^{1/2}}$$

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = \frac{A_{\gamma}.Z_{+}.Z_{-}.I^{1/2}}{1+B.D.I^{1/2}} = -\frac{A_{\gamma}.Z^2.I^{1/2}}{1+B.D.I^{1/2}}$$

hay correspondencia experimental entre ambos tratamientos, lo cual se comprobó entre los años veinte y los años treinta; lo que ocurre en realidad es que la ecuación de Bronsted corresponde al

uso de $a = 0$, ó de $D = 0$, pero utilizando valores de α mas pequeños que los que corresponden a la ley de Debye-Hückel.

En 1935 Guggenheim⁽¹⁴⁸⁾ logró aunar ambos tratamientos en el aspecto matemático-formal. Su idea fue asignar para a un valor estándar en las proximidades de los 3 Å, con lo cual resulta $B_1 \cdot a = 1$.

Por ejemplo, en el caso del agua como disolvente, $B_1 = 0,3281 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ a 25°C, cuyo valor al ser multiplicado por un valor de a , algo mayor de $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$, da como resultado $B_1 \cdot a = 1$ ⁽¹⁴⁶⁾.

De esta forma, Guggenheim estableció la ecuación para un electrolito simple, M-X

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + B_{MX} \cdot m$$

en la cual, B_{MX} es ajustable para cada electrolito, sin grandes complicaciones.

Obviamente, B_{MX} está relacionado con β_{MX} , según

$$B_{MX} = \frac{2 \beta_{MX}}{2,303} \quad \text{o} \quad \beta_{MX} = \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2}$$

La última ecuación, debida a Guggenheim, puede ser aplicada para hallar $1-\phi$ en la expresión ya conocida anteriormente:

$$1-\phi = -\frac{1}{m} \int m \cdot dl_n \gamma_{\pm}$$

Así pues, podemos realizar la deducción que se expone a continuación:

$$\begin{aligned} 1-\phi &= -\frac{1}{m} \int m \cdot 2,303 \cdot d \log_{10} \gamma_{\pm} = \\ &= -\frac{1}{I} \cdot \int I \cdot 2,303 \cdot d \log_{10} \gamma_{\pm} = \\ &= -\frac{1}{I} \left[[I \cdot \log_{10} \gamma_{\pm}]_{0,1}^{I, \gamma_{\pm}} \cdot 2,303 - \int_0^I 2,303 \cdot \log_{10} \gamma_{\pm} \cdot dI \right] = \\ &= -2,303 \cdot \frac{A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 2,303 \cdot B_{MX} \cdot m + \\ &+ \frac{1}{I} \int_0^I 2,303 \left[\frac{A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + B_{MX} \cdot \frac{I}{n} \right] dI \end{aligned}$$

Para la integración de la función $I^{1/2}/1+I^{1/2}$, es sabida la necesidad de realizar el cambio de variable $y = I^{1/2}$, y ello dará

lugar a la introducción de la famosa función $\sigma(y)$, muy importante en la teoría de disoluciones de electrolitos y siempre muy empleada por Guggenheim y Turgeon, así como por investigadores posteriores a ellos⁽¹⁴⁹⁾, y que será también empleada en la presente memoria para ajustar los resultados experimentales.

$$\begin{aligned} \int \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} dI &= \int \frac{2I \cdot \frac{1}{2} I^{-\frac{1}{2}}}{1+I^{1/2}} dI = \\ &= 2 \int \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} dI = 2 \int \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} dI \end{aligned}$$

Es ahora cuando se hace necesario el cambio de variable $y = I^{1/2}$, que equivale a decir $I = y^2$, y con ello $dI = 2y \cdot dy$; así pues,

$$\begin{aligned} \int 2 \int \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} dI &= \int 2 \cdot \int \frac{y}{1+y} \cdot 2y \cdot dy = \\ &= 2 \cdot \int \frac{y^2}{1+y} dy = 2 \int \frac{y^2}{1+y} dy \end{aligned}$$

Ahora se aplican los cálculos de división de polinomios

$$\begin{aligned} \int \frac{y^2}{1+y} dy &= \int \left(y - \frac{y}{1+y} \right) dy = \frac{y^2}{2} - \int \frac{y}{1+y} dy = \\ &= \frac{y^2}{2} - \int \left(1 - \frac{1}{1+y} \right) dy = \frac{y^2}{2} - y + \int \frac{dy}{1+y} = \\ &= \frac{y^2}{2} - y + \ln(1+y) \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$\int 2 l_n(1+y) \cdot 2y \cdot dy = 2 \cdot l_n(1+y) \cdot y^2 - 2 \left[\frac{y^2}{2} - y + l_n(1+y) \right] =$$

$$= 2 \cdot l_n(1+y) \cdot y^2 - y^2 + 2y - 2 \cdot l_n(1+y)$$

Por lo que finalmente

$$\int \frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} dI = I - 2 \cdot I^{1/2} + 2 \cdot l_n(1+I^{1/2})$$

Volviendo ahora al cálculo de $1-\phi$, tenemos

$$1-\phi = -2,303 \cdot \frac{A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 2,303 \cdot B_{MX} \cdot m +$$

$$+ \frac{1}{I} \left[2,303 \cdot A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot (I - 2I^{1/2} + 2 l_n(1+I^{1/2})) + \right.$$

$$\left. + \frac{2,303 \cdot B_{MX} \cdot I^2}{2n} \right] =$$

$$= -2,303 \cdot \frac{A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 2,303 \cdot B_{MX} \cdot m +$$

$$+ \frac{1}{I} \cdot 2,303 \cdot A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot (I - 2I^{1/2} + 2 \cdot l_n(1+I^{1/2})) +$$

$$+ \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m =$$

$$= -2,303 \cdot A_Y \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \frac{1}{I} \left[\frac{I^{3/2}}{1+I^{1/2}} - I + 2I^{1/2} - 2I_n(1+I^{1/2}) \right] - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m$$

Como quiera que se trata de relacionar $1-\phi$ con $I^{1/2}$, es por lo que se hará $1/I = I^{1/2}/I^{3/2}$; y por otra parte, como históricamente varios investigadores (entre ellos Guggenheim y Turgeon)⁽¹⁴⁹⁾ trabajaron con el valor 3α , dándole la denominación de α , pero dándole el valor correcto, que sería el triple del que aquí se maneja para cada disolvente, y a cada temperatura; en el segundo miembro de la última ecuación dividiremos y multiplicaremos por 3, para llegar a la introducción de la función $\sigma(y)$.

$$\begin{aligned} 1-\phi &= -\frac{2,303 \cdot A_Y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \frac{3}{I^{3/2}} \left[\frac{I^{3/2}}{1+I^{1/2}} - I + \right. \\ &\quad \left. + 2I^{1/2} - 2I_n(1+I^{1/2}) \right] - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m = \\ &= -\frac{2,303 \cdot A_Y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \frac{3}{I^{3/2}} \cdot \left[\frac{I^{3/2} - I + 2I^{1/2} - I^{3/2} + 2I}{1+I^{1/2}} \right. \\ &\quad \left. - 2I_n(1+I^{1/2}) \right] - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m = \\ &= -\frac{2,303 \cdot A_Y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \frac{3}{I^{3/2}} \cdot \left[\frac{I + 2I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - \right. \\ &\quad \left. - 2I_n(1+I^{1/2}) \right] - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{2,303 \cdot A_y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \frac{3}{I^{3/2}} \cdot \left[\frac{I+2I^{1/2}+1}{1+I^{1/2}} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{1+I^{1/2}} - 2I_n(1+I^{1/2}) \right] - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m = \\
&= -\frac{2,303 \cdot A_y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \frac{3}{I^{3/2}} \cdot \left[1+I^{1/2} - \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{1+I^{1/2}} - 2I_n(1+I^{1/2}) \right] - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m =
\end{aligned}$$

Así pues, queda introducida la función $\sigma(y)$, que es

$$\sigma(y) = \frac{3}{y^3} \cdot \left[1+y - \frac{1}{1+y} - 2I_n(1+y) \right]$$

y que al ser $y = I^{1/2}$, se puede decir

$$\sigma(I^{1/2}) = \frac{3}{I^{3/2}} \cdot \left[1+I^{1/2} - \frac{1}{1+I^{1/2}} - 2I_n(1+I^{1/2}) \right]$$

con lo cual podemos finalmente decir

$$1 - \phi = -\frac{2,303 \cdot A_y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m$$

si bien, teniendo en cuenta que $2,303 \cdot B_{MX}/2 = \beta_{MX}$, es frecuente expresar

$$1 - \phi = - \frac{2,303 \cdot A_y}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \beta_{MX} \cdot m$$

y recordando que $2,303 \cdot A_y / 3 = \alpha$, también es frecuente expresar

$$1 - \phi = - \alpha \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \beta_{MX} \cdot m$$

que sólo se diferenciaría de la fórmula empírica de Bronsted en el factor $\sigma(I^{1/2})$, si $|Z_+| = |Z_-| = Z$, con un valor de α dado por la teoría de Debye-Hückel.

En el caso de electrolitos simples, 1-1 puede decirse

$$1 - \phi = - \frac{2,303 \cdot A_y}{3} \cdot m^{1/2} \cdot \sigma(m^{1/2}) - \frac{2,303 \cdot B_{MX}}{2} \cdot m$$

La función $\sigma(y)$ tiende a la unidad para bajos valores de y , I o m , como es natural, pues en el caso anterior $1 - \phi$ se aproximaría a $\alpha \cdot m^{1/2}$, al ser $m^{1/2} > m$, para bajos valores de m . En efecto, aplicando por partes el desarrollo de Mac-Laurin a la función $\sigma(y)$ tenemos que

$$\frac{1}{1+y} = 1 - y + y^2 - y^3 + y^4 - y^5 + y^6 - y^7 + y^8 \dots$$

$$\ln(1+y) = y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} + \frac{y^5}{5} - \frac{y^6}{6} + \frac{y^7}{7} - \frac{y^8}{8} + \dots$$

por lo cual

$$\begin{aligned}
\sigma(y) &= \frac{3}{y^3} \left[1+y - \frac{1}{1+y} - 2I_n(1+y) \right] = \\
&= \frac{3}{y^3} [1+y - 1 + y - y^2 + y^3 - y^4 + y^5 - y^6 + y^7 - y^8 + \dots \\
&\dots - 2y + \frac{2y^2}{2} - \frac{2y^3}{3} + \frac{2y^4}{4} - \frac{2y^5}{5} + \frac{2y^6}{6} - \frac{2y^7}{7} + \frac{2y^8}{8} - \dots] = \\
&= \frac{3}{y^3} \left[\frac{1}{3}y^3 - \frac{2}{4}y^4 + \frac{3}{5}y^5 - \frac{4}{6}y^6 + \frac{5}{7}y^7 - \frac{6}{8}y^8 + \dots \right] = \\
&= 1 - 3 \left(\frac{2}{4}y - \frac{3}{5}y^2 + \frac{4}{6}y^3 - \frac{5}{7}y^4 + \frac{6}{8}y^5 - \dots \right)
\end{aligned}$$

Así pues, queda visto que si $y \rightarrow 0$, $\sigma(y) \rightarrow 1$, y ésta es otra razón para que el número 3 apareciese en la función $\sigma(y)$ como factor, pues si no, la función $\sigma(y)$ hubiese tendido a $1/3$ al tender y a 0.

Una cuestión importante es que la ecuación de Guggenheim puede aplicarse para el cálculo de coeficientes de actividad de iones individuales en una disolución de mezcla de electrolitos⁽¹⁵⁰⁾. Así si M'-X' es un electrolito concreto:

$$\log_{10} \gamma_{M'} = -A_{\gamma} \cdot \frac{Z_{M'}^2 \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \sum_X B_{M'X} \cdot m_X$$

$$\log_{10} \gamma_{X'} = -A_{\gamma} \cdot \frac{Z_{X'}^2 \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \sum_M B_{MX'} \cdot m_M$$

siendo $Z_{M'}$ la carga del catión, $Z_{X'}$ la carga del anión, ambos pertenecientes al electrolito concreto $M'-X'$, $B_{M'X}$ cada coeficiente de interacción específica entre el catión M' con cada anión, m_X la molalidad de cada anión, aplicándose la sumatoria a todos los aniones presentes en la disolución, $B_{MX'}$ cada coeficiente de interacción específica entre el anión X' con cada catión, m_M la molalidad de cada catión, aplicándose la sumatoria a todos los cationes presentes en la disolución.

Como quiera que

$$v \cdot \log_{10} \gamma_{\pm} = v_+ \cdot \log_{10} \gamma_{M'} + v_- \cdot \log_{10} \gamma_{X'}$$

siendo γ_{\pm} el coeficiente de actividad iónico medio del electrolito $M'-X'$, y por otra parte

$$v_+ \cdot Z_{M'}^2 + v_- \cdot Z_{X'}^2 = -v \cdot Z_+ \cdot Z_-$$

$$v = v_+ + v_-$$

tendremos la relación

$$\begin{aligned}
v \cdot \log_{10} \gamma_{\pm} &= -A_{\gamma} \cdot \frac{v_{+} \cdot Z_{M'}^2 \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + v_{+} \cdot \sum_X B_{M'X} \cdot m_X - \\
&\quad - A_{\gamma} \cdot \frac{v_{-} \cdot Z_{X'}^2 \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + v_{-} \cdot \sum_M B_{MX'} \cdot m_M = \\
&= v \cdot A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + v_{+} \cdot \sum_X B_{M'X} \cdot m_X + v_{-} \cdot \sum_M B_{MX'} \cdot m_M \\
\log_{10} \gamma_{\pm} &= A_{\gamma} \cdot Z_{+} \cdot Z_{-} \cdot \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{v_{+}}{v_{+} + v_{-}} \cdot \\
&\quad \cdot \sum_X B_{M'X} \cdot m_X + \frac{v_{-}}{v_{+} + v_{-}} \cdot \sum_M B_{MX'} \cdot m_M
\end{aligned}$$

Para hallar la expresión de $1-\phi$ a partir de la última ecuación, se debe tener en cuenta que cada electrolito tiene su coeficiente $\gamma_{\pm i}$. Hasta ahora se suponía un solo electrolito y el disolvente; en nuestro caso actual tenemos el disolvente con una mezcla de electrolitos, y eso debe tenerse en cuenta al deducir la expresión de $1-\phi$, partiendo por vía de la ecuación de Gibbs-Duhem.

La ecuación que clásicamente se formula

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

sería más práctico formularla como

$$\left(\sum_i n_i d\mu_i\right) + n_1 \cdot d\mu_1 = 0$$

pero bien entendido que el subíndice i se extiende en la sumatoria no a todos los componentes, sino mas bien a todos menos el disolvente, es decir a todos los electrolitos. Por tanto

$$\begin{aligned}\sum_i n_i d\mu_i &= -n_1 \cdot d\mu_1 \\ -d\mu_1 &= \sum_i \frac{n_i}{n_1} d\mu_i\end{aligned}$$

y según lo visto en 3.2.2.1

$$-d\mu_1 = \sum_i \frac{M_1 \cdot m_i}{1000} \cdot d\mu_i = \frac{M_1}{1000} \cdot \sum_i m_i \cdot d\mu_i$$

También según lo visto en 3.2.2.1

$$\begin{aligned}dl_n a_1 &= \frac{M_1}{1000} \sum_i m_i \cdot v_i \cdot (dl_n m_i + dl_n \gamma_{+i}) \\ -\sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n \gamma_{+i} &= \sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n m_i + \frac{1000}{M_1} dl_n a_1\end{aligned}$$

Según lo visto en 3.2.2.2 se formulaba

$$\frac{1000}{M_1} \cdot l_n a_1 = -v \cdot \phi \cdot m$$

Pero se trataba de un solo electrolito.

Al ser una mezcla de electrolitos se tiene

$$\frac{1000}{M_1} \cdot l_n a_1 = -\phi \cdot \sum_i v_i \cdot m_i$$

lo cual conlleva que

$$-\sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n \gamma_{\pm i} = \sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n m_i d(\phi \cdot \sum_i v_i \cdot m_i)$$

$$-\sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n \gamma_{\pm i} = \sum_i v_i \cdot 1 \cdot dm_i - \phi \cdot \sum_i v_i \cdot dm_i - d\phi \cdot \sum_i v_i \cdot m_i$$

$$-\sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n \gamma_{\pm i} = (1 - \phi) \cdot \sum_i v_i \cdot dm_i - d\phi \cdot \sum_i v_i \cdot m_i$$

$$-\sum_i m_i \cdot v_i \cdot dl_n \gamma_{\pm i} = d\left[(1 - \phi) \cdot \sum_i v_i \cdot m_i\right]$$

$$-\sum_i \left[v_i \cdot \int m_i \cdot dl_n \gamma_{\pm i} \right] = (1 - \phi) \cdot \sum_i v_i \cdot m_i$$

$$1 - \phi = \frac{-\sum_i \left[v_i \cdot \int m_i \cdot dl_n \gamma_{\pm i} \right]}{\sum_i v_i \cdot m_i}$$

Aplicando a esta expresión la fórmula que da $\log_{10} \gamma_{\pm}$, y consecuentemente $l_n \gamma_{\pm}$, para cada electrolito en una mezcla de

electrolitos, vista anteriormente, y utilizando la integración y cálculos similares a los vistos hasta ahora, si bien con mayor aparato matemático, se llega finalmente a la ecuación:

$$1 - \phi = \frac{2,303}{3} \cdot A_V \cdot \frac{2I^{3/2} \cdot \sigma(I^{1/2})}{\sum_M m_M + \sum_X m_X} - \frac{2 \sum_M \sum_X \beta_{MX} \cdot m_M \cdot m_X}{\sum_M m_M + \sum_X m_X}$$

Es interesante comprobar que para un solo electrolito la ecuación

$$1 - \phi = - \frac{2,303 \cdot A_V}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \beta_{MX} \cdot m$$

ya citada anteriormente, es un caso particular de la que acaba de exponerse. Si así fuere:

$$1 - \phi = \frac{2,303}{3} \cdot A_V \cdot \frac{2I}{m_M + m_X} \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \frac{2\beta_{MX} \cdot m_M \cdot m_X}{m_M + m_X}$$

Como

$$I = \frac{1}{2} (v_+ \cdot m \cdot z_+^2 + v_- \cdot m \cdot z_-^2) = m \cdot \frac{v_+ \cdot z_+^2 + v_- \cdot z_-^2}{2}$$

$$v_+ \cdot z_+^2 + v_- \cdot z_-^2 = -v \cdot z_+ \cdot z_- \text{ según se vio en 3.2.2.3}$$

$$\frac{2I}{m_M + m_X} = -z_+ \cdot z_-$$

y por su parte

$$\begin{aligned} \frac{2\beta_{MX} \cdot m_M \cdot m_X}{m_M + m_X} &= \frac{2\beta_{MX} \cdot m \cdot \nu_+ \cdot m \cdot \nu_-}{m \cdot \nu_+ + m \cdot \nu_-} = \frac{2\beta_{MX} \cdot m^2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_-}{m \cdot (\nu_+ + \nu_-)} = \\ &= \beta_{MX} \cdot m \cdot \frac{2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \end{aligned}$$

Con lo cual desembocamos nuevamente en la expresión

$$1 - \phi = - \frac{2,303 \cdot A_\gamma}{3} \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \frac{2\nu_+ \cdot \nu_-}{\nu_+ + \nu_-} \cdot \beta_{MX} \cdot m$$

que es exactamente la ecuación que tratábamos de cotejar, salvo el factor $2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_- / \nu_+ + \nu_-$. No obstante, en electrolitos simétricos, 1-1, 2-2, 3-3, en que $\nu_+ = 1$ y $\nu_- = 1$ y que son en realidad en los que primero se pensó al realizar las correcciones a la teoría de Debye-Hückel, así como las fórmulas tipo Bronsted, no existe el mas mínimo problema, pues el factor $2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_- / \nu_+ + \nu_-$ es la llamada media armónica de ν_+ y ν_- , y la media armónica de 1 y 1 es 1, con lo cual toda la ecuación concuerda con la que tratábamos de cotejar. Si ν_+ , o ν_- , o ambos fuesen distintos de 1, el valor de β_{MX} aparecería enmascarado, por lo cual Guggenheim y Turgeon⁽¹⁴⁹⁾ establecieron para una disolución de un solo electrolito las ecuaciones de $\log_{10}\gamma_{\pm}$ y $1 - \phi$ de la forma

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = \frac{A_\gamma \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \nu_H \cdot \frac{2\beta_{MX}}{2,303} \cdot m$$

$$1 - \phi = - \frac{2,303 \cdot A_Y \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2} \cdot \sigma(I^{1/2}) - \nu_H \cdot \beta_{MX} \cdot m}{3}$$

siendo ν_H , la media armónica de ν_+ y ν_- .

$$\nu_H = \frac{2 \cdot \nu_+ \cdot \nu_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

El valor experimental de B_{MX} lo conservan, pero ya no se puede decir $B_{MX} = 2 \beta_{MX} / 2,303$, pues lo correcto será

$$B_{MX} = \frac{2 \cdot \nu_H \cdot \beta_{MX}}{2,303}$$

conservándose pues, la ecuación

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{A_Y \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + B_{MX} \cdot m$$

Esta ecuación para electrolitos 1-1 se transforma, al ser $I = m$, en

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = - \frac{A_Y \cdot m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} + B_{MX} \cdot m$$

con lo cual

$$B_{MX} = \frac{\log_{10} \gamma_{\pm} + \frac{A_{\gamma} \cdot m^{1/2}}{1+m^{1/2}}}{m}$$

Aplicando valores experimentales en la última fórmula para hallar B_{MX} parece ser que varía con la molalidad, si bien es mayor la variación para bajos valores de m , y menor para valores altos de m ⁽¹⁵¹⁾. No obstante los valores de B_{MX} que han sido expuestos hasta ahora se suponen constantes con la molalidad y así se procede consecuentemente al efectuar las correspondientes integrales o integraciones para pasar de $\log_{10} \gamma_{\pm}$ o $\log_{10} \gamma_{\pm i}$ al cálculo de $1-\phi$.

En el caso de electrolitos a altas concentraciones o $Z > 1$, ya se indicó que los resultados se apartan cada vez mas del tratamiento original de Debye-Hückel. Ha sido frecuente, para subsanar este problema, justificar los resultados suponiendo que existe formación de pares iónicos^(135,152-155).

Guggenheim y Prue estiman que la formación de pares iónicos es un tratamiento poco comprobado, aunque explica termodinámicamente las disoluciones acuosas de electrolitos 2-2. Ellos dan mas credibilidad a los cálculos realizados con distintas constantes de asociación y diversos parámetros ajustables, que para una misma disolución justifica igual los resultados experimentales^(135,156-158).

3.2.3.-Modelo para el Tratamiento de Disoluciones Micelares Iónicas.

En 1983 Burchfield y Woolley idearon un modelo que justifica muy bien los resultados experimentales del coeficiente osmótico, ϕ , en disoluciones micelares iónicas, cuyo disolvente es el agua, y que será aplicado también en la presente memoria, sirviendo para discutir los números de agregación de las micelas formadas en disolución acuosa de los n-alcanoatos de talio(I) estudiados⁽¹⁵⁹⁾.

La aplicación de las expresiones de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos a disoluciones de electrolitos que contenían componentes reaccionantes fue históricamente muy difícil. Hace tiempo Van Risselberghe⁽¹⁶⁰⁾ consideró los efectos de equilibrio para disoluciones de electrolitos simples débiles, como el ácido acético en agua. Mas recientemente ha habido autores que han dado expresiones de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos para disoluciones de electrolitos relativamente sencillos y con reacciones bien definidas en el sistema⁽¹⁶¹⁻¹⁶⁵⁾.

Han sido pocas publicaciones las dedicadas al tratamiento de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos de disoluciones micelares iónicas, debido a la dificultad de establecer los

equilibrios entre la disolución ordinaria y la micelar que coexisten en el sistema global.

Van Rysselberghe⁽¹⁶⁶⁾, Hartley⁽¹⁶⁷⁾ y Donnan⁽¹⁶⁸⁾ describieron modelos, en la década de los años treinta, para ajustar los coeficientes osmóticos de disoluciones micelares iónicas, que resultaron mas teóricos que prácticos, al no justificar cuantitativamente los datos experimentales, si bien había un acercamiento cualitativo.

En los años setenta Mille y Vanderkooi⁽¹⁶⁹⁾, por medio de la ecuación de Poisson-Boltzmann, realizaron cálculos que desembocaron en la justificación de los resultados de coeficientes osmóticos de algunas disoluciones micelares acuosas, hasta una molalidad de 0,5, pero que resultaron inadecuados para otras disoluciones micelares.

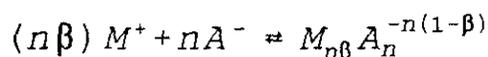
A principios de los años ochenta, Douheret y Viallard⁽¹⁷⁰⁾ establecieron una ecuación con cinco parámetros que expresaba el coeficiente de actividad iónico medio en disoluciones micelares iónicas y que tuvo éxito al ser aplicada a disoluciones acuosas de n-alcanoatos de sodio, desde el pentanoato al nonanoato. Hubo concordancia entre los resultados experimentales y la teoría. El modelo en el que se basaba la ecuación suponía la micela eléctricamente neutra. El coeficiente de actividad iónico medio dependía

de dos parámetros, que son la constante de equilibrio de micelización y el número de agregación micelar, además de depender también del coeficiente de actividad para el monómero y del coeficiente de actividad para la micela, dependiendo además, como es natural de la molalidad de la disolución. El logaritmo del coeficiente de actividad para la micela variaba linealmente con la molalidad, mediante una constante que era el tercer parámetro. El coeficiente de actividad para el monómero dependía de la concentración molar, c , y de dos parámetros que multiplicaban como coeficientes a los términos c y $c^{3/2}$ de un desarrollo en serie de $c^{-1/2}$ y que acababa en $c^{3/2}$. En total, eran pues, cinco parámetros, los que deberían ajustarse para hacer concordar la teoría con los resultados experimentales. Como se ha dicho, la ecuación que expresaba el coeficiente de actividad iónico medio concordó satisfactoriamente, para disoluciones acuosas de *n*-alcanoatos de sodio, con los resultados experimentales, desde el pentanoato al nonanoato, a molalidades desde 0,1 a 2, y a 25°C de temperatura. El punto débil de la teoría y cálculos de Douheret y Viillard radicó en que uno de los parámetros, el número de agregación micelar, resultaba siempre mas bajo que el que figuraba en los trabajos y publicaciones de otros autores, para los *n*-alcanoatos de sodio, en cada caso concreto.

El modelo ideado en 1983 por Burchfield y Woolley, antes citado, se basa a su vez en el modelo de acción de masas, inclu-

yendo un solo agregado micelar en la disolución acuosa de cada substancia. Supone micelas cargadas eléctricamente y la existencia de los correspondientes contraiones⁽¹⁵⁹⁾. La formación de micelas se considera que se produce repentinamente a partir de la concentración micelar crítica. El modelo fue aplicado con éxito a surfactantes iónicos en disolución acuosa, tales como el dodecil sulfato de sodio, los bromuros de noniltrimetilamonio y deciltrimetilamonio, el hidrobromuro de octilamina, y por último, y esto es interesante como punto de comparación respecto a la presente memoria, fue aplicado también al octanoato de sodio y a los decanoatos de sodio y de potasio. Las temperaturas de trabajo en estos n-alcanoatos de sodio varió desde algo más de 0°C hasta 50°C. En nuestra memoria quedan reflejadas temperaturas de trabajo superiores, para los n-alcanoatos de talio (I). El modelo citado supone electrolitos fuertes de tipo 1-1, a dilución infinita. Las correspondientes ecuaciones se deducirán suponiendo un surfactante aniónico, si bien, para surfactantes catiónicos las deducciones serían similares.

El equilibrio en la micelización se supone de la forma:



El monómero surfactante se representa por M^+A^- , estando la micela formada por n monómeros. $(1-\beta)$ es el tanto por uno de

contraiones, positivos en nuestro caso, que se separan de la micela, quedando en la disolución junto con los iones M^+ que hubiere antes de formarse micelas. $(1-\beta)$ es, pues, el llamado grado de disociación micelar. β es el tanto por uno de contraiones que quedan unidos a la micela. Por tanto, en la micela habrá n iones A^- y $n\beta$ contraiones M^+ , con lo cual la micela quedará con una carga negativa por valor de $n-n\beta$, es decir $-n(1-\beta)$. Todo lo dicho justifica el equilibrio antes esquematizado.

Si la molalidad de la disolución es m , y m_A es la concentración micelar crítica (molal), m_A coincidirá con la molalidad de los iones negativos, A^- .

Si llamamos m_B a la molalidad de la disolución micelar, y tenemos en cuenta que cada micela está formada por n iones A^- , se deduce que:

$$m = m_A + n \cdot m_B$$

De lo expuesto se infiere, tal como hoy día se acepta, que una disolución micelar coexiste con la disolución ordinaria que había antes de llegar a la c.m.c.

Se entiende por grado de micelización, el tanto por uno

micelizado de la molalidad de la disolución.

$$\alpha = \frac{m - m_A}{m}$$

y como m_A se supone constante por ser la c.m.c., el grado de micelización aumenta con la molalidad, a partir de la c.m.c., pero nunca llega a valer 1, como es natural.

Por otra parte

$$\alpha = \frac{n \cdot m_B}{m}$$

por lo cual se establece que para $m < m_A$, no existe m_B , y por tanto, $\alpha = 0$.

También podemos decir que

$$m_B = \frac{m \cdot \alpha}{n}$$

A su vez, $m_A = m - n \cdot m_B = m - m \cdot \alpha = m \cdot (1 - \alpha)$

$$m_A = m \cdot (1 - \alpha)$$

Por su parte, la molalidad de los iones positivos, m_M , procede de la disolución ordinaria y además de los contraiones que

liberan las micelas

$$\begin{aligned}
 m_M &= m_A + n(1-\beta) \cdot m_B \\
 m_M &= m_A + n \cdot m_B - n \cdot \beta \cdot m_B = m - n \cdot \beta \cdot m_B = \\
 &= m - m \cdot \alpha \cdot \beta = m \cdot (1 - \alpha \cdot \beta) \\
 m_M &= m \cdot (1 - \alpha \cdot \beta)
 \end{aligned}$$

Así pues, la constante de equilibrio de micelización puede expresarse por

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{m_B \cdot \gamma_B}{m_M^{n\beta} \cdot \gamma_M^{n\beta} \cdot m_A^n \cdot \gamma_A^n} \\
 K &= \frac{\frac{m \cdot \alpha}{n}}{m^{n\beta} \cdot (1 - \alpha \cdot \beta)^{n\beta} \cdot m^n \cdot (1 - \alpha)^n} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_M^{n\beta} \cdot \gamma_A^n} = \\
 &= \frac{\alpha}{n \cdot (1 - \alpha \cdot \beta)^{n\beta} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot m^{(n\beta+n-1)}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_M^{n\beta} \cdot \gamma_A^n}
 \end{aligned}$$

Los coeficientes de actividad de las especies presentes en la disolución, γ_M , γ_A y γ_B , pueden expresarse por ecuaciones del tipo Guggenheim aplicadas a una mezcla de electrolitos en disolución, como se vio en 3.2.2.4.

$$\log_{10}\gamma_M = \frac{-A_\gamma \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + B_{1\gamma} \cdot (1-\alpha) \cdot m + B_{n\gamma} \cdot \frac{\alpha \cdot m}{-n}$$

$$\log_{10}\gamma_A = \frac{-A_\gamma \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + B_{1\gamma} \cdot (1-\alpha \cdot \beta) \cdot m$$

$$\log_{10}\gamma_B = \frac{-n^2 \cdot (1-\beta)^2 \cdot \delta^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + B_{n\gamma} \cdot (1-\alpha \cdot \beta) \cdot m$$

$B_{1\gamma}$ y $B_{n\gamma}$ son parámetros de interacción específica ion-ion; $B_{1\gamma}$ entre el catión y el anión y $B_{n\gamma}$ entre el catión y la micela que está cargada negativamente. La carga de la micela se dijo que era $-n \cdot (1-\beta)$, pero en realidad la carga efectiva, en el presente modelo, se toma como $-n \cdot (1-\beta) \cdot \delta$, siendo δ el factor de apantallamiento, que debe ser inferior a la unidad; esto fue tenido en cuenta, al elevar la carga efectiva al cuadrado, en la expresión de $\log_{10}\gamma_B$.

De esta manera de razonar se puede desprender que:

$$\log_{10}\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_M^{n\beta} \cdot \gamma_A^n}\right) = -n[\delta^2 \cdot n \cdot (1-\beta)^2 - \beta - 1] \cdot \frac{A_\gamma \cdot I^{1/2}}{1+I^{1/2}} + B_{1\gamma} \cdot [n \cdot m \cdot (2\beta\alpha - \beta - 1)] + B_{n\gamma} \cdot [m \cdot (1 - 2\beta\alpha)]$$

El coeficiente de actividad iónico medio entre γ_M y γ_A se expresa, según lo usual, de la forma:

y de esta manera:

$$\gamma_{\pm 1} = (\gamma_M \cdot \gamma_A)^{1/2}$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm 1} = \frac{-A_\gamma \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{B_{1\gamma} \cdot m \cdot (2 - \alpha - \alpha \cdot \beta)}{2} + \frac{B_{n\gamma} \cdot m \cdot \alpha}{2n}$$

Pero en realidad, para expresar el coeficiente de actividad iónico medio, γ_{\pm} , debe ponderarse la molalidad del anión respecto a la del catión, ya que $m_M = m \cdot (1 - \beta)$ y $m_A = m \cdot (1 - \alpha)$; por lo tanto:

$$\gamma_{\pm}^2 = (1 - \alpha) \cdot (1 - \beta \cdot \alpha) \cdot \gamma_{\pm 1}^2$$

con lo que es más preciso llamar a γ_{\pm} , coeficiente de actividad iónico medio estequiométrico, que se expresa de forma que:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \log_{10} (1 - \alpha) + \frac{1}{2} \log_{10} (1 - \beta \cdot \alpha) + \log_{10} \gamma_{\pm 1}$$

y finalmente se desemboca en la expresión:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = \frac{-A_\gamma \cdot I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + \frac{1}{2} \log_{10} (1 - \alpha) + \frac{1}{2} \log_{10} (1 - \beta \cdot \alpha) + \frac{B_{1\gamma} \cdot m \cdot (2 - \alpha - \alpha \cdot \beta)}{2} + \frac{B_{n\gamma} \cdot m \cdot \alpha}{2n}$$

En cuanto al coeficiente osmótico, ϕ' , se puede expresar a partir de la expresión vista en 3.2.2.4

$$1 - \phi' = \frac{2,303}{3} \cdot A_\gamma \cdot \frac{2I^{3/2} \cdot \sigma(I^{1/2})}{\sum_M m_M + \sum_X m_X} - \frac{2 \sum_M \sum_X \beta_{MX} \cdot m_M \cdot m_X}{\sum_M m_M + \sum_X m_X}$$

Esta expresión se aplica a las disoluciones micelares iónicas, en las cuales, según el modelo que estamos viendo se debe cumplir que:

$$\begin{aligned} \sum_M m_M + \sum_X m_X &= m_M + m_A + m_B = \\ &= m \cdot (1 - \alpha\beta) + m \cdot (1 - \alpha) + m \cdot \frac{\alpha}{n} = \left(2 - \alpha\beta - \alpha + \frac{\alpha}{n}\right) \cdot m = \\ &= \left(2 - \alpha \cdot \left(\beta + 1 - \frac{1}{n}\right)\right) \cdot m \end{aligned}$$

y también que:

$$\begin{aligned} 2 \sum_M \sum_X \beta_{MX} \cdot m_M \cdot m_X &= 2 \beta_{MA} m_M \cdot m_A + 2 \beta_{MB} \cdot m_M \cdot m_B = \\ &= 2 \cdot \frac{2,303 \cdot B_{1\gamma}}{2} \cdot m_M \cdot m_A + 2 \cdot \frac{2,303 \cdot B_{n\gamma}}{2} \cdot m_M \cdot m_B = \\ &= (I_n 10) \cdot B_{1\gamma} \cdot (1 - \alpha\beta) \cdot (1 - \alpha) \cdot m^2 + \\ &\quad + (I_n 10) \cdot B_{n\gamma} \cdot \frac{(1 - \alpha\beta) \cdot \alpha}{n} \cdot m^2 \end{aligned}$$

lo que nos lleva a la expresión:

$$\begin{aligned}
1-\phi' &= 2(I_n 10) \cdot \frac{A_\gamma \cdot I^{3/2} \cdot \sigma(I^{1/2})}{\left(2-\alpha \cdot \left(\beta+1-\frac{1}{n}\right)\right) \cdot 3m} - \\
&- (I_n 10) \cdot \frac{B_{1\gamma} [(1-\beta\alpha) \cdot (1-\alpha)] \cdot m}{\left(2-\alpha \cdot \left(\beta+1-\frac{1}{n}\right)\right)} - \\
&- (I_n 10) \cdot \frac{B_{n\gamma} \cdot [(1-\beta\alpha) \cdot \frac{\alpha}{n}] \cdot m}{\left(2-\alpha \cdot \left(\beta+1-\frac{1}{n}\right)\right)}
\end{aligned}$$

Ahora bien; experimentalmente, la determinación de los valores de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos es obtenida generalmente asumiendo implícitamente que el surfactante se comporte como un electrolito 1-1 para todas las concentraciones. Este coeficiente osmótico experimental es el coeficiente osmótico estequiométrico, ϕ . La relación entre ϕ' y ϕ puede deducirse a partir de la ecuación que define el coeficiente osmótico en términos de la actividad del disolvente.

$$\frac{1000 \cdot I_n a_1}{M_1} = - \left(\sum_i v_i \cdot m_i \right) \cdot \phi$$

Lo que se asume implícitamente es

$$\sum_i v_i \cdot m_i = 1 \cdot m + 1 \cdot m = 2m$$

con lo que

$$\left(\sum_i v_i \cdot m_i \right) \cdot \phi = 2 \cdot m \cdot \phi = m \cdot (2\phi)$$

Pero como en realidad

$$\begin{aligned} \sum_i v_i \cdot m_i & \text{ equivale a } m_M + m_A + m_B \\ \left(\sum_i v_i \cdot m_i \right) & = m_M + m_A + m_B = m \cdot (1 - \alpha \beta) + m \cdot (1 - \alpha) + m \cdot \frac{\alpha}{n} \\ & = m \cdot \left[2 - \alpha \cdot \beta - \alpha + \frac{\alpha}{n} \right] = m \cdot \left[2 - \alpha \cdot \left(\beta + 1 - \frac{1}{n} \right) \right] \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$m \cdot (2\phi) = m \cdot \left[2 - \alpha \cdot \left(\beta + 1 - \frac{1}{n} \right) \right] \cdot \phi'$$

con lo que

$$\phi' = \frac{2\phi}{\left[2 - \alpha \cdot \left(1 - \beta - \frac{1}{n} \right) \right]}$$

y entonces

$$1 - \phi' = 1 - \frac{2\phi}{\left[2 - \alpha \cdot \left(1 - \beta - \frac{1}{n} \right) \right]}$$

$$\begin{aligned}
 1-\phi' &= \frac{2-\alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right) - 2\phi}{2-\alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)} = \frac{(2-2\phi) - \alpha \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)}{2-\alpha \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)} = \\
 &= \frac{2 \cdot (1-\phi) - \alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)}{2-\alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)} \\
 1-\phi &= \frac{(1-\phi') \cdot \left[2-\alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)\right]}{2} + \frac{\alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)}{2}
 \end{aligned}$$

con lo que finalmente se llega a la expresión

$$\begin{aligned}
 1-\phi &= \frac{\alpha \cdot \left(1+\beta - \frac{1}{n}\right)}{2} + \frac{(I_n 10) \cdot A_\gamma \cdot T^{3/2} \cdot \sigma (T^{1/2})}{3m} \\
 &\quad - \frac{B_{1\gamma} \cdot [(1-\beta \cdot \alpha) \cdot (1-\alpha)] \cdot m \cdot (I_n 10)}{2} \\
 &\quad - \frac{B_{n\gamma} [\alpha \cdot (1-\beta \cdot \alpha)] \cdot m \cdot (I_n 10)}{2n}
 \end{aligned}$$

que es la ecuación a la que llegan Burchfield y Woolley, sirviendo por osmometría para comprobación de su modelo.

En la presente memoria se aplicará a los resultados experimentales, de manera que representando ϕ en ordenadas frente a m en abcisas se obtiene una curva experimental mediante la técnica de osmometría de presión de vapor. Se supondrán parámetros

conocidos, como α , β y A_γ , en tanto que $B_{1\gamma}$, $B_{n\gamma}$, δ y n se buscarán procurando que optimicen la curva experimental a la ecuación o curva teórica a determinada temperatura, lo cual servirá para determinar números de agregación micelar, n .

En cuanto a la fuerza iónica de la disolución, se evalúa teniendo en cuenta parte de electrolito micelar y parte de monómero.

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot Z_i^2 = \frac{m_M \cdot Z_M^2 + m_A \cdot Z_A^2 + m_B \cdot Z_B^2}{2} = \\
 &= \frac{m \cdot (1-\alpha\beta) \cdot 1^2 + m \cdot (1-\alpha) \cdot 1^2 + m \cdot \frac{\alpha}{n} [n \cdot (1-\beta) \cdot \delta]^2}{2} = \\
 &= \frac{[(1-\alpha\beta) + (1-\alpha) + n \cdot \delta^2 \cdot (1-\beta)^2 \cdot \alpha] \cdot m}{2} = \\
 &= \frac{[2(1-\alpha) + n \cdot \delta^2 \cdot (1-\beta)^2 \cdot \alpha + (1-\beta) \cdot \alpha] \cdot m}{2} \\
 I &= \frac{[2(1-\alpha) + n \cdot \delta^2 \cdot (1-\beta)^2 \cdot \alpha + (1-\beta) \cdot \alpha] \cdot m}{2}
 \end{aligned}$$

4.-RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.-SALES PURAS.

4.1.1.-Temperaturas y Funciones Termodinámicas de Transiciones de Fase.

Se registraron termogramas de muestras encapsuladas en crisoles de aluminio, y selladas. Se calentaron en atmósfera de nitrógeno a unas velocidades de calentamiento de 10, 5 y 2,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, y en un rango de 2 $\text{mcal}\cdot\text{s}^{-1}$. Fueron usadas de cuatro a seis muestras de cada compuesto, variando sus pesos de los 2 a los 15 mg, para la determinación de las entalpías de transición de n-alcanoatos de plomo(II), desde el n-hexanoato de plomo(II) hasta el n-octadecanoato de plomo(II), ambos inclusive. Se les designará abreviadamente como $\text{Pb}(\text{C}_n)_2$, donde $n = 6$ a 18 átomos de carbono. Los valores que se darán son valores medios de los diversos resultados. Los termogramas mas notables de cada compuesto se muestran desde las Figuras 19 a 31, ambas inclusive. Los errores estimados fueron de $\pm 0,5$ K y alrededor de 2% para temperaturas y entalpías, respectivamente.

En las Figuras 19, 20, 21, 23 y 28 se muestran termogramas de los compuestos en los cuales se pueden inferir aspectos particulares de su comportamiento. Para $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ sólo se registran dos transiciones en el calentamiento a partir de la muestra fresca. En el enfriamiento desde el líquido isotrópico se observa un gran efecto de sobreenfriamiento correspondiente a una transición alre-

FIGURA 19

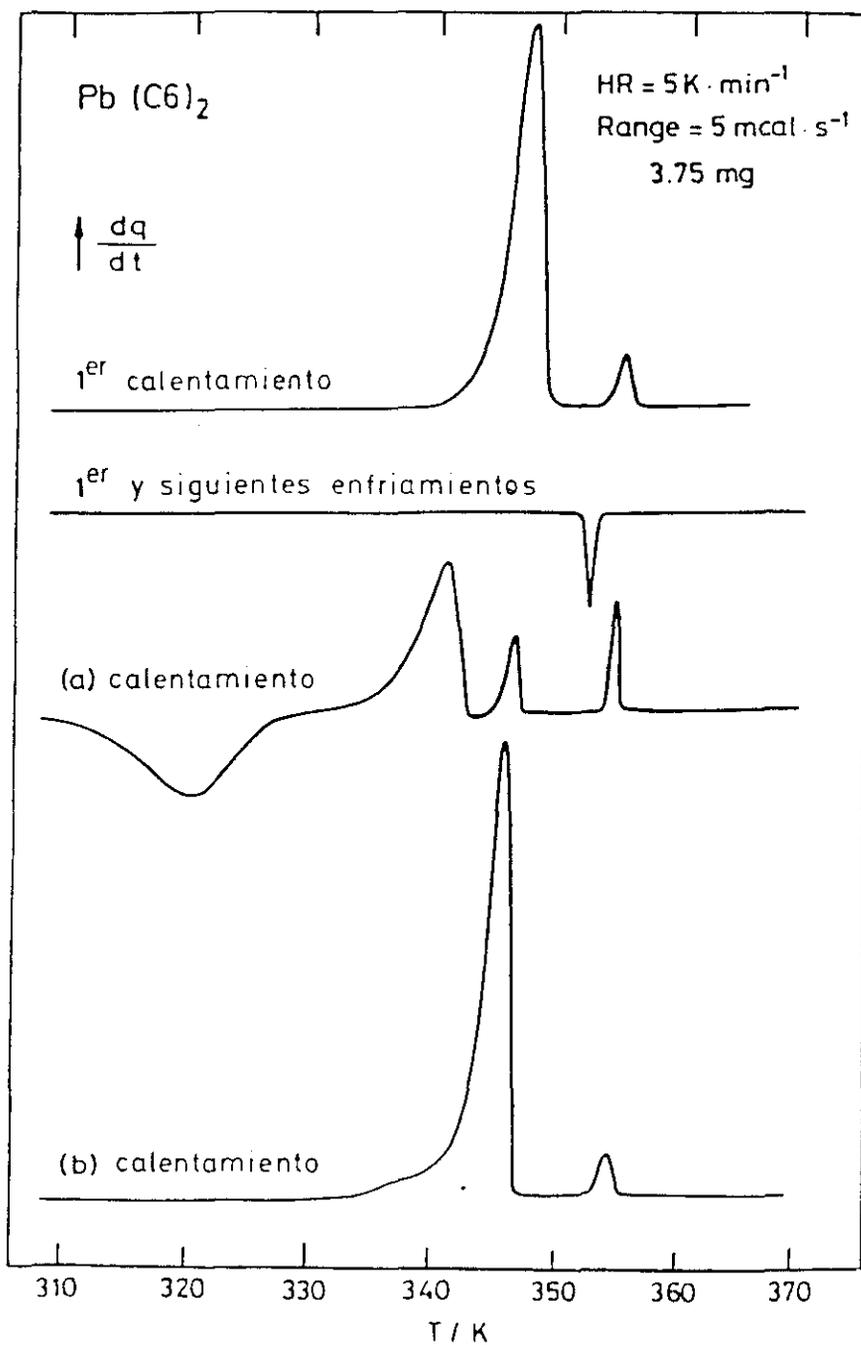


FIGURA 20

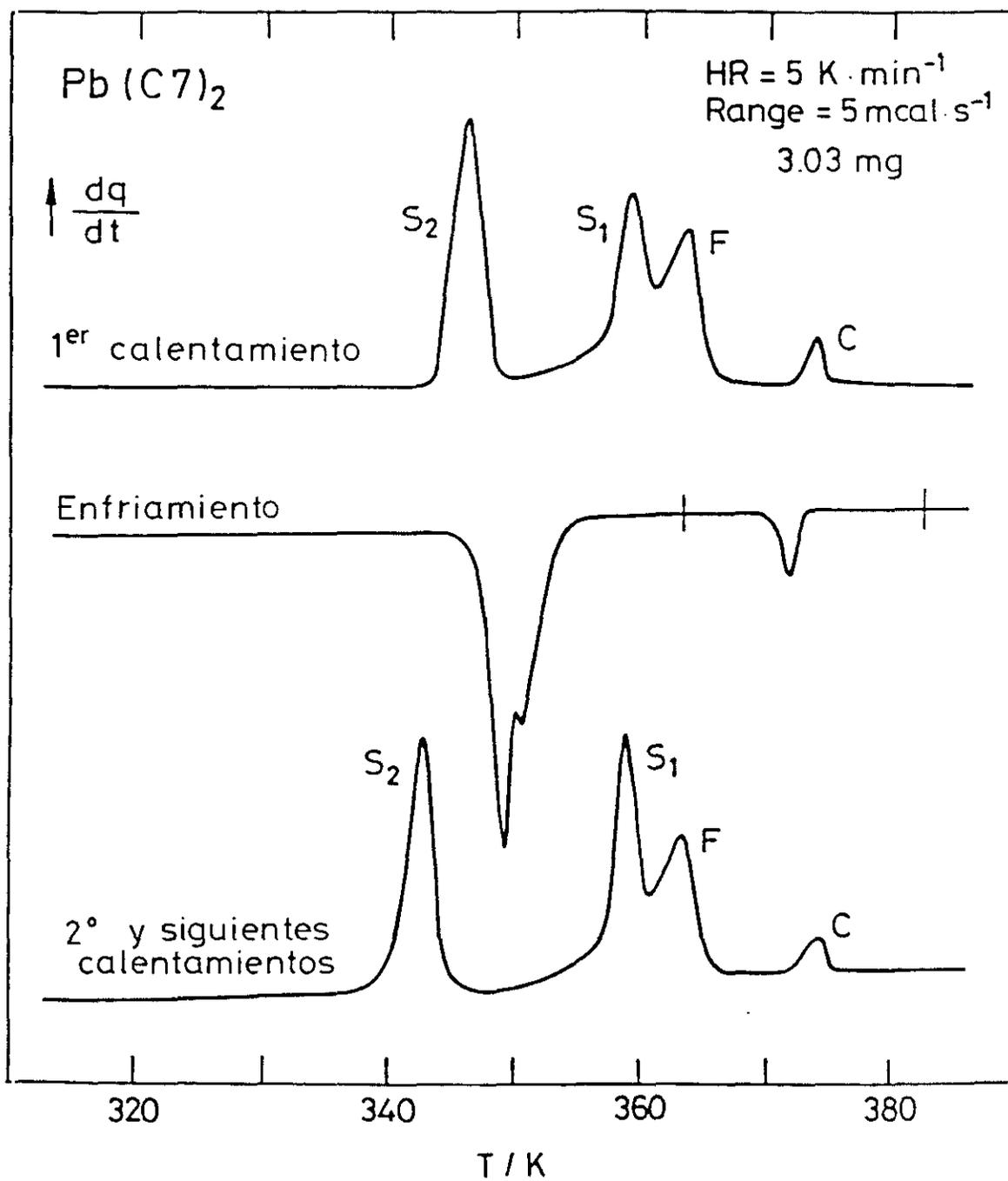


FIGURA 21

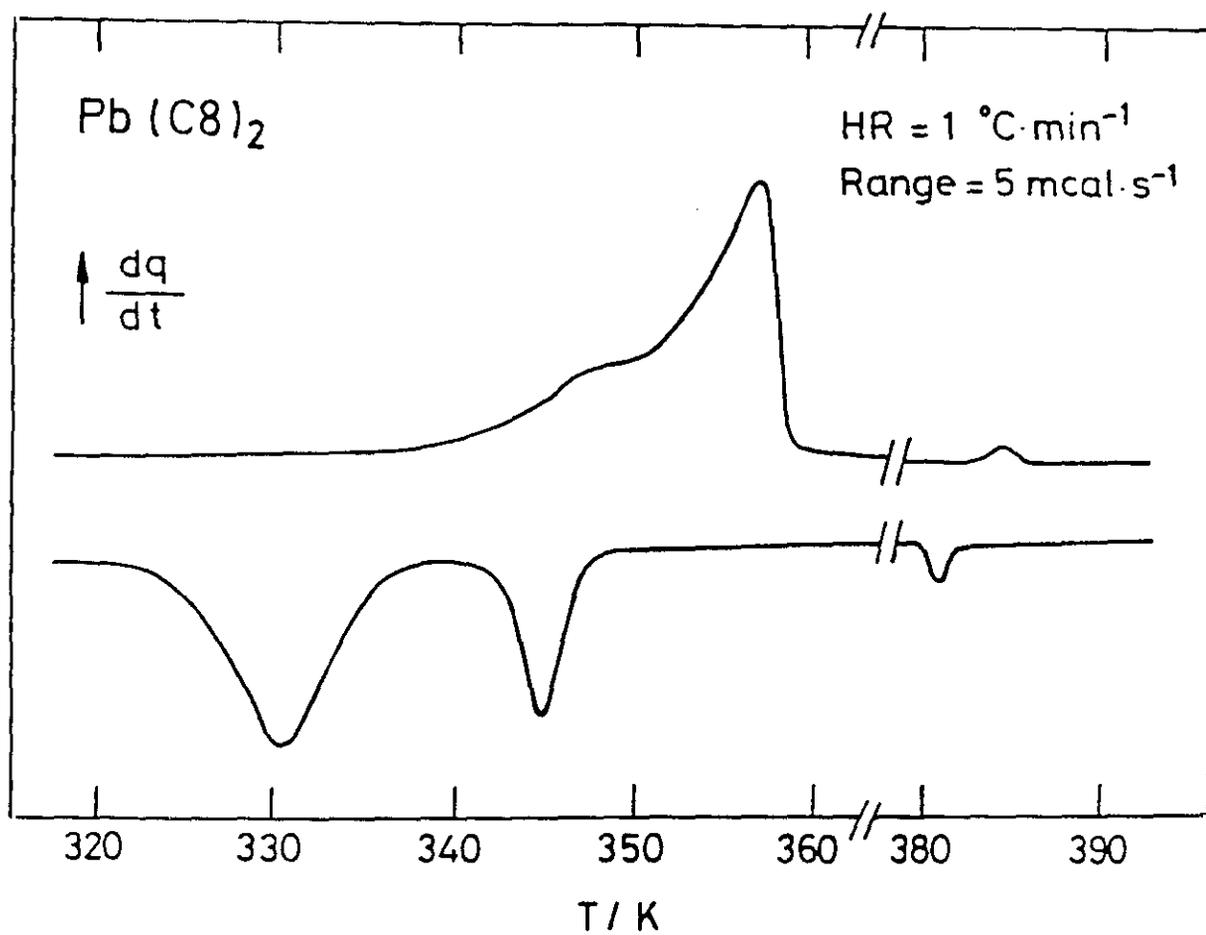


FIGURA 22

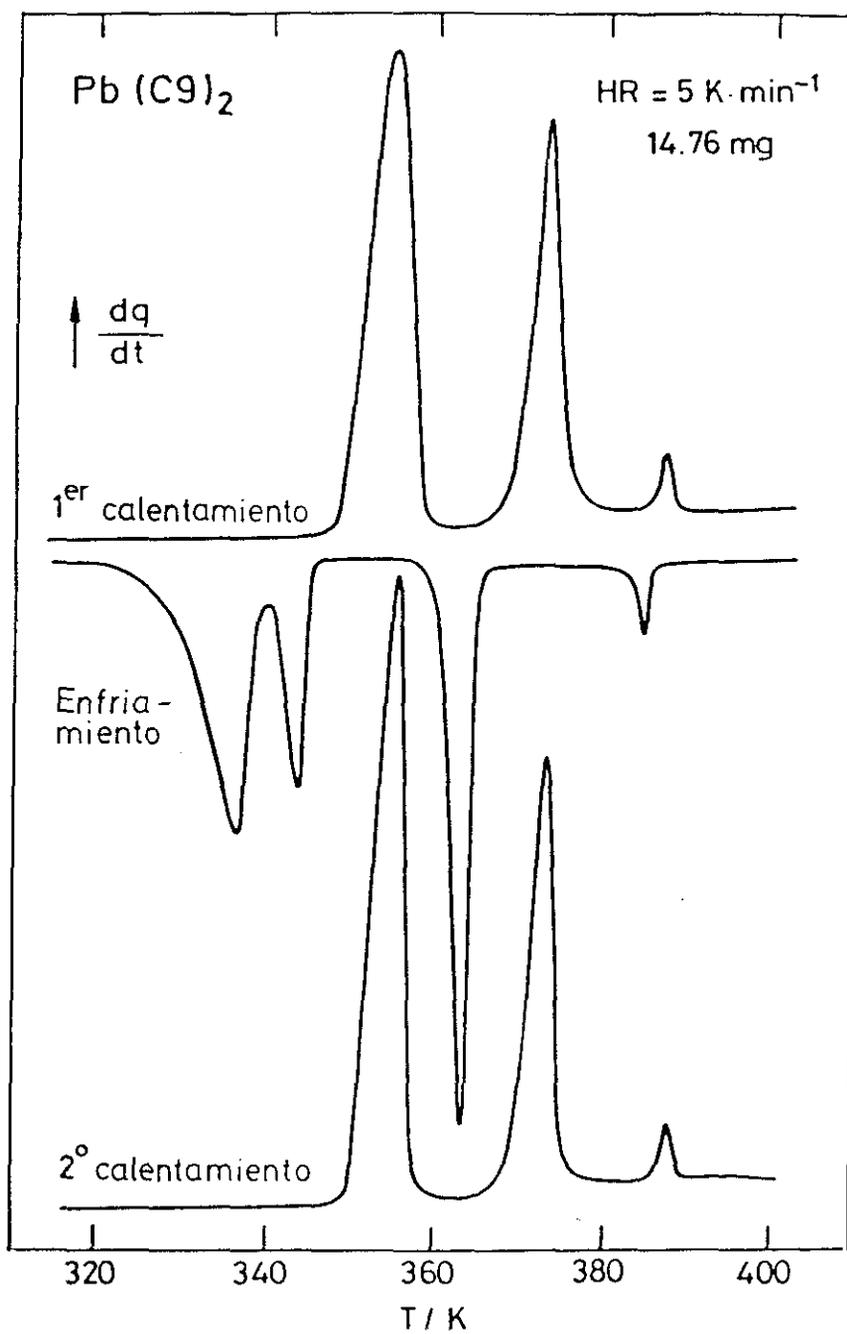


FIGURA 23

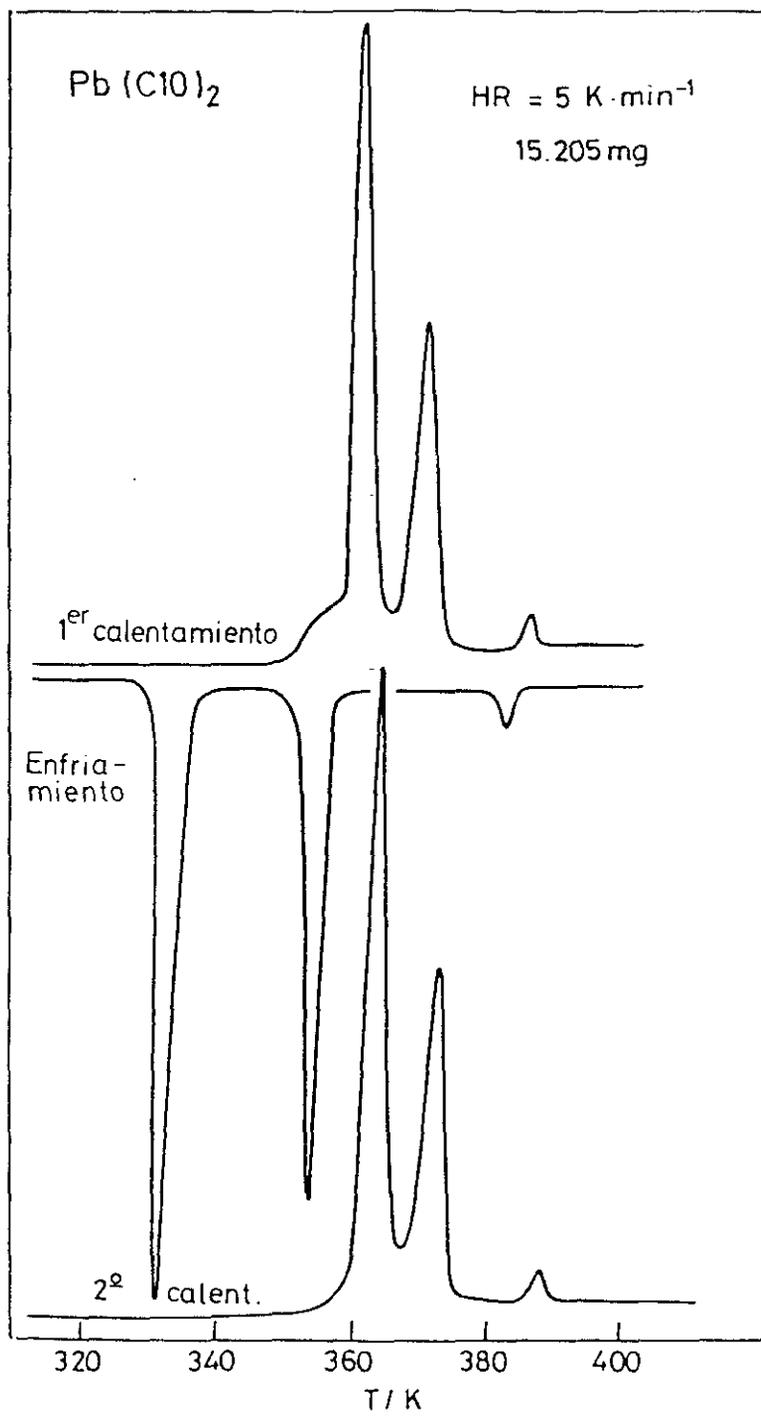


FIGURA 24

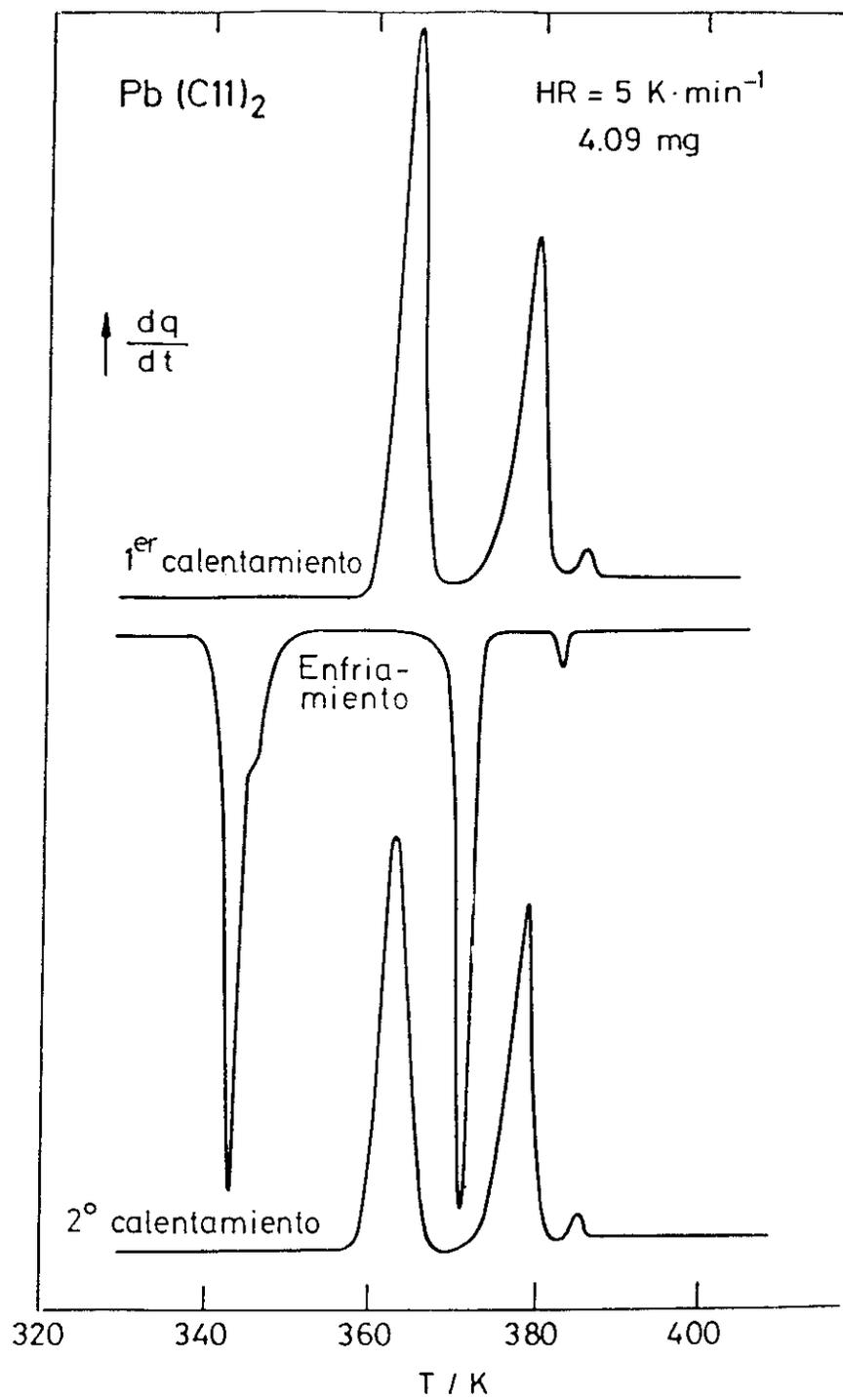


FIGURA 25

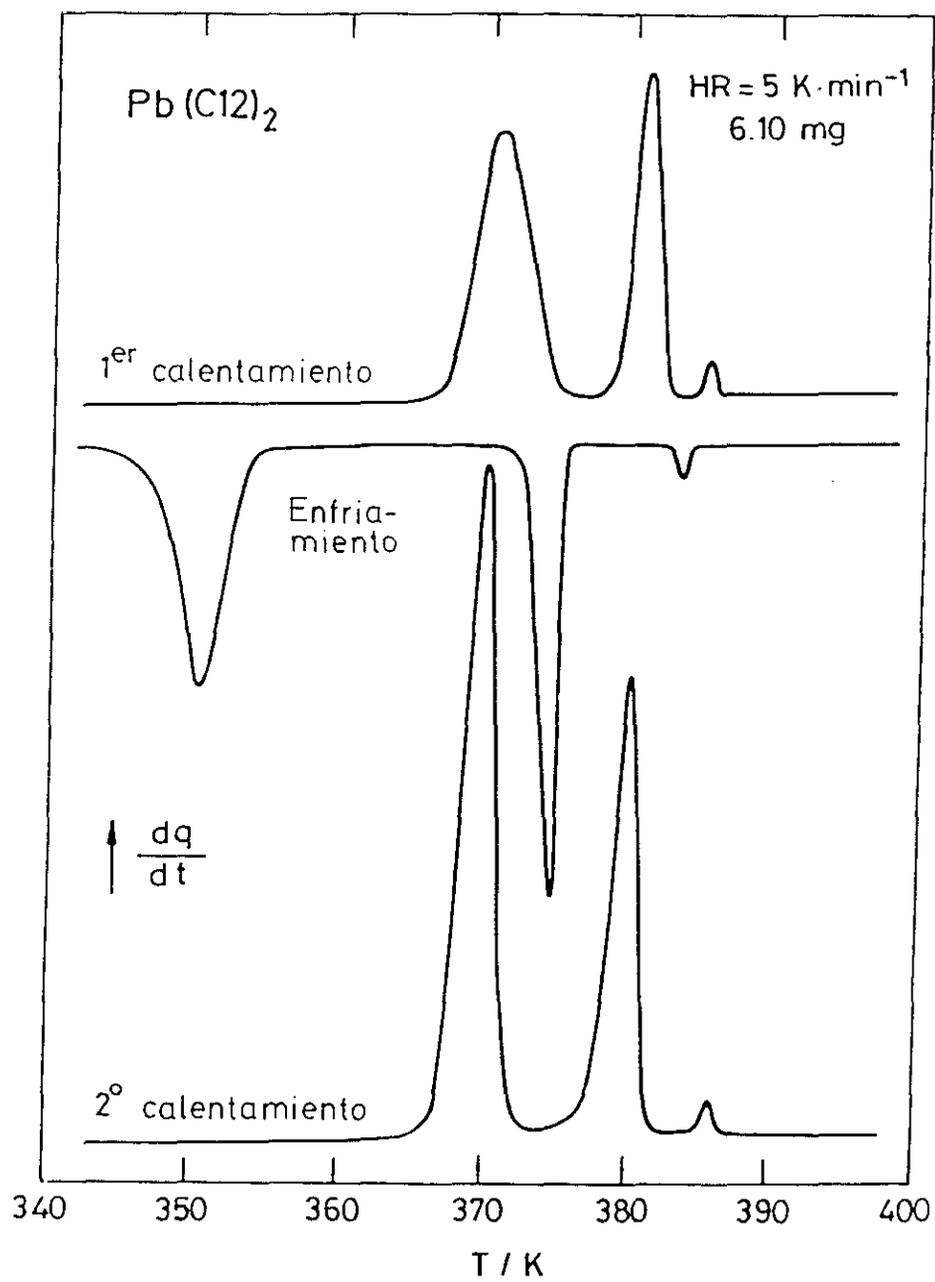


FIGURA 26

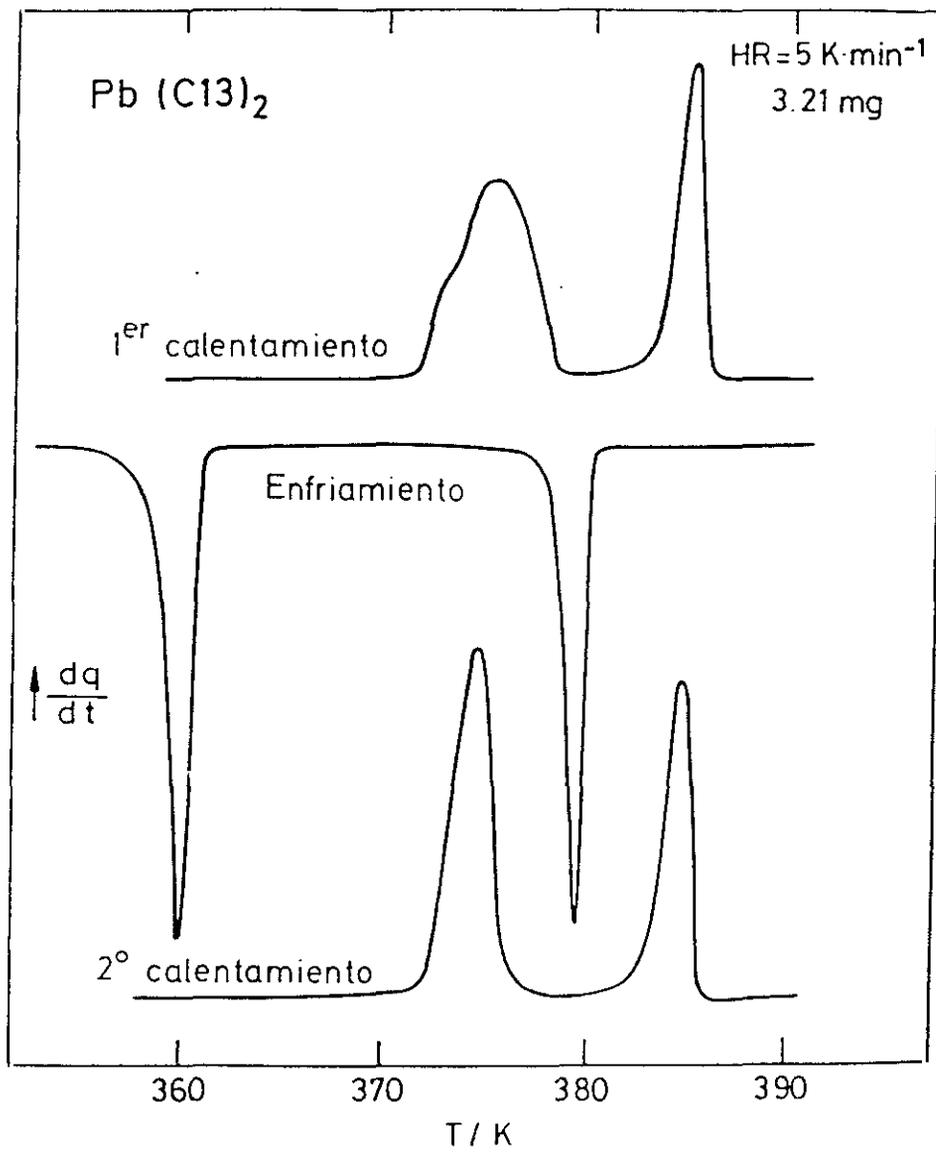


FIGURA 27

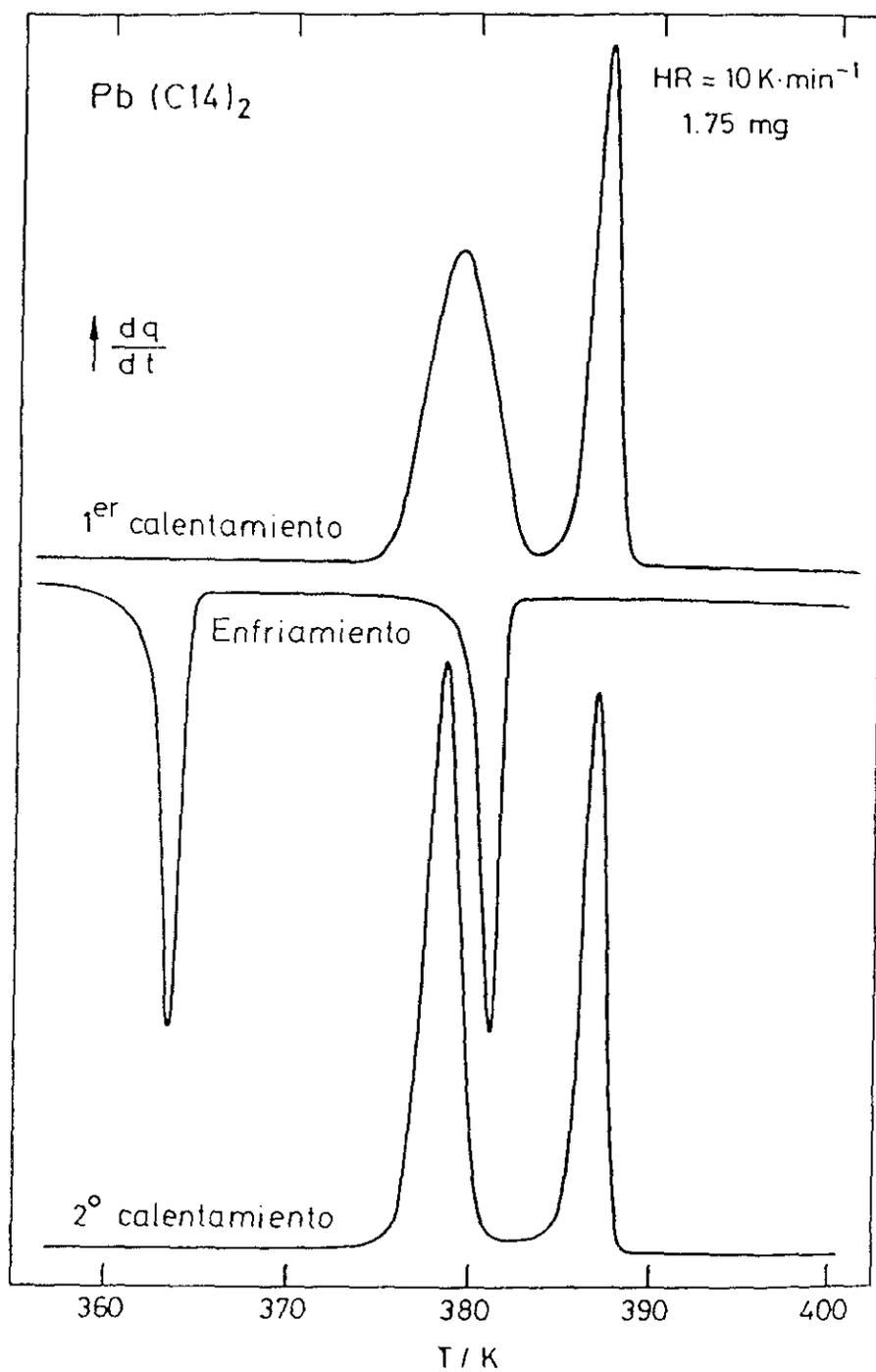


FIGURA 28

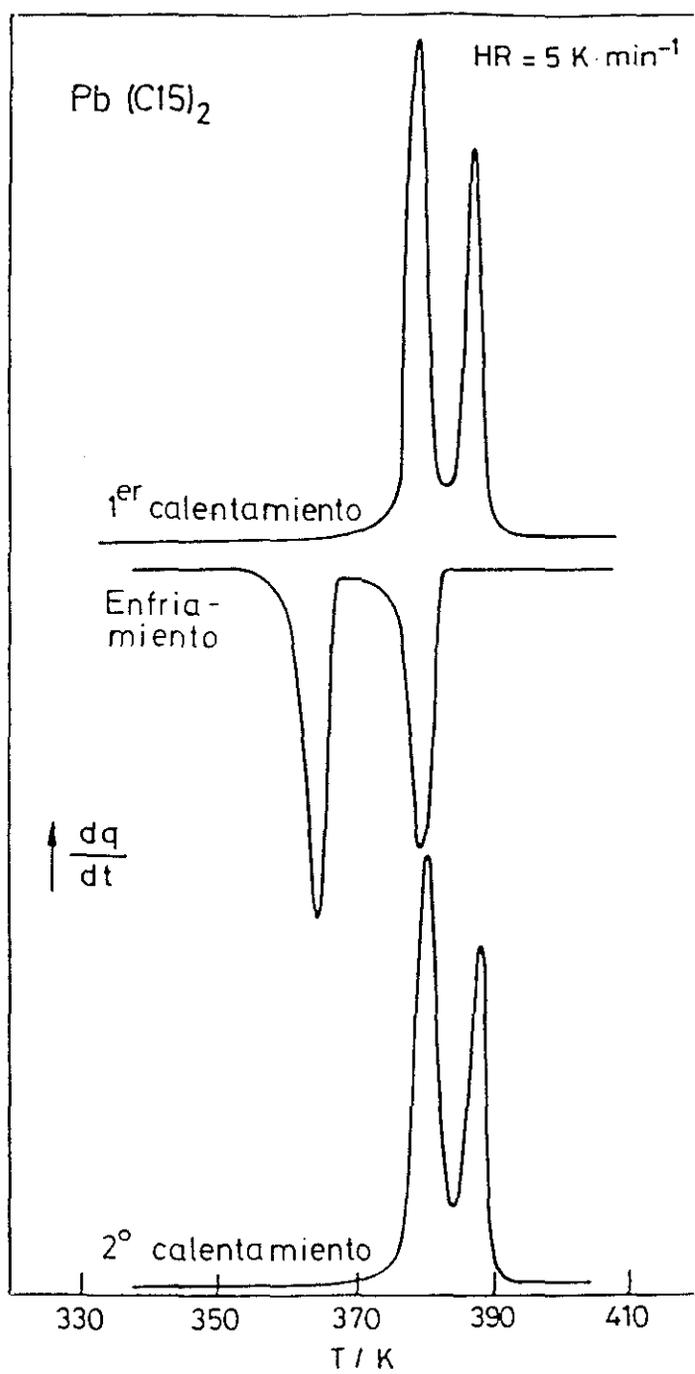


FIGURA 29

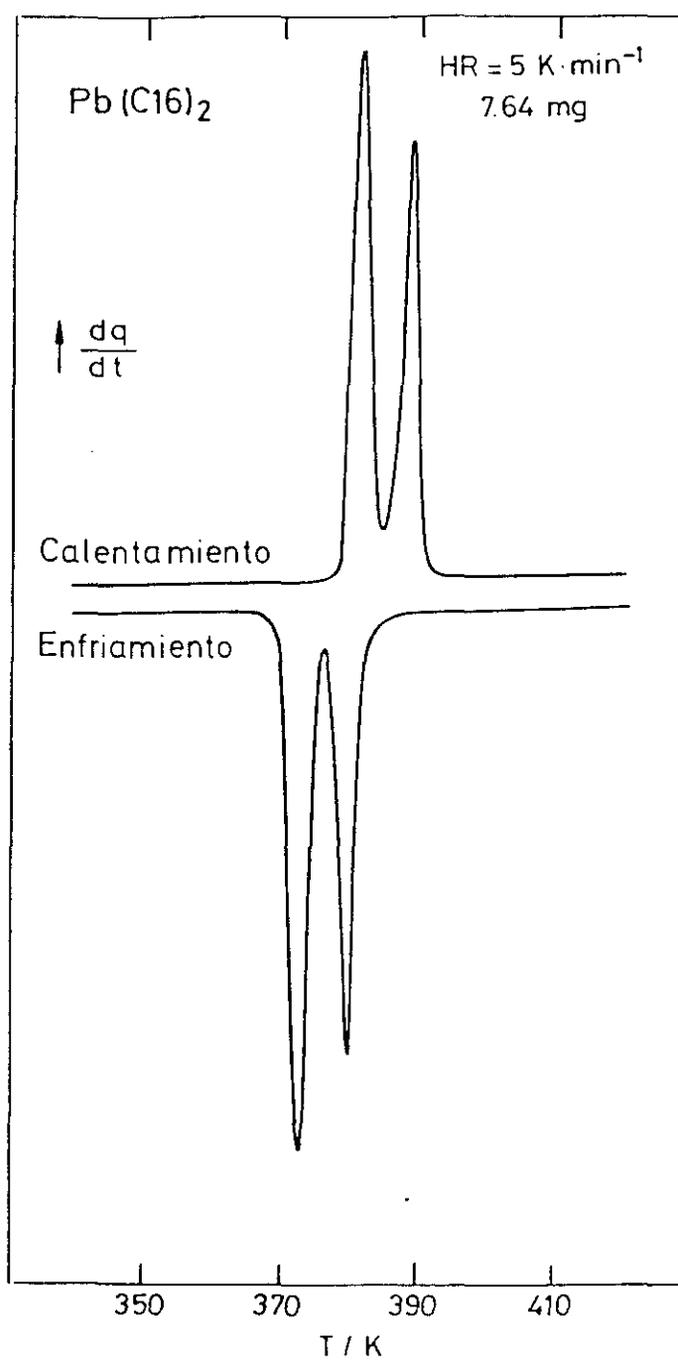


FIGURA 30

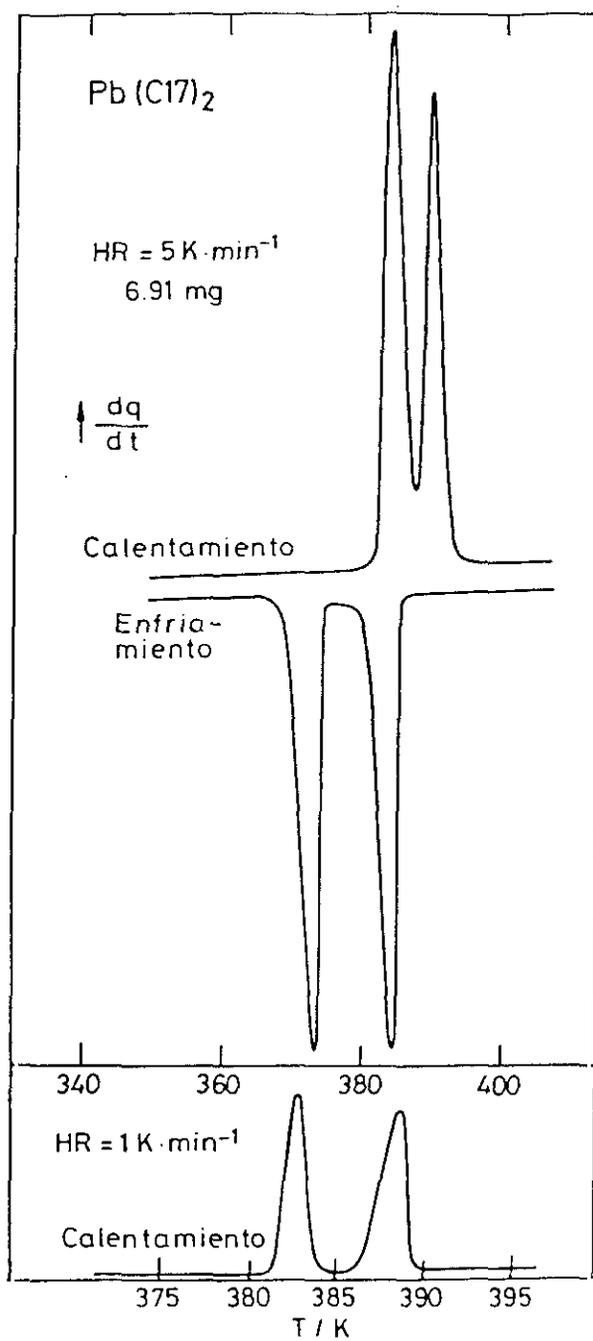
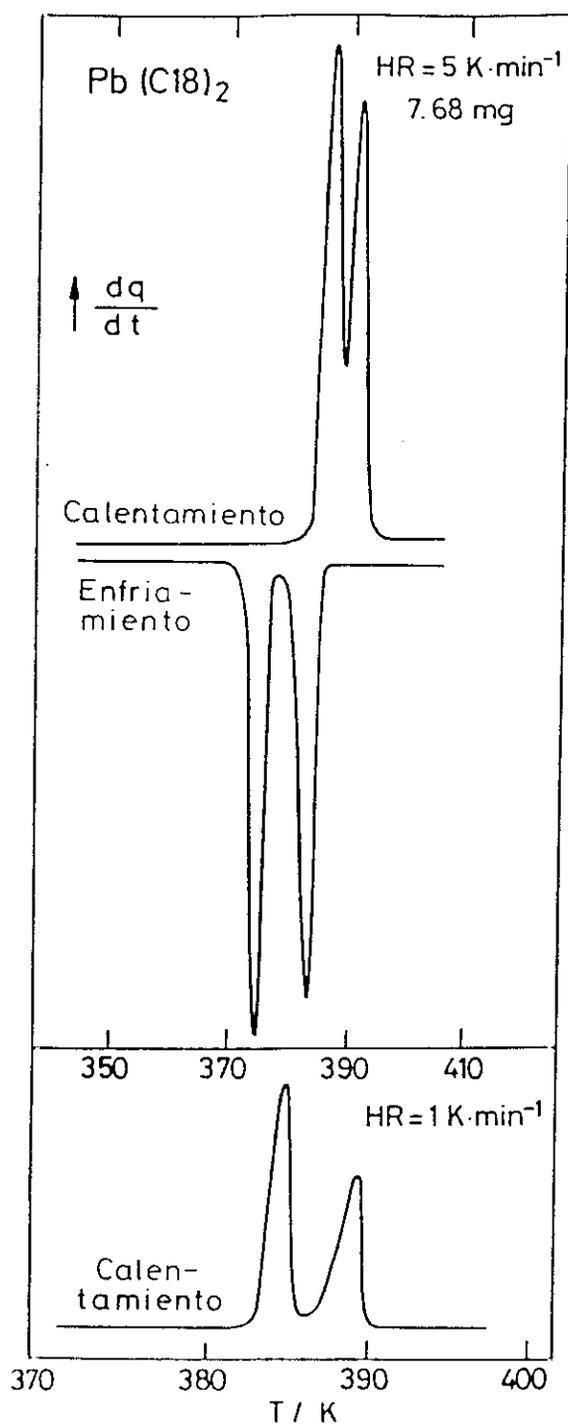


FIGURA 31



dedor de los 340 K. Dos diferentes comportamientos se observan en un segundo y posteriores calentamientos, dependiendo del tiempo de retraso empleado para registrar el termograma (calentamientos (a) y (b) de la Figura 19). El termograma del calentamiento (a) es el obtenido de calentar la muestra inmediatamente después del enfriamiento. El termograma del calentamiento (b) es el obtenido al calentar la muestra tras un tiempo de retraso de 75 minutos después del enfriamiento hasta 300 K; un pequeño hombro es observado antes de la primera transición. En las Figuras 20 y 21 se muestran los termogramas obtenidos para $\text{Pb}(\text{C7})_2$ y $\text{Pb}(\text{C8})_2$, respectivamente. No se observan diferencias para ambos compuestos entre el primer y posteriores calentamientos. $\text{Pb}(\text{C7})_2$ presenta una transición más que los otros miembros de cadena corta de la serie. La Figura 23 corresponde a $\text{Pb}(\text{C10})_2$; en el primer calentamiento se observa un hombro previo a la primera transición, el cual desaparece en el segundo calentamiento. Este comportamiento es común a miembros de la serie con un número de átomos de carbono desde 9 a 12, lo cual se puede cotejar en las Figuras 22, 24 y 25.

En la Figura 28, los termogramas para $\text{Pb}(\text{C15})_2$ son un ejemplo de todos los observados para miembros de la serie con un número de átomos de carbono desde 13 a 18, lo cual se puede cotejar en las Figuras 26, 27, 29, 30 y 31. En todas las muestras que se exponen, el comportamiento es el mismo desde el primer calentamiento. El diferente comportamiento de las muestras crista-

lizadas y de las fundidas en algunos miembros de la serie, con número de átomos de carbono de 6, 9, 10, 11 y 12, puede ser atribuido a la presencia de politipismo⁽¹⁷⁾. Después del segundo calentamiento el comportamiento térmico de todas las muestras es reversible. Todos los compuestos que se citan, fueron explorados por DSC desde 80K hasta 290K, sin observarse, en ese intervalo de temperaturas, transiciones de fase.

En la Tabla 5 se dan los resultados de pureza de los n-alcanoatos de plomo(II) sintetizados y sus temperaturas de fusión obtenidas a partir de las muestras previamente fundidas, habiéndose hallado su pureza por DSC. Se hacen constar, las excepciones, respecto del caso general, del hexanoato, heptanoato y octanoato de plomo(II). También se comparan los resultados de temperaturas de fusión de esta memoria con los suministrados por otros autores.

En la Tablas 6 y 7 se muestran los resultados de temperaturas, entalpías y entropías correspondientes a las diversas transiciones hallados experimentalmente a partir de los termogramas efectuados desde muestras previamente fundidas. También se comparan los valores hallados, de temperaturas y entalpías, con los de otros autores. Por otra parte se señalan las particularidades de algunos compuestos, tanto en lo que concierne a las transiciones detectadas en esta memoria, como en lo que concierne, a las detectadas por otros autores, según la bibliografía que se cita en

TABLA 5

Purezas y Temperaturas de Fusión de los n-Alcanoatos de Plomo(II). Muestras desde el fundido

Compuesto	Pureza	$T_{\text{fusión}}/K$			
	% Molar	Este Trabajo	Ref.172	Ref.173	Ref.42 Ref.43
$\text{Pb}(\text{C6})_2$	98.87 *	341.2	338.5		343.3
$\text{Pb}(\text{C7})_2$	**	359.8#		361.3	
$\text{Pb}(\text{C8})_2$	**	350.6#	356.2		353.8
$\text{Pb}(\text{C9})_2$	99.70	369.2		367.4	
$\text{Pb}(\text{C10})_2$	99.87	370.4	367.4		371.4 368.5
$\text{Pb}(\text{C11})_2$	98.90	377.4		377.0	
$\text{Pb}(\text{C12})_2$	99.69	377.5	377.2		378.4
$\text{Pb}(\text{C13})_2$	99.47	382.5		381.5	
$\text{Pb}(\text{C14})_2$	99.69	382.5	382.7		384.1
$\text{Pb}(\text{C15})_2$	99.60	385.5		384.6	
$\text{Pb}(\text{C16})_2$	99.67	385.0	384.2		386.8
$\text{Pb}(\text{C17})_2$	99.80	387.6		387.4	
$\text{Pb}(\text{C18})_2$	99.54	387.9	387.2		388.1

* Medidas en la primera fusión desde el compuesto recristalizado

** La transición sólido-sólido y la fusión aparecen solapadas, aún a bajas velocidades de calentamiento, y por tanto la determinación de la pureza fue imposible. Se realizaron tres o más recristalizaciones de estos compuestos

Temperatura "onset" de fusión leída después de la deconvolución del pico obtenido en calentamiento

TABLA 6

Funciones Termodinámicas de Transiciones de Fase de Miembros Pares de n-Alcanoatos de Plomo(II) desde Muestras previamente Fundidas

Transición	T/K	ΔH	ΔS	T/K	ΔH	T/K	ΔH	T/K	ΔH
		kJ.mol^{-1}	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		kJ.mol^{-1}		kJ.mol^{-1}		kJ.mol^{-1}
		(Este trabajo)		(Ref.172)		(Ref.42)		(Ref.43)	
Pb(C6)₂ @									
SII - SI	333.6	1.86	5.58	335.9	6.02	337.6	1.02		
SI - LC	341.2	18.63	54.60	338.5	15.08	343.3	23.25		
LC - IL	352.2	1.20	3.41	350.2	1.3	352.6	1.24		
Total		21.69	63.59		23.12		25.51		
Pb(C8)₂									
SII - SI	346.4#	24.03*	69.38*	352.5	30.0	353.8	24.21‡		
SI - LC	350.6#	10.46*	29.83*	356.2	7.9	353.8	8.54‡		
LC - IL	384.4	1.22	3.17	381.2	1.2	382.8	1.03		
Total		35.71	102.38		39.1		33.78		
Pb(C10)₂									
SII - SI	359.4	34.71	96.58	354.9	32.7	359.0	38.53	359.5	35.7
SI - LC	370.4	19.96	53.89	367.4	20.0	371.4	18.11	368.5	19.7
LC - IL	387.5	1.01	2.61	385.2	1.0	384.2	0.80	387.4	1.1
Total		55.68	153.08		53.7		57.44		56.5
Pb(C12)₂									
SII - SI	367.3	49.25	134.07	365.2	48.3	369.2	47.55		
SI - LC	377.5	28.80	76.29	377.2	29.8	378.4	28.64		
LC - IL	384.4	0.91	2.37	381.2	0.9	378.4	0.10‡		
Total		78.96	212.73		79.0		76.29		
Pb(C14)₂									
SII - SI	374.1	55.66	148.80	372.7	59.1	376.9	52.12		
SI - IL	382.5	38.13	99.69	382.7	41.6	384.1	38.79		
Total		93.79	248.49		100.7		90.91		
Pb(C16)₂									
SII - SI	377.8	67.36	178.30	373.5	55.0	380.8	52.69		
SI - IL	385.0	50.64	131.54	384.2‡	46.4‡	368.8	45.40		
Total		118.00	309.84		101.4		98.09		
Pb(C18)₂									
SII - SI	383.8	76.11	198.32	381.2	62.6	381.9	55.80		
SI - IL	387.9	57.84	149.11	387.2	56.9	388.1	53.90		
Total		133.95	347.43		119.5		109.70		

@ Después de conseguir equilibrio térmico

Temperaturas "onset" de sólido-sólido y fusión tras deconvolución del pico obtenido en calentamiento

* Energía Total medida en calentamiento dividida proporcionalmente a las áreas de los dos picos observados perfectamente separados en enfriamiento

‡ Valores obtenidos en enfriamiento (según ref.42)

‡ Un segundo esméctico se forma a 380.6 K; $\Delta H=40 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (según ref.172)

SII=sólido II SI=sólido I LC=Cristal líquido IL=líquido isotrópico

TABLA 7

Funciones Termodinámicas de Transiciones de Fase de Miembros Impares de n-Alcanoatos de Plomo(II) desde Muestras previamente Fundidas

Compuesto	Transición	T/K	ΔH	ΔS	T/K	ΔH
			kJ.mol^{-1}	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$		kJ.mol^{-1}
			Este trabajo			Ref.173
Pb(C7)_2	SII - SI	343.2	12.55	36.57	336.6	17.1
	SI - LC	356.7	6.40	17.94	356.8	8.5
	(Dos pasos)	359.8	5.90	16.40	361.3	9.7
	LC - IL	373.2	1.09	2.92	374.7	1.4
	Total		25.94	73.83		36.7
Pb(C9)_2	SII - SI	350.6	30.27	86.32	348.9	32.2
	SI - LC	369.2	16.22	43.94	367.4	16.4
	LC - IL	386.2	1.07	2.77	384.8	1.3
	Total		47.56	133.03		49.9
Pb(C11)_2	SII - SI	361.1	40.80	113.00	360.9	50.7
	SI - LC	377.4	22.42	59.41	377.0	27.5
	LC - IL	386.0	0.85	2.20	383.7	1.1
	Total		64.07	174.61		79.3
Pb(C13)_2	SII - SI	372.4	51.69	138.82	368.7	58.4
	SI - IL	382.5	33.20	87.05	381.5	38.8
	Total		84.89	225.87		97.2
Pb(C15)_2	SII - SI	376.8	60.08	159.44	374.7	64.1
	SI - IL	385.4	42.95	111.43	384.6	48.1
	Total		103.03	270.87		112.2
Pb(C17)_2	SII - SI	382.3	69.33	181.33	378.7	68.0
	SI - IL	387.6	54.37	140.27	387.4	55.1
	Total		123.70	321.60		123.1

las Tablas 5, 6 y 7.

En la Figura 32 se representan, en escala lineal, las temperaturas de transición de los n-alcanoatos de plomo(II) que poseen "clearing", que son del hexanoato al dodecanoato, ambos inclusive. En la Figura 33 se representa lo dicho anteriormente respecto de los n-alcanoatos de plomo(II) que no poseen "clearing", que son del tridecanoato al octadecanoato, ambos inclusive. En las Figuras citadas se dan las denominaciones de las diversas fases propuestas por los diferentes autores.

En las Figuras 34, 35 y 36 se muestra la variación frente al número de átomos de carbono de las temperaturas, entalpías y entropías de cada transición, respectivamente.

FIGURA 32

Temperaturas de Transición en escala lineal de los n-alcanoatos de plomo(II) que poseen "clearing"

(C6) ₂ Pb		(C7) ₂ Pb		(C8) ₂ Pb		(C9) ₂ Pb	
(172) DTA	(42) DSC	(173) DTA	Este Trab DSC	(172) DTA	(42) DSC	(173) DTA	Este Trab DSC
L	IL	L	IL	L	IL	L	IL
350.2	352.6	374.7	373.2	381.2	382.8	384.8	386.2
V ₂	Fase II	V ₂	LC	V ₂	Fases I y II	V ₂	LC
338.5	343.3	361.3	359.8	356.2	353.8	367.4	369.2
G	LC	G	SI	G	LC	G	SI
335.9	341.2	356.8	356.7	352.5	350.6	348.9	350.6
Cristal	SI	Cristal	SI	Cristal	SI	Cristal	SI
	333.6		343.2		346.4		
	SII		SII		SII		

(C10) ₂ Pb		(C11) ₂ Pb		(C12) ₂ Pb	
(172) DTA	(42) DSC	(173) DTA	Este Trab DSC	(172) DTA	(42) DSC
L	IL	L	IL	L	IL
385.2	384.2	383.7	386.0	V ₂	381.2
V ₂	Mesot.	V ₂	LC	V ₂	378.4
367.4	371.4	377.0	377.4	G	377.2
G	Fase I	G	SI	G	369.2
354.9	359.0	360.9	361.1	Cristal	365.2
Cristal	SI	Cristal	SII	Cristal	Cristal
	387.4				
	387.5				
	LC				
	370.4				
	359.5				
	359.4				
	S				
	SII				

FIGURA 33

Temperaturas de Transición en escala lineal de los n-alcanoatos de plomo(II) que no poseen "clearing"

(C13)₂ Pb

(173) DTA	EsteTrab. DSC
L	IL
381.5 G	382.5 SI
368.7 Cristal	372.4 SII

(C14)₂ Pb

(172) DTA	(42) DSC	EsteTrab. DSC
L	IL	IL
382.7 G	384.1 Fase I	382.5 SI
372.7 Cristal	376.9 Cristal	374.1 SII

(C15)₂ Pb

(173) DTA	EsteTrab. DSC
L	IL
384.6 G	385.4 SI
374.7 Cristal	376.8 SII

(C16)₂ Pb

(172) DTA	(42) DSC	EsteTrab. DSC
L	IL	IL
384.2 G ₁	386.8	385.0 SI
380.6 G ₂	380.8 Fase I	377.8 SII
373.4 Cristal	Cristal	

(C17)₂ Pb

(173) DTA	EsteTrab. DSC
L	IL
387.4 G	387.6 SI
378.7 Cristal	382.3 SII

(C18)₂ Pb

(172) DTA	(42) DSC	EsteTrab. DSC
L	IL	IL
387.2 G	388.1	387.9 SI
381.2 Cristal	381.9 Fase I	383.8 SII

S, SI, SII = Fases sólidas
 V₂ = Cúbico isomorfo
 G = Esméctico

LC = Cristal líquido
 L = Líquido
 IL = Líquido isotrópico

FIGURA 34

T de transición frente a número de carbonos

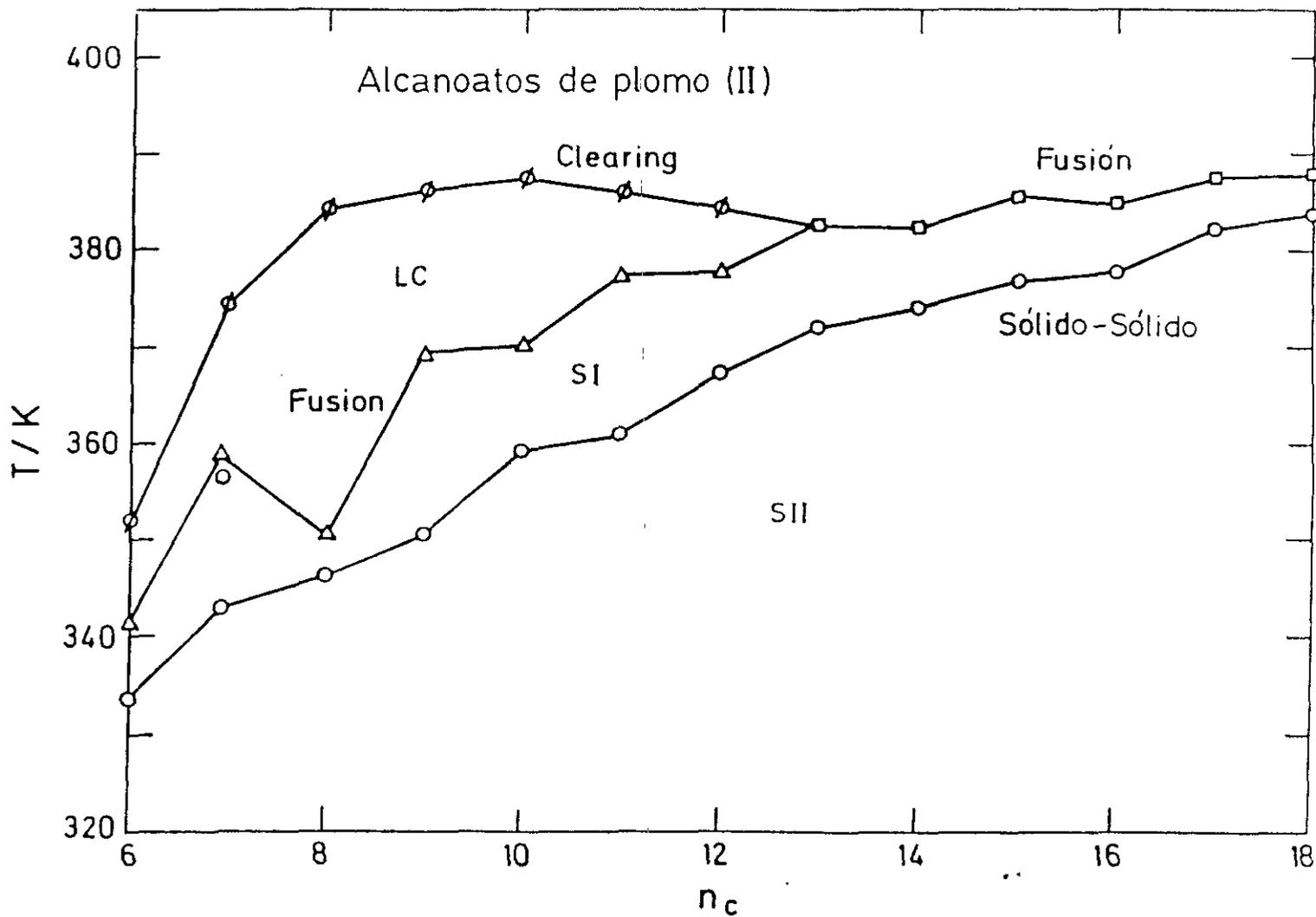


FIGURA 35

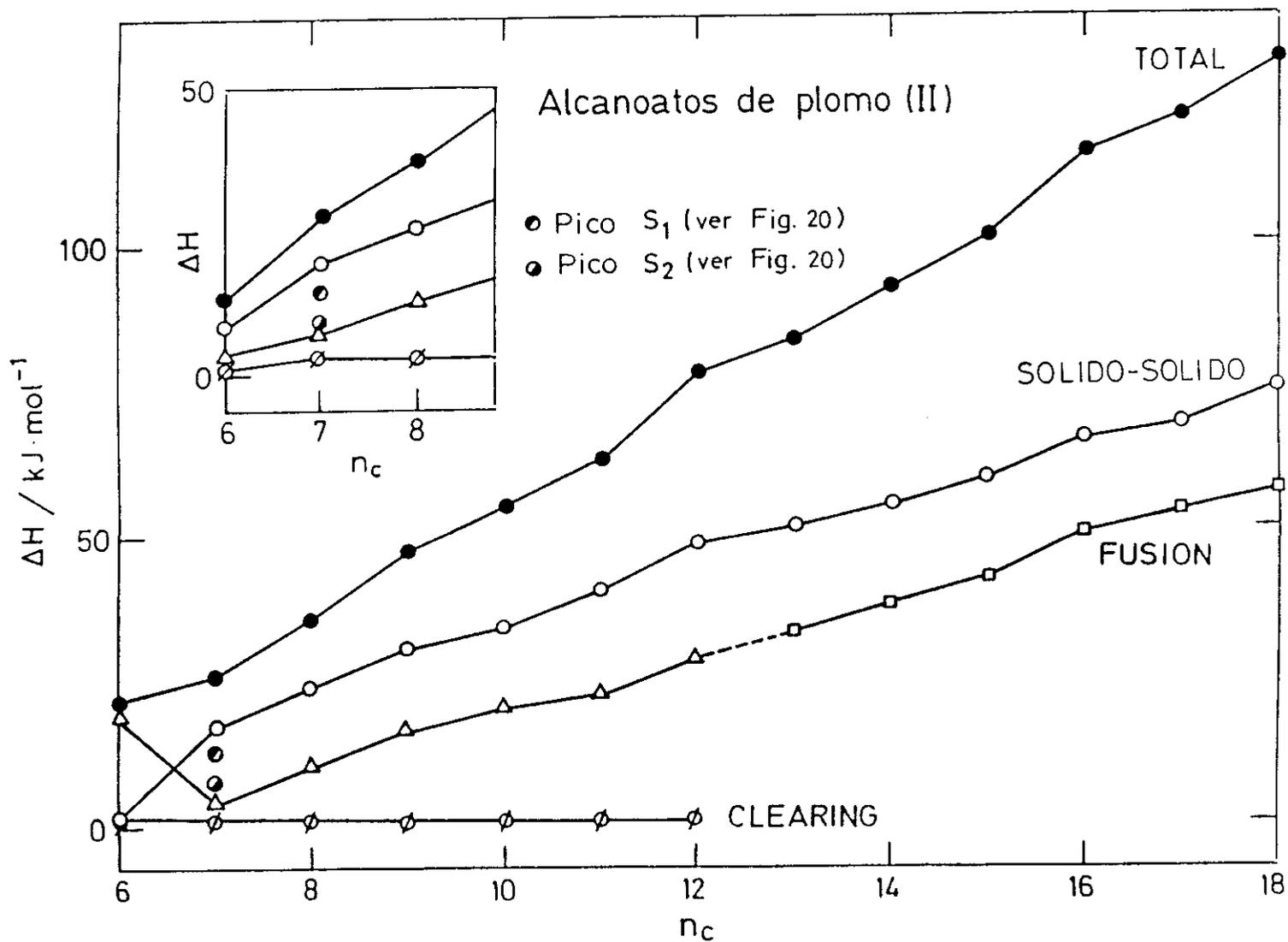
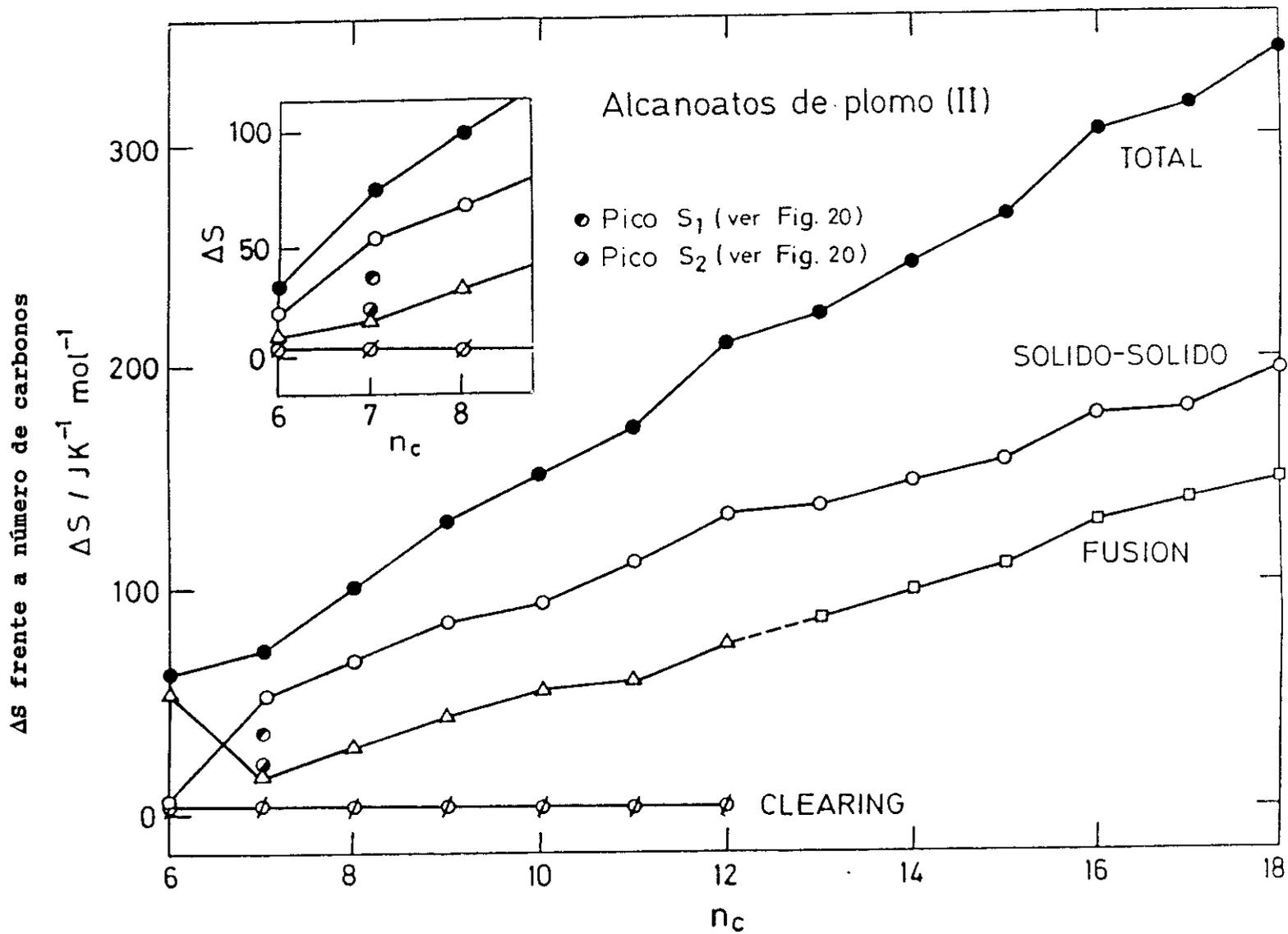
 ΔH frente a número de carbonos

FIGURA 36



4.1.2.-Capacidades Caloríficas en Función de la Temperatura.

Las medidas de capacidad calorífica de los n-alcanoatos de plomo(II), desde el hexanoato al octadecanoato, ambos inclusive, fueron realizadas en un intervalo de temperaturas entre 280K y 400K. Tales medidas fueron determinadas por un programa de capacidades caloríficas TADS. Fue usado zafiro sintético como material estándar para cotejar el programa. El intervalo completo de temperatura, para la determinación de capacidades caloríficas, fue dividido a su vez en intervalos de unos 30K aproximadamente, solapándose unos 5K de un intervalo a otro. Los valores de las capacidades caloríficas fueron obtenidos de una media de cuatro experimentos para cada compuesto. El error estimado de la capacidad calorífica fue alrededor de un 2%.

Los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar para cada compuesto se muestran en la Tabla 8. No hemos encontrado en la bibliografía valores sistemáticamente hallados para comparar con los de esta memoria, en lo que a n-alcanoatos de plomo(II) se refiere.

En la Figura 37 se representan las curvas de variación de la capacidad calorífica molar, a presión constante, C_p , frente a la temperatura, de los compuestos estudiados. En algunos de ellos, C_p , aumenta muy rápidamente al llegar a un tramo final de temperatu-

ras, como consecuencia de un efecto petransicional de una transición sólido-sólido.

TABLA 8

Capacidades caloríficas molares de n-alcanoatos de plomo(II)
en función de la temperatura.

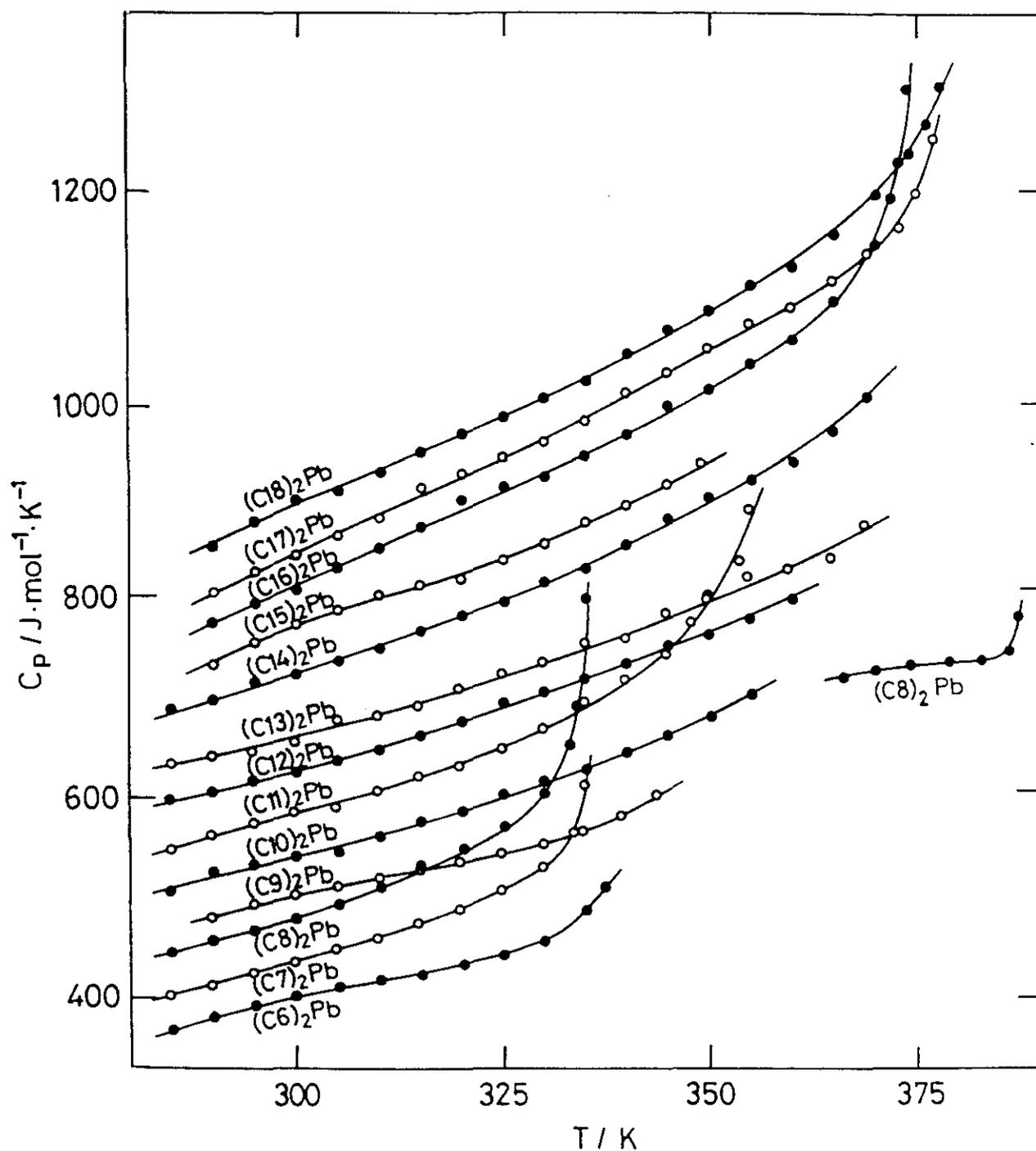
T/K	$C_p / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$					
	Pb(C6) ₂	Pb(C7) ₂	Pb(C8) ₂	Pb(C9) ₂	Pb(C10) ₂	Pb(C11) ₂
281	-	-	-	-	-	-
282	-	-	438.67	-	-	-
283	363.76	399.17	441.83	-	504.77	540.02
285	371.24	407.24	449.72	-	510.67	551.49
290	383.29	418.55	462.53	485.64	529.63	567.54
295	394.85	430.27	472.42	497.87	536.86	579.51
300	404.41	440.91	482.15	507.26	544.34	592.48
305	414.80	454.63	499.11	515.33	551.00	595.81
310	420.79	464.52	515.41	524.31	566.88	613.94
315	426.78	480.07	537.44	533.45	582.26	628.65
320	437.25	494.87	555.65	543.10	592.15	639.22
325	446.32	514.50	576.70	552.24	610.11	657.42
330	460.62	538.02	609.44	560.97	622.08	676.96
335	493.29	621.34	808.32	575.60	634.72	702.90
337	514.58	-	-	580.01	642.45	715.70
340	-	-	-	590.90	652.10	724.35
344	-	-	-	611.61	665.82	748.13
345	-	-	-	-	667.81	751.04
349	-	-	-	-	682.28	795.60
350	-	-	-	-	684.44	810.49
355	-	-	-	-	708.80	896.87
360	-	-	-	-	-	-
365	-	-	-	-	-	-
366	-	-	727.43	-	-	-
369	-	-	733.41	-	-	-
370	-	-	734.49	-	-	-
375	-	-	738.48	-	-	-
377	-	-	742.48	-	-	-
378	-	-	739.15	-	-	-
380	-	-	742.81	-	-	-
385	-	-	747.46	-	-	-
388	-	-	985.09	-	-	-

TABLA 8 (Continuación)

Pb(C12) ₂	Pb(C13)	Pb(C14) ₂	Pb(C15) ₂	Pb(C16) ₂	Pb(C17) ₂	Pb(C18) ₂
-	-	674.88	-	-	-	-
-	-	677.04	-	-	-	-
581.76	624.91	688.85	-	-	-	-
603.96	637.63	693.34	-	-	-	-
611.02	645.36	700.32	735.08	780.64	809.16	856.80
621.42	647.69	719.78	758.44	800.93	829.53	882.91
628.98	658.83	727.09	777.23	814.31	846.57	903.11
643.53	682.44	741.98	792.20	836.59	864.20	912.09
653.43	685.60	755.11	807.00	857.05	882.74	930.55
670.06	695.42	772.91	817.06	877.17	916.58	953.58
681.78	714.79	789.28	822.79	905.19	929.38	971.04
700.74	729.42	802.84	843.91	916.66	944.68	987.67
716.96	739.73	822.79	858.05	927.89	963.39	1005.04
724.18	758.94	835.35	881.74	947.51	983.43	1022.59
734.33	763.10	849.23	884.65	957.15	995.32	1033.56
740.98	764.09	861.95	898.20	968.30	1011.53	1050.94
753.78	783.30	885.23	916.41	992.07	1033.31	1070.40
759.44	789.78	884.82	920.74	997.73	1031.90	1074.97
772.08	805.83	905.77	942.10	1014.61	1052.10	1094.34
770.41	803.25	907.77	-	1013.69	1056.01	1094.01
783.38	828.70	924.48	-	1040.30	1081.70	1120.70
805.08	833.27	945.68	-	1064.74	1098.66	1139.74
-	846.57	974.61	-	1104.65	1126.77	1171.25
-	855.05	989.25	-	1116.62	1132.92	1179.73
-	883.32	1008.45	-	1143.64	1153.79	1204.92
-	-	-	-	1162.19	1158.61	1210.83
-	-	-	-	-	1215.15	1267.53
-	-	-	-	-	1270.11	1306.86
-	-	-	-	-	-	1318.75
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-

FIGURA 37

Capacidad calorífica molar, a presión constante, en función de la temperatura, para la serie de los n-alcanoatos de plomo(II).



4.1.3.-Identificación de las Mesofases por Microscopía de luz Polarizada.

El estado mesomórfico que corresponde a la fusión, con posterior "clearing", fue identificado como esméctico C, estando presente sólo en los miembros de la serie por debajo del n-tridecanoato de plomo(II). En los miembros mas altos de la serie se pasa al líquido isotrópico a través de una fusión regular, sin la existencia de tal esméctico C, y sin "clearing".

Para la identificación de las fases sólidas y mesomórficas de los n-alcanoatos de plomo(II) se usó un microscopio de luz polarizada, Jena-Zeiss, modelo Jenalab-pol. El control de la temperatura durante las observaciones microscópicas, fue con un equipo FP-80, consistente en una plataforma DTA con dos ventanas de vidrio, que permitían obtener los correspondientes termogramas simultáneamente. Las muestras fueron examinadas dentro de cápsulas de vidrio Pyrex regular con una cubierta de vidrio, previamente limpiada y frotada en una dirección con acetona, para evitar la textura homeotrópica de la mesofase. De esta manera, la condición de textura no homeotrópica era encontrada en el enfriamiento de las muestras desde el líquido isotrópico. Las fotografías fueron registradas regularmente en una película.

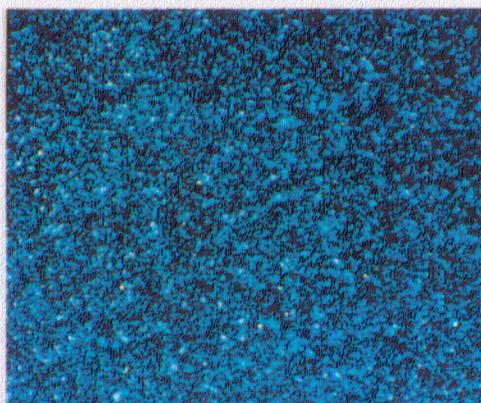
Las transiciones sólido-sólido, fusión y "clearing", fueron observadas para miembros de la serie con un número de

átomos de carbono desde 6 a 12, ambos inclusive. Para miembros con un número de átomos de carbono igual o superior a 13, sólo se observó una transición sólido-sólido y una fusión regular. La designación de las diferentes fases, como sólido, mesofase, líquido isotrópico, está basada en las observaciones de microscopía de luz polarizada. Con esta técnica la mesofase fue identificada como esméctico C (textura arenosa o "sanded texture")⁽¹⁷⁴⁾, en concordancia con Ellis y de Vries⁽¹⁷⁵⁾. Amorin da Costa y colaboradores⁽⁴³⁾ identifican esta fase como esméctico A y Adeosun y Sime⁽¹⁷²⁾ como cúbica isomórfica. En la Figura 38 se observan fotografías, tomadas con ayuda del microscopio de luz polarizada, de las texturas del $Pb(C_7)_2$ a temperaturas especificadas, con polaroides cruzados. Ello es un ejemplo del comportamiento general de los compuestos de la serie que presentan mesofase. Como es usual, la estructura de cristal líquido aparece sólo en el enfriamiento desde el líquido isotrópico. Las agujas blancas de la fase intermedia, a la cual llamaremos de momento, hasta identificación mas exacta en 5.1.1, sólido I en nuestra nomenclatura, son vistas en todos los miembros de la serie. La naturaleza de esta fase ha sido punto de discusión; mientras Ellis considera esta fase como un sólido^(42,175), Adeosun y col.⁽¹⁷²⁻¹⁷³⁾, Amorin da Costa y col.⁽⁴³⁾, y Burrows y col.⁽¹⁷⁶⁻¹⁷⁸⁾, reivindican una fase esméctica altamente ordenada. En calentamiento desde esta fase de sólido I, las agujas permanecen y sólo se observa un cambio a color azul en la transición a cristal líquido.

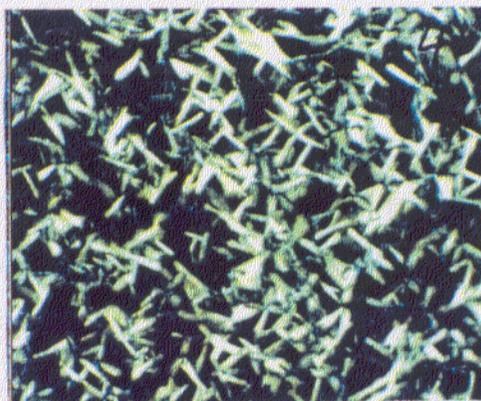
FIGURA 38

Microfotografías de las texturas del $\text{Pb}(\text{C}_7)_2$

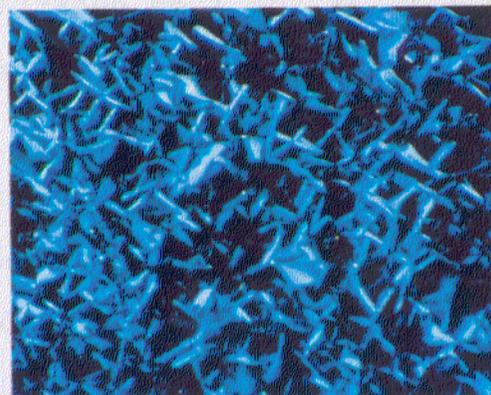
(a)
Cristal líquido
(esmético C) a
370 K, en enfria-
miento desde el
líquido isotrópico.



(b)
Sólido I a 328,8 K.



(c)
Fase de cristal
líquido, a 370 K,
en calentamiento.



4.1.4.-Números de Ondas de las Vibraciones Características Observadas en los n-Alcanoatos de Plomo(II).

En la Figura 39 se muestran unos espectros típicos, infrarrojo y Raman, de los compuestos citados. En la Tabla 9 se resumen los números de ondas de las vibraciones más características encontradas en las muestras de los compuestos. Los espectros vibracionales de todos los n-alcanoatos de plomo estudiados son muy similares. En todos los espectros obtenidos a la temperatura ambiente, la banda correspondiente a las vibraciones del grupo carboxilato (tensión simétrica y asimétrica, así como "bending") se desdobra en dos componentes, lo cual parece confirmar el estado asimétrico del grupo carboxilato determinado por Feio y col.⁽¹⁷⁹⁾ para el decanoato y el octadecanoato de plomo(II) sólidos, a partir de espectros RMN, con carbono trece, de alta resolución. La más notable diferencia entre los espectros de los diferentes compuestos es la progresión de las bandas del "wagging" CH₂ observada en los espectros infrarrojos con una colocación regular del espaciado de las bandas (Fig. 40). Estas bandas son características de cadenas con conformación "todo trans" y su número depende del número de unidades CH₂ de la cadena alquílica⁽¹⁸⁰⁾. Los espectros infrarrojos cogidos a diferentes temperaturas muestran que la intensidad de estas bandas decrece al aumentar la temperatura hasta que finalmente esa forma regular de disminución desaparece (Fig. 40) a una temperatura final que corresponde a la transición

sólido II-sólido I medida por DSC. Además de una banda alrededor de 1306 cm^{-1} , característica de estructuras GTG' y GTG ("Kink") es observada a la misma temperatura. La intensidad de esta banda aumenta lentamente desde esta temperatura hasta la del líquido isotrópico. Hay algunas bandas claramente dependientes de la historia térmica de las muestras, aunque este efecto es más ostensible en espectros Raman, donde algunas bandas son especialmente sensibles a los cambios de estructura cristalina de los compuestos. Por ejemplo, como puede verse en la Figura 41, los espectros Raman de las muestras recristalizadas desde el n-nonanoato al n-dodecanoato de plomo(II), ambos inclusive, muestran la escisión de las componentes del modo de vibración "bending" alrededor de 1417 y 1440 cm^{-1} , mientras que en las muestras fundidas previamente, esas bandas aparecen a 1422 y 1440 cm^{-1} y una nueva intensa banda es observada a 1407 cm^{-1} . Los espectros infrarrojos y Raman de ambos tipos de muestras cambian a la misma temperatura fija.

FIGURA 39

Espectros del $\text{Pb}(\text{C}_{11})_2$
(muestra recristalizada)
a) Espectro Infrarrojo
b) Espectro Raman

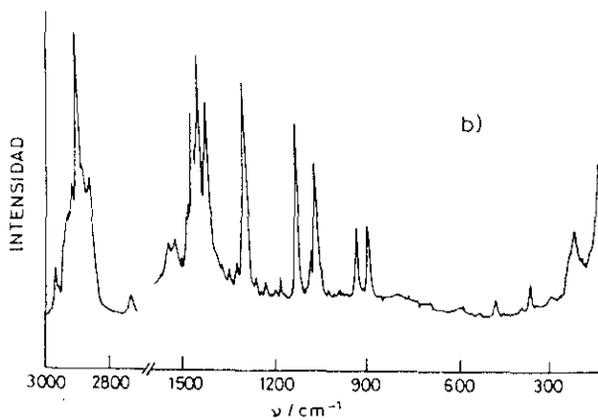
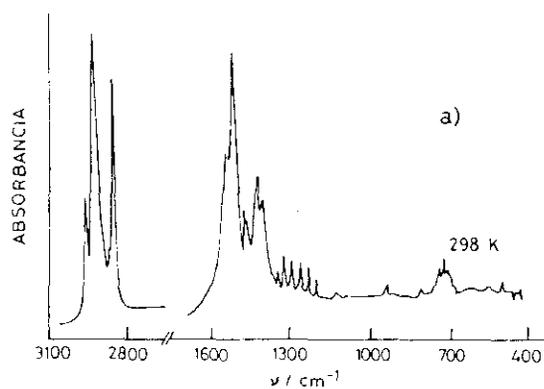


TABLA 9
Números de ondas de las vibraciones características
(ν/cm^{-1}) observadas en n-Alcanoatos de Plomo(II)

Infrarrojo	Raman		Asignación
	cristalizado	profundido	
2955	2963	2963	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2919	2933	2933	$\nu_s(\text{CH}_2)_\alpha$
	2885	2890	$\nu_s(\text{CH}_2)$ Resonancia de Fermi(c)
2870	2874	2874	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2850	2850	2850	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1542 } 1512 } 1472 }	1536 } 1513 }	1517	$\nu_s(\text{COO}^-)$ (b)
1465 } 1460 }	1464	1464	$\delta(\text{CH}_2)$ (b)
	1456	1456	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (b)
1435 } 1420 } 1400 } 1380 }	1440 } 1417 }	1440 } 1422 }	$\delta(\text{CH}_2)$ (b,c)
		1407	$\nu_s(\text{COO}^-)$
	1297	1297	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1350-1150			$\tau_w(\text{CH}_2)$
	1124	1124	CH_2 progresión de bandas wagging
1100-700			$\nu_s(\text{CC})$ todo trans
	1080	1080	CH_2 progresión de bandas rocking
	1063	1063	$r(\text{CH}_2)$ (a,b)
920	925	940	$\nu(\text{CC})$
880	890	890	$r(\text{CH}_3)$ (c)
720			$\nu(\text{CC})$
690			$r(\text{CH}_2)$ en toda fase
540			$\delta(\text{COO}^-)$ (b)
	400-90	400-90	$w(\text{COO}^-)$ (b)
			LAM (a,b,c)

(a) Número de ondas dependiente de la longitud de cadena

(b) Número de ondas dependiente de la temperatura

(c) Número de ondas dependiente de la estructura cristalina

FIGURA 40

Espectros infrarrojos del $\text{Pb}(\text{C}_{11})_2$ ($1400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) a diferentes temperaturas. Cada espectro ha sido trasladado verticalmente sin ningún cambio de escala.

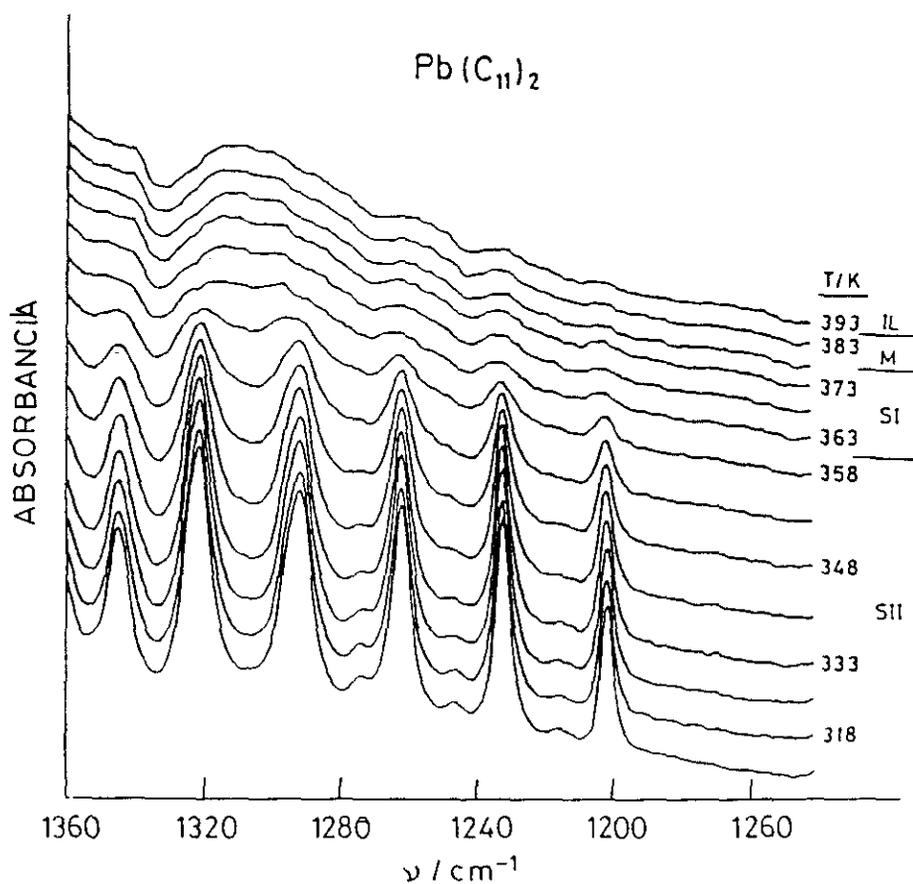
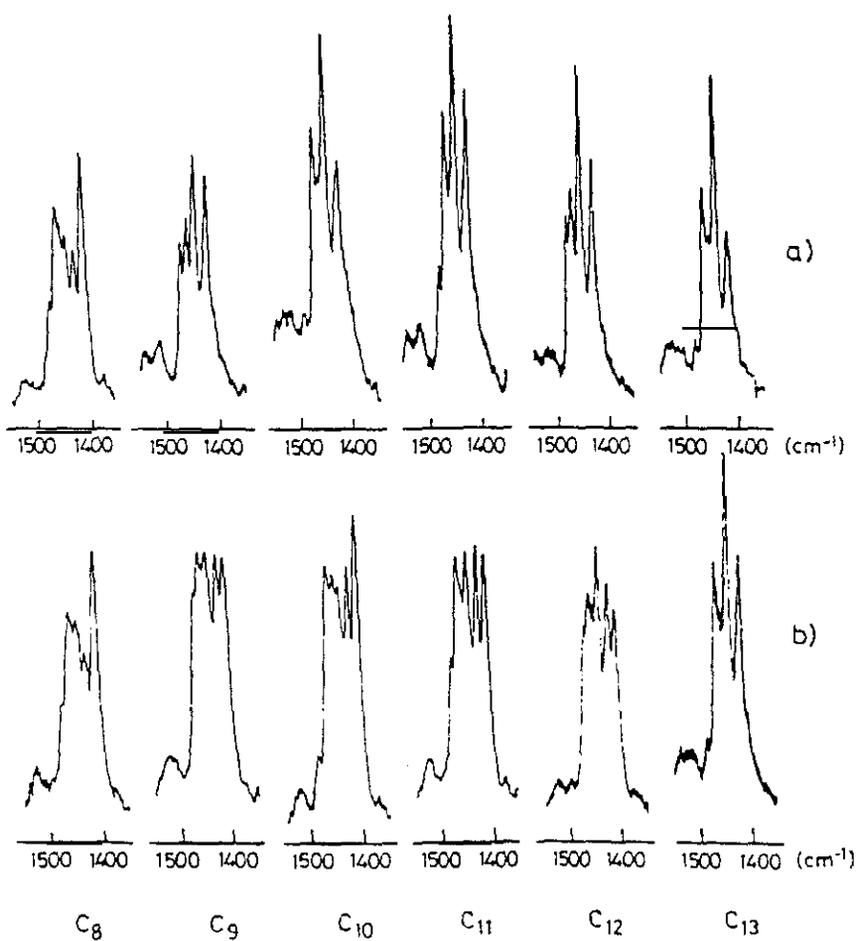


FIGURA 41

Espectros Raman de $\text{Pb}(\text{Cn})_2$ ($n=8$ a $n=13$) en el rango 1500 a 1400 cm^{-1}

a) Muestras recristalizadas

b) Muestras fundidas previamente



4.2.-MEZCLAS BINARIAS.

4.2.1.-Sales de Talio(I) en Agua.

4.2.1.1.-Diagramas de Fases, por Observación Directa, a Bajas Concentraciones de Sal.

La representación gráfica de los resultados obtenidos, según las Tablas 10, 11, 12, 13, 14 y 15, desembocó en los diagramas de fases, a bajas concentraciones, de los sistemas n-hexanoato de talio(I) + agua (Fig. 42), n-heptanoato de talio(I) + agua (Fig. 43) y n-octanoato de talio(I) + agua (Fig. 44). En la Figura 45 se muestran comparativamente a la misma escala.

Se comprobó la existencia de un eutéctico en el n-hexanoato de talio(I) a una concentración 0,84 molal, siendo la temperatura de congelación del eutéctico $-2,8^{\circ}\text{C}$. Análogamente se comprobó la concentración del eutéctico correspondiente al n-heptanoato de talio(I) en agua, que resultó ser 0,31 molal, correspondiéndole una temperatura de congelación de $-0,9^{\circ}\text{C}$. En el n-octanoato de talio(I) disuelto en agua se observó una abrupta pendiente al representar temperaturas de precipitación frente a molalidades, lo cual obligó a precisar las concentraciones molales hasta las milésimas, para no errar en la gráfica correspondiente, ya que a una variación de 0,01 en molalidad correspondía una variación de unos

TABLA 10. Precipitación de las disoluciones de n-hexanoato de talio(I) en agua.

<u>concentración m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>temperatura de precipitación t/°C</u>
0,96	21
1,16	36,5
1,37	43,5
1,63	49,5
1,84	52,5
2,06	54
2,35	55,5-56
2,62	56—56,5
2,89	56,5

Desde 0,84 molal hacia abajo las disoluciones congelan sin precipitar, conforme se enfrían.

TABLA 11. Congelación de las disoluciones de n-hexanoato de talio (I) en agua.

<u>concentración m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>temperatura de congelación t/°C</u>
0,27	-1,2
0,52	-1,9
0,69	-2,4
0,84	-2,8

TABLA 12. Precipitación de las disoluciones de n-heptanoato de talio (I) en agua.

<u>concentración m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>temperatura de precipitación t/°C</u>
0,33	6,5
0,35	15
0,37	23,5
0,395	32
0,42	47
0,49	57
0,56	59
0,71	63
0,79	65 — 65,5
0,91	67
0,99	70 — 70,5
1,19	72,5
1,49	75,5

Desde 0,31 molal hacia abajo las disoluciones congelan sin precipitar, conforme se enfrían.

TABLA 13. Congelación de las disoluciones de n-heptanoato de talio (I) en agua.

<u>concentración m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>temperatura de congelación t/°C</u>
0,16	-0,5 — -0,4
0,30	-0,8 — -0,9
0,31	-0,9

TABLA 14. Precipitación de las disoluciones de n-octanoato de talio (I) en agua.

<u>concentración m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>temperatura de precipitación t/°C</u>
0,160	0 (Precipitación sin helada)
0,167	3
0,176	25,5
0,181	30
0,202	46
0,250	62
0,300	68,5 — 69
0,347	72 — 73
0,379	75,5
0,409	77 — 77,5
0,499	80
0,599	82,5

Desde 0,160 molal a 0,159 molal hacia abajo las disoluciones congelan sin precipitar, conforme se enfrían.

TABLA 15. Congelación de las disoluciones de n-octanoato de talio (I) en agua.

<u>concentración m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>temperatura de congelación t/°C</u>
0,030	-0,1 — 0
0,100	-0,2
0,138	-0,3
0,150	-0,3 — -0,4
0,159	-0,3 — -0,4

FIGURA 42

Diagrama de fases del sistema n-hexanoato de talio(I)+agua
a bajas concentraciones

Zona A: Disolución ordinaria, Zona B: Disolución ordinaria+micelar
Zona C: Disolución ordinaria+sólido, Zona D: Hielo+disolución ordinaria
Zona E: Hielo+eutéctico, Zona F: Sólido+eutéctico

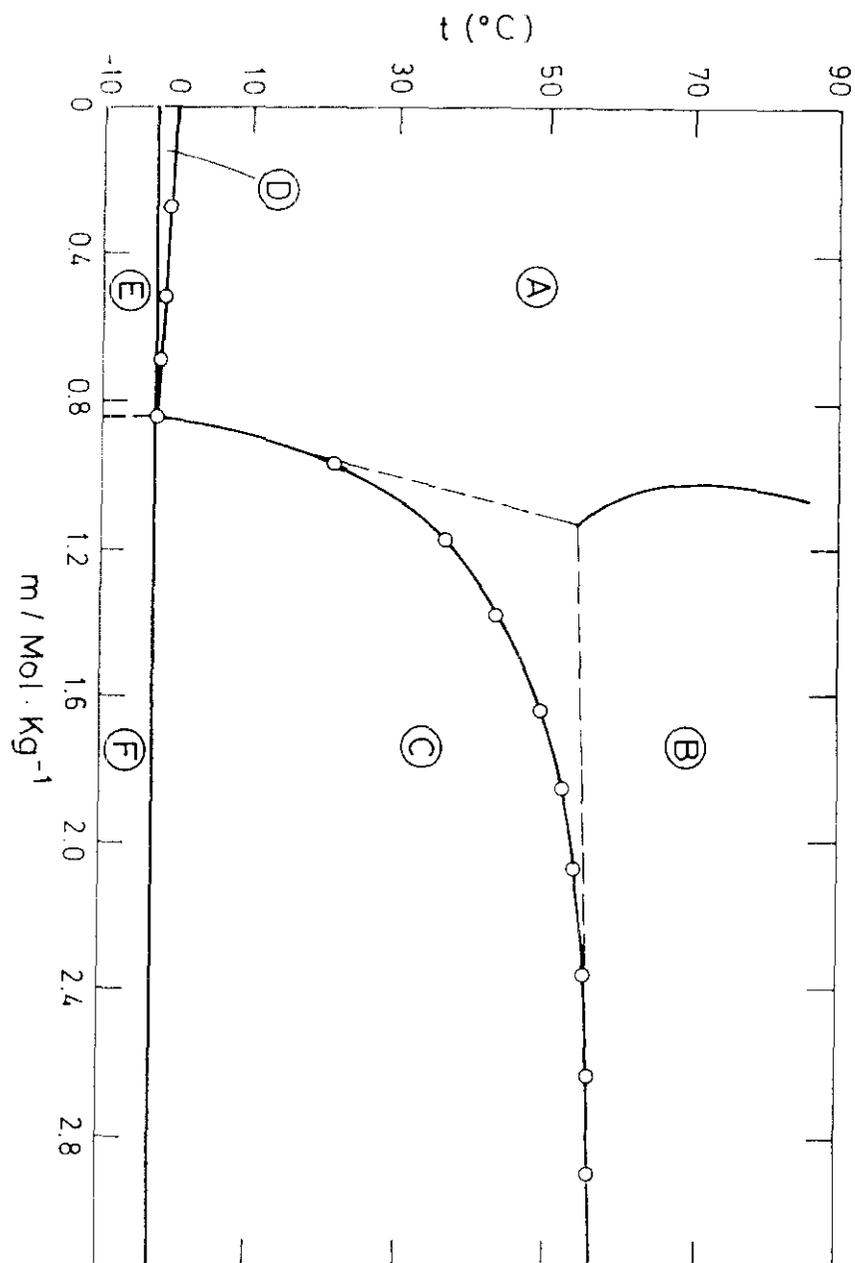


FIGURA 43

Diagrama de fases del sistema n-heptanoato de talio(I)+agua a bajas concentraciones

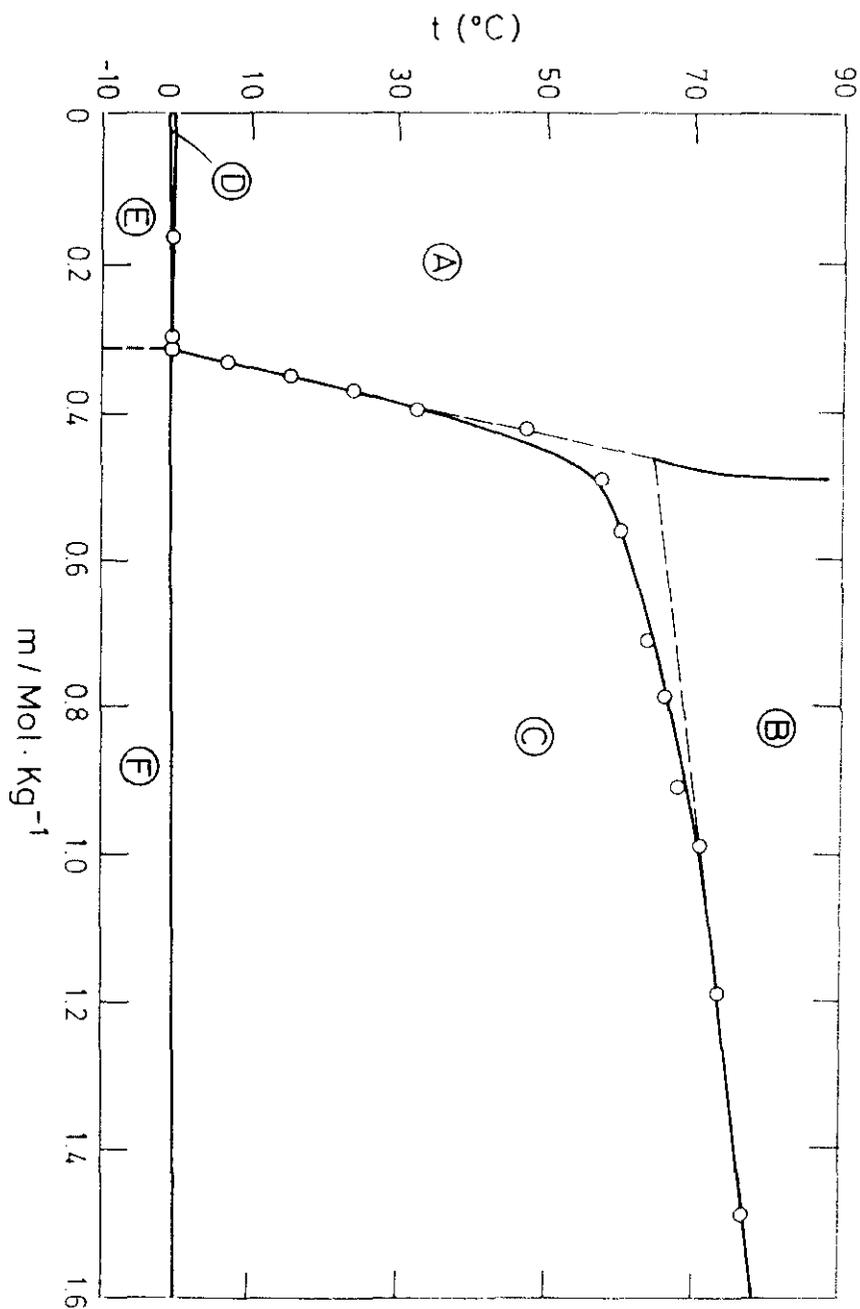


FIGURA 44

Diagrama de fases del sistema n-octanoato de talio(I)+agua
a bajas concentraciones

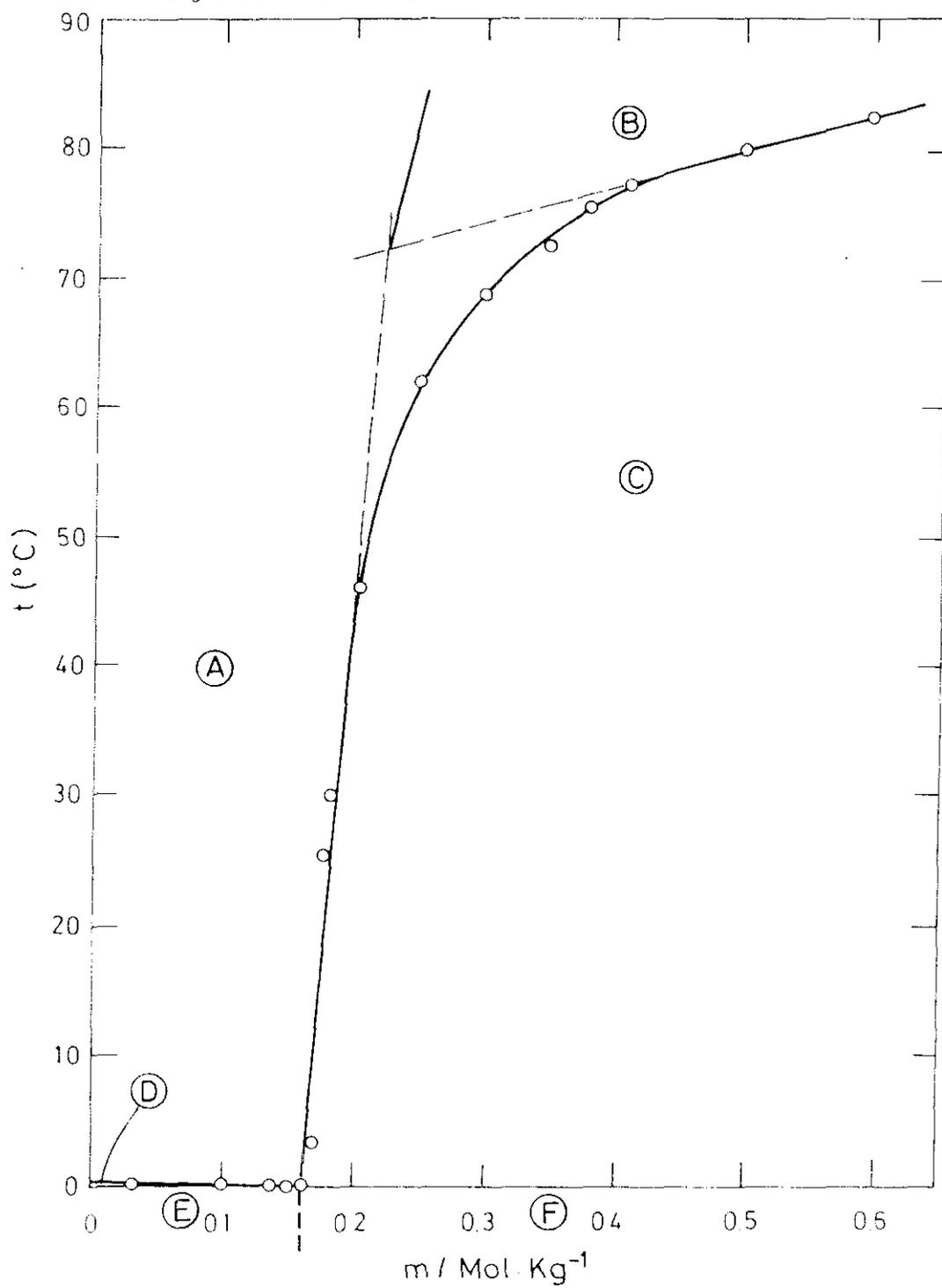
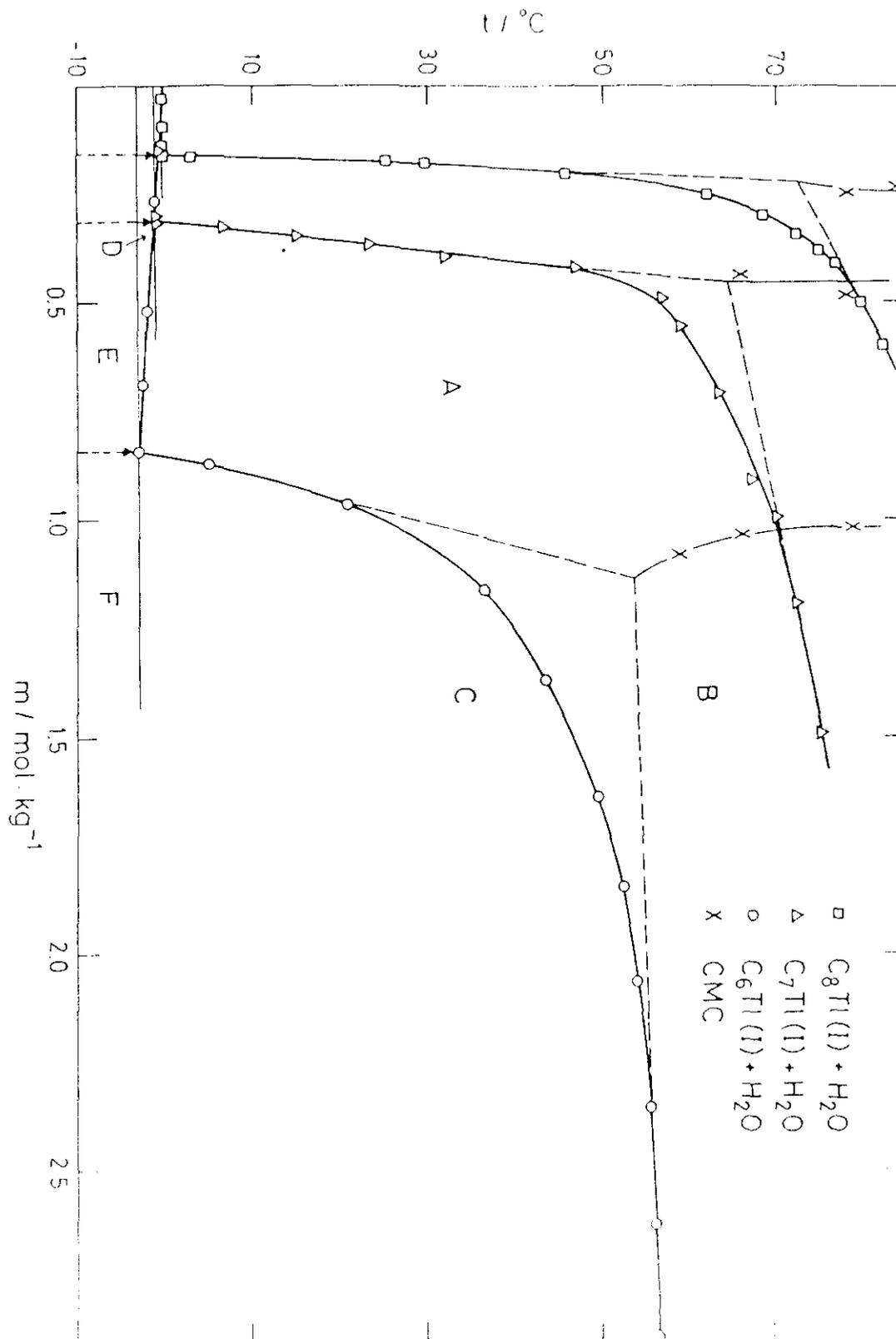


FIGURA 45

Diagramas de fases comparados a la misma escala



9°C en la temperatura de precipitación. Lo dicho es una consecuencia de la baja solubilidad, y el pequeño aumento que tiene al aumentar la temperatura, del n-octanoato de talio (I) en agua a temperaturas no altas. Por otra parte era necesario, dado lo dicho anteriormente, hallar con precisión el eutéctico, pues este punto sirve de guía en la representación gráfica anteriormente mencionada, y ello subsana los errores de las temperaturas de precipitación. Se consiguió, pues, establecer la concentración del eutéctico entre 0,159 y 0,160 molal, correspondiéndole una temperatura de congelación entre -0,3 y -0,4°C.

Los diagramas de fases de la Figura 45 nos informan sobre los puntos de Krafft, con sus temperaturas y concentraciones micelares críticas correspondientes para cada uno de los tres carboxilatos de talio (I) citados. El punto de Krafft resulta encontrarse a 54°C, estando situada la concentración micelar crítica correspondiente a esa temperatura entre 1,10 y 1,15 molal, para el n-hexanoato de talio (I).

El aumento de solubilidad con la temperatura es "dramático" a partir del punto de Krafft⁽¹⁸¹⁾. Análogamente, en el n-heptanoato de talio (I) el punto de Krafft resulta encontrarse a 64,5°C, con concentración micelar crítica de 0,46 molal.

Para el n-octanoato de talio (I) el punto de Krafft

resulta encontrarse a $72,5^{\circ}\text{C}$, con una concentración micelar crítica de 0,223 molal.

4.2.1.2.-Concentración Micelar Crítica por Conductividad.

Se realizaron medidas de conductividad de disoluciones de n-hexanoato, n-heptanoato y n-octanoato de talio (I) en agua, de diversas concentraciones molales, a varias temperaturas. Los datos experimentales obtenidos se recogen en las Tablas 16 a 18 y las correspondientes Figuras 46 a 48, ambas inclusive. La gráfica correspondiente a la temperatura de 85°C de la Figura 48 pudo completarse hasta una concentración 0,599 molal, al ser la temperatura de precipitación de tal disolución de $82,5^{\circ}\text{C}$.

TABLA 16

Conductividad específica de las disoluciones de n-hexanoato de talio(I) en agua, a varias temperaturas en función de la concentración molal.

concentración m/Mol.Kg ⁻¹	conductividad específica κ/m Siemens cm ⁻¹		
	<u>59,8°C</u>	<u>66,0°C</u>	<u>78,4°C</u>
0,27	28,7	31,5	36,5
0,53	46,6	51,5	58,3
0,69	55,2	58,6	66,0
0,84	62,0	66,2	75,0
0,94		71,5	81,0
0,99	67,9		
1,16	72,7	78,5	89,0
1,37	78,2	85,3	95,8
1,63	83,2	89,7	102,5
1,84	86,3		
1,86	87,6	94,3	107,0
2,03	88,5	95,9	109,1
2,06	89,2		
2,35	93,0	100,2	113,5
2,62	95,1	102,2	115,9
2,87	96,1	103,7	118,3
2,89	96,2		

TABLA 17

Conductividad específica de las disoluciones de n-heptanoato de talio(I) en agua, a 66°C y 78,4°C, en función de la concentración molal.

concentración m/Mol.Kg ⁻¹	conductividad específica κ/m Siemens cm ⁻¹	
	66,0°C	78,4°C
0,05	7,50	8,15
0,09	12,11	13,88
0,20	24,9	27,6
0,30	32,8	37,0
0,40	43,8	46,9
0,49	47,7	54,0
0,56	50,2	56,5
0,58	53,3	58,3
0,71	56,0	64,4
0,79	---	66,9
0,91	---	69,4
1,19	---	78,2
1,49	---	83,9

TABLA 18

Conductividad específica de las disoluciones de n-octanoato de talio(I) en agua, a 78,4°C y 85°C.

concentración m/Mol.Kg ⁻¹	conductividad específica $\kappa/\text{mS cm}^{-1}$	
	78,4°C	85,0°C
0,030	5,73	6,23
0,101	15,50	16,52
0,138	19,90	21,1
0,156	-----	23,0
0,160	22,1	-----
0,202	26,9	28,5
0,249	31,4	-----
0,259	-----	33,9
0,300	34,5	38,3
0,379	37,1	-----
0,394	-----	44,0
0,499	-----	48,1
0,599	-----	51,6

FIGURA 46

Gráficas de conductividad específica a varias temperaturas de las disoluciones de n-hexanoato de talio(I) en agua a diversas molalidades

○ → 59.8°C □ → 66.0°C △ → 78.4°C

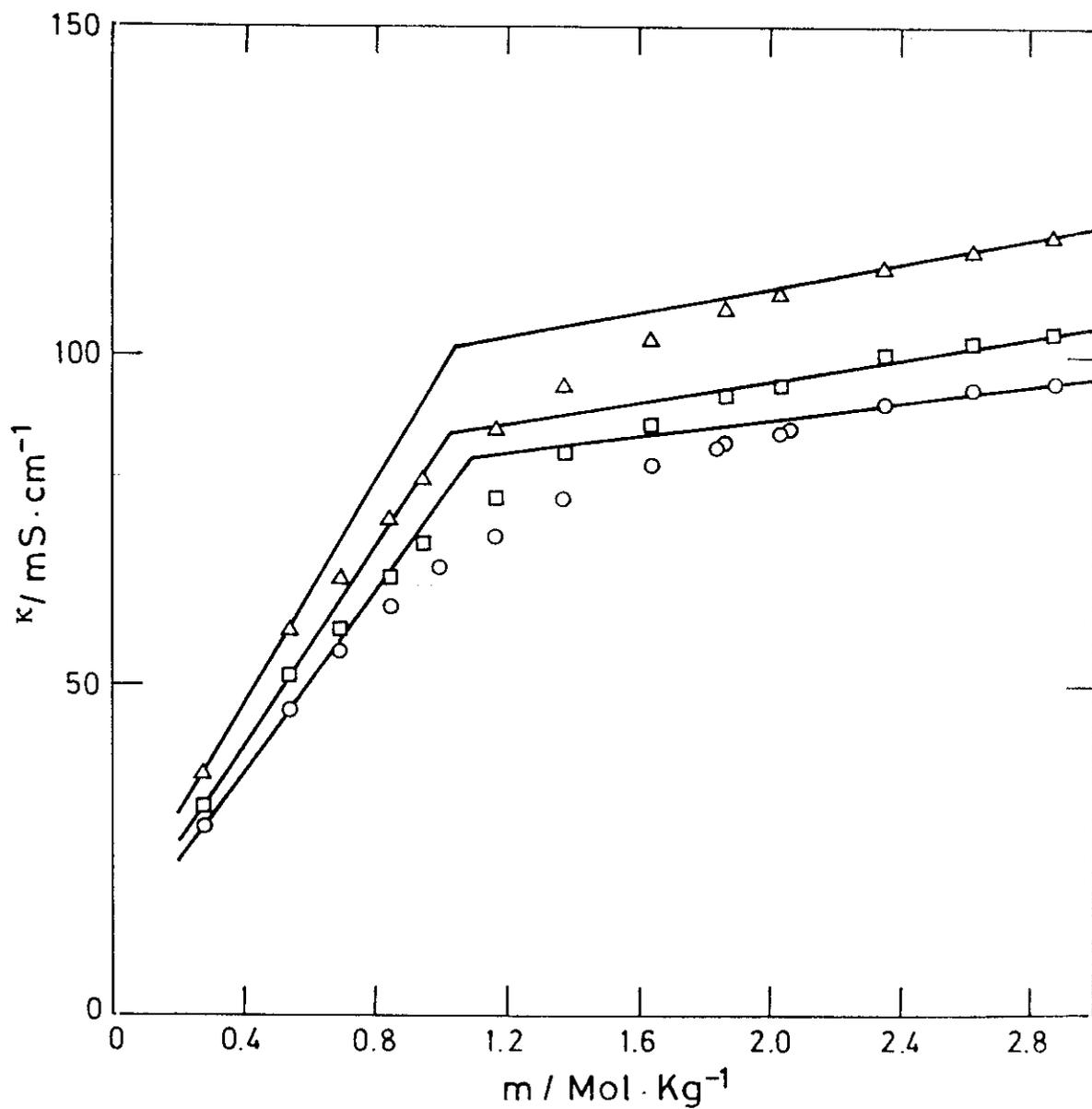


FIGURA 47

Gráficas de conductividad específica de las disoluciones de n-heptanoato de talio(I) en agua a diversas concentraciones molales, con temperaturas de $\square \rightarrow 66,0\text{ C}$ y $\triangle \rightarrow 78,4\text{ C}$

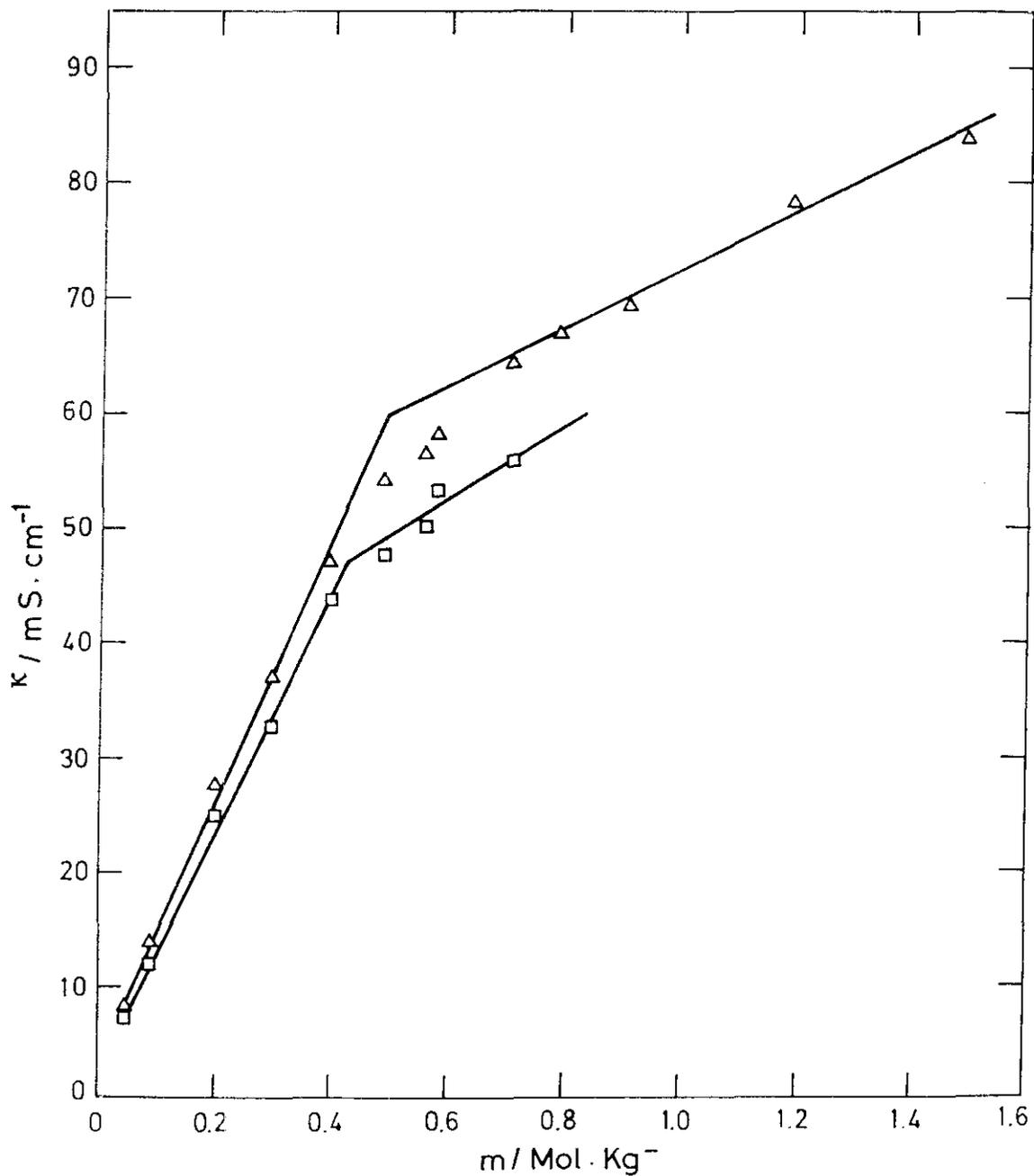
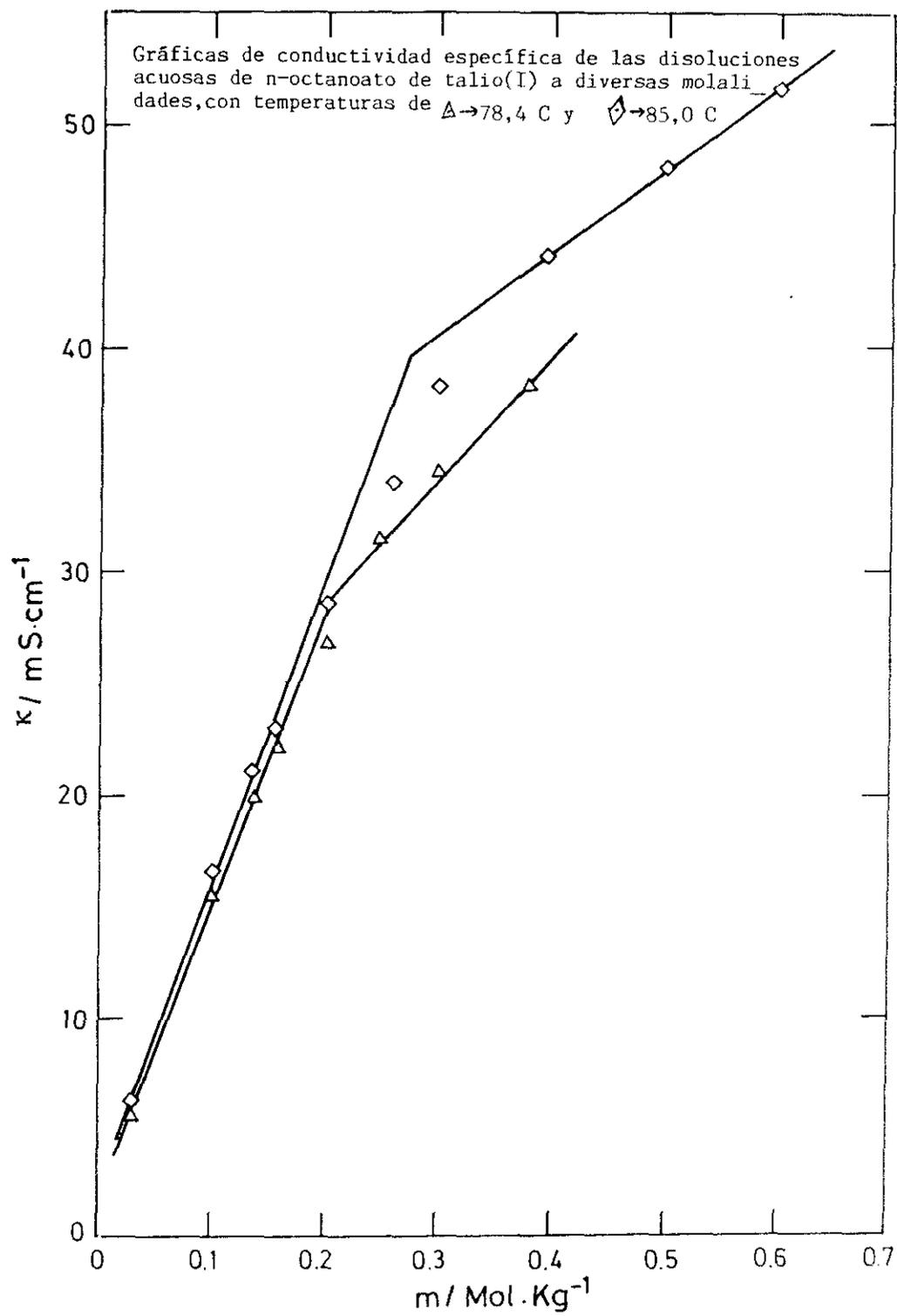


FIGURA 48



En las gráficas de conductividad de la Figura 46, correspondientes al caso del n-hexanoato de talio(I) se observa una amplia curvatura en torno a las c.m.c., lo cual hace pensar en fenómenos de premicelización, previos a la micelización. Las c.m.c. se suponen situadas en el punto de corte de las rectas de conductividad, elegidas a las menores concentraciones de disolución ordinaria y a las mayores concentraciones micelares, y los puntos correspondientes a las c.m.c. vienen a caer en la zona de concentraciones en que correspondería una mayor curvatura a las gráficas.

La c.m.c. se determinó a partir del punto de corte de las dos rectas trazadas por los puntos experimentales, y los cocientes de las pendientes de las rectas permiten determinar el grado de disociación micelar⁽¹⁸²⁾, $1-\beta$, siendo β el tanto por uno del número de contraiones unidos a la micela. Estos resultados junto con las temperaturas de Krafft obtenidas a partir de los diagramas de fases se recogen en la Tabla 19.

TABLA 19

Concentración micelar crítica (c.m.c.) y fracción de contraiones unidos a la micela (β), para disoluciones acuosas de n-alcanoatos de talio(I) a diferentes temperaturas, obtenidos por medidas de conductividad.

Compuesto	$t_K^{(b)}$ ($^{\circ}\text{C}$)	t ($^{\circ}\text{C}$)	c.m.c. (Mol.Kg^{-1})	β	$1-\beta$
$\text{C}_6\text{Tl(I)}$	54,0	59,8	1,08	0,91	0,09
		66,0	1,02	0,90	0,10
		78,4	1,03	0,89	0,11
$\text{C}_7\text{Tl(I)}$	64,5	66,0	0,425	(a)	
		78,4	0,495	0,79	0,21
$\text{C}_8\text{Tl(I)}$	72,5	78,4	0,210	(a)	
		85,0	0,270	0,73	0,27

(a) $1-\beta$ no puede ser determinado con exactitud por el método del cociente de pendientes de las rectas de conductividad, antes y después de la c.m.c.

(b) Las temperaturas de Krafft se estiman a partir de las Figuras 42, 43 y 44, con un error de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Cálculos similares a los realizados en el hexanoato de talio(I), arrojan para las disoluciones de n-heptanoato de talio (I) en agua a 78,4°C una c.m.c. de 0,495 molal y un grado de disociación micelar, $1-\beta$, de 0,21.

Para las disoluciones de n-octanoato de talio(I) en agua, a 85°C, resulta una c.m.c. de 0,27 molal y un grado de disociación micelar, $1-\beta$, de 0,27. Los valores de c.m.c. y $1-\beta$ a 78,4°C fueron, respectivamente, de 0,21 molal y 0,45.

4.2.1.3.-Coeficientes Osmóticos y C.M.C. por Osmometría de Presión de Vapor.

El osmómetro fue calibrado previamente con disoluciones de glucosa en agua de concentraciones crecientes, hallando las correspondientes constantes de calibrado, K , a 40, 66, 79 y 85°C, de acuerdo con el procedimiento descrito en la parte experimental.

La temperatura de 40°C fue elegida para ver la variación de K con el aumento de temperatura, y no hubo discordancia en ese aumento al trabajar a las temperaturas de 66, 79 y 85°C, que eran prácticamente las mismas a las que se había trabajado en conductividad.

En las Figuras 49, 50, 51, 52 y 53 se encuentran recogidas las correspondientes rectas de calibrado a cada temperatura, y en la Tabla 20 se resumen los valores de la constante de calibrado, K , desviación cuadrática media, d , y desviación cuadrática media relativa, d/K , a 66, 79 y 85°C, que son las temperaturas a las que determinamos coeficientes osmóticos de las disoluciones de los n -alcanoatos de talio (I) estudiados.

FIGURA 49

Calibrado con glucosa en agua a 40°C

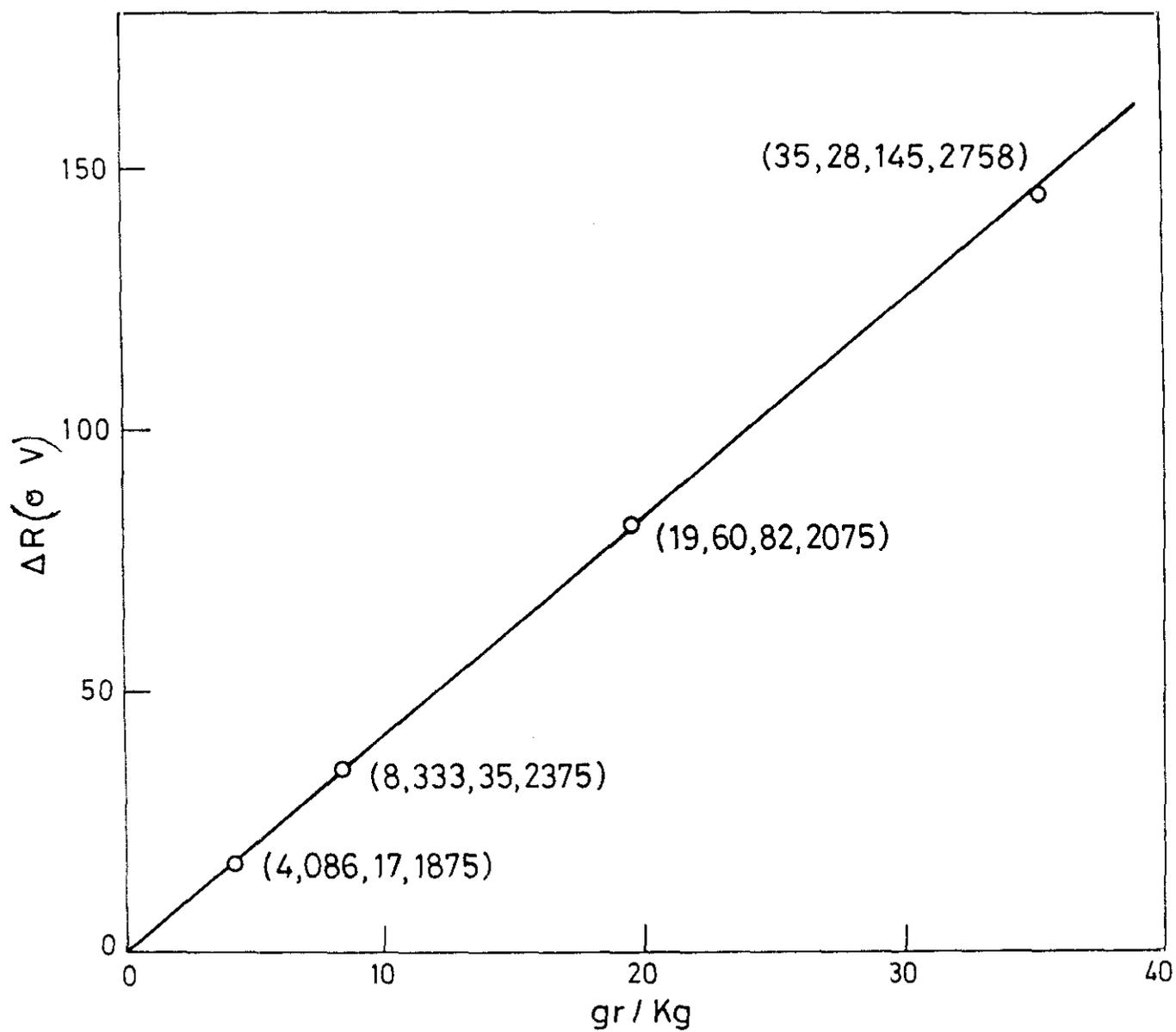


FIGURA 50

Calibrado con KBr en agua a 40°C

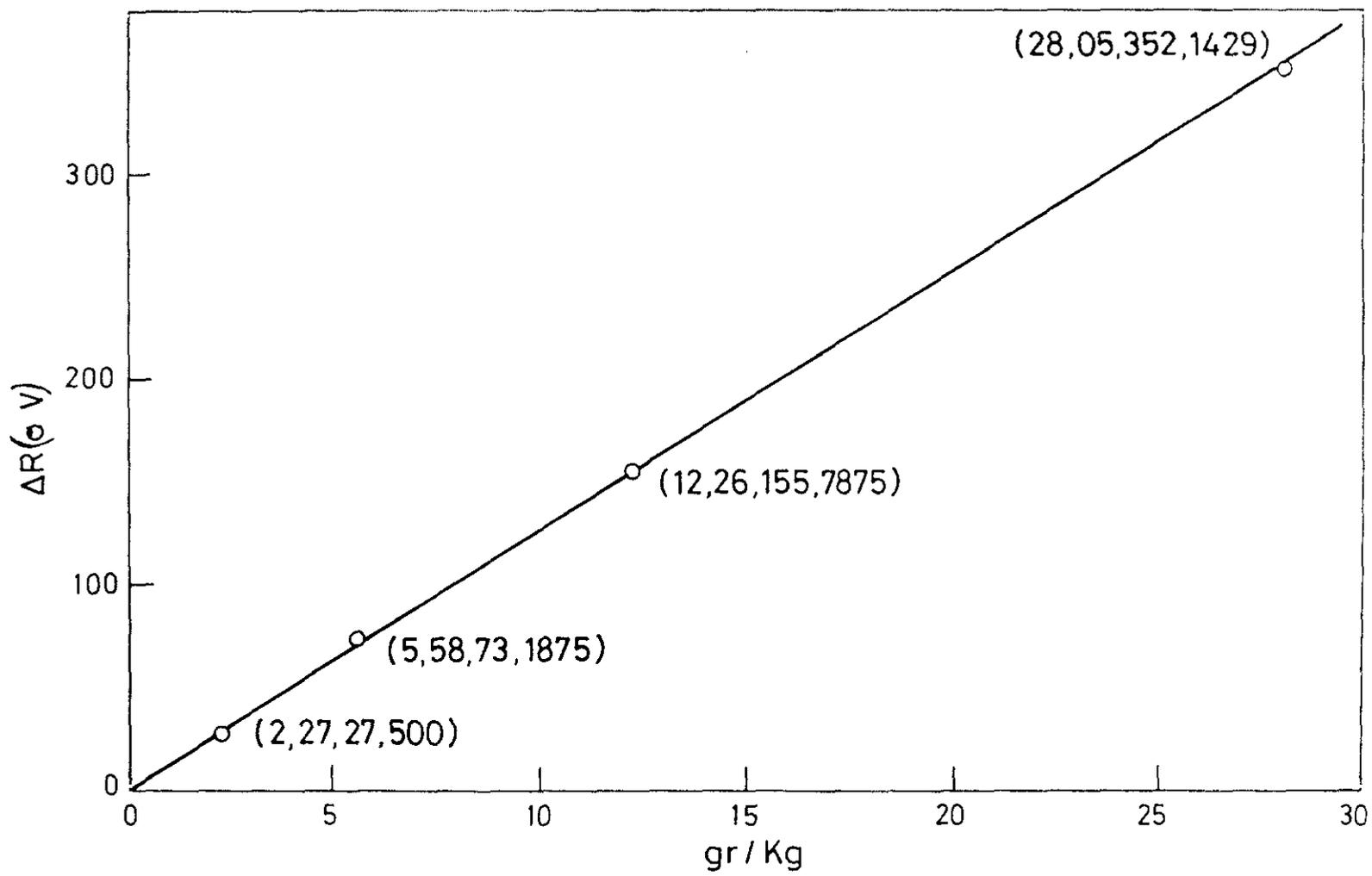


FIGURA 51
Calibrado con glucosa en agua a $\square \rightarrow 66^\circ\text{C}$ y a $\circ \rightarrow 79^\circ\text{C}$

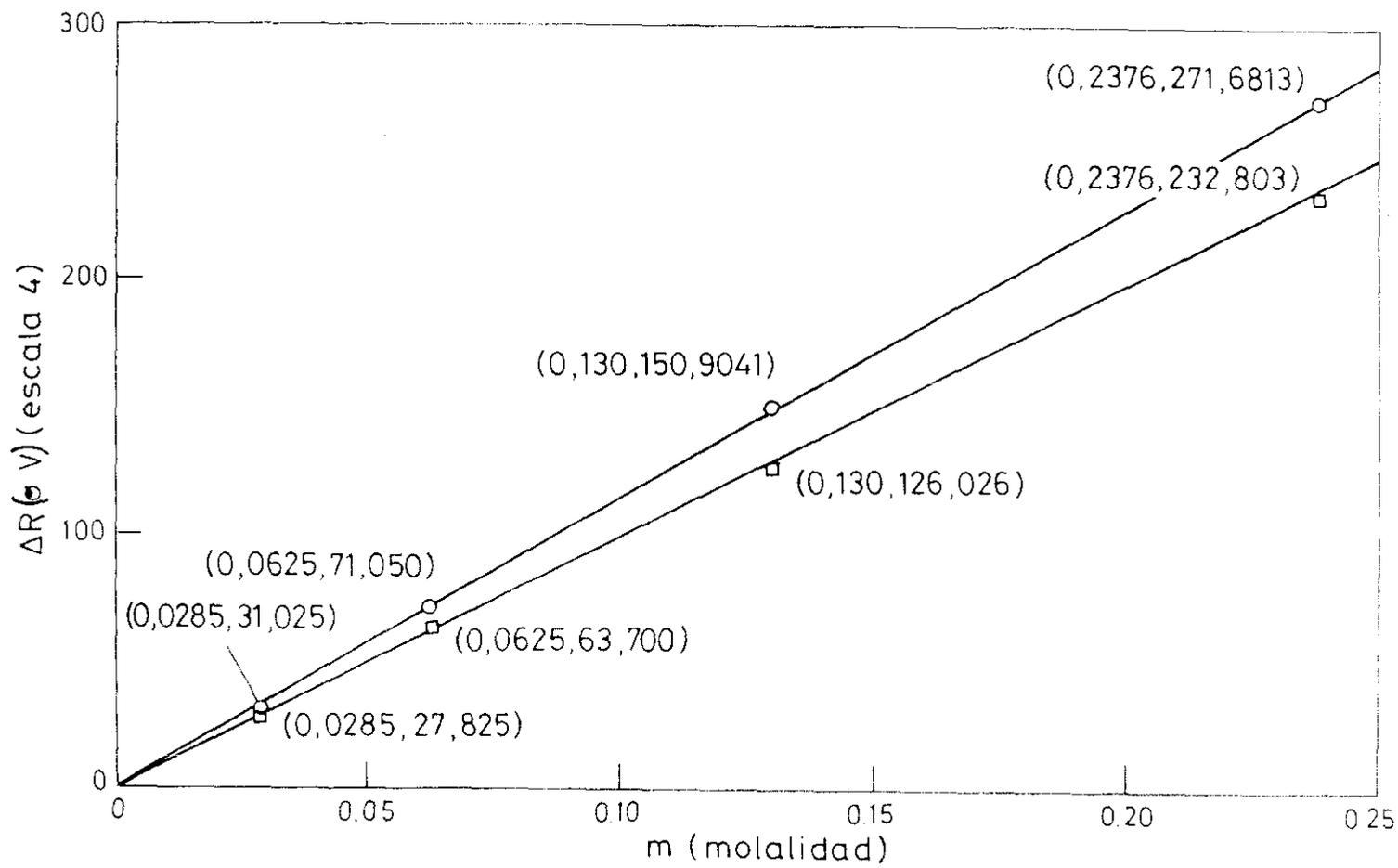


FIGURA 52
Calibrado con glucosa en agua a 85°C

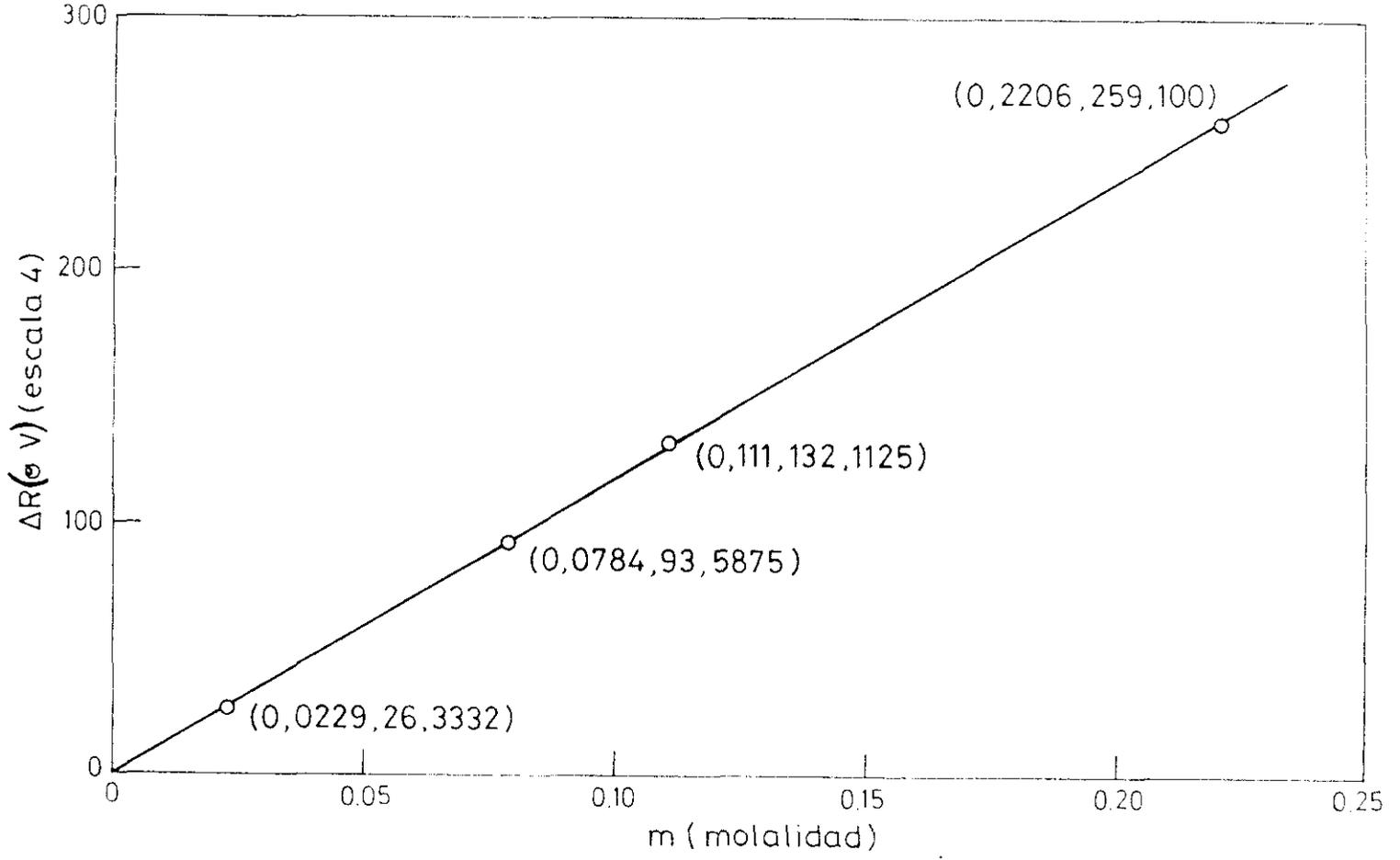


FIGURA 53

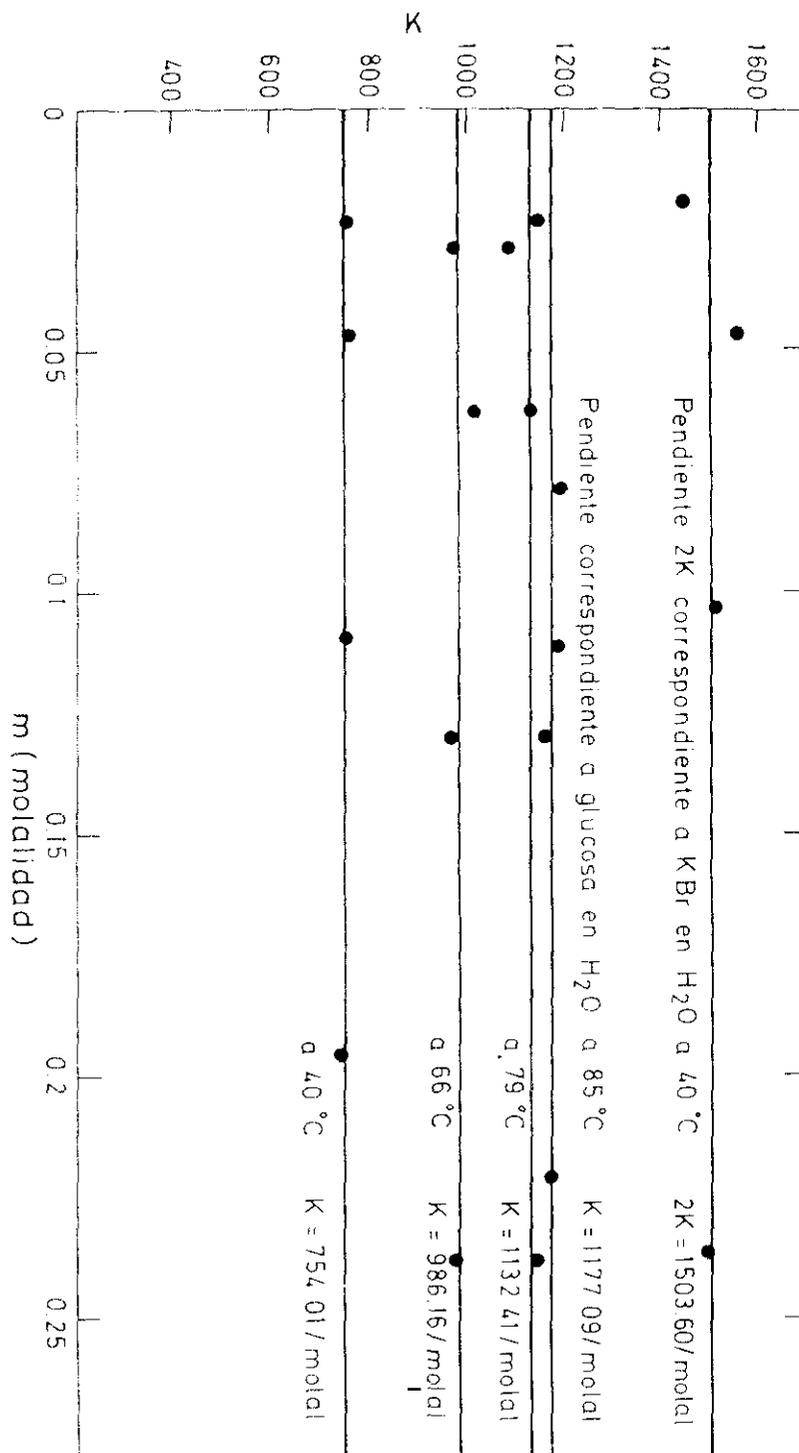
Valores de la constante de calibrado, K , según la temperatura

TABLA 20

Valores obtenidos de K, d y d/K, en la calibración del osmómetro, a las temperaturas que se indican.

	<u>66°C</u>	<u>79°C</u>	<u>85°C</u>
K —————	986,19 molal ⁻¹	1.132,41 molal ⁻¹	1.177,09 molal ⁻¹
d —————	19,42 molal ⁻¹	26,77 molal ⁻¹	17,27 molal ⁻¹
d/K —————	≈ 2%	≈ 2,4%	≈ 1,5%

En las Tablas 21 a 24, ambas inclusive, se recogen los valores de V y de los coeficientes osmóticos, ϕ , obtenidos mediante la ecuación $\phi = V/K.2m$ y las constantes de calibrado de la Tabla 20. En las Figuras 54 a 57, ambas inclusive, se representan las gráficas de ϕ frente a m en los n -alcanoatos de talio(I) estudiados.

Los valores de las correspondientes concentraciones micelares críticas (c.m.c.), halladas por osmometría de presión de vapor, se indican en la Tabla 25. Tales valores de las c.m.c. serán consistentes y coherentes con las justificaciones teóricas que expondremos en la sección de discusión de resultados.

Las medidas realizadas por osmometría de presión de vapor confirman los valores de c.m.c. y $1-\beta$ de las disoluciones acuosas del n -hexanoato de talio(I) a 66°C y $78,4^{\circ}\text{C}$, así como los valores de c.m.c. y $1-\beta$ de las disoluciones acuosas de n -heptanoato de talio(I) a $78,4^{\circ}\text{C}$, en tanto que en las disoluciones acuosas de n -octanoato de talio(I) a 85°C , $1-\beta$ permanece con su valor de 0,27, pero la c.m.c. varía desde el valor 0,27 molal obtenido por conductimetría hasta 0,23 molal.

Las concentraciones micelares críticas obtenidas a partir de diagramas de fases, conductimetría y osmometría de presión de vapor son realmente coincidentes, en el n -hexanoato, n -heptanoato

y n-octanoato de talio(I) en agua.

En la Figura 58 se muestra una visión comparativa de las gráficas de ϕ frente a m , a la misma escala, correspondientes a disoluciones acuosas de $C_6Tl(I)$ a $66^\circ C$, $C_7Tl(I)$ a $79^\circ C$ y $C_8Tl(I)$ a $85^\circ C$.

TABLA 21

Coefficientes osmóticos experimentales, ϕ , del n-hexanoato de talio(I) a 66°C en disolución acuosa.

$m/\text{Mol.Kg}^{-1}$	v	ϕ
0,0207	39,79	0,974
0,100	179,00	0,907
0,199	360,3	0,918
0,300	533,8	0,903
0,479	770,7	0,816
0,631	974,14	0,783
0,798	1177,7	0,748
0,942	1405,95	0,754
1,088	1547,0	0,720
1,213	1611,42	0,674
1,395	1690,8	0,614
1,572	1789,49	0,577
1,814	1876,8	0,524
1,986	1932,7	0,493
2,273	2019,15	0,450
2,545	2092,4	0,417
2,872	2127,4	0,376

TABLA 22

Coefficientes osmóticos experimentales, del n-hexanoato de talio(I), en disolución acuosa a 79°C.

<u>m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>v</u>	<u>φ</u>
0,0207	45,35	0,966
0,100	216,08	0,954
0,199	412,35	0,915
0,300	600,35	0,885
0,479	904,58	0,834
0,631	1130,59	0,791
0,798	1317,4	0,729
0,942	1456,92	0,682
1,088	1661,27	0,674
1,213	1695,15	0,617
1,395	1791,9	0,567
1,572	1887,3	0,530
1,814	1982,15	0,482
1,986	2028,07	0,451
2,273	2168,6	0,421
2,545	2180,20	0,378
2,872	2256,6	0,347

TABLA 23

Coeficientes osmóticos experimentales, del n-heptanoato de talio(I), en disolución acuosa a 79°C.

<u>m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>v</u>	<u>φ</u>
0,0384	80,76	0,928
0,0994	203,20	0,903
0,150	309,00	0,907
0,199	374,08	0,828
0,297	553,16	0,822
0,348	610,9	0,775
0,399	696,73	0,771
0,501	811,35	0,715
0,600	895,15	0,658
0,748	965,75	0,570
0,892	1010,45	0,500
1,194	1069,90	0,396
1,490	1130,05	0,335

TABLA 24. Coeficientes osmóticos experimentales, del n-octanoato de talio(I), en disolución acuosa a 85°C.

<u>m/Mol.Kg⁻¹</u>	<u>v</u>	<u>φ</u>
0,0285	63,05	0,941
0,0539	116,55	0,918
0,0992	214,42	0,918
0,150	313,8	0,892
0,200	413,90	0,881
0,248	469,4	0,804
0,298	494,5	0,705
0,339	519,25	0,650
0,410	527,4	0,546

TABLA 25. Concentración micelar crítica (c.m.c.) para disoluciones acuosas de n-alcanoatos de talio(I), a las temperaturas que se indican, obtenidas por osmometría de presión de vapor.

<u>Compuesto</u>	<u>t(°C)</u>	<u>c.m.c. (Mol.Kg⁻¹)</u>
C ₆ Tl(I)	66	1,02
C ₆ Tl(I)	79	1,03
C ₇ Tl(I)	79	0,495
C ₈ Tl(I)	85	0,23

FIGURA 54

Variación del coeficiente osmótico experimental del n-hexanoato de talio(I) en agua, en función de la molalidad, a 66°C.

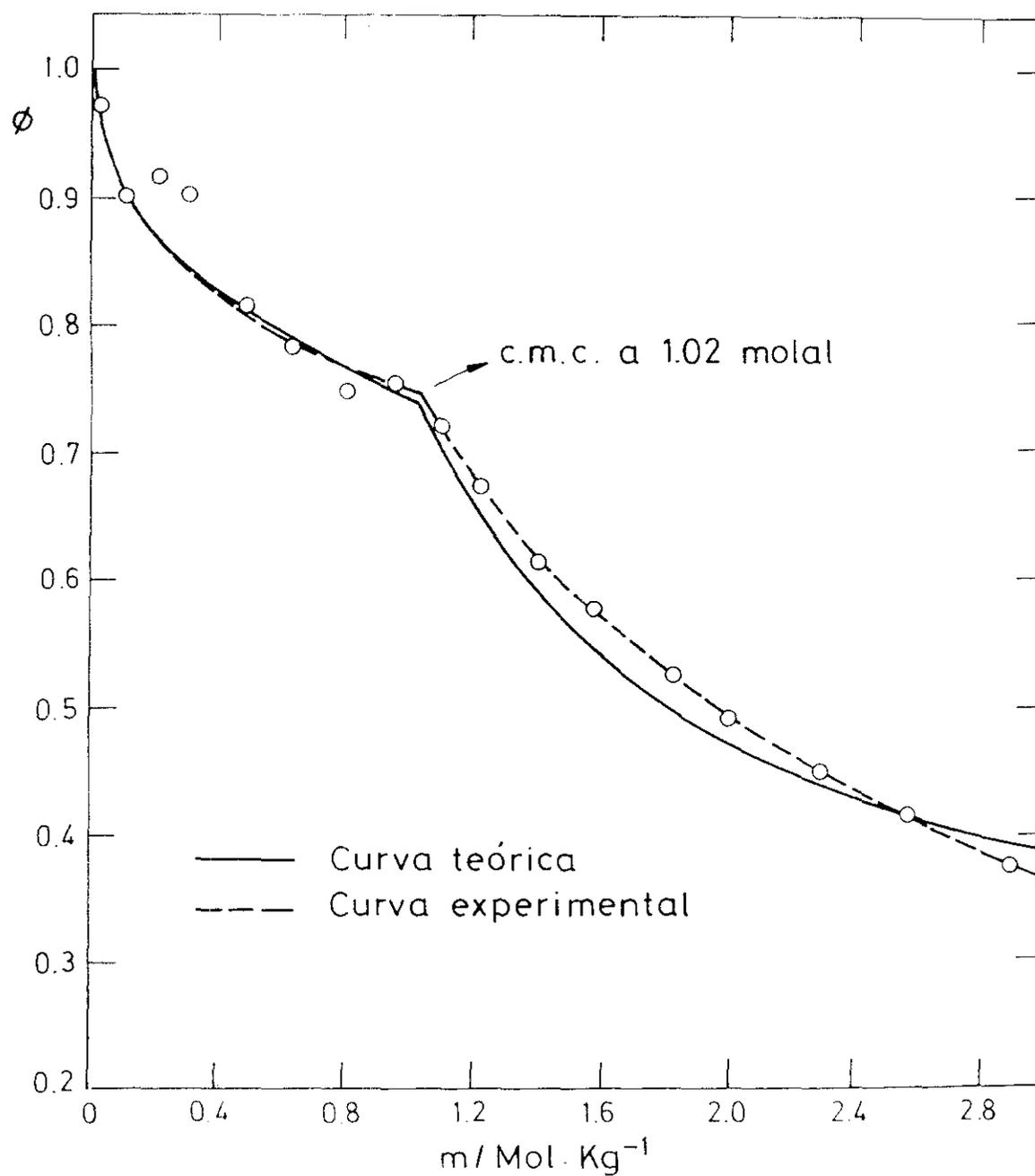


FIGURA 55

Variación del coeficiente osmótico experimental del n-hexanoato de talio(I) en agua, en función de la molalidad, a 79°C.

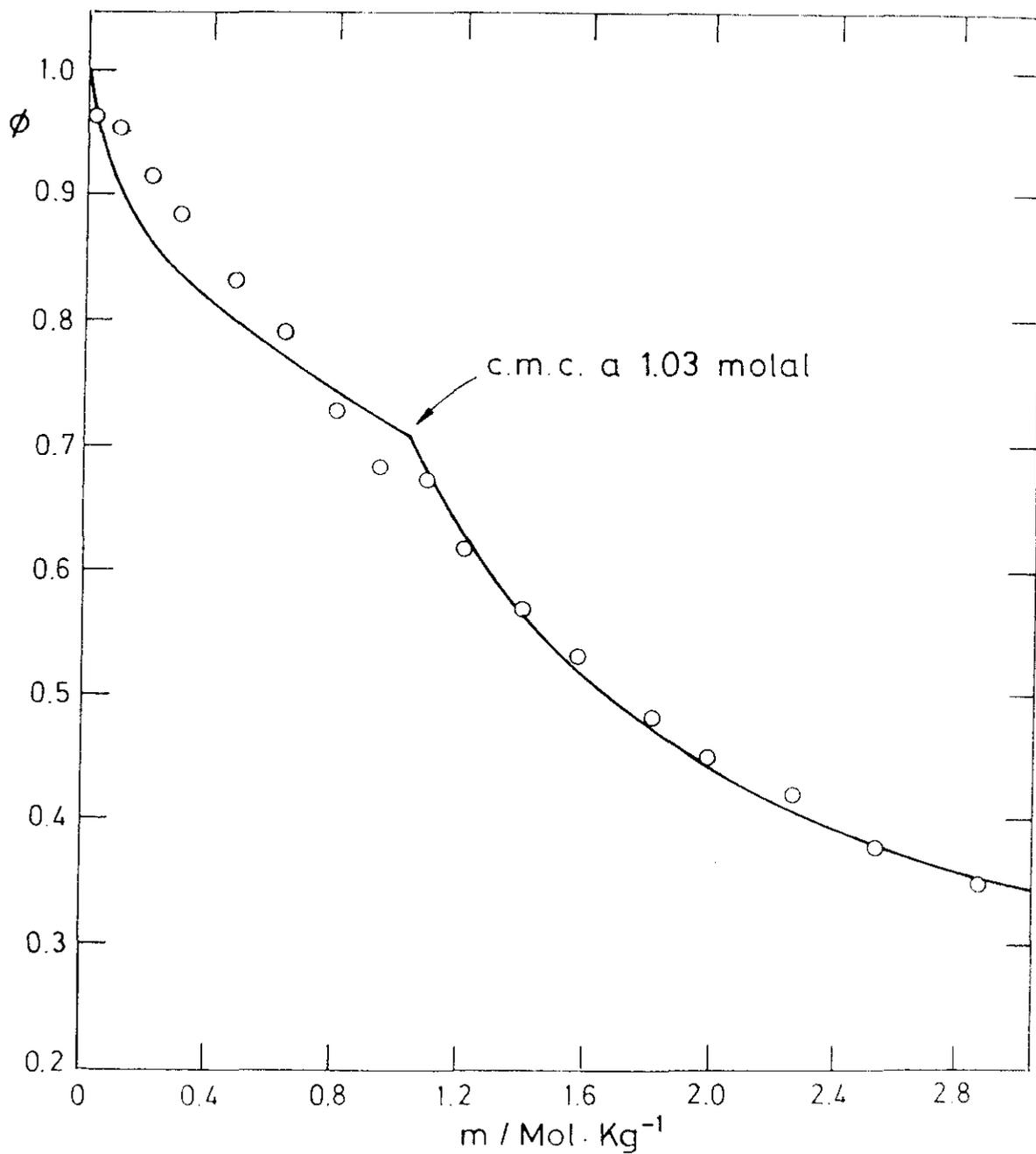


FIGURA 56

Variación del coeficiente osmótico experimental del n-heptanoato de talio(I) en agua, en función de la molalidad, a 79°C.

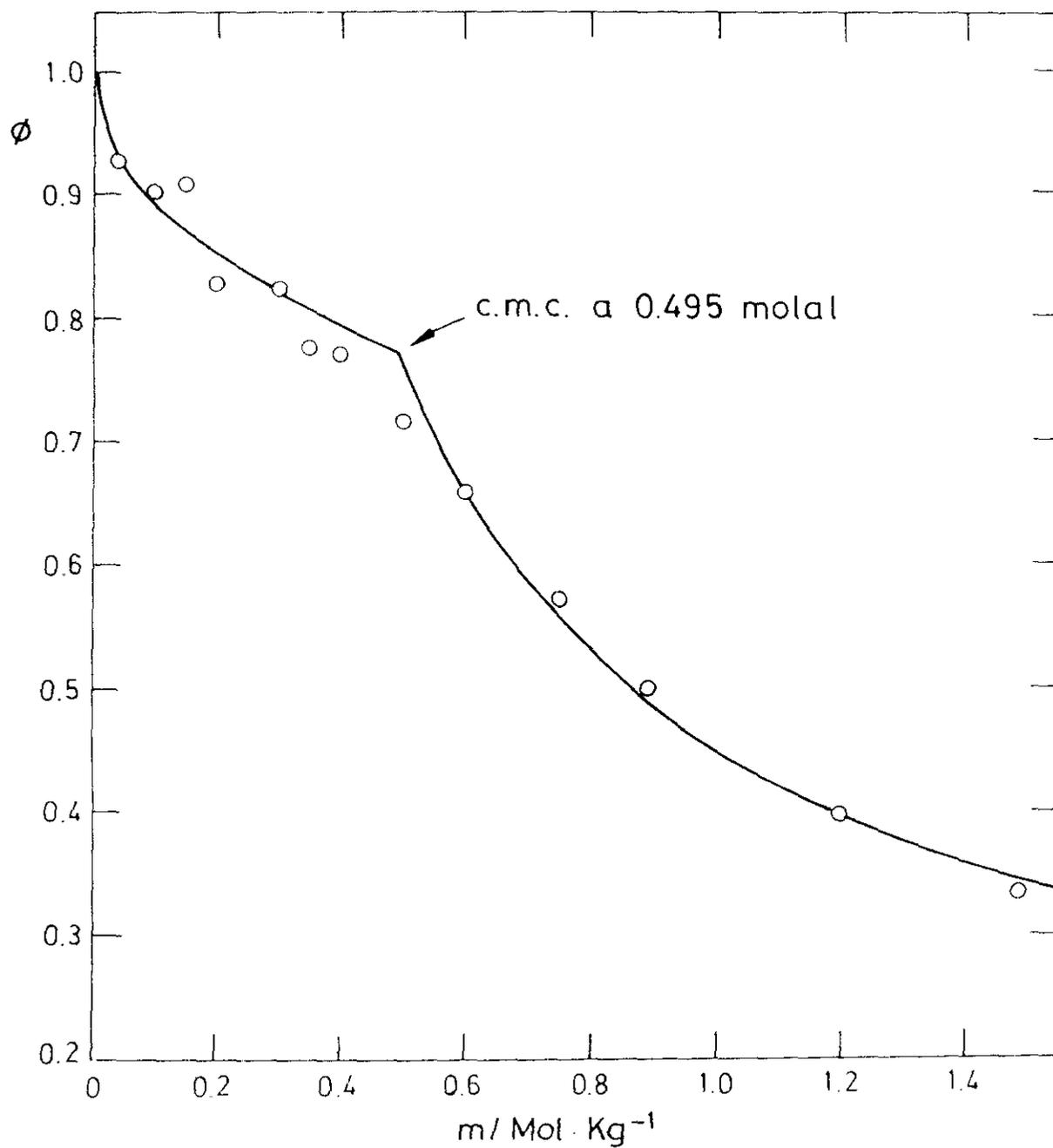


FIGURA 57

Variación del coeficiente osmótico experimental del n-octanoato de talio(I) en agua, en función de la molalidad, a 85°C.

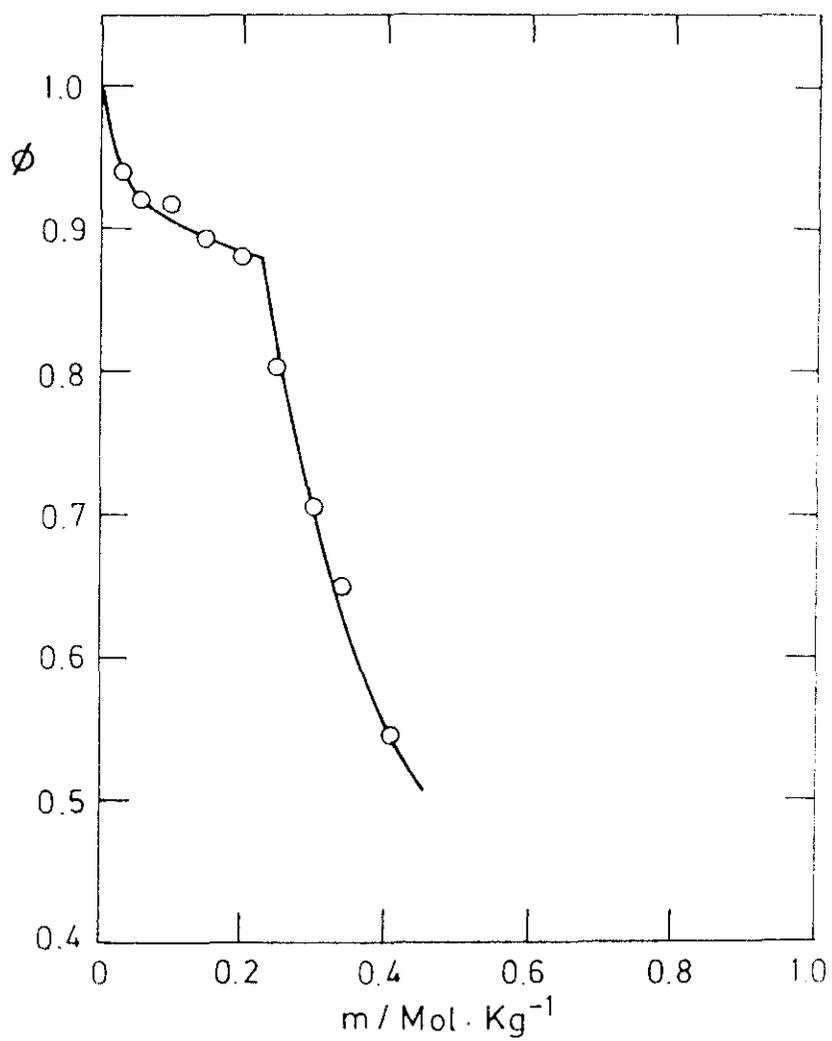
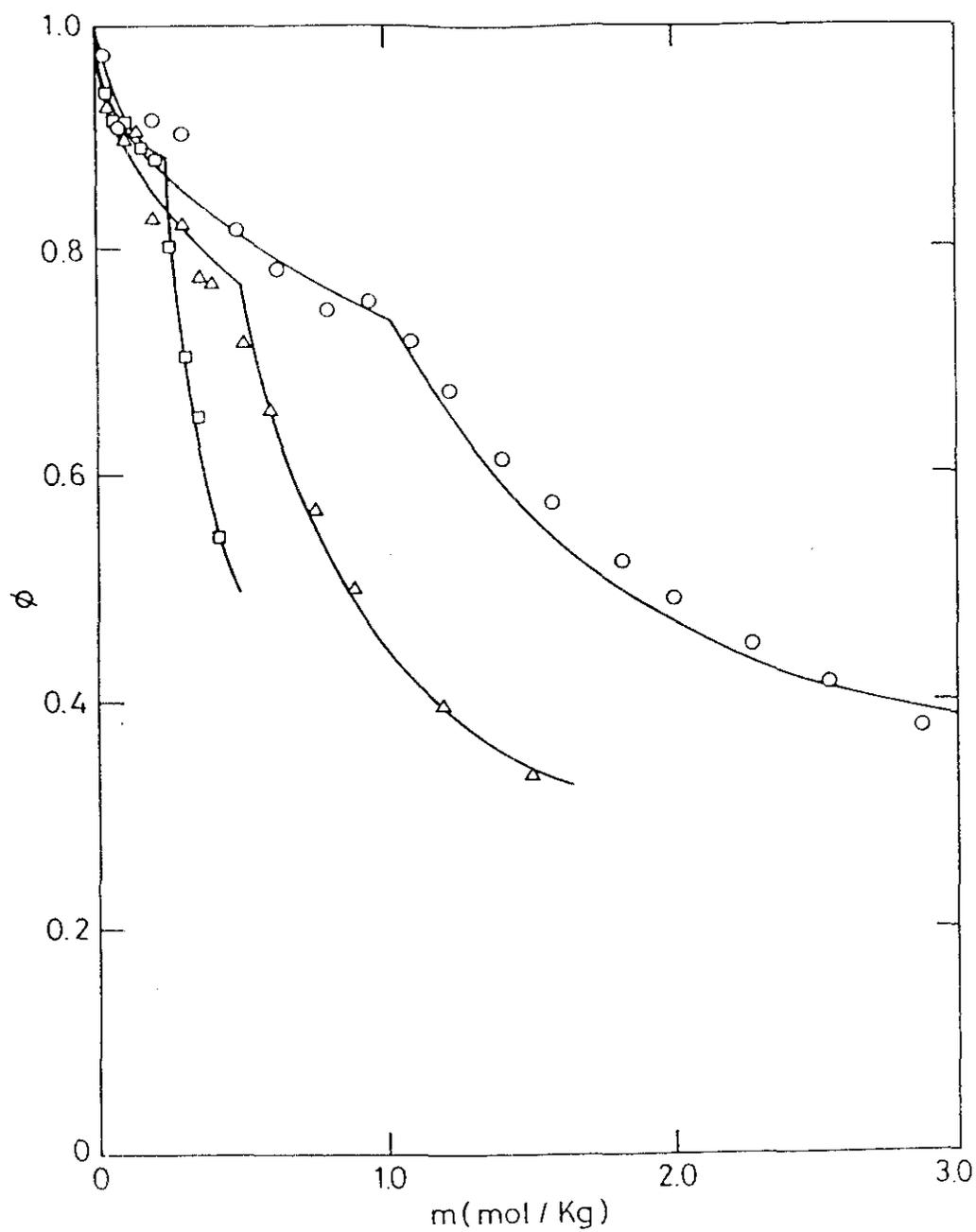


FIGURA 58

Variación de ϕ frente a m en disoluciones acuosas de $C_nTl(I)$.

- $\circ \rightarrow C_6Tl(I)$ a $66^\circ C$
 $\Delta \rightarrow C_7Tl(I)$ a $79^\circ C$
 $\square \rightarrow C_8Tl(I)$ a $85^\circ C$



4.2.2.-Sales de Plomo (II) en Acido n-Alcanoico.

4.2.2.1.-Diagramas de Fases por D.S.C. y Microscopía de Luz Polarizada.

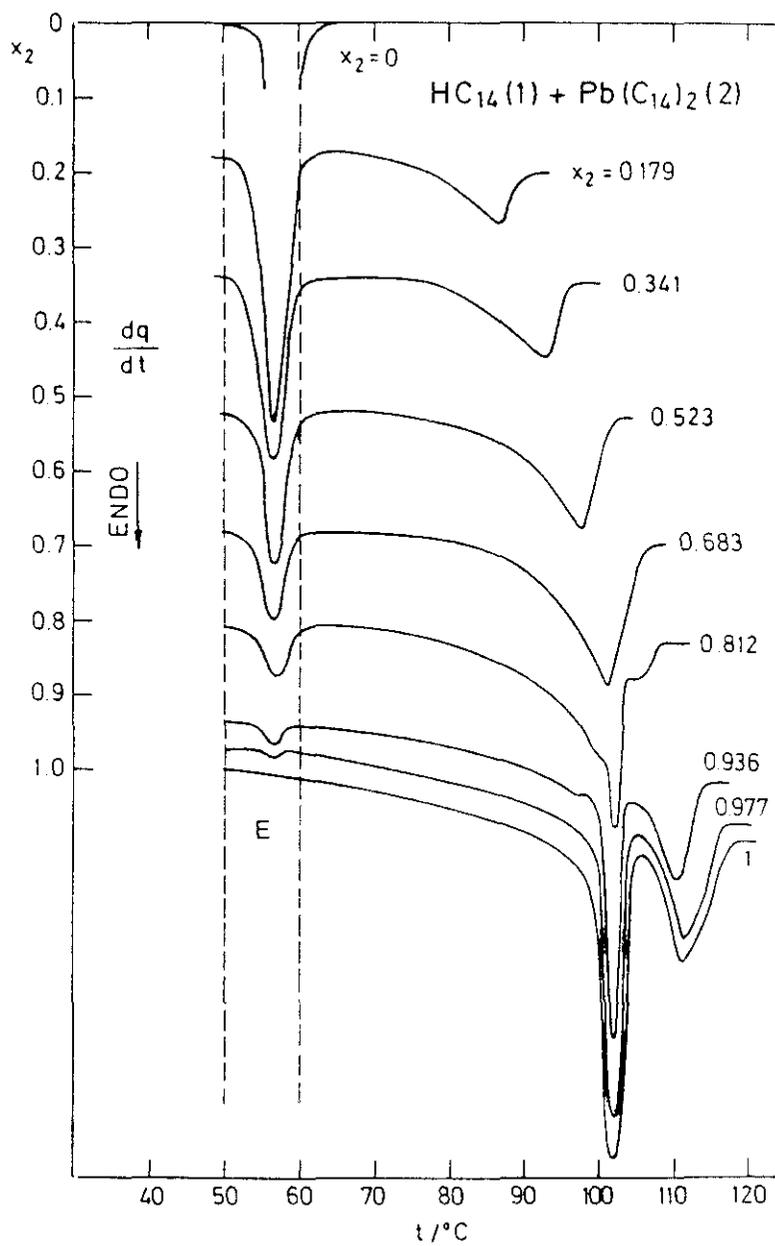
Los sistemas n-alcanoato de plomo(II) en ácido n-alcanoico fueron investigados por D.S.C. y microscopía de luz polarizada en todo el intervalo de composición. Se eligen los sistemas n-tetradecanoato de plomo(II)+ácido n-tetradecanoico, n-tridecanoato de plomo(II)+ácido n-tridecanoico, n-undecanoato de plomo(II)+ácido n-undecanoico y n-decanoato de plomo(II)+ácido n-decanoico. En los dos primeros sistemas la sal de plomo carece de "clearing", poseyéndolo en los dos últimos sistemas. En el primer y último sistemas las moléculas de los componentes poseen número par de átomos de carbono, en tanto que en los otros dos sistemas poseen número impar. Los ácidos de número impar de átomos de carbono suelen poseer transiciones sólido-sólido, que no suelen poseer los ácidos de número par. No elegimos el sistema n-dodecanoato de plomo(II)+ácido n-dodecanoico por haber sido previamente estudiado⁽⁵⁶⁾, aunque se discutirá conjuntamente en la discusión de resultados.

En la Figura 59, correspondiente al sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$, puede observarse un pico de área o entalpía decreciente con el aumento de la fracción molar de sal de plomo,

x_2 , a una temperatura invariable, que corresponde al punto de fusión del eutéctico. También se observa un pico que crece en temperatura y entalpía, al crecer la fracción molar de sal de plomo, x_2 , hasta un cierto valor, pero que luego decrece hasta anularse conforme aparecen otros dos picos crecientes hasta que la sal de plomo es pura, $x_2 = 1$. Es fácil de interpretar que se trata del pico correspondiente a la solubilización de la sal de plomo en el ácido alcanóico, así como de los dos picos correspondientes a una transición sólido II-sólido I y a una transición sólido I-líquido isotrópico, que se sabe que existen en la sal pura, como ha sido comprobado en esta memoria, en 4.1.1. Por otra parte se observa que la temperatura de la transición sólido II-sólido I prácticamente no varía con la composición, en tanto que la temperatura correspondiente a la transición sólido I-líquido isotrópico aumenta con la fracción molar de la sal de plomo, hasta que para el valor de x_2 máximo, $x_2 = 1$, coincide con el punto de fusión de la sal de plomo pura.

Tras la construcción de gráficas, como la de la Figura 59, se construyeron diagramas tridimensionales, en los cuales se obtiene el relieve situando los termogramas paralelamente al eje de las temperaturas y perpendicularmente al eje x_2 de la composición, para cada fracción molar a la que cada termograma correspondiera, obteniéndose así los diagramas tridimensionales x_2 - t - ΔH (área) (Fig. 60, 61, 62 y 63), para los sistemas $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$,

FIGURA 59
Termogramas Bidimensionales



$\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$, $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ y $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$.

Considerando, como se dijo anteriormente, que la pendiente de cada pico en subida corta a la línea base del termograma en un punto tal que a él corresponde la temperatura de la transición, ello nos permite establecer los diagramas x_2-t , para los cuatro sistemas estudiados, y que son superponibles con los diagramas $x_2-t-\Delta H$ (temperatura-composición-energía calorífica), en cada caso (Fig. 64, 65, 66 y 67).

Habiendo intercalado diversas muestras y sus correspondientes termogramas entre los que se iban obteniendo, para ampliar, cotejar y comprobar los resultados obtenidos, se llegó a determinar los diagramas de fase de los sistemas estudiados, ayudándonos también de la microscopía de luz polarizada para detección de ciertas fases típicas, como veremos mas adelante.

En los cuatro sistemas estudiados, se realizaron dos termogramas de calentamiento y uno de enfriamiento intercalado, por muestra, a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, con un rango de 200 mV, siendo la velocidad del papel de registro de $600 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. No obstante, en el caso del sistema n-decanoato de plomo (II)-ácido n-decanoico, nos vimos obligados a realizar también, termogramas de calentamiento a una velocidad de $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, con el mismo rango y velocidad del papel de registro, así como termogra-

mas a una velocidad de calentamiento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, con el mismo rango, y velocidad del papel de registro de $300 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, para separar mejor los picos solapados y cotejar los valores de las entalpías de cada transición a diferentes velocidades de calentamiento y de registro. En cada caso se realizó el correspondiente calibrado de energía.

Los sistemas estudiados presentaron diferencias importantes^(94,183). Así en el sistema n-decanoato de plomo(II)+ácido n-decanoico existe transición "clearing" a fracciones molares de sal mayores de 0,85, y una transición sólido-sólido a temperatura invariable, con área creciente a fracciones molares de sal mayores de 0,79, y aparece transición de fusión, también con área creciente, y temperatura que aumenta con la fracción molar de sal para $x_2 > 0,85$. Es interesante destacar que para $x_2 > 0,80$ aparece una transición intermedia entre las dos últimas descritas, con temperatura invariable. Lo complicado del fenómeno expuesto consiste en que sucede en un intervalo de temperaturas muy estrecho, por lo que los picos correspondientes a las transiciones aparecen solapados y fue necesario separarlos. Dicha separación se realizó por el método de "prueba y error", basado en la variación de la entalpía de cada transición, al variar la fracción molar de sal.

FIGURA 60

Diagrama Tridimensional x_2 - t - ΔH (área) del sistema
 $\text{HC}_{14}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$

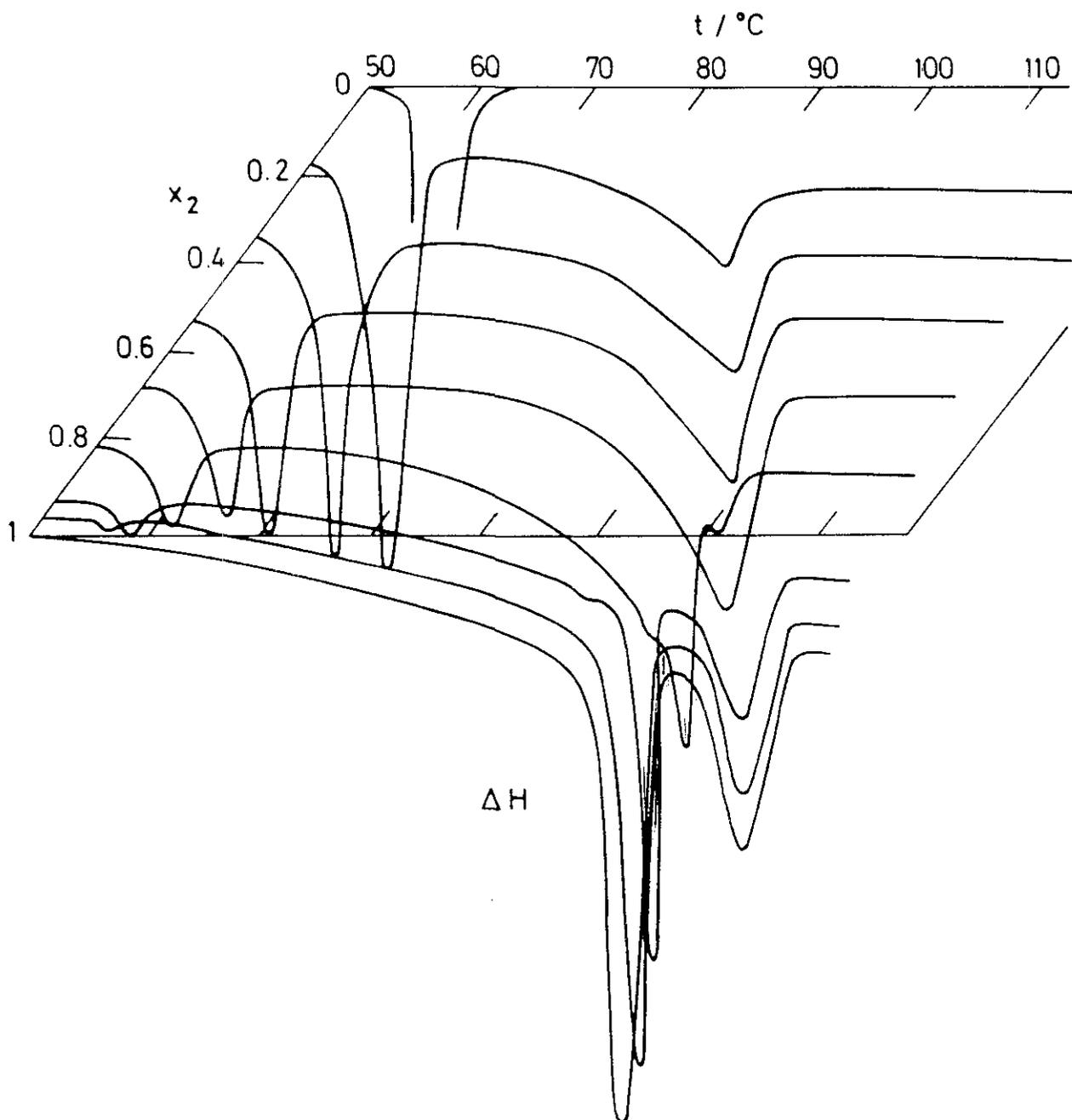


FIGURA 61

Diagrama Tridimensional x_2 - t - ΔH (área) del sistema
 $\text{HC}_{13}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$

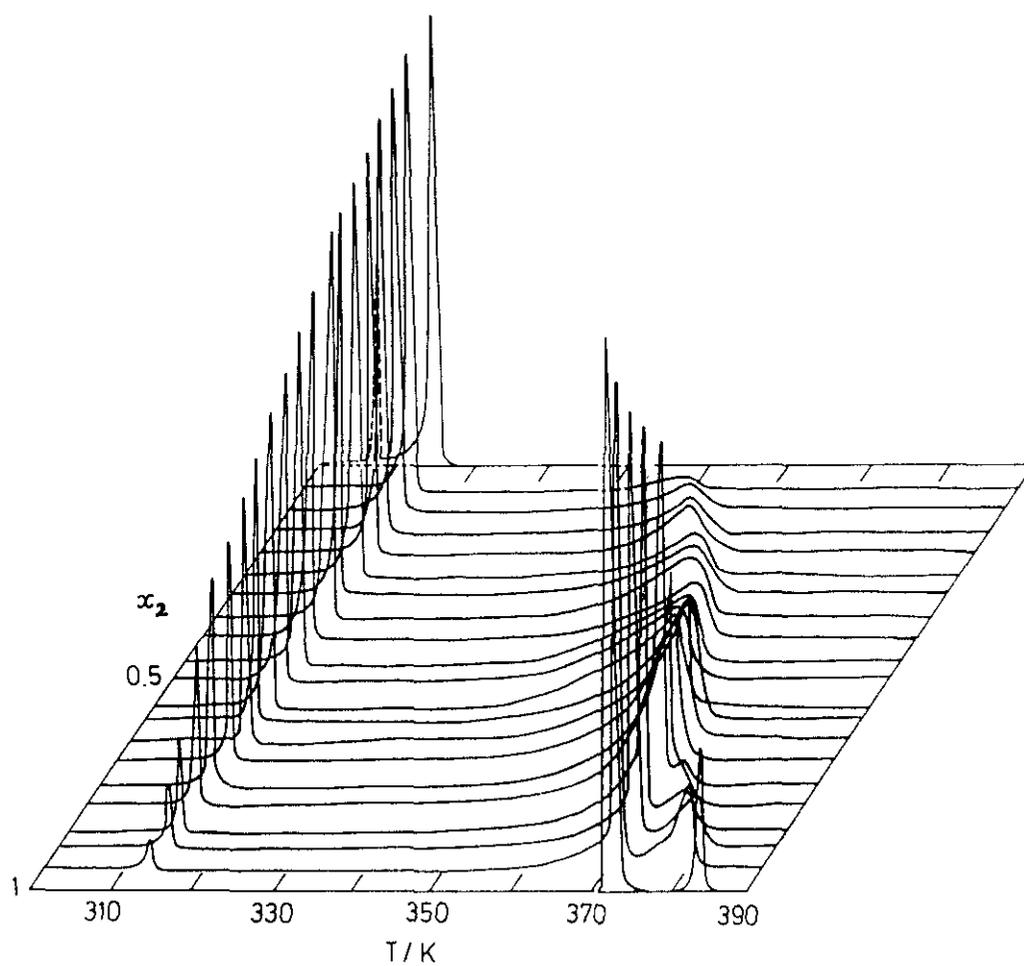


FIGURA 62

Diagrama Tridimensional x_2 - t - ΔH (área) del sistema
 $\text{HC}_{11}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$

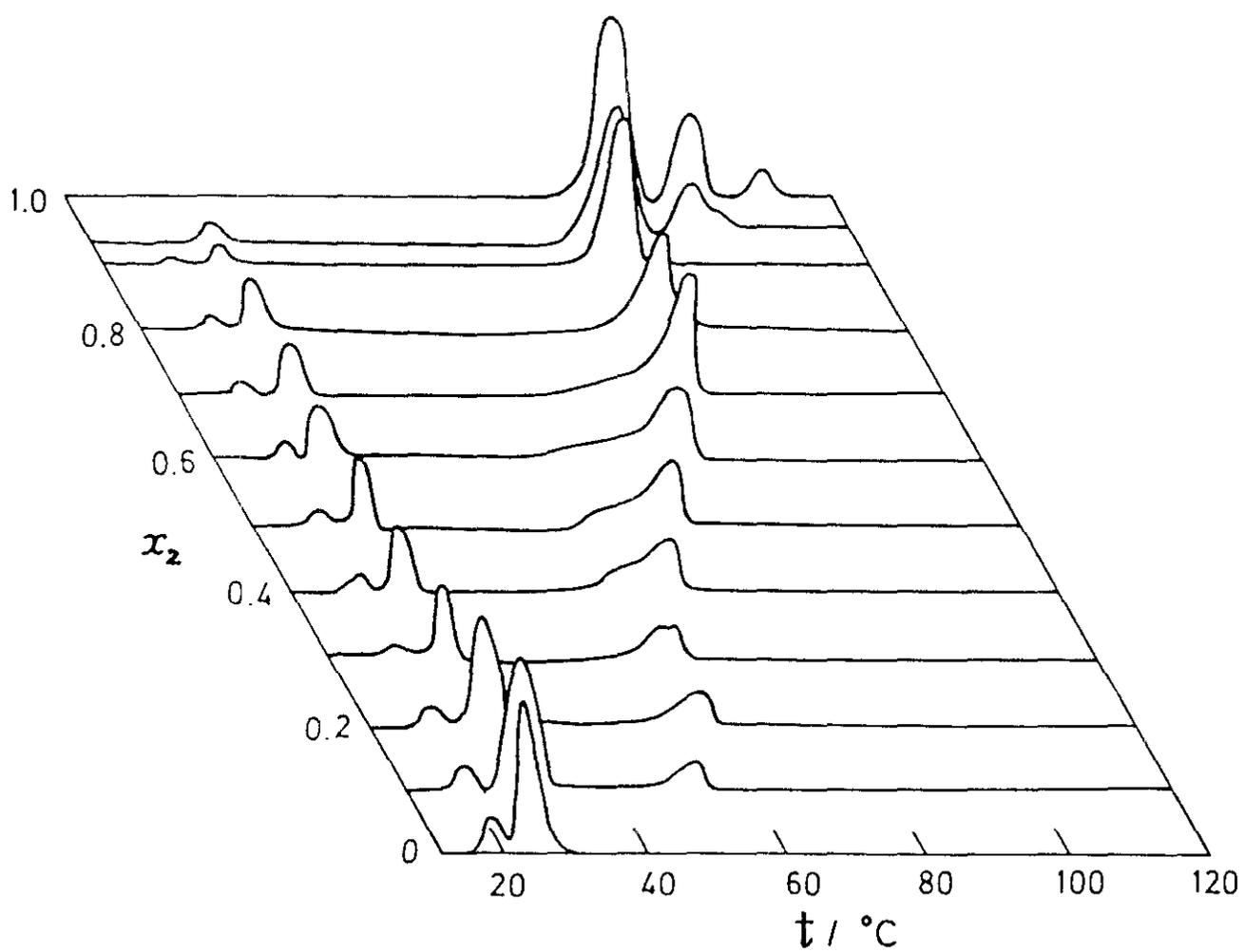


FIGURA 63

Diagrama Tridimensional x_2 - t - $\Delta H(\text{area})$ del sistema
 $\text{HC}_{10}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$

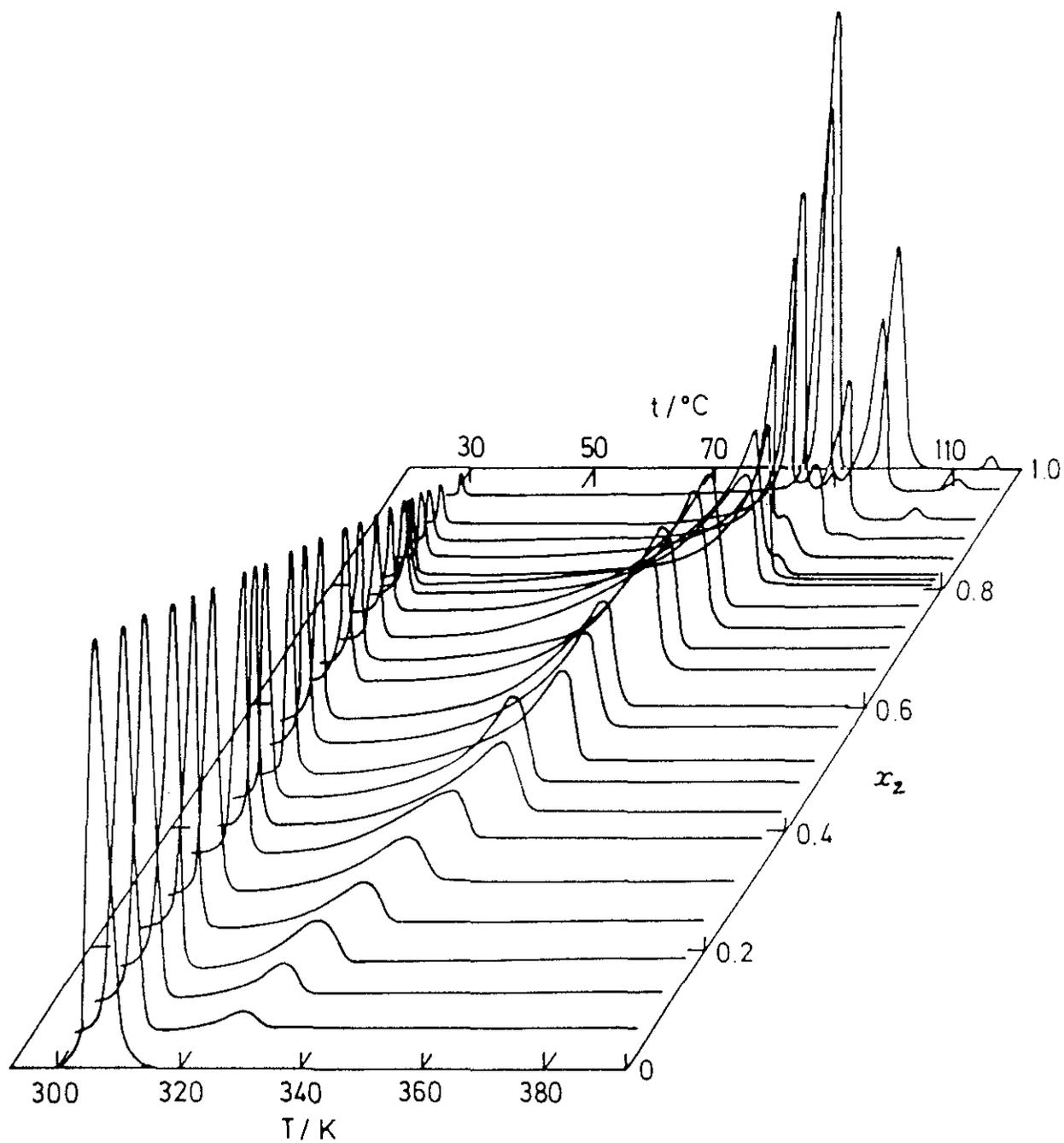


FIGURA 64

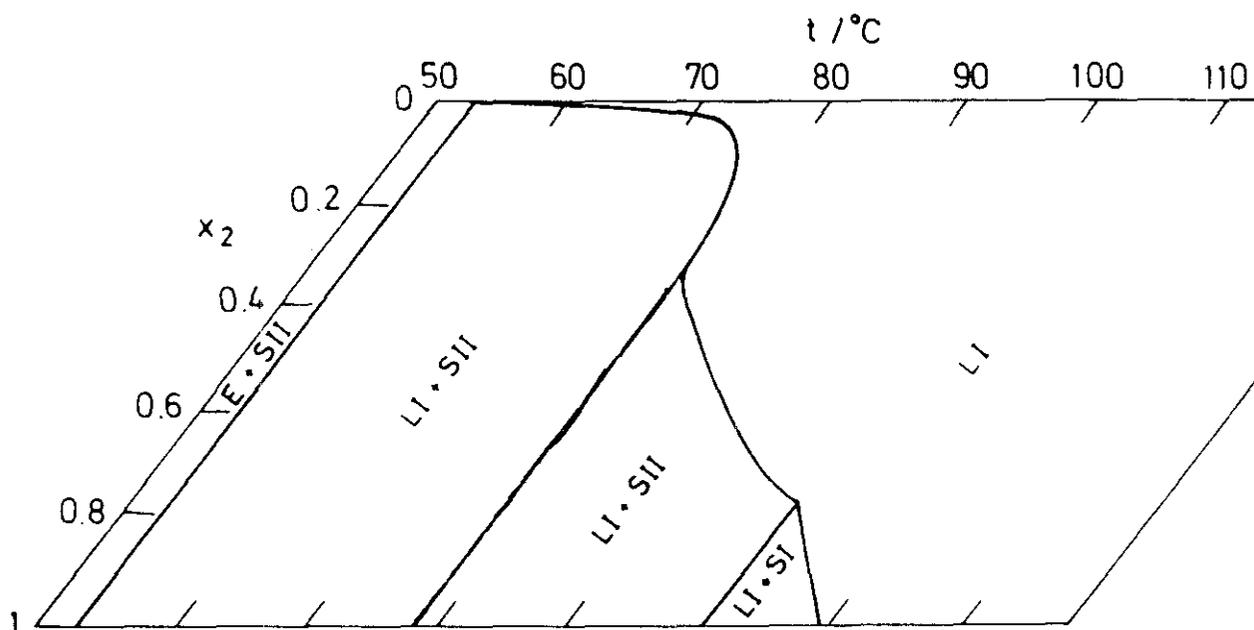
Diagrama x_2 - t del sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$ 

FIGURA 65

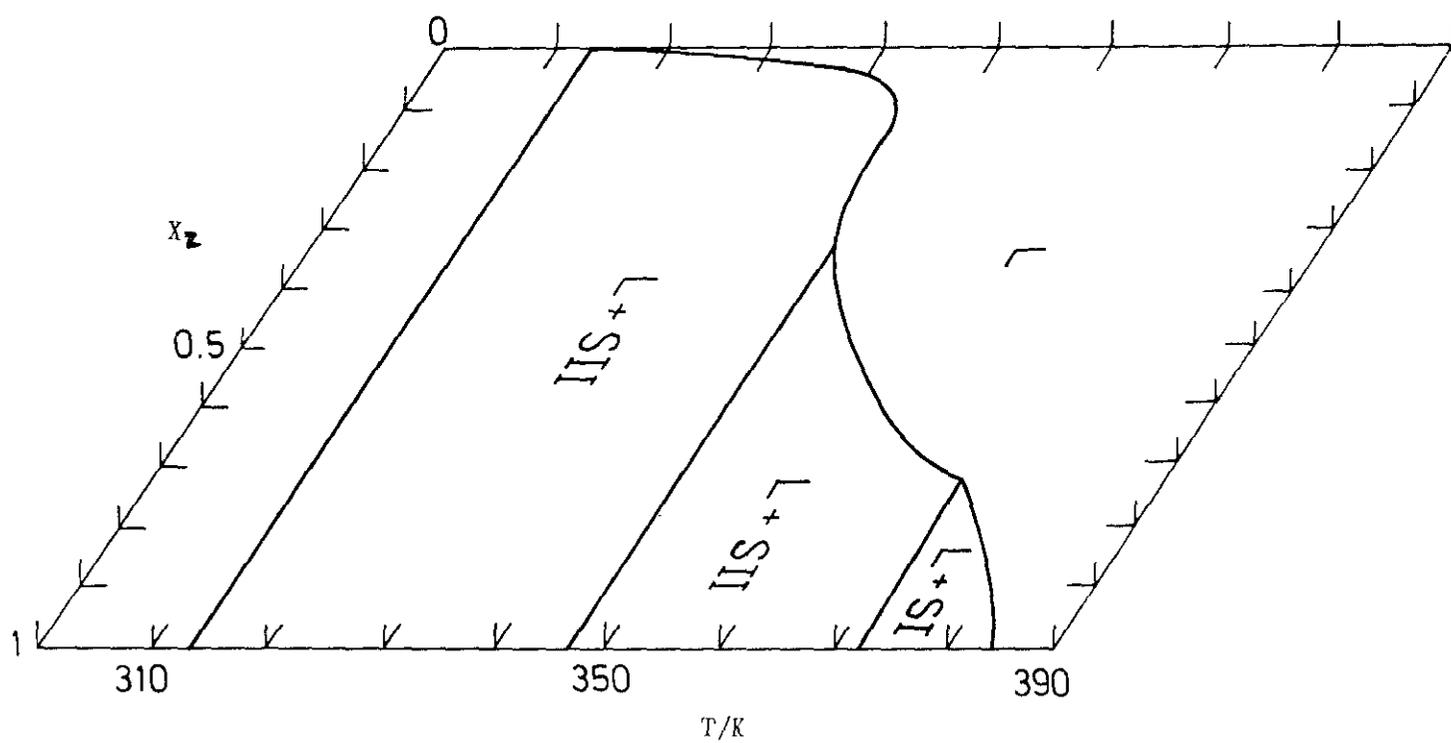
Diagrama x_2 - t del sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$ 

FIGURA 66

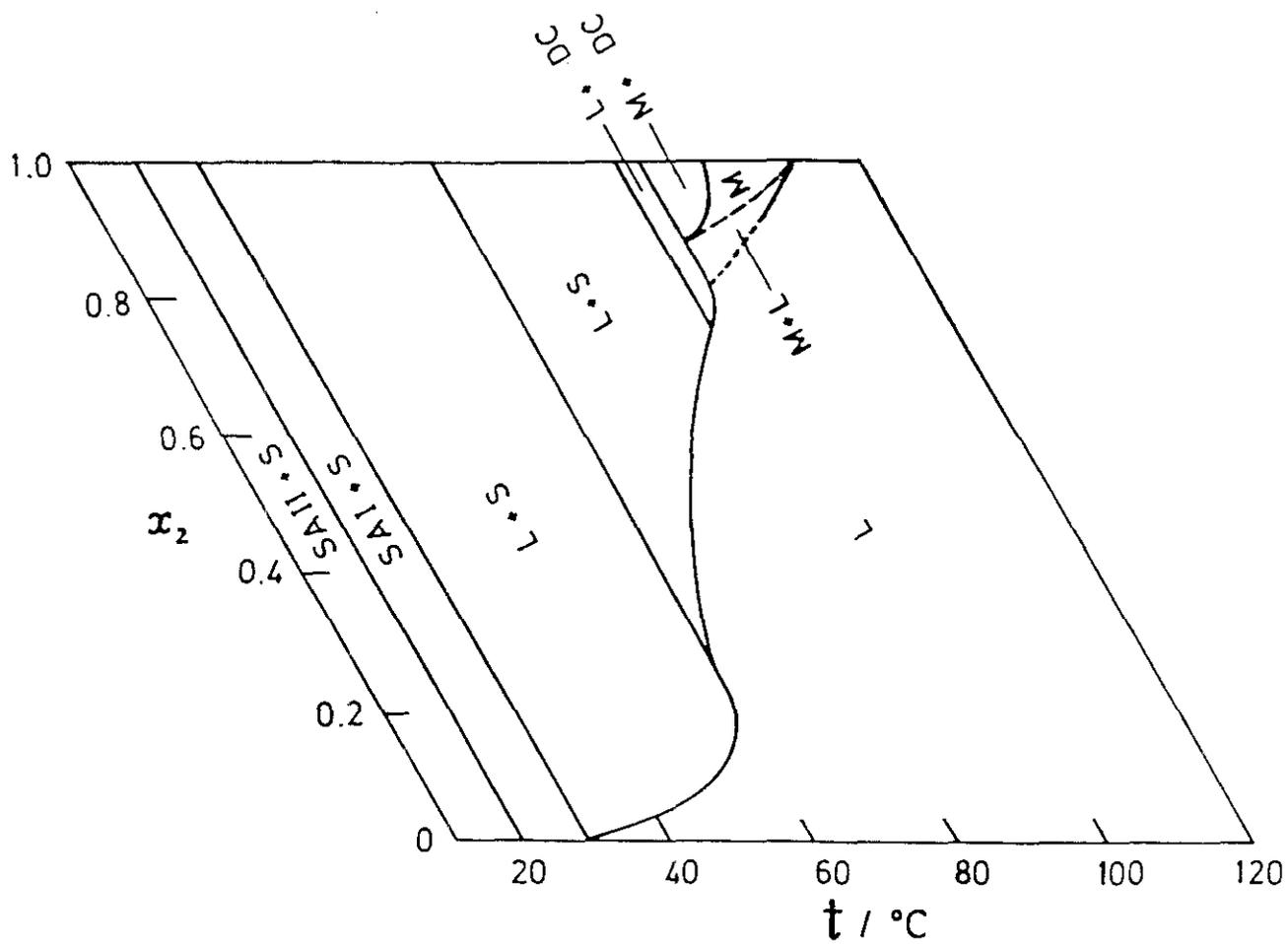
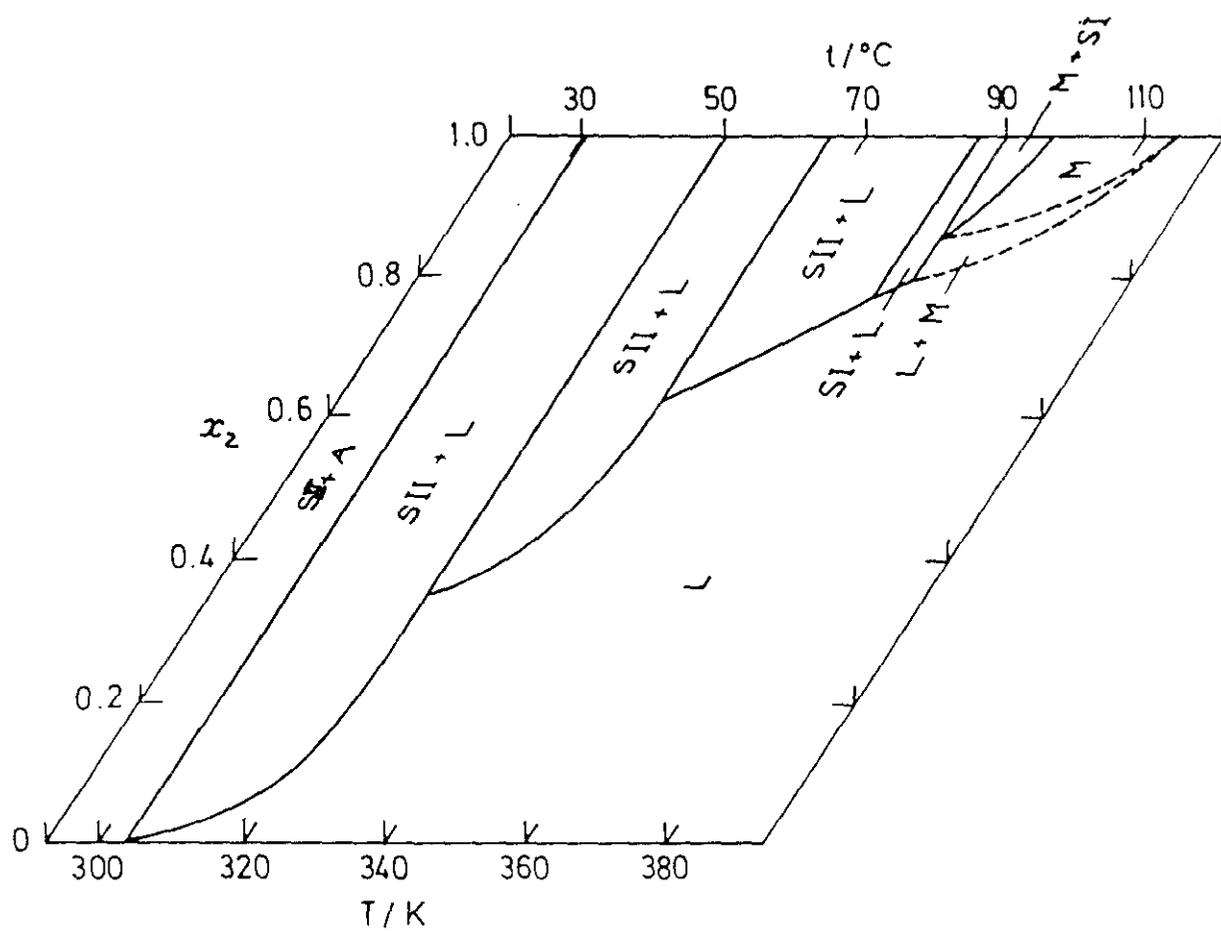
Diagrama x_2 - t del sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ 

FIGURA 67

Diagrama x_2 - t del sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$



Interpretamos que la transición intermedia a la que nos hemos referido se debe a la existencia de un punto mesotéctico en el diagrama de fases, que se comentará (Fig. 71), y que se basa en una reacción endotérmica entre la sal sólida, SI, y el líquido isotrópico a una temperatura casi invariable de unos 90°C (Vide Infra 5.2.2.2).

El sistema n-undecanoato de plomo(II)+ácido n-undecanoico presenta también una transición de "clearing" a fracciones molares de sal altas, así como las demás transiciones encontradas en el sistema n-decanoato de plomo(II)+ácido n-decanoico. Él, además presenta una transición a una temperatura próxima a los 20°C, debido a que los ácidos n-alcanoicos con número impar de átomos de carbono poseen una transición sólido-sólido. Todavía mas peculiar del sistema a que nos referimos es que presenta dos picos de solubilización de la sal en el ácido, que como se justificará en 5.2.2.1. se debe a dos mecanismos distintos de solubilización de la sal en el ácido, que también se dan en los otros sistemas, pero que en éste fue posible separarlos con mas facilidad. En todos los sistemas se utilizó para la determinación de las temperaturas de transición, como norma mas corriente, el método de la "onset", pero cuando el pico de la transición sólido-sólido correspondiente a la sal se solapaba con el pico de solubilización, nos pareció mas oportuno trasladar la pendiente del pico de la transición sólido-sólido en la sal pura (para termogramas en las mismas

condiciones experimentales de calentamiento y registro) al máximo del pico del termograma en el que trabajábamos. Similarmente, cuando la pendiente ascendente del pico de fusión aparece deformada por la presencia del mesotéctico, también nos pareció más oportuno, para la determinación de la temperatura de la transición, trasladar la pendiente de la fusión de la sal pura. Respecto de la determinación de la temperatura del "clearing", en los dos sistemas estudiados que la presentan, se realizó en el máximo del pico correspondiente, ya que es poco energético, o de poca área, y el método de la "onset" conduciría a un gran error.

Por su parte, en el sistema n-tridecanoato de plomo(II)+ácido n-tridecanoico no aparece el "clearing", presentando una transición sólido-sólido a unos 34°C, debido a que el ácido n-tridecanoico posee número impar de átomos de carbono; no obstante esta transición sólo resultó detectable a bajas fracciones molares de sal.

En las Tablas 26 a 29, ambas inclusive, se resumen los datos experimentales de temperaturas de transición para las composiciones estudiadas y las Figuras 68 a 71, ambas inclusive, recogen los diagramas de fases correspondientes.

TABLA 26

Valores de Temperaturas de transición-composición del sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$. (Temperaturas en K)

x_2	$T_{\text{Eut.}}$	$T_{\text{Solub.}}$	$T_{\text{SII-SI}}$	$T_{\text{Fus.}}$
0,005	327,1	339,6	-----	-----
0,055	326,1	346,9	-----	-----
0,082	326,2	347,9	-----	-----
0,179	326,1	349,8	-----	-----
0,244	326,6	351,3	-----	-----
0,341	326,1	351,4	-----	-----
0,362	326,1	350,8	-----	-----
0,419	326,1	353,8	-----	-----
0,523	326,1	358,7	-----	-----
0,608	326,1	362,7	-----	-----
0,683	326,1	365,4	-----	-----
0,726	326,1	367,7	-----	-----
0,781	325,6	-----	372,2	372,3
0,812	326,1	-----	372,2	374,1
0,852	326,1	-----	372,7	374,7
0,891	325,9	-----	374,1	376,1
0,936	325,1	-----	373,2	377,9
0,977	325,6	-----	373,7	381,6

TABLA 27

Valores de Temperaturas de transición-composición del sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$. (Temperaturas en K)

x_2	$T_{\text{Eut.}}$	$T_{\text{Solub.}}$	$T_{\text{SII-SI}}$	$T_{\text{Fus.}}$
0,0532	313,7	341,7	-----	-----
0,1002	313,6	345,2	-----	-----
0,1514	313,9	345,5	-----	-----
0,2002	313,8	346,3	-----	-----
0,2518	313,6	346,3	-----	-----
0,2994	313,6	345,9	-----	-----
0,3491	313,5	348,2	-----	-----
0,3992	313,5	350,0	-----	-----
0,4497	313,7	353,8	-----	-----
0,4994	313,9	355,5	-----	-----
0,5495	313,8	358,5	-----	-----
0,6000	313,9	362,1	-----	-----
0,6509	313,9	363,7	-----	-----
0,6997	313,6	365,4	-----	-----
0,7507	313,9	-----	371,0	372,4
0,7992	313,8	-----	371,5	375,4
0,8461	313,6	-----	371,6	378,3
0,8881	313,7	-----	371,7	380,1
0,9472	313,1	-----	371,5	381,2

Se detectó $T^{\text{S-S ácido}}$ a 305,9 K para $x_2 = 0,1514$, y a 305,8 K para $x_2 = 0,2518$.

TABLA 28

Valores de Temperaturas de transición-composición del sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$. (Temperaturas en K)

X_2	$T_{s-s \text{ ácido}}$	$T_{\text{eutéc.}}$	$T_{\text{Solub.1}}$	$T_{\text{Solub.2}}$	$T_{\text{SII-SI}}$	$T_{\text{mcsot.}}$	$T_{\text{Fus.}}$	$T_{\text{clear.}}$
0,047	292,5	300,6	322,6					
0,096	292,1	301,0	323,6					
0,151	291,6	300,1	328,5					
0,201	292,1	300,1	332,1					
0,250	292,1	300,6	333,1					
0,300	292,1	299,6	333,1					
0,349	293,1	300,6	331,1	336,1				
0,400	292,1	300,1	333,1	338,1				
0,450	293,1	300,1	331,1	340,1				
0,500	293,1	300,6	333,1	342,1				
0,550	293,1	300,1	333,1	344,1				
0,600	293,1	299,6	333,1	347,1				
0,651	293,1	300,1	333,1	350,6				
0,700	-----	301,1	333,1	354,6				
0,750	292,1	300,6	333,1	358,1				
0,800	293,1	300,1	333,1		358,1	363,1		
0,850	-----	299,6			358,1	364,1		
0,875	292,1	300,1			359,1	364,1		
0,900	-----	300,6			359,6	364,1	367,1	
0,915	292,1	300,6			359,1	364,1	368,1	375,1
0,935	-----	300,6			358,6	364,1	369,6	377,1
0,950	-----	299,6			358,1	364,1	370,6	378,1
0,965	-----	300,6			358,6	364,1	371,6	379,6
0,985	-----	-----			358,6	364,1	372,6	382,5

TABLA 29

Valores de temperaturas de transición-composición del sistema
 $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$ (temperaturas en K)

x_2	T_{Eut}	T_{Sol}	$T_{\text{S-S}}$	T_{Mesot}	T_{Fus}	T_{Clear}
0.000	304.2	--	-	-	-	-
0.015	304.2	316.7	-	-	-	-
0.051	304.7	317.2	-	-	-	-
0.106	303.7	319.7	-	-	-	-
0.159	304.2	320.7	-	-	-	-
0.219	304.2	322.2	-	-	-	-
0.279	303.7	322.7	-	-	-	-
0.344	304.2	323.2	-	-	-	-
0.399	304.2	331.2	-	-	-	-
0.443	304.2	334.2	-	-	-	-
0.489	304.2	336.2	-	-	-	-
0.541	303.7	338.2	-	-	-	-
0.580	303.7	338.2	-	-	-	-
0.624	304.2	338.7	-	-	-	-
0.645	304.2	342.2	-	-	-	-
0.682	303.7	345.7	-	-	-	-
0.700	304.2	348.2	-	-	-	-
0.720	303.7	351.7	-	-	-	-
0.793	304.2	-	359.2	363.2	-	-
0.810	304.2	-	358.7	363.2	-	-
0.821	303.2	-	359.2	362.7	-	-
0.853	304.2	-	359.2	362.7	-	-
0.882	303.2	-	359.2	363.2	364.7	-
0.914	304.2	-	359.2	363.2	366.7	-
0.960	-	-	359.2	363.7	367.7	382.2
0.979	-	-	359.2	363.7	368.7	383.7

FIGURA 68

Diagrama de Fases Temperatura-Composición del sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$. Temperaturas medidas en calentamiento

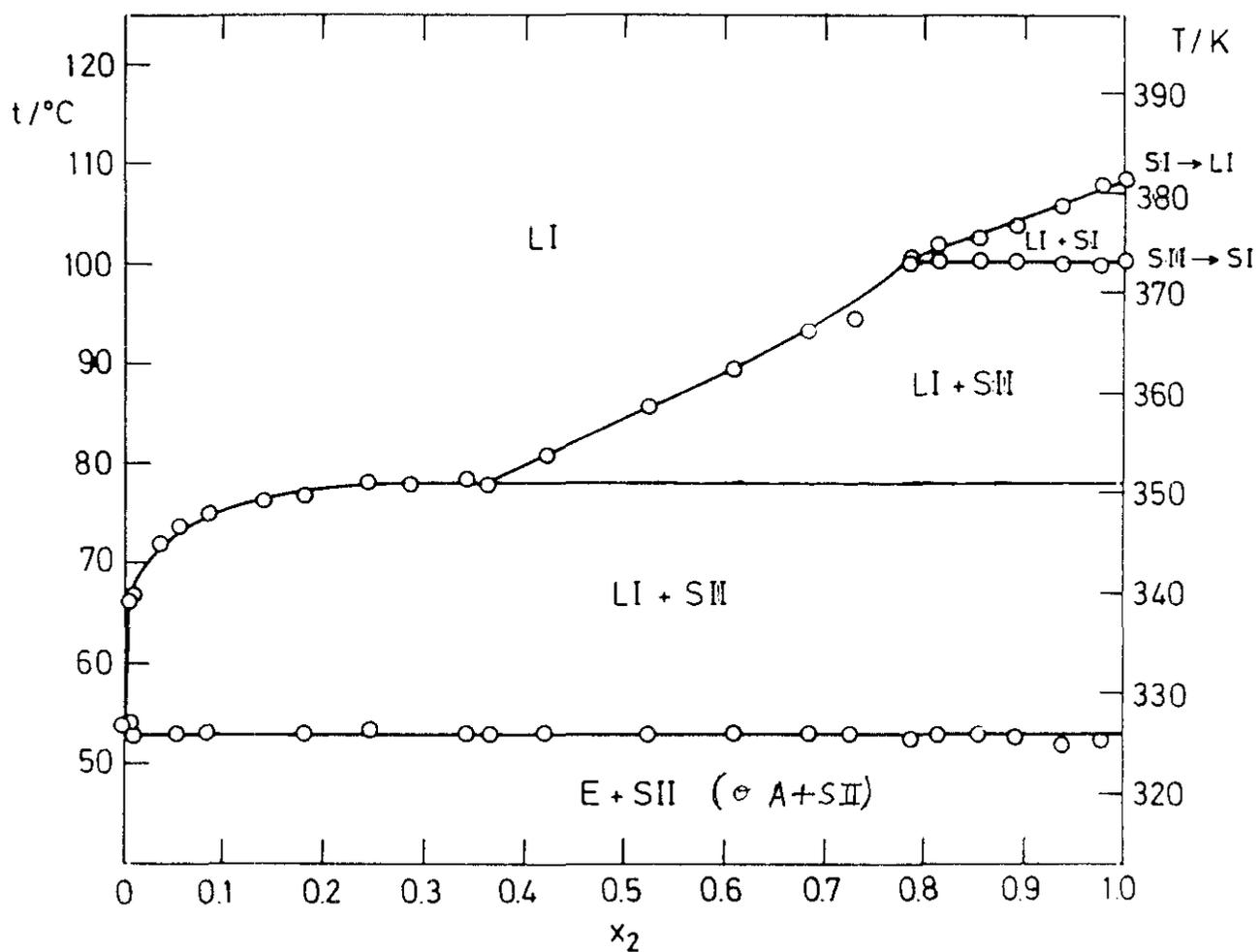


FIGURA 69

Diagrama de Fases Temperatura-Composición del sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$. Temperaturas medidas en calentamiento

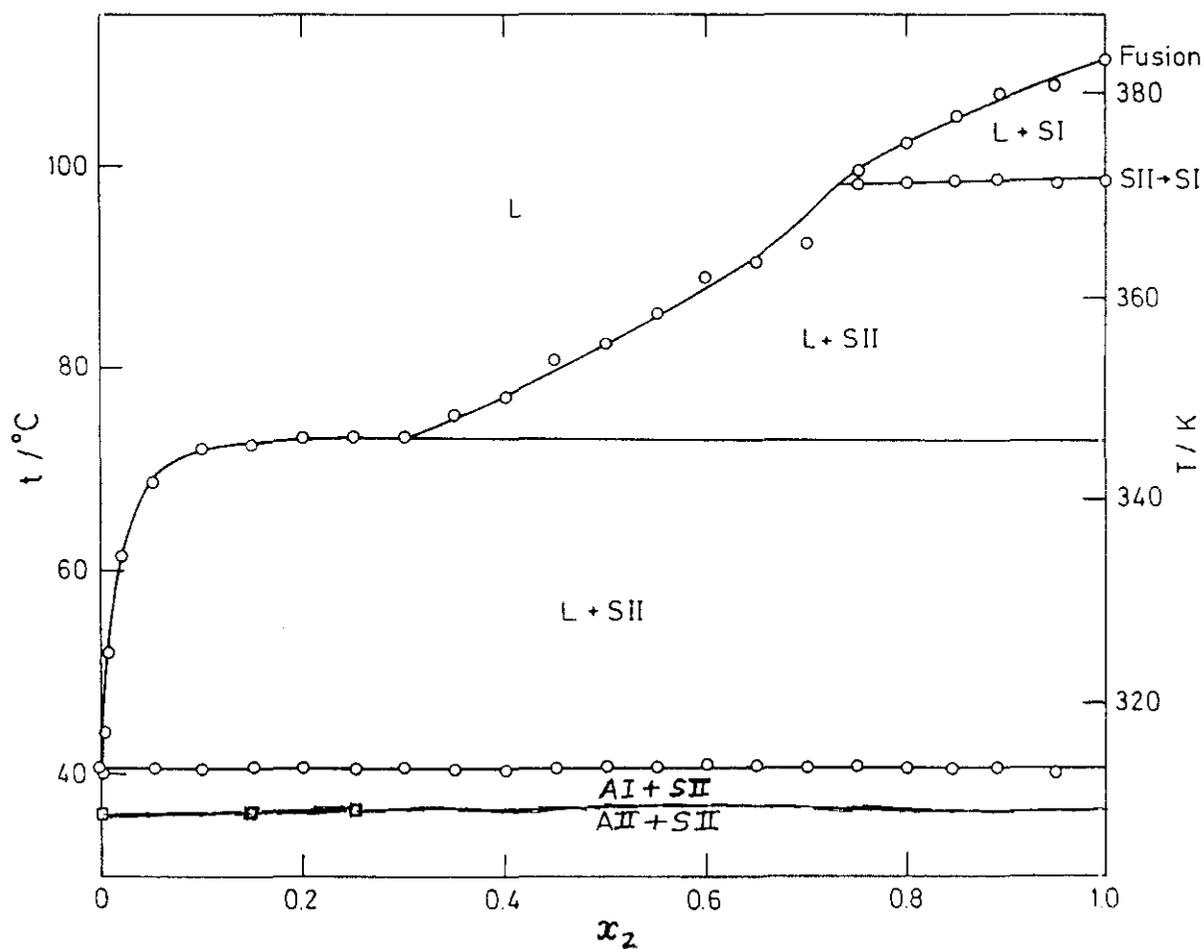


FIGURA 70

Diagrama de Fases Temperatura-Composición del sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$. Temperaturas medidas en calentamiento

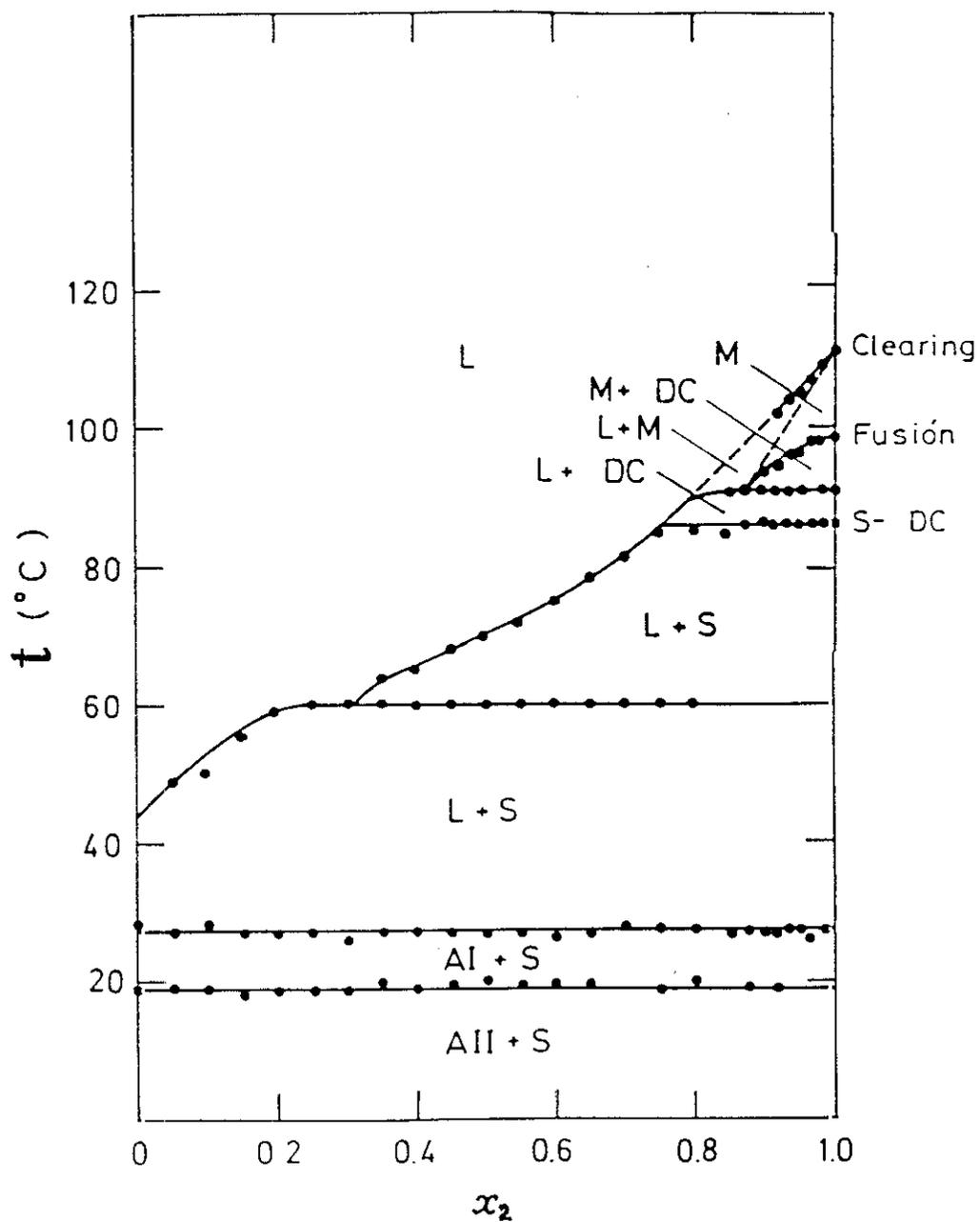
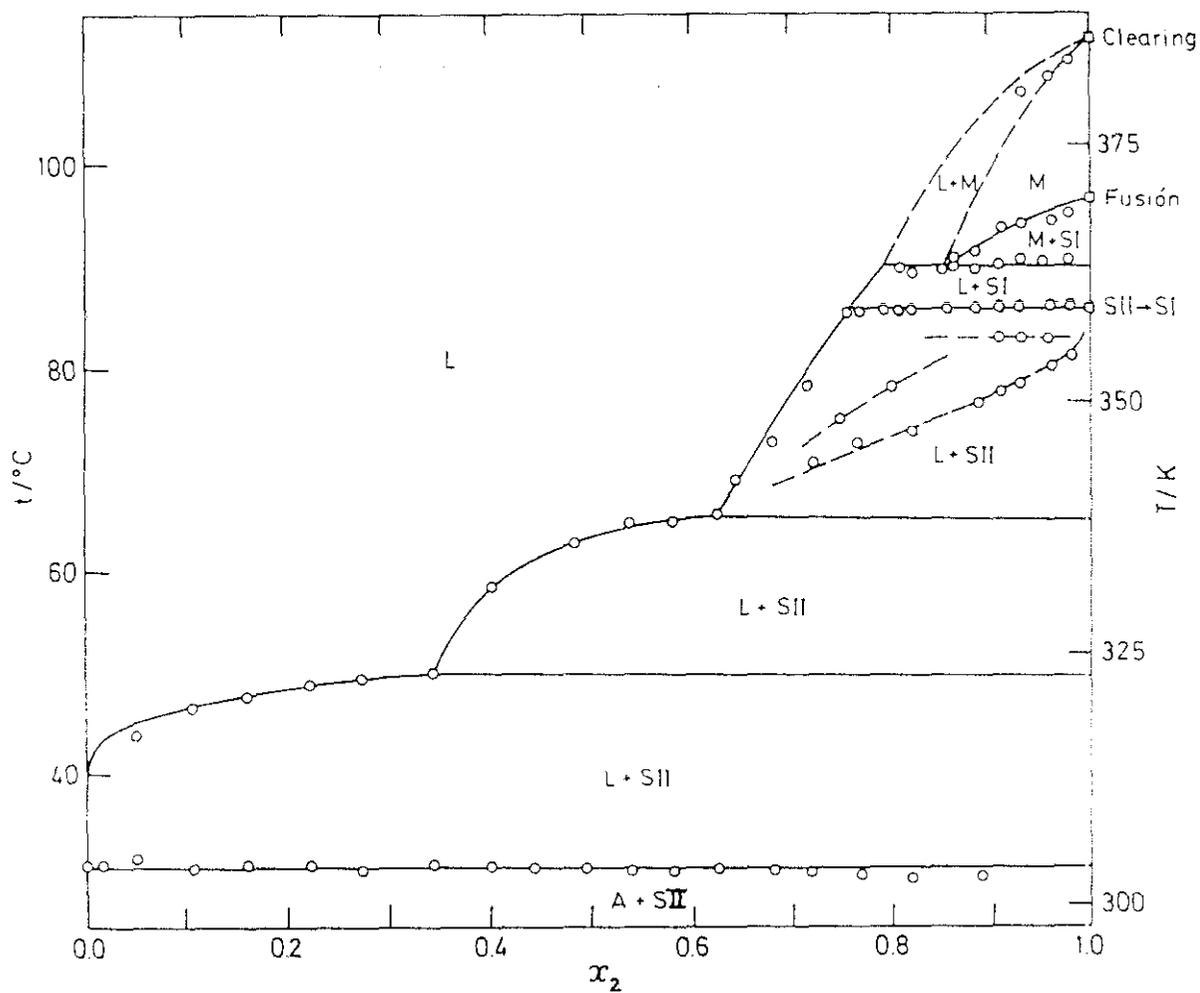


FIGURA 71

Diagrama de Fases Temperatura-Composición del sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$. Temperaturas medidas en calentamiento



Los puntos eutécticos de los cuatro sistemas, que se tratan en la presente memoria, fueron estudiados por observación directa, ya que la técnica de DSC no permite distinguir la fusión del eutéctico y la del ácido impurificado por sal, ya que las temperaturas de fusión están muy próximas, y las energías involucradas son muy pequeñas. Posteriormente se presentarán los datos experimentales y los diagramas de fases ampliados en esta zona.

La microscopía de luz polarizada nos permitió confirmar la asignación de las fases de los diagramas estudiados (Fig. 68 a 71), dado que existe una relación entre el mesomorfismo termotrópico (cristales líquidos en sustancias puras, dependiendo su existencia de la temperatura) y el mesomorfismo liotrópico (cristales líquidos en disolución, según la fracción molar y la temperatura). Desde el punto de vista de la microscopía de luz polarizada podemos tomar como modelo, en la asignación de fases, el comportamiento de la sal pura, así como se discutió en 4.1.3 (Fig. 38), para el n-heptanoato de plomo(II). Al bajar la temperatura de la muestra de $\text{Pb}(\text{CH}_2)_7$, primeramente aparece la textura arenosa del cristal líquido, esméctico tipo C, y al seguir bajando la temperatura aparecen las agujas blancas, típicas de la fase de sólido I.

Así en el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$ para una muestra de fracción molar de sal de $x_2 = 0,91$, enfriándola desde el líquido isotrópico, se obtuvieron las fotografías de la Figura 72, que

FIGURA 72

Sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, observado por microscopía de luz polarizada

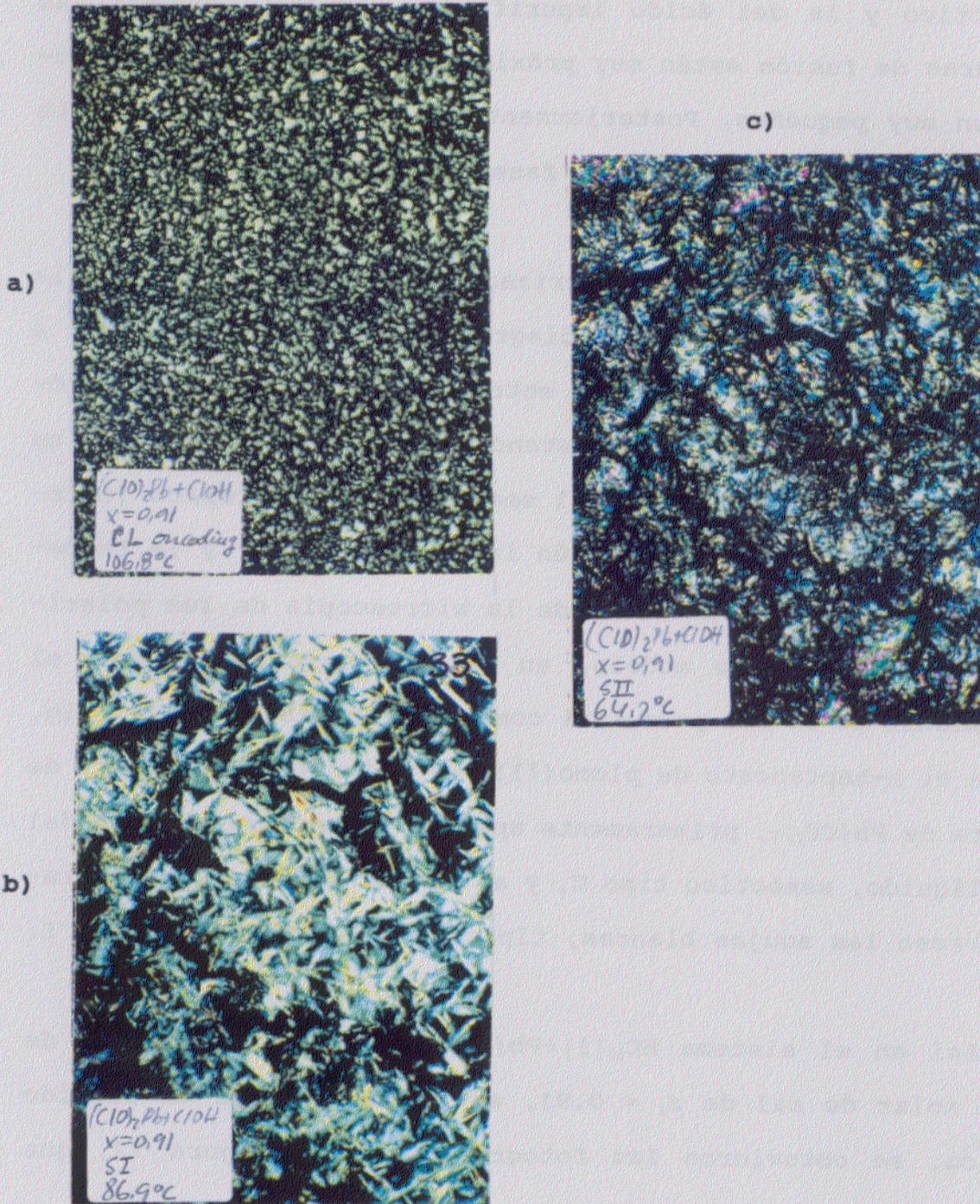
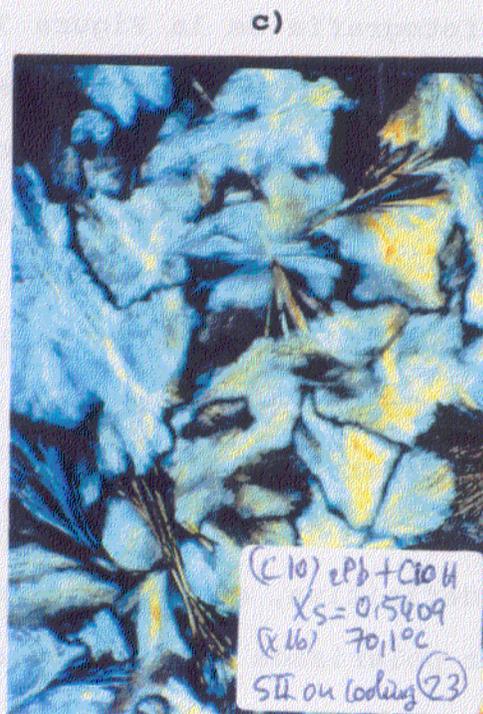
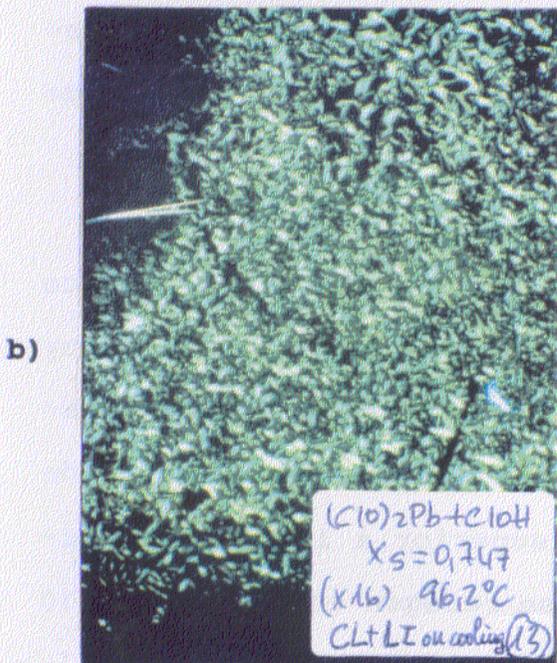
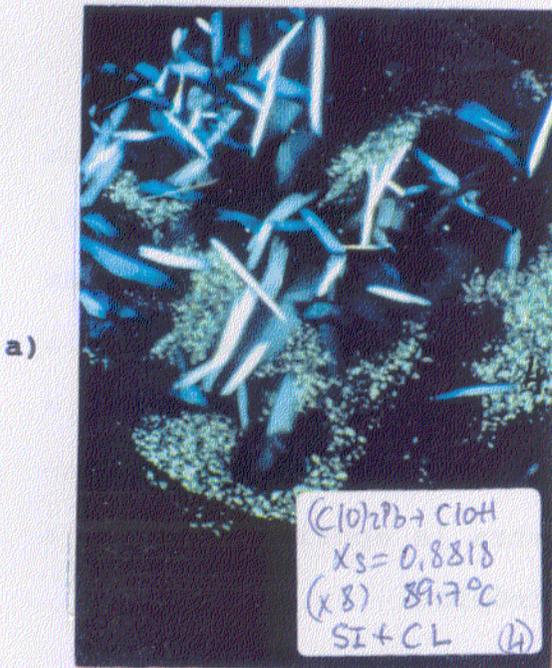


FIGURA 73

Sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, observado por microscopía de luz polarizada



ilustran el diagrama de fases de la Figura 71, a altas concentraciones. Las fotografías muestran la aparición sucesiva de esméctico C (Fig. 72a, a 106,8°C), SI+L (Fig. 72b, a 86,9°C) y SII+L (Fig. 72c, a 64,7°C).

La fotografía de la Figura 73a nos muestra una mezcla de esméctico C y SI, a una fracción molar de sal de $x_2 = 0,8818$, siendo la temperatura de 89,7°C. Por otra parte, una mezcla de esméctico C y líquido isotrópico (M+L), puede observarse en la fotografía de la Figura 73b, a una fracción molar de sal de $x_2 = 0,747$, siendo la temperatura de 96,2°C. La Figura 73c, correspondiente a una muestra de $x_2 = 0,5409$, muestra la aparición de SII a 70,1°C, al enfriar desde el líquido isotrópico.

En definitiva, en todos los sistemas estudiados la microscopía de luz polarizada confirmó la asignación de los diagramas de fases correspondientes.

En cuanto a la determinación del punto eutéctico, del que ya se habló anteriormente, fue necesario preparar muestras de muy baja fracción molar de sal de plomo, estudiando mediante observación directa la solidificación o la precipitación, dependiendo de que la fracción molar fuera inferior o superior a la del eutéctico. Los datos experimentales obtenidos se recogen en las Tablas 30 a 33, ambas inclusive, y en las gráficas de las Figuras 74 a 77,

ambas inclusive.

Se observó que cuando la fracción molar de sal de plomo está a la derecha del eutéctico (fracciones molares mayores que él), primeramente hay precipitación de la sal en el seno de la disolución, al enfriarla, y al seguir el enfriamiento solidifica el conjunto de la disolución a la temperatura del eutéctico. Si por el contrario, la fracción molar de sal está a la izquierda del eutéctico (fracciones molares menores que él), solidifica poco a poco la disolución en un corto intervalo de temperatura. La solidificación es tanto mas rápida cuanto mas cerca esté un punto de los de la izquierda, del eutéctico.

Tomando como modelo el sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$, si hubiera linealidad entre los puntos correspondientes a la fracciones molares de 0,00225 y 0,00127, la fracción molar del eutéctico sería $x_E = 0,001095$. Como no hay tal linealidad, lo que debemos establecer es unas acotaciones para x_E . Así pues será:

$$0,001095 < x_E < 0,00127$$

TABLA 30.

Sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$	
Fracción molar, x_2	Temperatura de precipitación, $t(*)$
0,00378	65-66 °C
0,00225	61-62 "
0,00127	54-55 "
0,00067	Solidifica sin precipitación previa entre 53,5 y 54 °C

* Las muestras, de los cuatro sistemas, en tubos cerrados, se dejaban enfriar, lenta y homogéneamente, dentro de un baño de silicona, transparente, y se anotaba la temperatura al observarse el comienzo de la precipitación o de la solidificación.

TABLA 31.

Sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$	
Fracción molar, x_2	Temperatura de precipitación, t
0,02012	61,5 °C
0,00660	52 "
0,00378	44 "
0,00143	Solidifica sin precipitación previa entre 40 y 40,5 °C
0,000398	"

TABLA 32.

Sistema HC ₁₁ (1)+Pb(C ₁₁) ₂ (2)	
Fracción molar, x ₂	Temperatura de precipitación, t
0,00991	38 °C
0,00639	35 "
0,00473	33 "
0,00317	31 "
0,00098	28,5 "
0,00054	Solidifica sin precipitación previa a 27,5 °C
0,00039	Solidifica sin precipitación previa a 28 °C

TABLA 33.

Sistema HC ₁₀ (1)+Pb(C ₁₀) ₂ (2)	
Fracción molar, x ₂	Temperatura de precipitación, t
0,00933	42,5 °C
0,00659	40,5 "
0,00432	37,5 "
0,00288	31,5 "
0,000985	Solidifica sin precipitación previa entre 30,5 y 31 °C
0,000393	Solidifica sin precipitación previa entre 30,5 y 31,5 °C

FIGURA 74

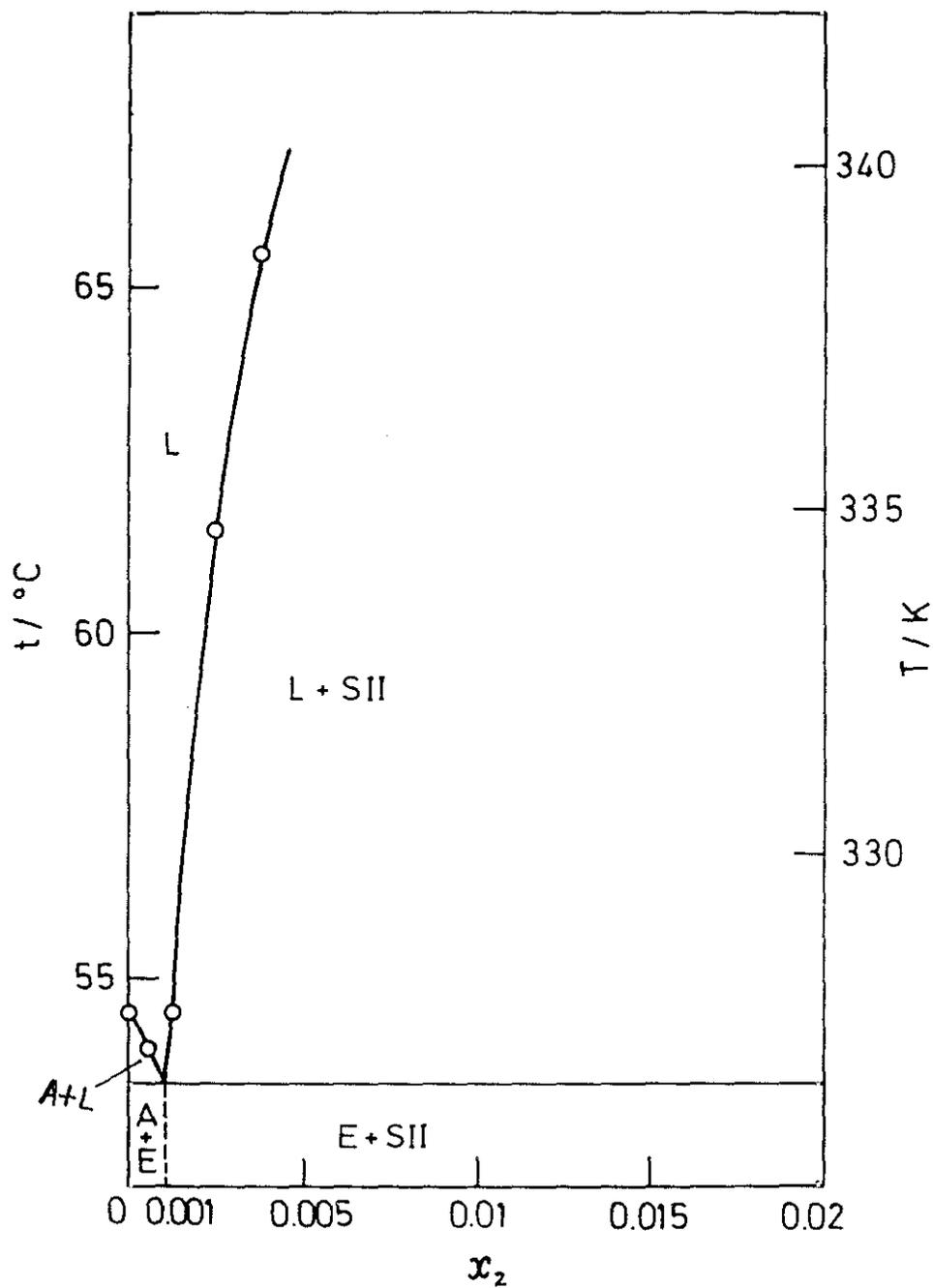
Sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$ a bajas concentraciones de sal

FIGURA 75

sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$ a bajas concentraciones de sal

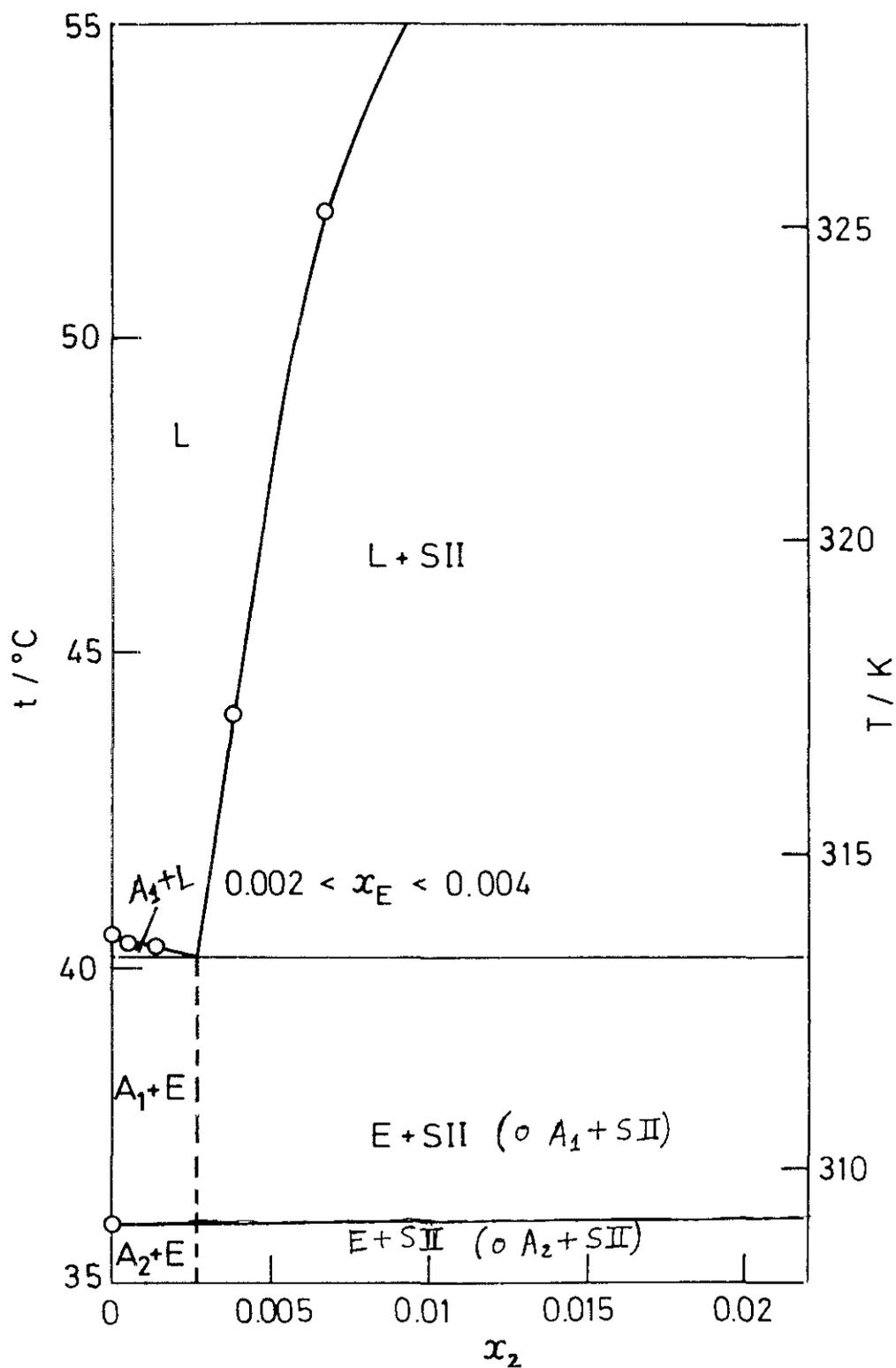


FIGURA 76

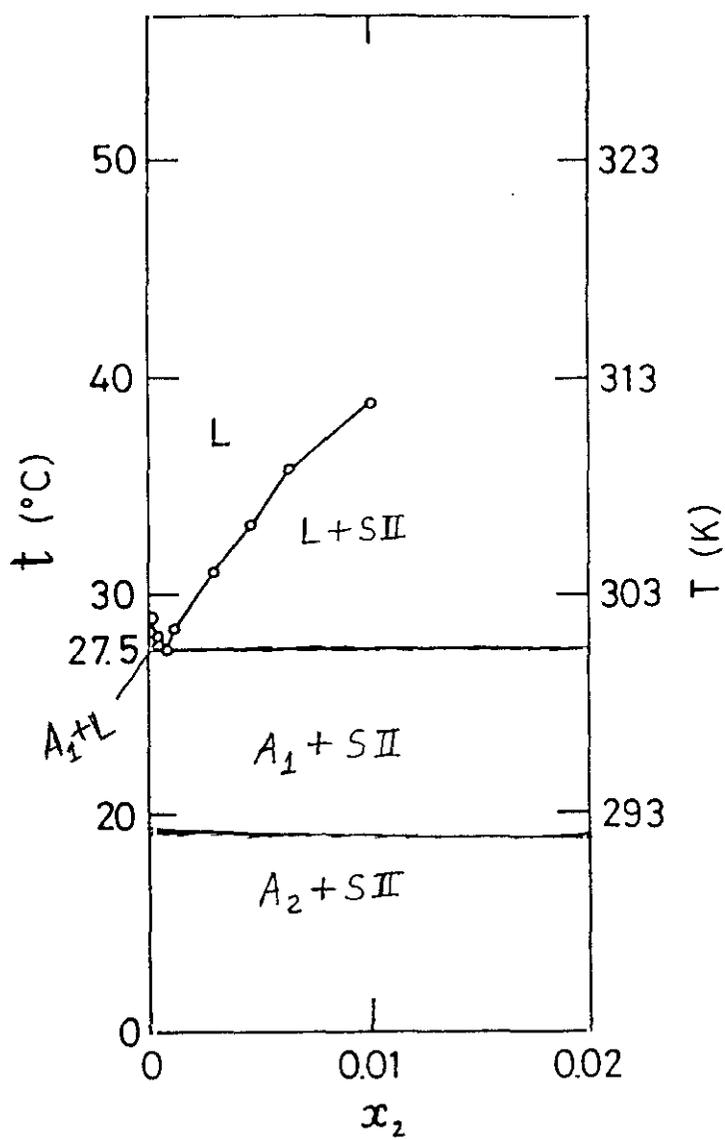
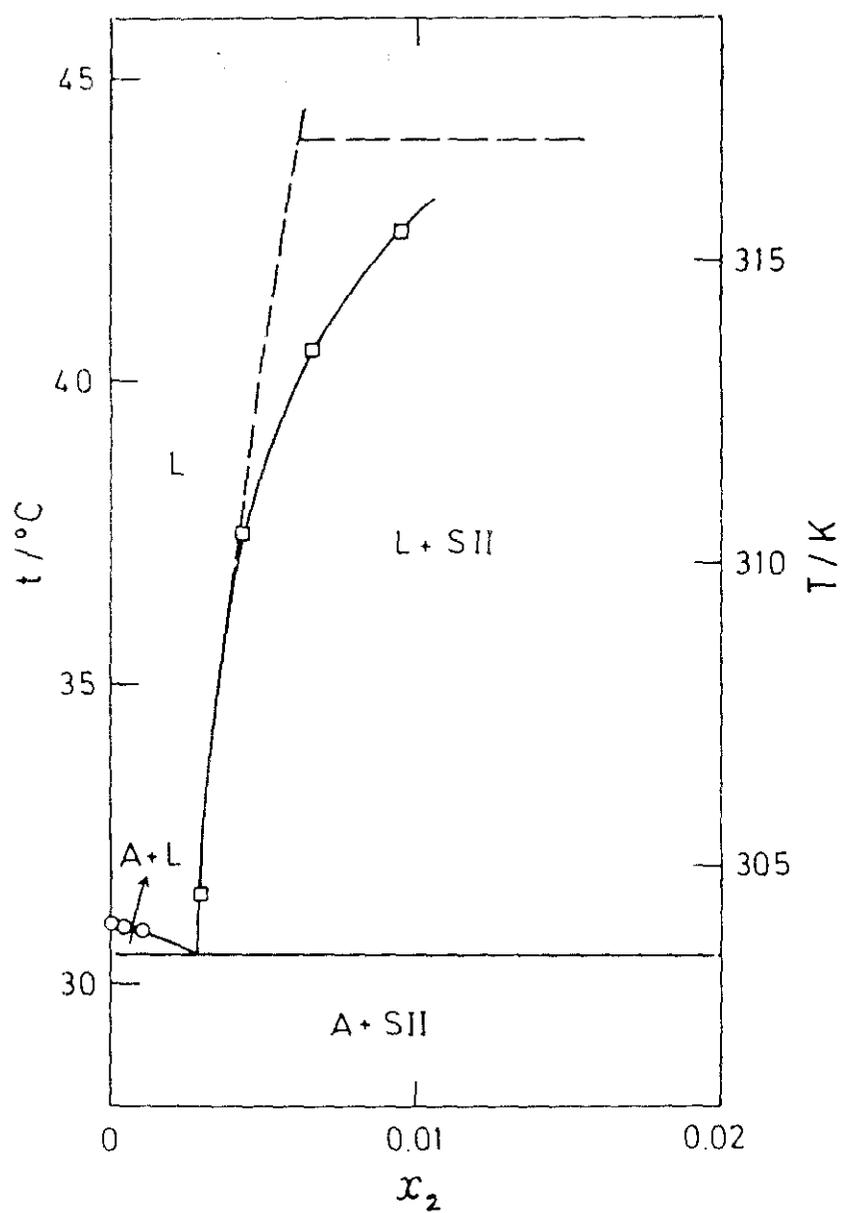
Sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ a bajas concentraciones de sal

FIGURA 77

Sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$ a bajas concentraciones de sal

Análogo razonamiento da los valores:

$0,00244 < x_E < 0,00378$ para el sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$
 $0,00011 < x_E < 0,00098$ para el sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$
 y $0,00264 < x_E < 0,00288$ para el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$

No obstante, en el sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ aún se puede precisar mas, ya que sabemos que existe un punto a la izquierda del eutéctico a una fracción molar de 0,00039, con 28°C de temperatura de solidificación; por ello podríamos decir $0,00039 < x_E < 0,00098$; pero además, si hubiese linealidad en el descenso crioscópico (de 29,0°C el ácido puro a 27,5°C el eutéctico), tendríamos que $0,00039 \times 1,5 = 0,00058$, con lo que podríamos aquilatar mas, diciendo $0,00039 < x_E < 0,000598$. En realidad, la muestra de fracción molar de 0,00054 solidificó rápidamente a 27,5°C, de modo semejante a una substancia pura, por lo que bien puede establecerse que: $0,0005 < x_E < 0,0006$.

Con objeto de comparar las temperaturas obtenidas en los eutécticos con respecto a las temperaturas de fusión de los ácidos puros, se muestran las Tablas 34 y 35

TABLA 34. Coordenadas del punto eutéctico en los sistemas estudiados.

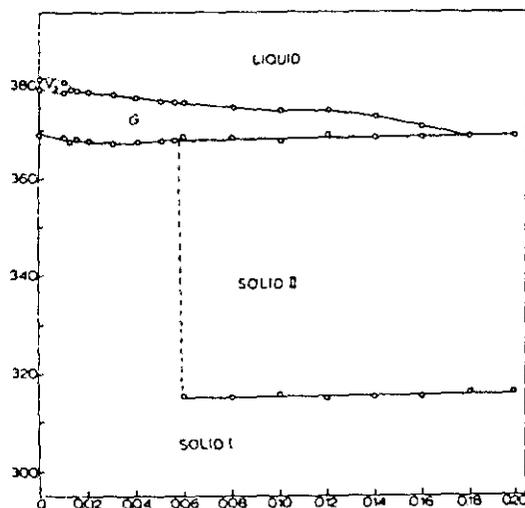
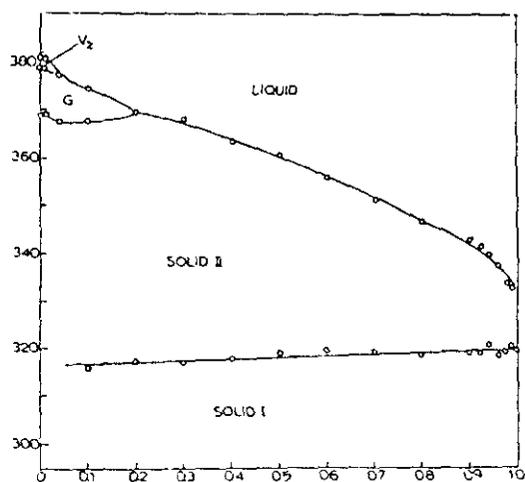
Sistema	x_E	t ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)
$\text{HC}_{14}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$	$0,001095 < x_E < 0,00127$	53-53,5	326,1-326,6
$\text{HC}_{13}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$	$0,00244 < x_E < 0,00378$	40,2	313,3
$\text{HC}_{11}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$	$0,0005 < x_E < 0,0006$	27,5	300,6
$\text{HC}_{10}(1) + \text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$	$0,00264 < x_E < 0,00288$	30,5	303,6

TABLA 35. Temperaturas de transición en ácidos puros.

Acido	Temperatura de transición, en K	
	Sólido-Sólido	Fusión
n-Tetradecanoico	-----	327,1
n-Tridecanoico	306,8	313,6
n-Undecanoico	292,0	302,0
n-Decanoico	-----	304,7

FIGURA 78

Diagrama de Fases del sistema $\text{HC}_{12}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{12})_2(2)$ dado por Adeosun y Akanni⁽⁵⁶⁾.



4.2.2.2.-Entalpías de Transición por D.S.C.

El cálculo de entalpías por mol total de sustancia, para cada transición, en calentamiento, arroja los resultados que se muestran en las Tablas 36, 37, 38 y 39, y se representan en las Figuras 79, 80, 81 y 82, para cada uno de los cuatro sistemas estudiados.

Entre los hechos mas significativos que se observan al analizar los resultados, en las gráficas de las Figuras 79, 80, 81 y 82, está el cambio de pendiente de la línea correspondiente a la entalpía de solubilización, $\Delta H_{\text{Solub.}}$, que se produce entre $x_2 = 0,3$ y $x_2 = 0,4$ (Fig. 79 y 80), y que es mas ostensible en los sistemas $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$ y $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$. Ello ocurre simultáneamente al cambio de pendiente en la curva de solubilidad de los diagramas de fases correspondientes, entre $x_2 = 0,3$ y $x_2 = 0,4$ (Fig. 68,69,70 y 71), por lo cual se infiere que debe haber dos mecanismos de solubilización. En el caso del sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ se observan claramente las variaciones de $\Delta H_{\text{Solub.1}}$ y $\Delta H_{\text{Solub.2}}$ frente a x_2 (Fig. 81), como se dijo en 4.2.2.1., y como el máximo de $\Delta H_{\text{Solub.1}}$ ocurre entre $x_2 = 0,3$ y $x_2 = 0,4$, que es cuando aparece $\Delta H_{\text{Solub.2}}$ en el diagrama entálpico.

TABLA 36

Entalpías de transición a cada fracción molar, en KJ.mol^{-1} , para el sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$.

x_2	$\Delta H_{\text{Eut.}}$	$\Delta H_{\text{Solub.}}$	$\Delta H_{\text{SiI-SI}}$	$\Delta H_{\text{Fus.}}$	ΔH_{Total}
0,005	37,92	0,37	----	----	38,29
0,055	37,56	4,32	----	----	41,88
0,082	38,40	7,42	----	----	45,82
0,179	33,82	17,19	----	----	51,01
0,244	29,27	20,16	----	----	49,43
0,341	24,89	30,01	----	----	54,90
0,362	24,71	29,86	----	----	54,57
0,419	24,48	38,54	----	----	63,02
0,523	19,94	43,63	----	----	63,57
0,608	13,39	51,59	----	----	64,98
0,683	11,20	57,18	----	----	68,38
0,781	9,49	60,19	3,61	3,61	76,90
0,812	6,67	51,87	16,56	8,95	84,05
0,852	4,82	34,08	25,47	16,87	81,24
0,891	3,92	23,93	39,69	21,58	89,12
0,936	1,56	10,76	43,10	30,42	85,84
0,977	0,49	0,06	53,84	37,07	91,46

TABLA 37

Entalpías de transición a cada fracción molar, en KJ.mol^{-1} , para el sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$.

x_2	$\Delta H_{\text{Eut.}}$	$\Delta H_{\text{Solub.}}$	$\Delta H_{\text{SH-SI}}$	$\Delta H_{\text{Fus.}}$	ΔH_{Total}
0,0532	29,01	2,94	----	----	31,95
0,1002	26,34	6,47	----	----	32,81
0,1514	27,89	12,26	----	----	40,70
0,2002	25,70	16,90	----	----	42,60
0,2518	24,48	20,12	----	----	44,61
0,2994	21,25	25,07	----	----	46,32
0,3491	21,66	27,78	----	----	49,44
0,3992	17,92	32,70	----	----	50,62
0,4497	17,95	35,71	----	----	53,66
0,4994	17,97	38,61	----	----	56,58
0,5495	15,18	44,92	----	----	60,10
0,6000	11,51	50,73	----	----	62,24
0,6509	10,24	54,31	----	----	64,55
0,6997	9,35	57,47	----	----	66,82
0,7507	7,40	55,56	5,48	3,15	71,59
0,7992	5,84	47,19	13,71	8,19	74,93
0,8461	4,19	35,58	21,82	15,14	76,73
0,8881	2,97	21,96	34,62	20,45	80,00
0,9472	1,51	14,92	40,80	23,51	80,74

Se detectaron unos valores de $\Delta H_{\text{S. Sácido}}$, de 0,55 para $x_2 = 0,1514$ y de 0,013 para $x_2 = 0,2518$.

TABLA 38. Entalpías de transición a cada fracción molar, en KJ.mol^{-1} , para el sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$.

X_2	$\Delta H_{\text{S-ácido}}$	$\Delta H_{\text{Eut.}}$	$\Delta H_{\text{Solub.1}}$	$\Delta H_{\text{Solub.2}}$	$\Delta H_{\text{SII-SI}}$	$\Delta H_{\text{Mesot.}}$	$\Delta H_{\text{Fus.}}$	$\Delta H_{\text{clear.}}$	ΔH_{Total}
0,047	4,70	12,10	1,55	----	----	----	----	----	18,35
0,096	4,58	16,81	2,78	----	----	----	----	----	24,17
0,151	4,44	14,05	6,15	----	----	----	----	----	24,64
0,201	2,93	8,75	6,32	----	----	----	----	----	18,00
0,250	3,67	11,87	11,22	----	----	----	----	----	26,76
0,300	2,39	9,51	11,22	----	----	----	----	----	23,12
0,350	0,68	10,61	15,13	----	----	----	----	----	26,42
0,400	0,89	6,45	12,68	2,30	----	----	----	----	22,32
0,450	0,32	9,52	11,64	6,78	----	----	----	----	28,26
0,500	0,50	9,35	10,60	12,39	----	----	----	----	32,84
0,550	0,46	5,51	9,56	8,70	----	----	----	----	24,23
0,600	0,58	4,76	8,52	11,22	----	----	----	----	25,08
0,651	0,46	4,56	7,48	13,22	----	----	----	----	25,72
0,700	*	4,99	6,44	18,77	----	----	----	----	30,20
0,750	0,40	5,11	5,40	21,44	----	----	----	----	32,35
0,800	0,45	2,92	4,16	16,00	9,41	1,33	----	----	34,27
0,850	0,37	1,85	3,12	12,06	9,77	5,90	----	----	33,07
0,875	0,35	2,68	2,70	9,98	19,74	8,73	----	----	44,18
0,900	0,38	1,55	*	*	25,11	6,65	----	----	33,69
0,915	0,22	1,49	1,87	6,86	26,73	5,82	3,24	----	46,23
0,935	0,22	1,49	*	*	*	4,36	6,19	0,61	*
0,950	0,10	0,64	1,04	3,95	32,18	3,53	9,14	0,62	51,20
0,965	*	0,56	0,83	3,32	33,06	2,33	16,88	0,84	57,82
0,985	*	*	*	*	39,08	0,83	19,33	1,00	60,24

TABLA 39. Entalpías de transición a cada fracción molar, en KJ.mol^{-1} , para el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$.

X_2	$\Delta H_{\text{Eut.}}$	$\Delta H_{\text{Solub.1}}$	$\Delta H_{\text{SI-SI}}$	$\Delta H_{\text{Mesot.}}$	$\Delta H_{\text{Fus.}}$	$\Delta H_{\text{clar.}}$	ΔH_{Total}
0,051	21,09	2,60	----	----	----	----	23,69
0,106	21,29	5,00	----	----	----	----	26,29
0,159	20,19	7,20	----	----	----	----	27,39
0,219	18,10	11,60	----	----	----	----	29,70
0,279	15,40	14,90	----	----	----	----	30,30
0,344	15,10	18,00	----	----	----	----	33,10
0,399	11,60	23,19	----	----	----	----	34,79
0,443	13,60	25,40	----	----	----	----	39,00
0,489	8,90	25,90	----	----	----	----	34,80
0,541	9,39	31,50	----	----	----	----	40,89
0,580	9,80	32,50	----	----	----	----	42,30
0,624	8,89	33,90	----	----	----	----	42,79
0,645	7,20	34,20	----	----	----	----	41,40
0,682	7,20	37,60	----	----	----	----	44,80
0,700	6,79	38,59	----	----	----	----	45,38
0,720	6,50	39,90	----	----	----	----	46,40
0,763	5,50	37,99	2,80	----	----	----	46,29
0,793	4,20	33,80	5,80	*	----	----	43,80
0,810	3,90	31,39	10,00	1,10	----	----	46,39
0,821	3,70	32,30	14,50	1,99	----	----	52,49
0,853	2,99	23,19	16,00	4,50	1,80	0,50	48,98
0,882	2,09	18,00	22,40	4,00	5,10	0,50	52,09
0,914	1,01	12,80	26,80	2,99	9,59	0,90	54,09
0,960	1,40	5,79	31,00	1,99	16,00	1,00	57,18
0,979	----	3,50	33,10	0,50	18,40	0,90	56,40

FIGURA 79

Diagrama de entalpías de transición frente a fracción molar del sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$.

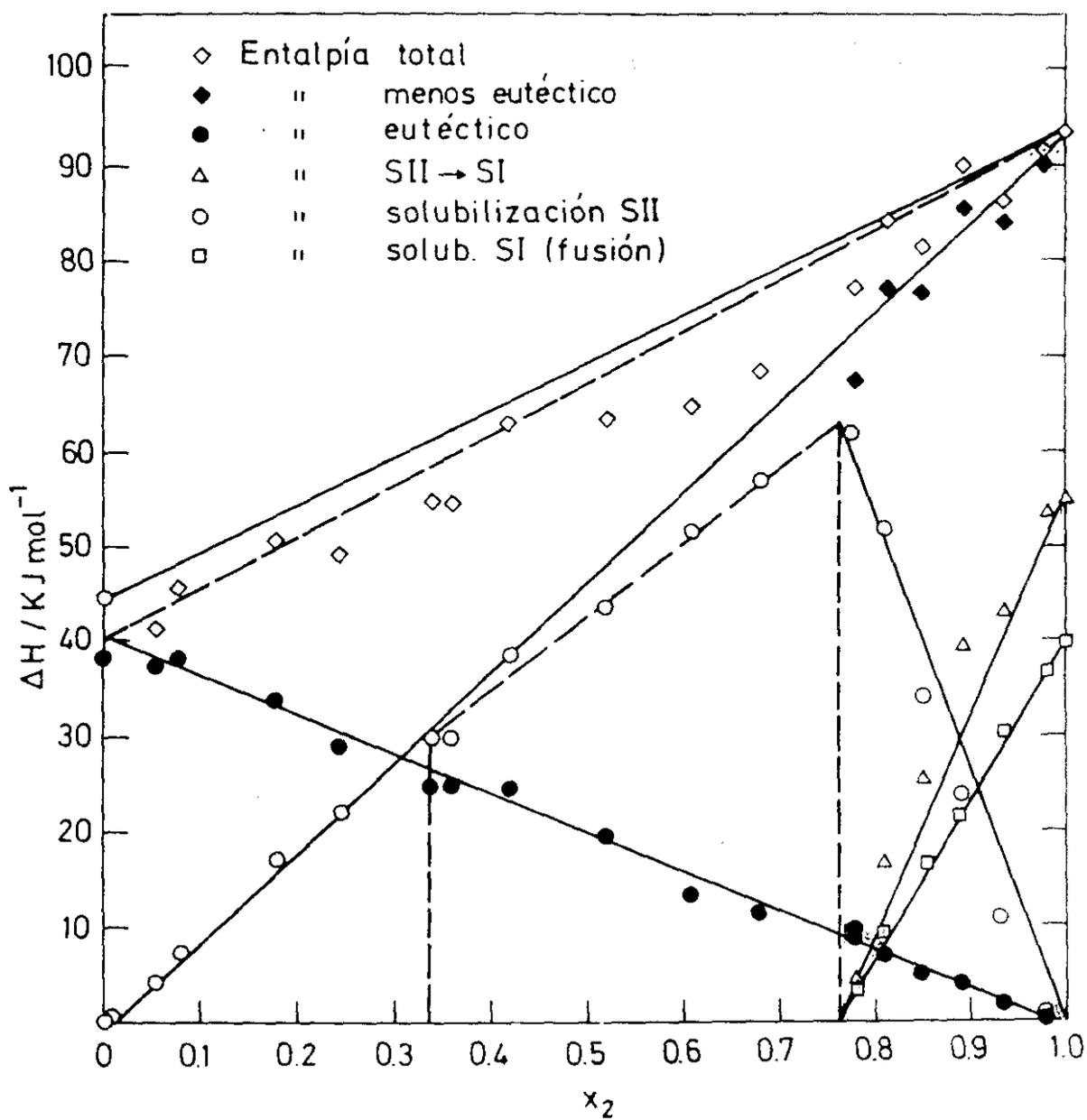


FIGURA 80

Diagrama de entalpías de transición frente a fracción molar del sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$.

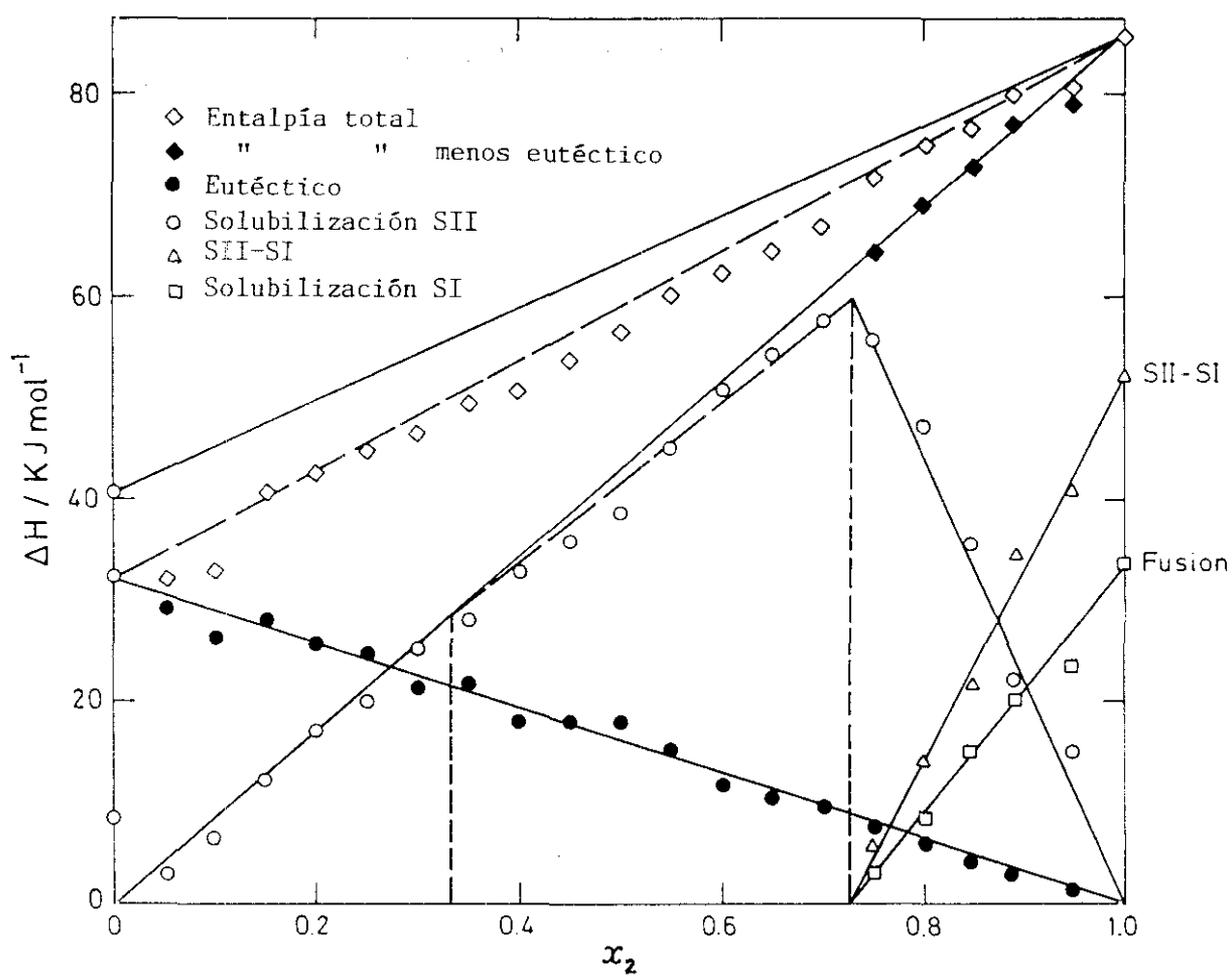
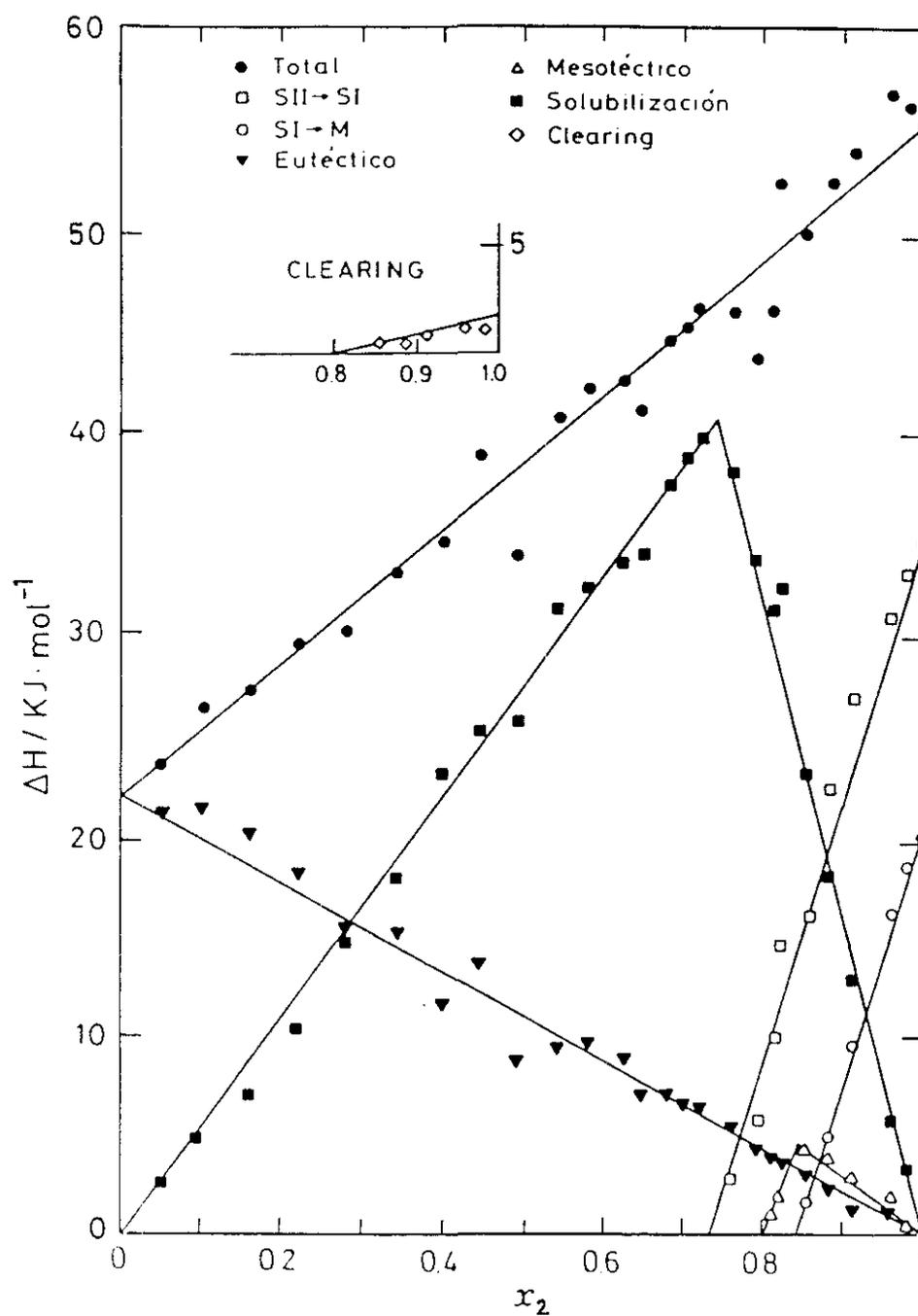


FIGURA 82

Diagrama de entalpías de transición frente a fracción molar del sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$.



En todos los sistemas, la disminución lineal de $\Delta H_{\text{Solub.}}$, y en su caso de $\Delta H_{\text{Solub.2}}$, coincide, a partir de una cierta fracción molar, de sal de plomo, x_2 , con el aumento lineal de la entalpía de transición sólido-sólido, $\Delta H_{\text{SI-SI}}$ y la entalpía de fusión $\Delta H_{\text{Fus.}}$, hasta llegar a los valores de entalpía molar de la sal pura, para $x_2 = 1$, donde la entalpía de solubilización se anula.

En los sistemas $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ y $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, que son en los que la sal pura de plomo tiene fase mesomórfica y "clearing", aparece, en el termograma, como se expuso en 4.2.2.1, un pico intermedio entre el de la transición SII-SI y el de la fusión. Este pico tiene una entalpía de transición que se debe a una reacción endotérmica entre la sal sólida, SI, y el líquido isotrópico, como se justificará en 5.2.2.2, para dar mesomórfico. Pues bien, la entalpía citada crece desde fracciones molares posteriores a la que aparece la transición SII-SI, hasta un valor máximo, que ocurre a la fracción molar correspondiente al llamado punto mesotéctico. La entalpía, $\Delta H_{\text{Mesot.}}$, empieza a partir de esa fracción molar a disminuir, coincidiendo con el aumento de la entalpía de fusión a partir de ese punto.

4.2.2.3.-Determinación de la C.M.C. por Viscosidad.

Tal como se indicó en 2.2.5, se realizó el calibrado del viscosímetro empleando como patrones las sustancias de las que se poseían valores bibliográficos de viscosidad y densidad, y se midieron los tiempos de caída, para hallar los valores de A y B. Las sustancias empleadas como patrones fueron el agua, el ácido butanoico, el ácido pentanoico, el ácido hexanoico, el ácido heptanoico y el ácido octanoico, de lo cual da cuenta la Tabla 40.

El ajuste de los valores de $\eta \cdot t/d$, es decir, de $\eta_c \cdot t$ frente a t^2 , por mínimos cuadrados, dió como resultado la siguiente ecuación de calibrado (Fig. 15):

$$\eta_c \text{ (c stokes)} = 2,3727 \cdot 10^{-2} \cdot t - 4,4673 \cdot \frac{1}{t}$$

Una vez determinadas las constantes de calibrado, A y B, se procedió a determinar viscosidades cinemáticas y viscosidades específicas molales del sistema n-decanoato de plomo(II)+ácido n-decanoico a bajas fracciones molares, midiendo los tiempos de caída de diferentes disoluciones de sal de plomo en ácido, a 60,2°C. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 41 y en las gráficas de las Figuras 83a y 83b.

Las flechas indicadas, en la Tabla 41 y en las Figuras 83a y 83b, se dirigen a señalar la concentración micelar crítica de la disolución de n-decanoato de plomo (II) en ácido n-decanoico a 60,2°C, quedando establecida en 0,1227 molal, es decir, equivalente a una fracción molar de sal de plomo, $x_2 = 0,0207$, lo cual corrobora los diagramas de fases de las Figuras 71 y 77, en lo que a cambio de pendiente de la curva de solubilidad, se refiere.

TABLA 40

TABLA de valores bibliográficos y medidas de tiempos de caída conducentes a hallar los valores de A y B.

Patrón	η/c_p	$d/g.cm^{-3}$	t/s	$\eta.t/d$ (*)	t^2/s^2
H ₂ O	0,7975	0,99567	34,09	27,3	1.162,1
HC ₄	1,385	0,94797	61,84	90,4	3.824,2
HC ₅	1,774	0,93017	85,79	163,4	7.359,9
HC ₆	2,511	0,91832	119,66	327,2	14.318,5
HC ₇	3,413	0,90989	159,10	586,8	25.312,8
HC ₈	4,69	0,90087	219,80	1.144,3	48.312,0

(*): $cp. s.g^{-1}.cm^3$

TABLA 41. Datos obtenidos por viscosimetría.

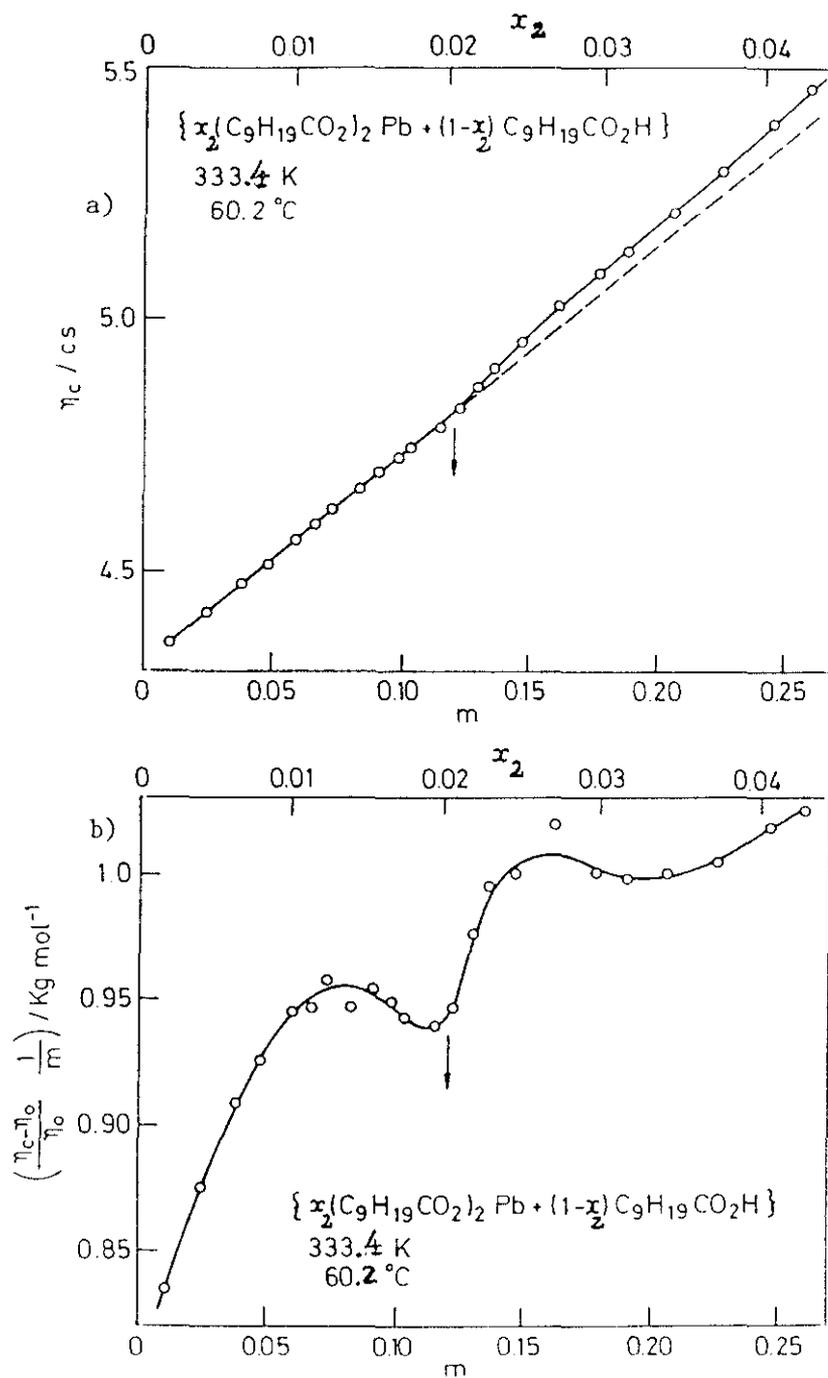
X_2	m/molal	t/s	η_c /cs	$\frac{\eta_{sp}}{m}$ /molal ⁻¹
0.0000	0.0000	183.01	4.318	-
0.0019	0.0110	184.68	4.358	0.835
0.0044	0.0255	187.04	4.414	0.875
0.0066	0.0385	189.35	4.469	0.910
0.0083	0.0487	191.17	4.513	0.926
0.0102	0.0596	193.20	4.561	0.945
0.0114	0.0670	194.48	4.592	0.947
0.0124	0.0728	195.63	4.619	0.957
0.0142	0.0839	197.39	4.661	0.947
0.0154	0.0910	198.73	4.693	0.954
0.0166	0.0977	199.80	4.718	0.949
0.0175	0.1032	200.63	4.738	0.943
0.0194	0.1149	202.54	4.784	0.939
0.0207	0.1227	204.02	4.819	0.946 ←
0.0218	0.1294	205.88	4.863	0.976
0.0230	0.1364	207.58	4.904	0.995
0.0248	0.1478	209.79	4.956	1.000
0.0272	0.1622	212.97	5.032	1.020
0.0298	0.1782	215.33	5.088	1.001
0.0316	0.1894	217.26	5.134	0.998
0.0344	0.2065	220.43	5.210	1.000
0.0374	0.2256	224.05	5.296	1.004
0.0404	0.2445	228.11	5.393	1.018

Figuras 83a y 83b.

Sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$

a) Viscosidad cinemática frente a molalidad y fracción molar de sal en ácido.

b) Viscosidad específica molal frente a molalidad y fracción molar de sal en ácido.



5.- DISCUSION DE RESULTADOS

5.1.-SALES PURAS.

5.1.1.-Proceso de Fusión Escalonada desde Sólido Ordenado a Líquido Isotrópico y Contribución a la misma por grupo CH_2 .

En las Tablas 6 y 7 puede observarse que las temperaturas de fusión y "clearing" de los n-alcanoatos de plomo(II), halladas en la presente memoria, son mas altas, en casi todos los casos, que los valores encontrados en la literatura científica. Hay discrepancias con otros autores y entre ellos mismos, excepto en el caso del n-decanoato de plomo(II), en el cual la concordancia es buena con nuestros valores. Ello podría ser debido al especial y complicado comportamiento de esta serie de compuestos (las muestras obtenidas desde el cristalizado y desde el fundido se comportan de manera diferente), y a la influencia de las impurezas en las temperaturas y entalpías de transición. Cuando la muestra no es bastante pura, aparecen efectos de pretransición (como pequeños o grandes hombros) modificando considerablemente la línea base de los termogramas, y consecuentemente, afectando no sólo a la temperatura sino también a la entalpía de las transiciones.

En el n-heptanoato de plomo(II) se encuentra un comportamiento peculiar: es el único miembro de la serie con dos transiciones sólido-sólido, la segunda de ellas mas cercana y solapada

con la fusión (Fig. 20 y 34). Lo mismo fue observado por Adeosun y Sime⁽¹⁷³⁾, indicado en su artículo como una nota a pie de página respecto a la Tabla.

En la Figura 34 se muestran temperaturas de transición de los compuestos de la serie frente al número de átomos de carbono. La fase de cristal líquido se presenta sólo en los compuestos de 6 a 12 átomos de carbono, ambos inclusive. Las temperaturas de las transiciones sólido y fusión crecen al aumentar el número de átomos de carbono, como era de esperar. El margen de temperatura, ΔT , para el que existe fase de cristal líquido es máximo para el n-octanoato de plomo(II) (Fig. 84). Datos tomados de la monografía de sales orgánicas, de Franzosini y Sanesi, y que dan temperaturas de fusión más altas para miembros bajos de la serie (C_2 , C_3 y C_4), confirman lo dicho, respecto a la existencia de la zona de cristal líquido, que es a partir de 6 átomos de carbono⁽¹⁸⁾ (Fig. 85). La temperatura de transición de cristal líquido a líquido isotrópico ("clearing") aumenta mas rápidamente en los miembros de cadena mas corta, a partir de 6 átomos de carbono, llegando a un máximo para 10 átomos de carbono.

Se observa efecto par-impar en la transición SII-SI. Este efecto puede ser debido, de acuerdo con la regla de Malkin(184), a la posición inclinada de las cadenas alquílicas respecto a los planos laminares en la fase sólida, SII, lo cual produce un di-

FIGURA 84

Margen de Temperatura, ΔT , de cristal líquido, frente a número de carbonos, N , en n-Alcanoatos de Plomo(II)

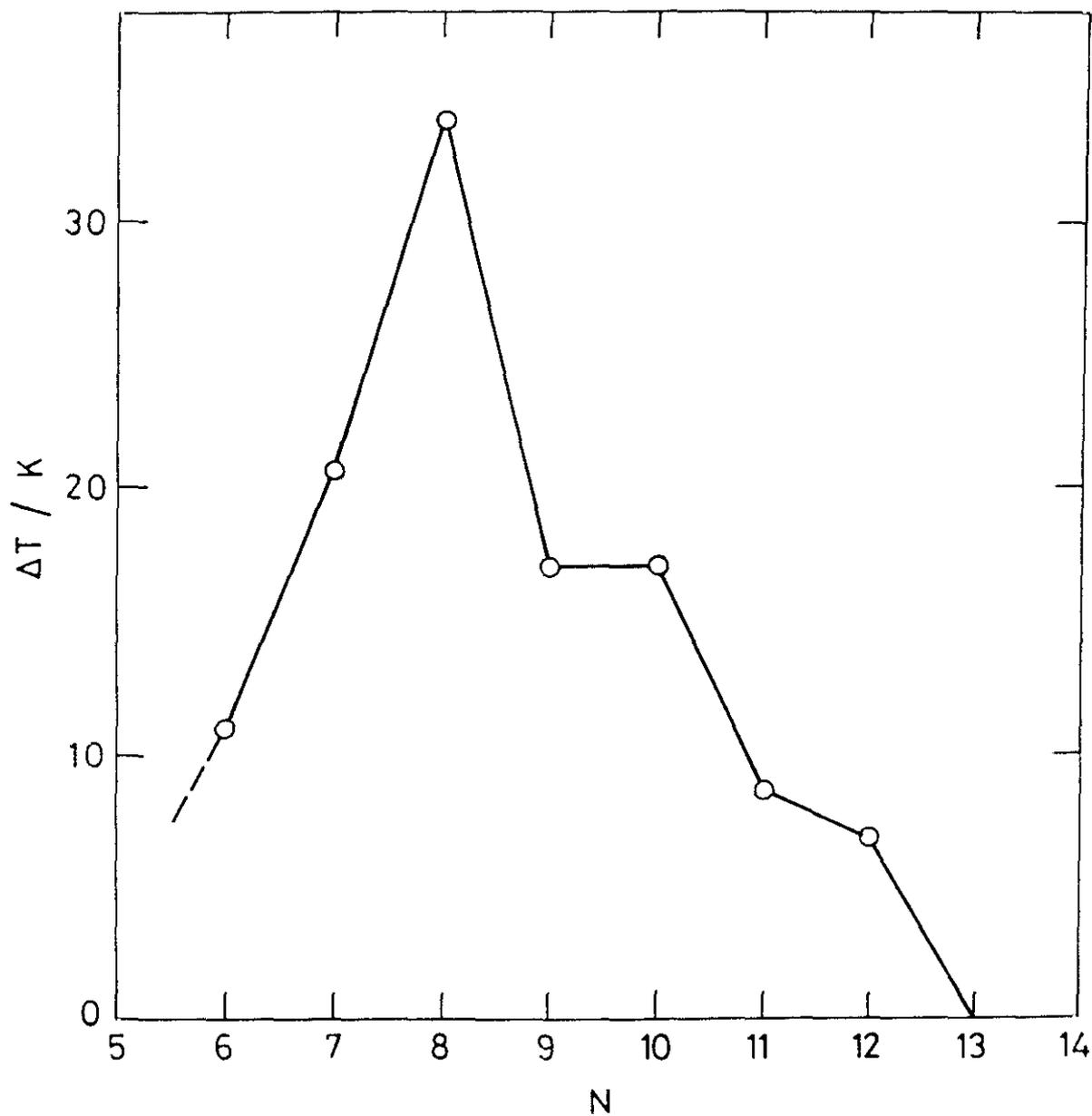
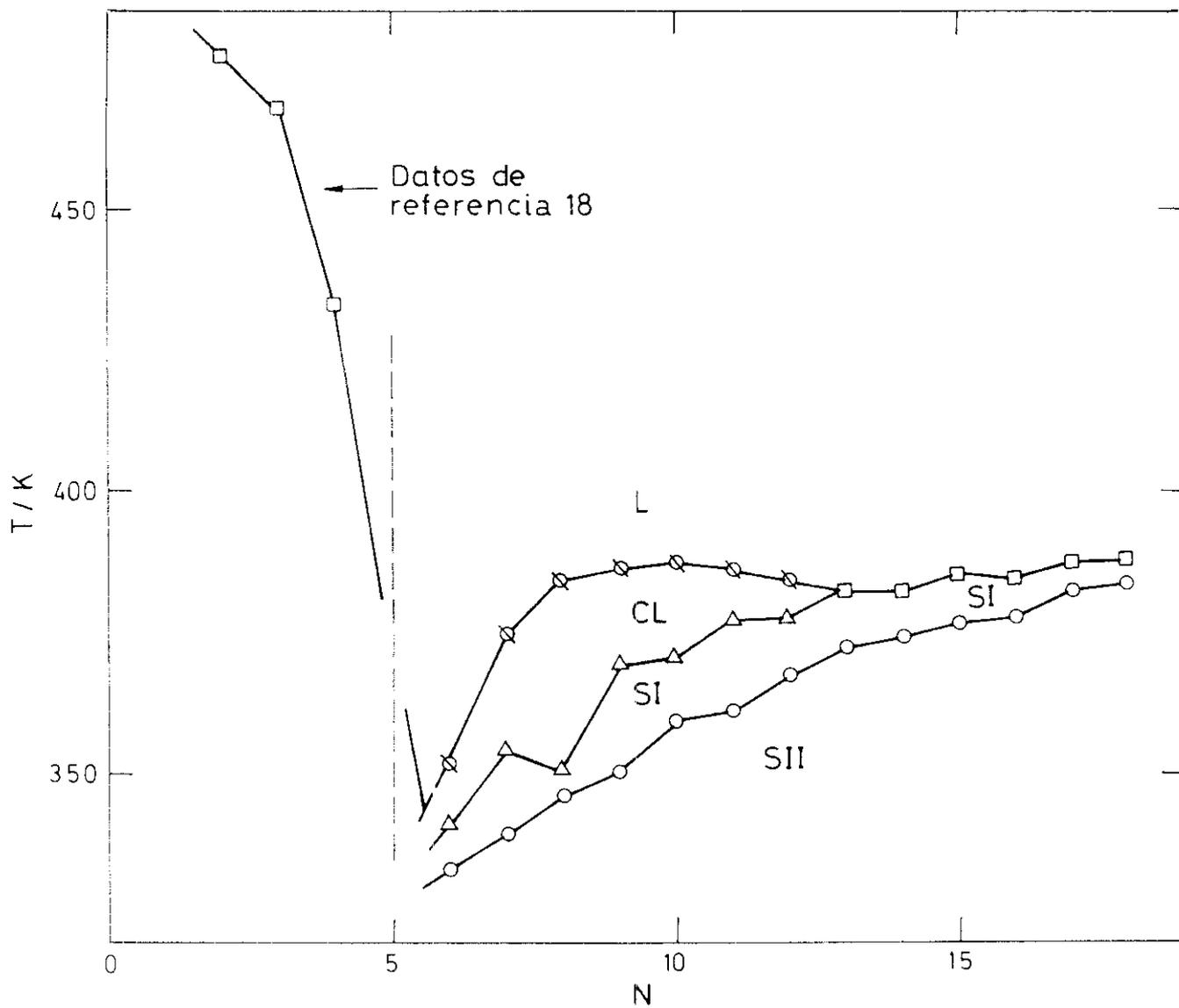


FIGURA 85

Existencia y desaparición de la zona de cristal líquido
en n-Alcanoatos de Plomo(II)



ferente empaquetamiento de las láminas en el ensamblaje "cola-cola", de los grupos CH_3 , dependiendo de que sea el número de carbonos par o impar (Fig. 86). Si las cadenas fueran perpendiculares a las láminas, no existiría efecto Malkin (Fig. 87). Esto está en concordancia con lo que se observa por FTIR y confirma la importancia de los cambios conformacionales en la transición SII-SI.

En la transición SI-cristal líquido (fusión), se observa un efecto par-impar mas pronunciado. Puesto que los resultados de los espectros infrarrojos muestran que en la fase SI ha sido ya perdido el predominio de la conformación "todo-trans" de las cadenas alquílicas, esta alternancia, par-impar, no puede ser explicada por el efecto Malkin. Este comportamiento también puede ser debido a un efecto par-impar descrito por Marcelja⁽¹⁸⁵⁾ para explicar el paso desde un cristal líquido nemático molecular a líquido isotrópico. Este efecto es relativo al empaquetamiento paralelo de las cadenas (Fig. 88).

En el caso del n-octanoato de plomo(II), los resultados de DSC (ver hombro pretransicional en la Figura 21) y FTIR (Fig. 89) muestran que la fusión de las cadenas comienza a mas bajas temperaturas que en otros miembros de la serie, señalando una fase SI mas desordenada. Esta podría ser la explicación de una temperatura de fusión mas baja que la esperada en este compuesto (Fig. 34).

FIGURA 86

Cadenas alquílicas inclinadas respecto a los planos laminares
en n-Alcanoatos de Plomo(II) (Efecto Malkin)

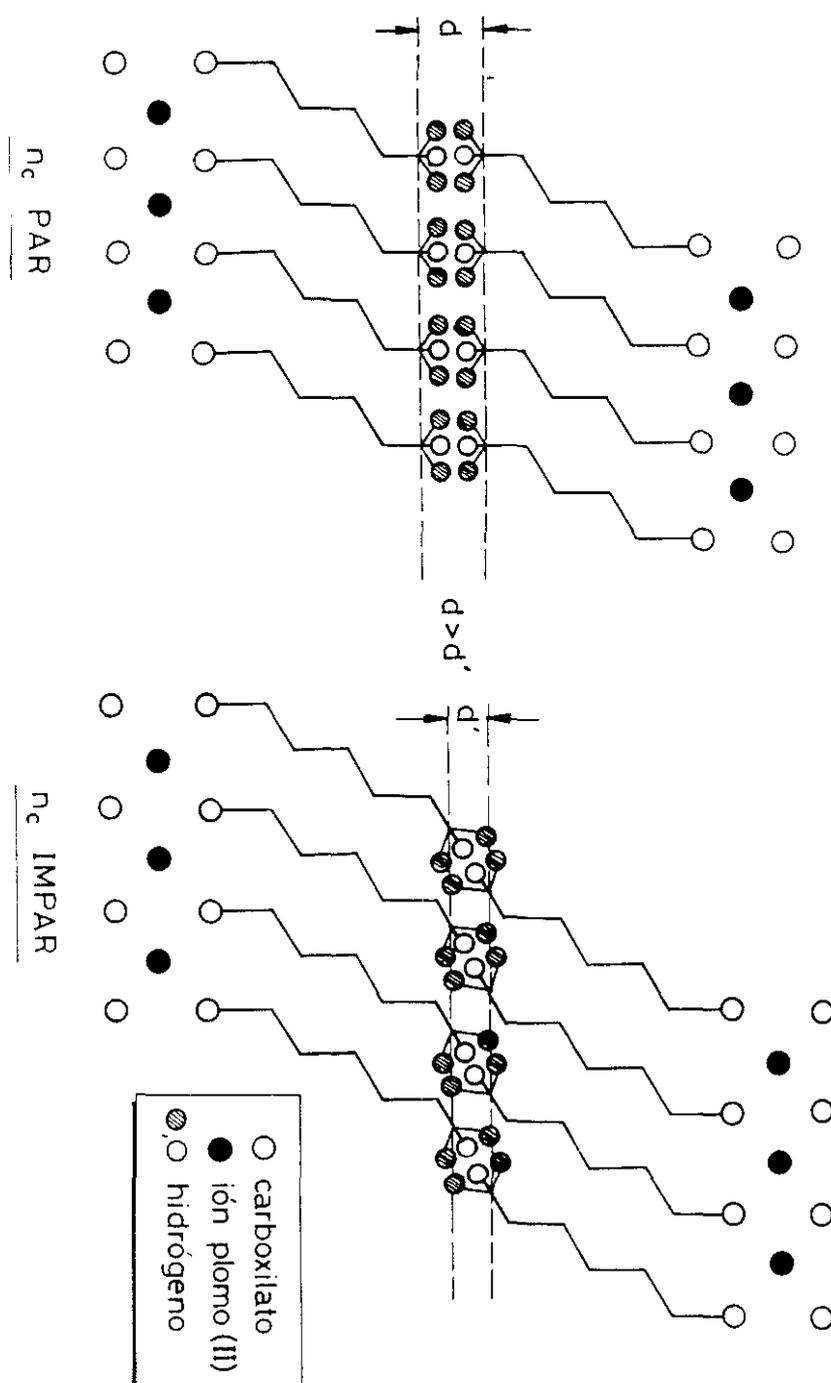


FIGURA 87

Cadenas alquílicas perpendiculares a los planos laminares
(Posición hipotética en la que no existiría efecto Malkin)

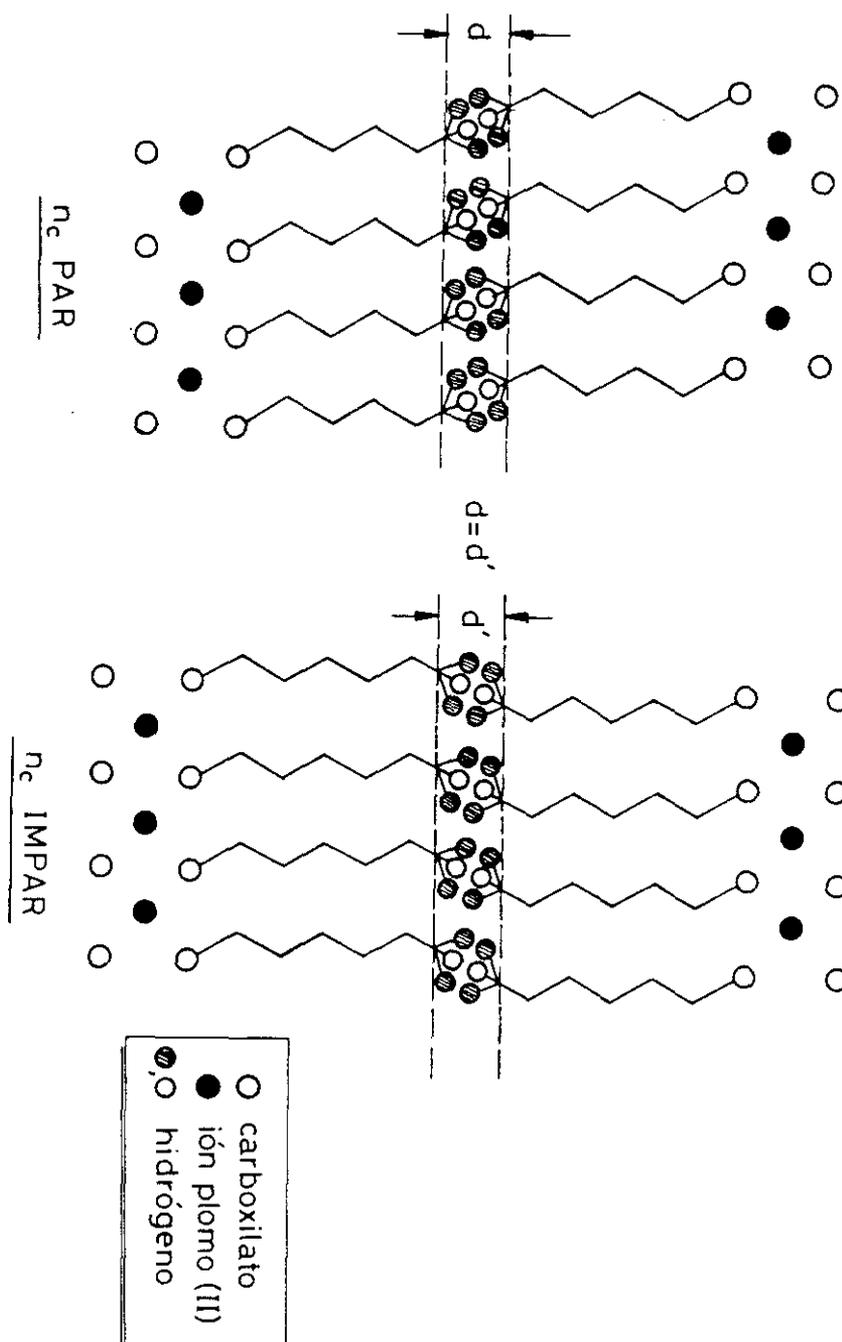
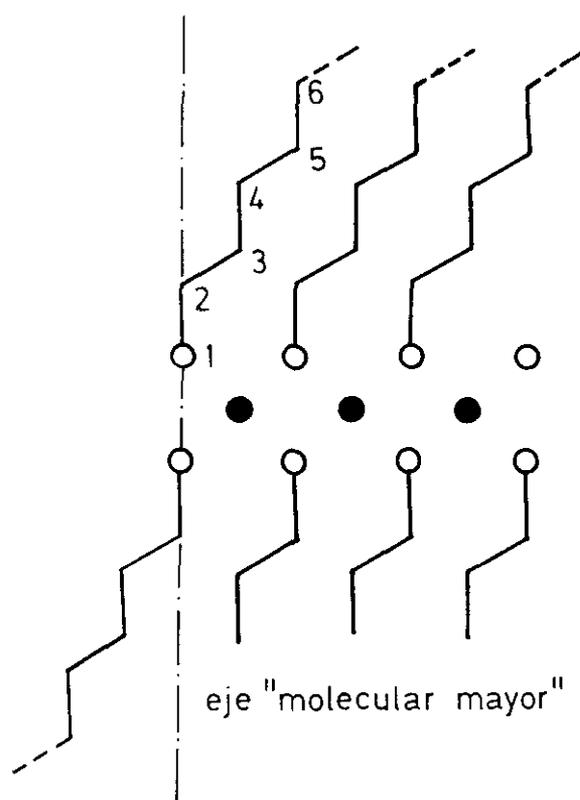


FIGURA 88

Efecto Marcelja en n-Alcanoatos de Plomo(II)



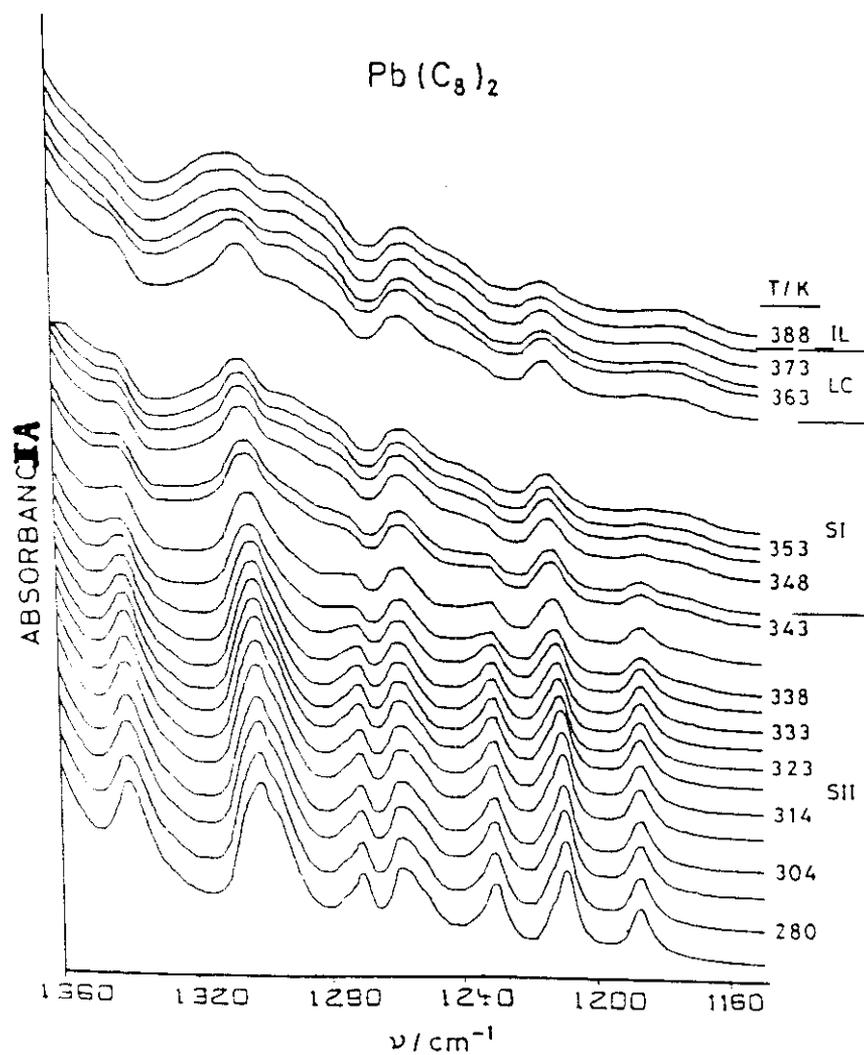
Los dos efectos par-impar citados pueden observarse en las gráficas de ΔH e ΔS , frente al número de átomos de carbono (Fig. 35 y 36), confirmando que el eje molecular no es perpendicular a los planos del cristal (transición SII-SI), y que la fusión tiene lugar con la separación de las cadenas paralelas. Esta fusión podría también incluir la fusión iónica de las capas. Es natural que el tamaño de las cadenas tenga una gran influencia en ambas transiciones, sólido-sólido y fusión, puesto que en ambas transiciones ΔH aumenta con el número de átomos de carbono. La rotación interna de los grupos CH_2 y las interacciones de van der Waals entre las cadenas podrían contribuir a la entalpía de ambas transiciones. La entalpía de la transición "clearing" en la serie de los n-alcanoatos de plomo(II) es muy baja y decrece hasta el n-dodecanoato, el cual es el último miembro con una fase de cristal líquido.

Debe entenderse en principio que a la temperatura del "clearing" el líquido es isotrópico, ya que por microscopía de luz polarizada no se evidencia nada en contra de ello, salvo que se trate de una fase isotrópica respecto a la luz polarizada, pero con una distribución especial.

De la representación de la entalpía total, ΔH , así como de la entropía total, ΔS , de las transiciones, frente al número de átomos de carbono, y los correspondientes valores de los datos, se

FIGURA 89

Espectros infrarrojos del $\text{Pb}(\text{C}_8)_2$ en el rango $1400\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Espectros desplazados como en Fig. 40.



realizó un ajuste por mínimos cuadrados para determinar la pendiente. Considerando que existen dos cadenas por cada mol de compuesto, la pendiente será el doble del valor de contribución a ΔH o ΔS molar por cada grupo CH_2 . No se detectaron ostensibles diferencias para los valores, según se tomaran miembros sólo pares o sólo impares. Por tanto, en promedio los resultados fueron: $\Delta H = (4820 \pm 1)$ J. por mol y por grupo CH_2 , e $\Delta S = (12,15 \pm 0,05)$ J.K^{-1} por mol y por grupo CH_2 . Nagle y Goldstein⁽⁹⁸⁾ determinaron la contribución por grupo CH_2 a la entalpía y a la entropía de fusión del polietileno como 4100 J.mol^{-1} y $9,87 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, respectivamente. De acuerdo con estos autores, estos valores incluyen un término de contribución conformacional, un término de energía cohesiva de van der Waals, y un término de volumen (sólo en el caso de la entropía). Aunque el valor de ΔH hallado para los n-alcanoatos de plomo(II) es cercano al hallado para el polietileno, el de ΔS apunta a una mas alta contribución del término de volumen en esta serie de sales (v.i. 3.1.2.)

En las Figuras 35 y 36 se observa el doble comportamiento del $\text{Pb}(\text{C}_6)_2$ (ver Fig. 19). Un comportamiento, correspondiente al estado metaestable, sigue la tendencia general de los miembros de cadena larga de la serie (Figuras insertadas en la 35 y 36), pero las entalpías correspondientes a las transiciones de fase registradas, después de esperar el equilibrio térmico, son diferentes, siendo la entalpía de fusión mayor que la correspondiente a la

transición sólido-sólido, en contraste con el comportamiento general de los otros miembros de la serie. La fuerte interacción iónica entre las capas, las cuales están mas cerca cada una de otra, en los miembros mas bajos de la serie, podría ser el origen de este comportamiento.

Como indican, sobre todo, los espectros Raman (y en menor extensión los infrarrojos) de los carboxilatos de plomo(II), con un número de átomos de carbono de 9 a 12, tales espectros dependen de la "historia térmica" de las muestras. Los resultados de los espectros Raman (Fig. 41) indican que este politipismo es una consecuencia de los cambios en el empaquetamiento de las cadenas alquílicas. Para sales con mas de 13 átomos de carbono, o menos de 8, no hay diferencia entre los espectros Raman de las muestras recristalizadas y las previamente fundidas.

Las modificaciones estructurales tienen lugar en las muestras cuando la temperatura aumenta y en las diferentes fases se han ido registrando continuamente los espectros infrarrojos cada 5 K. Estos datos de espectros infrarrojos muestran (Fig. 40) que el desorden conformacional es mayor en el sólido I, SI, donde las conformaciones "todo-trans" de las cadenas alquílicas se han perdido. Este comportamiento es observado en ambos tipos de muestras, las recristalizadas y las previamente fundidas. Por tanto, la fase SI es una fase de sólido con desorden conforma-

cional, por lo cual, a lo largo de esta memoria, la llamaremos con frecuencia: SDC, o fase "condis". Pero, a partir de observaciones por microscopía de luz polarizada, se estima que aun permanece en una fase sólida. Esta fase intermedia parece similar a la de cristal con desorden conformacional descrita por Wunderlinch⁽⁹⁹⁾ (Fig. 16).

Una vez establecida la naturaleza de cada una de las transiciones que ocurren en los carboxilatos de plomo(II) de la presente memoria, y justificado el hecho de la fusión escalonada, parece lógico haber hablado de una entalpía total, y de una entropía total, suma, cada una de ellas, de las de las transiciones que tienen lugar por etapas. También es lógico comentar la contribución a tales magnitudes totales por grupo CH₂.

Recordando lo dicho en 3.1.2.

$$\Delta H_{S-LI} = \Delta U_{conf.} + \Delta U_{vdW} + \Delta U_o + p.\Delta V$$

y teniendo en cuenta que $p.\Delta V \approx 0$, así como que ΔU_o debe permanecer bastante invariable al aumentar un grupo CH₂ en la cadena alquílica, sobre todo si son miembros de cadena larga de la serie, nos encontramos que para evaluar la contribución a ΔH_{S-LI} por grupo CH₂, puede existir la simplificación:

$$\Delta H_{S-LI,CH_2} = \Delta U_{conf.,CH_2} + \Delta U_{vdW,CH_2}$$

Si consideramos que la energía necesaria para que se produzca un defecto "trans-gauche" es de unas 500 calorías.mol⁻¹ ^(98,109) (ver Fig. 18), lo que equivale a 2,1 KJ.mol⁻¹, y también que $\Delta U_{vdW,CH_2}$ se evalúa en 3 KJ.mol⁻¹ ^(98,102), pero asumimos que no siempre al añadir un grupo CH₂ se genera un defecto mas, sino que hay una fracción, f , de la unidad, achacable al grupo CH₂ añadido; entonces el valor de la entalpía de fusión del polietileno por mol y por grupo CH₂, según Nagle y Goldstein, queda justificado de la siguiente manera:

$$4,1 \text{ KJ.mol}^{-1} = 2,1 \text{ KJ.mol}^{-1} \cdot f + 3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

de donde se obtiene $f = 0,52$

En nuestro caso, al ser 4,82 KJ.mol⁻¹ la contribución de cada grupo CH₂ a la entalpía total por mol, tendríamos:

$$4,82 \text{ KJ.mol}^{-1} = 2,1 \text{ KJ.mol}^{-1} \cdot f + 3 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

con lo que resulta $f = 0,866$. Este valor hallado parece exagerado, pues supondría un gran número de defectos "trans-gauche" en las cadenas de carboxilatos de plomo(II), ya que supone casi aumentar un defecto por cada grupo CH₂ que llegase a agregarse a la cadena.

Cabe pensar que la pendiente de la gráfica de ΔH_{total} frente a número de carbonos esté sobrevalorada, hecho que podría ocurrir, si los valores de ΔH_{total} de los carboxilatos de plomo(II) estuviesen infravalorados, y sobre todo si los de cadena mas corta estuviesen mas infravalorados que los de cadena mas larga. En tal caso, sería útil probar con el valor de entalpía total de algún compuesto, relacionándolo con otros datos conocidos.

El n-decanoato de plomo(II) tiene un número de defectos por cadena de 1,9 por término medio, según estudios de rayos X y espectros Raman⁽⁴³⁾, en concordancia con resultados de cálculos de dinámica molecular⁽¹⁸⁶⁾. Si se tiene en cuenta que su entalpía total hallada, según resultados de esta memoria, es de 55,68 KJ.mol⁻¹, y que posee dos cadenas por molécula, así como que hay que tener en cuenta 9 grupos por cadena respecto a ΔU_{vdw} (8 grupos CH₂ y un grupo CH₃) tendremos, al despreciar p. ΔV :

$$\Delta H_{\text{S-LI}} = \Delta U_{\text{conf.}} + \Delta U_{\text{vdw}} + \Delta U_0$$

es decir:

$$55,68 \text{ KJ.mol}^{-1} = (2,1.1,9.2)\text{KJ.mol}^{-1} + (3.9.2)\text{KJ.mol}^{-1} + \Delta U_0$$

$$55,68 \text{ KJ.mol}^{-1} = 7,98 \text{ KJ.mol}^{-1} + 54 \text{ KJ.mol}^{-1} + \Delta U_0$$

con lo que se llegaría a un valor de ΔU_0 negativo, y ello no es posible por bajas que sean las interacciones electrostáticas.

En base a todo lo expuesto, estimamos que probablemente no se trata de una infravaloración de ΔH_{total} , sino que no se ha llegado a una fusión total de las cadenas, incluso después del "clearing" (en los casos en que aparece). Se podría pensar que lo que hemos llamado hasta aquí "líquido isotrópico" tiene una estructura de esméctico D (de micelas inversas) y a ello apuntan algunos estudios de rayos X y viscosidad⁽¹⁸⁷⁾, lo que justificaría que la fase esméctica que existe a temperaturas por debajo del "clearing" en los miembros de la serie de los n-alcanoatos de plomo(II), para un número de átomos de carbono, $6 \leq N \leq 12$, sea esméctico C⁽¹⁷⁴⁾.

5.1.2.-Contribución a la Capacidad Calorífica por grupo CH_2 .

A la vista de la Tabla 8 y de las gráficas de la Figura 37, de las capacidades caloríficas molares de los diversos n-alcanoatos de plomo(II), desde el hexanoato al octadecanoato, ambos inclusive, se observa un paralelismo en las gráficas, en el rango de temperaturas desde 290K hasta 330K apuntando a una estructura isocritalina en todos ellos. Lo anteriormente dicho corrobora también el hecho de no haber detectado transiciones sólido-sólido en los compuestos citados a temperaturas por debajo de las temperaturas ambientales, hasta 80K.

Como quiera que estimamos que por encima de 330K todos los compuestos (salvo aislada excepción) se encuentran en transición o pretransición, habiendo algunos de ellos empezado la situación de pretransición incluso con anterioridad, convinimos en hallar el valor medio de la capacidad calorífica molar de la unidad metilénica CH_2 en el intervalo de temperaturas desde 290 hasta 330 K.

El método de cálculo se realizó hallando a cada temperatura la media de todas las combinaciones de parejas posibles $\text{Pb}(\text{C}_i)_2$ y $\text{Pb}(\text{C}_k)_2$ para hallar la capacidad calorífica molar de la unidad CH_2 , siendo $i \neq k$. Los valores de k e i varían desde 6 a 18, entendiendo que cada combinación i, k da un valor:

$$\Delta C_{P_{\text{molar}}} (\text{CH}_2)_{i,K} = \frac{C_{P_{\text{molar}}} \text{Pb}(C_i)_2 - C_{P_{\text{molar}}} \text{Pb}(C_K)_2}{2(i-K)}$$

No obstante, a cada temperatura fueron eliminados aquellos valores de i o K que correspondiesen a un n -alcanoato de plomo(II) que estuviese a esa temperatura en situación de transición o pretransición. El número máximo de combinaciones de parejas con valor de $\Delta C_{P_{\text{molar}}} (\text{CH}_2)_{i,K}$ hallado, de las cuales obtener media, fue de 78 a 290K, ya que son 13 los distintos alcanoatos desde 6 a 18, y $C_{13}^2 = 78$. Conforme aumentó la temperatura se eliminaron las combinaciones que fue necesario, quedando al llegar a 330 K sólo 21 combinaciones, correspondientes a los términos C_9 , C_{10} , C_{13} , C_{15} , C_{16} , C_{17} y C_{18} , ya que, combinaciones sin repetición de 7 elementos tomados de dos en dos es 21.

Los resultados hallados se resumen en la Tabla 42, en la que se comparan los de nuestro trabajo en n -alcanoatos de plomo (II) con los de Person y Pimentel en n -alcanos⁽¹⁰⁹⁾, cuando perfeccionaron las teorías de Pitzer⁽¹⁰⁶⁾, de lo cual se habló en 3.1.3; también se comparan nuestros resultados con los de Broadhurst en n -alcanos⁽¹¹²⁾. En la Figura 91 se dan también gráficas comparativas de los valores de la capacidad calorífica molar de la unidad CH_2 desde 290 a 330K, de nuestros trabajos y de los autores citados, así como valores extrapolados en n -alcanoatos de talio(I), si a las temperaturas citadas no hubiera habido transiciones previas, de tipo sólido-sólido y el valor de $\Delta C_{P_{\text{molar}}} (\text{CH}_2)$ hubiera seguido la

misma dependencia frente a la temperatura⁽¹⁸⁸⁾. Los valores de $\Delta C_{\text{pmolar}}(\text{CH}_2)$ en n-alcanoatos de talio(I) variarían, de forma casi lineal, desde $17,061 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 290K hasta $18,707 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a 330K.

Asumiendo, tal como se indicó en 3.1.3, que existen diversas contribuciones aditivas a la capacidad calorífica molar de la unidad CH_2 , con arreglo a los grados de libertad existentes, al introducir un grupo CH_2 más a la molécula hidrocarbonada, que son: contribución de tensión C-C, contribución de flexión C-C, contribuciones C-H y rotación restringida del grupo CH_2 (I.Rot.) debe tenerse en cuenta, también, la existencia de otra contribución asociada a esta última, debida a impedimentos estéricos, según la temperatura: es el llamado término estérico(B).

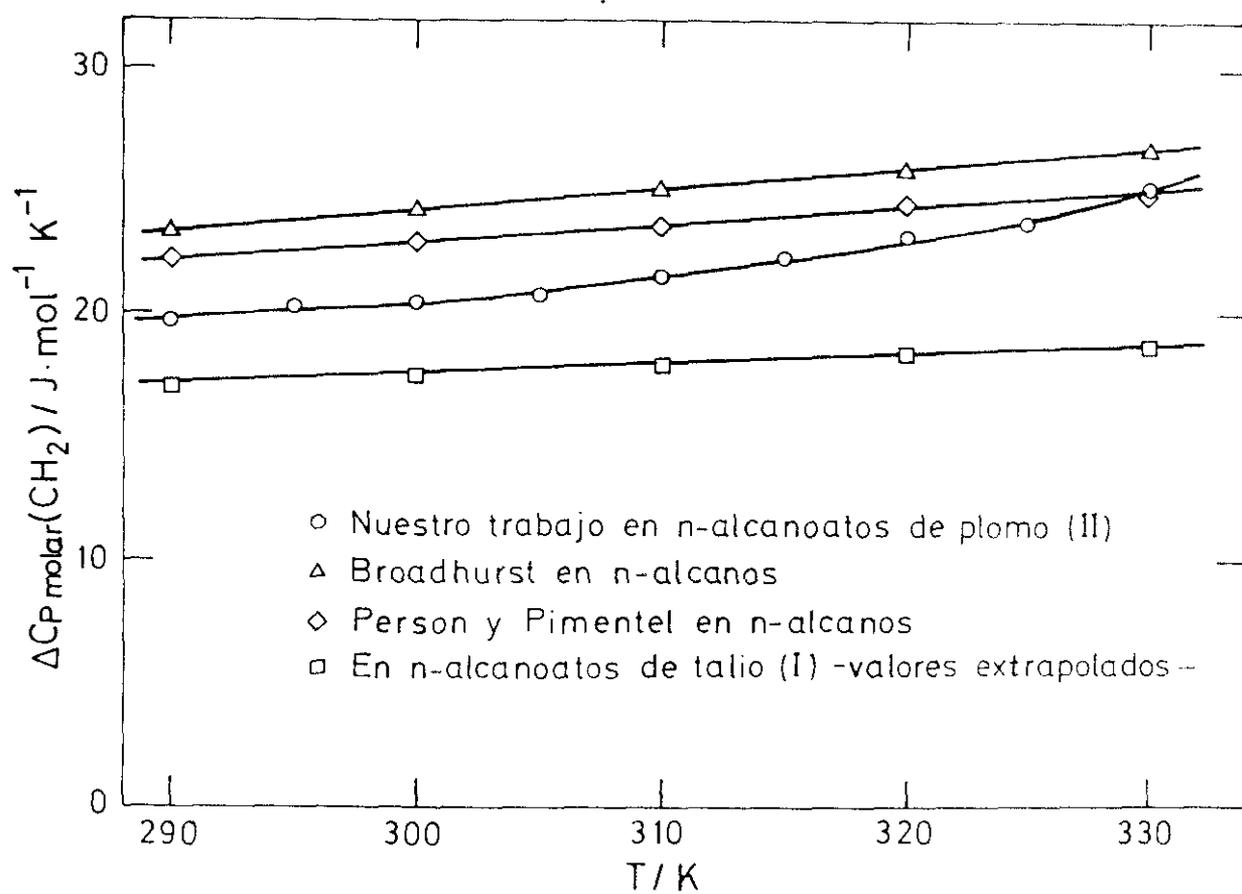
Pues bien; la diferencia de los valores experimentales de la capacidad calorífica molar de la unidad CH_2 , hallados para diversos compuestos hidrocarbonados, debe atribuirse primordialmente a los distintos valores de (I.Rot.) y (B) que existan. Tales valores son tanto mayores cuanto mas impedida esté la rotación del grupo CH_2 . Así, en el caso de los n-alcanoatos de litio, los valores experimentales de $\Delta C_{\text{pmolar}}(\text{CH}_2)$ se ajustan casi perfectamente a los valores calculados por Person y Pimentel en n-alcanos⁽¹⁸⁹⁾, que a su vez se ajustan bien a los valores experimentales de ellos mismos. La variación dicha de $\Delta C_{\text{pmolar}}(\text{CH}_2)$ de n-alcanoatos de litio

TABLA 42

Valores de $\Delta C_{pmolar}(CH_2)$ a diversas temperaturas, desde 290K a 330K, en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

T/K	Este trabajo en n- alcanoatos de Pb(II)	Person y Pimen- tel en n-alcanos	Broadhurst en n-alcanos
290	19,76	22,378	23,377
295	20,25	-----	-----
300	20,54	22,998	24,239
305	20,69	-----	-----
310	21,59	23,626	25,081
315	22,35	-----	-----
320	23,32	24,262	25,894
325	23,70	-----	-----
330	25,22	24,882	26,725

FIGURA 90
Capacidad calorífica de la unidad metilénica CH₂



respecto de n-alcanos entre 290 K y 335 K oscila sólo alrededor de $0,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Debido a ser el tamaño del catión litio pequeño, la rotación del grupo CH_2 en torno al eje de la cadena estará impedida en alto grado. En cambio en los n-alcanoatos de plomo(II), el mayor tamaño del catión plomo(II), a pesar de existir dos cadenas por catión, será responsable de que tal rotación no esté demasiado impedida, lo cual influye en que los valores de $\Delta C_{\text{pmolar}}(\text{CH}_2)$ sean menores. En cuanto a la subida final de $\Delta C_{\text{pmolar}}(\text{CH}_2)$ en los n-alcanoatos de plomo(II), en el último tramo de temperaturas estudiado, mas bien puede deberse a la influencia de los términos de mayor número de átomos de carbono al hallar el valor medio, por haber entrado los términos de menor número en la zona de transición o pretransición.

La hipótesis de rotación no demasiado impedida hecha para los n-alcanoatos de plomo(II) se ve corroborada en los n-alcanoatos de talio(I), en los cuales aun estaría menos impedida la rotación del grupo CH_2 en torno a la cadena, pues el tamaño del catión talio(I) es mayor que el del catión plomo(II) y además sólo existe una cadena por catión.

5.2.-MEZCLAS BINARIAS.

5.2.1-Sales de Talio(I) en Agua.

5.2.1.1.-Estimación del Número de Agregación de las Micelas.

De los diversos experimentos realizados se dedujo que sólo micelizaban en agua a alta temperatura, el n-hexanoato, el n-heptanoato y el n-octanoato de talio(I). Las concentraciones micelares críticas no difieren demasiado de las de los correspondientes alcanos o carboxilatos de sodio, es decir, por ejemplo, el n-heptanoato de talio(I) tendrá una c.m.c. muy próxima al n-octanoato de sodio. Como decimos existe un desfase de un átomo de carbono a grosso modo entre las c.m.c. de los compuestos de talio (I) y de sodio. Lo que es realmente diferente es el punto de Krafft, que en los compuestos de sodio es a temperatura ambiente y en los compuestos de talio(I) se sitúa próximo a los 54°C en el n-hexanoato de talio(I); aumentando la temperatura del punto de Krafft citado al aumentar un átomo de carbono en la serie de la cadena hidrocarbonada; así en el n-heptanoato de talio(I) se encuentra próximo a 64,5°C y en el n-octanoato de talio(I) está próximo a 72,5°C. No obstante, en el n-nonanoato de talio(I) no se observa ningún proceso de agregación, pues si bien las disoluciones concentradas se comportan de forma que son reproducibles

las temperaturas de precipitación y de redisolución, el hecho de conseguir disolución total en los alcanos o carboxilatos de talio(I) la primera vez supone elevar la temperatura de 20 a 30°C por encima del punto de Krafft, cuando las disoluciones son concentradas. Así ocurrió que en el n-octanoato de talio(I) con ciertas concentraciones fue preciso llegar a unas temperaturas superiores a 95°C para lograr disolución total. No es extraño, pues, que en el n-nonanoato de talio(I) y términos superiores de la serie nos fuese imposible lograr disolución total, a temperaturas próximas a la ebullición del líquido, para las concentraciones mayores. Para concentraciones menores, nada nos indicó que existiese micelización del n-nonanoato de talio(I) en agua y concentración micelar crítica.

La representación gráfica de ϕ frente a m (Fig. 54, 55, 56 y 57), confirma la existencia de disoluciones micelares por encima de las concentraciones correspondientes al cambio brusco de pendiente de las curvas.

La expresión de $1-\phi$ para disoluciones micelares iónicas, deducida en 3.2.3, permitirá justificar los datos experimentales de ϕ frente a m en los carboxilatos de talio(I) estudiados, a diversas temperaturas y la obtención de los números de agregación en disolución micelar acuosa.

Si se representa ϕ frente a m en el caso de las disoluciones acuosas del n-hexanoato de talio(I) a 66°C (Fig. 54), se hacen ostensibles, al unir los puntos, dos curvas que se cortan aproximadamente a una concentración 1,02 molal, por lo que estimamos una vez mas que este valor debe ser homologado como la c.m.c. del n-hexanoato de talio(I) en agua a 66°C.

En la expresión de $1-\phi$ citada, para el caso anterior, conocemos datos que consideramos fijos, bien porque se sepan, como A_γ a 66°C⁽¹⁹⁰⁾, cuyo valor aproximadamente es $0,55 \text{ Kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, o porque han sido calculados previamente en este trabajo, como la c.m.c. que es 1,02 molal y β que es 0,90, ya que el grado de disociación micelar, $1-\beta$, es 0,10 a 66°C en nuestro caso. En un ajuste por mínimos cuadrados se obtuvieron los valores de $B_{1\gamma} = -0,1 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $B_{n\gamma} = 0,9 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\delta = 0,65$ y $n = 10$, que es un número de agregación micelar que resulta lógico con arreglo a la longitud de la cadena hidrocarbonada y que no difiere demasiado de los calculados por Douhéret y Viallard para el n-hexanoato de sodio en disolución micelar acuosa, si bien utilizando otro modelo de equilibrio micelar, ya citado, y que resulta ser $n = 4$ ⁽¹⁷⁰⁾.

Es observable en la Figura 54 una desviación entre la curva experimental y la curva teórica. Antes de la c.m.c. pudiera deberse a una mera dispersión de los resultados. Tras la c.m.c., debido a la regularidad de la desviación cabe suponer que se trata

de la existencia de premicelizaciones al pasar la c.m.c. que pudieran ser con números de agregación sensiblemente inferiores a $n = 10$, y que conforme aumenta la concentración de la disolución micelar, n crece.

Si se representan gráficamente los valores de ϕ , de las disoluciones acuosas de n-hexanoato de talio(I) a 79°C, frente a m , la c.m.c. cae en el mismo sitio aproximadamente que a 66°C (Fig. 55), por lo que podemos tomar el mismo valor de 1,03 molal dado por conductimetría. No obstante, la dispersión de valores de ϕ antes de la c.m.c. parece ser mayor que a 66°C. Haciendo que el número de agregación micelar sea $n = 4$, A_γ a 79°C 0,567 Kg.^{1/2}.mol^{-1/2}, $\delta = 0,65$, $\beta = 0,89$, ya que el grado de disociación micelar hallado por conductimetría resultó 0,11, y haciendo $B_{1\gamma} = 0,12$ Kg.mol⁻¹ y $B_{n\gamma} = 0$, la curva teórica micelar se explica satisfactoriamente y ello da un ajuste intermedio con poca dispersión de los puntos experimentales.

Los valores de ϕ en la zona micelar, de 66°C a 79°C, para cada concentración descienden unas centésimas, unas cuatro centésimas por término medio; este hecho es muy similar a lo ocurrido en el trabajo de Burchfield y Woolley⁽¹⁵⁹⁾ para el n-octanoato de sodio en agua en la zona micelar cuando la temperatura pasa de 20°C a 25°C; así, por ejemplo, para $m = 1,4$ molal, ϕ baja de 0,450 a 0,414, en tanto que $B_{1\gamma}$ pasa de 0,146 Kg.mol⁻¹ a 0,102 Kg.mol⁻¹ y

B_{ny} pasa de $2,61 \text{ Kg.mol}^{-1}$ a $1,86 \text{ Kg.mol}^{-1}$. En nuestro caso $B_{1\gamma}$ y B_{ny} también descienden al aumentar la temperatura.

A 79°C , la representación gráfica de ϕ frente a m en el caso del n-heptanoato de talio(I) en disolución acuosa (Fig. 56) presenta alguna dispersión en los puntos, que es necesario promediar, sobre todo antes de la c.m.c., la cual aproximadamente se presenta a $0,495$ de concentración molal, como ocurriera por conductividad. Tomando $A_\gamma = 0,567 \text{ Kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ y $\beta = 0,785$ según sabemos por conductividad, ya que $1-\beta = 0,215$, los valores obtenidos en el correspondiente ajuste por mínimos cuadrados de la gráfica de la Figura 56, fijados los anteriores, son $n = 10$, $\delta = 0,5$, $B_{1\gamma} = -0,17 \text{ Kg.mol}^{-1}$ y $B_{ny} = 0,3 \text{ Kg.mol}^{-1}$.

Las respuestas osmóticas de las disoluciones del n-octanoato de talio(I) en agua, se obtuvieron tomando la temperatura de 85°C como la elegida para trabajar con ella, en un corto intervalo de concentraciones, hasta $0,41$ molal, debido a la imposibilidad de evitar que precipitasen las disoluciones en las jeringas del osmómetro a molalidades mayores. Si se representa en este caso ϕ frente a m (Fig. 57), la c.m.c. cae aproximadamente a $0,23$ molal. La gráfica se explica satisfactoriamente para $\beta = 0,73$, ya que $1-\beta = 0,27$, A_γ a 85°C es $0,575 \text{ Kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$, $\delta = 0,5$, $B_{1\gamma} = 0$, y $B_{ny} = 0$, resultando $n = 20$. Debe constatararse que el número de agregación micelar del n-hexanoato de talio(I) en agua a 66°C es inferior a

$n = 10$, pero superior a $n = 2$; en efecto, para este último valor, con todos los demás parámetros igual y $B_{ny} = 0$, ajustan los puntos postmicelares hasta 1,57 molal, pero luego quedan bajos, y para que resultase una gráfica similar a la de la Fig. 54, en que $n = 10$, para $n = 2$ sería necesario dar a B_{ny} el valor $-0,12 \text{ Kg.mol}^{-1}$; es por tanto más lógico pensar que n aumenta poco a poco desde $n = 2$ hasta un valor superior que no pasa de 10 cuando la molalidad supera la c.m.c. y aumenta paulatinamente (premicelización seguida de micelización), ya que para $n=2$ no hay ajuste perfecto tomando B_{ny} valores inferiores a 0. Por otra parte el número de agregación para el *n*-hexanoato de talio(I) en agua a 79°C resulta $n=4$, siendo $B_{ny} = 0$, que baja hasta este valor desde $B_{ny} = 0,9 \text{ Kg.mol}^{-1}$ a 66°C y $B_{1y} = -0,12 \text{ Kg.mol}^{-1}$ que baja a este valor desde $B_{1y} = -0,1 \text{ Kg.mol}^{-1}$ a 66°C ; ello parece corresponderse con una ligera bajada de n al aumentar la temperatura. A 60°C no trabajamos, pues estaríamos muy cerca de la temperatura de Krafft del hexanoato y existiría riesgo de precipitación en las jeringas del osmómetro al realizar las succiones, y posterior traslado al aparato. Por razones análogas no trabajamos a 66°C en el heptanoato, ni a 79°C en el octanoato de talio(I) en agua.

Como en la generalidad de las series hidrocarbonadas, al crecer el número de carbonos, crece el número de agregación micelar^(191,192,159), y así el número de agregación micelar del *n*-heptanoato de talio(I) en agua a 79°C es del orden de $n=10$, para $B_{1y} = -$

0,17 Kg.mol⁻¹ y $B_{ny} = 0,3$ Kg.mol⁻¹. Para el n-octanoato de talio(I) en agua a 85°C el número de agregación micelar es del orden $n=20$, para $B_{ly} = 0$ y $B_{ny} = 0$, que es un número similar al del n-octanoato de sodio^(159,193,194); se observa pues, que la substitución del ión sodio por el ión talio(I), en los carboxilatos, afectará mas a la c.m.c. y a las temperaturas de Krafft que a los números de agregación de sus disoluciones micelares acuosas.

Similarmente a lo que ocurre en carboxilatos de sodio, el efecto corrector de B_{ly} se nota más, conforme aumenta la concentración de las disoluciones ordinarias; tal vez debido a ello, como la c.m.c. del n-octanoato de talio(I) es baja e inferior a la del n-octanoato de sodio en agua⁽¹⁵⁹⁾, bastó darle a B_{ly} el valor de 0, en nuestro caso del n-octanoato de talio(I) (sin que probablemente sea exactamente su valor), para lograr el ajuste antes de la c.m.c.; en cuanto a B_{ny} , su efecto corrector es más ostensible a concentraciones dobles o triples de la c.m.c. como también ocurre en los carboxilatos de sodio⁽¹⁵⁹⁾, pero como en el caso del n-octanoato de talio(I) no se llegan a medir molalidades superiores al doble de la c.m.c., basta con dar a B_{ny} el valor de 0 para lograr el ajuste después de la c.m.c.

En la Tabla 43 se exponen los parámetros obtenidos al ajustar los datos del coeficiente osmótico experimental, ϕ , para disoluciones acuosas de n-alcanoatos de talio(I), a las tempera-

turas indicadas, usando valores de β obtenidos por conductividad y de c.m.c. según gráficas experimentales de ϕ frente a la molalidad, m.

TABLA 43

Parámetros correspondientes al ajuste de ϕ frente m.

Comp.	t (°)	$A_{\gamma} (\text{Kg}^{1/2}\text{mol}^{-1/2})$	$B_{1\gamma} (\text{Kgmol}^{-1/2})$	$B_{2\gamma} (\text{Kgmol}^{-1})$	$\delta (*)$	n
TlC ₆	66,0	0,550±0,002	-0,10±0,01	0,9±0,2	0,65±0,2	10±3
"	79,0	0,567±0,002	-0,12±0,01	≈ 0	0,65±0,2	4±2
TlC ₇	79,0	0,567±0,002	-0,17±0,01	0,3±0,1	0,5±0,1	10±2
TlC ₈	85,0	0,575±0,001	≈ 0	≈ 0	0,5±0,1	20±2

(*): El ajuste de los datos no es sensible a la variación de δ desde 0,4 a 0,7.

5.2.1.2.-Justificación Teórica de los Valores Negativos de $B_{1\gamma}$.

A partir del desarrollo realizado en 3.2.2.4, se pueden extraer las siguientes consecuencias:

Si $B_{MX} > 0$, γ_{\pm} y ϕ serán superiores a lo que valdrían si B_{MX} no existiese como parámetro corrector, o fuese 0; por lo tanto la introducción de B_{MX} (o $B_{1\gamma}$ como también se le ha llamado en esta memoria) sirve para hacer subir los valores teóricos de γ_{\pm} y ϕ , haciéndoles encajar con los valores experimentales, si como se dice B_{MX} es positivo. Si por el contrario, $B_{MX} < 0$, γ_{\pm} y ϕ serán inferiores al valor que tendrían si B_{MX} fuese 0; así pues, en el caso anterior en que B_{MX} (o $B_{1\gamma}$) es negativo, su efecto corrector consiste en hacer bajar los valores de γ_{\pm} y ϕ , haciéndoles encajar con los valores experimentales. Como ejemplo de disoluciones en que $B_{1\gamma}$ es positivo, y su efecto corrector sirve para ajustar la gráfica del coeficiente osmótico, ϕ , frente a la molalidad, m , pueden citarse las disoluciones acuosas de n-octanoato de sodio a 20 y 25°C⁽¹⁵⁹⁾, en las que $B_{1\gamma}$ vale 0,146 Kg.mol⁻¹ y 0,10 Kg.mol⁻¹, respectivamente. Como ejemplo de disoluciones en las que $B_{1\gamma}$ es negativo y su efecto corrector sirve para ajustar la gráfica del coeficiente osmótico, ϕ , frente a la molalidad, m , se consideran las disoluciones acuosas de carboxilatos de talio(I) de la presente memoria; así es ostensible para las disoluciones acuosas de n-hexanoato de talio(I) a 66°C, $B_{1\gamma} = -0,1$ Kg.mol⁻¹ y $B_{1\gamma} = -0,12$

Kg.mol⁻¹ para las mismas disoluciones a 79°C, en tanto que para las disoluciones acuosas del n-heptanoato de talio(I) a 79°C resulta ser $B_{1\gamma} = -0,17$ Kg.mol⁻¹. A continuación se justificará que, aparte del mayor o menor error experimental que las medidas puedan tener, estos valores obedecen a unas reglas de correlación, muy lógicas, relacionadas con las diferencias de tamaño, forma y polarizabilidad de los aniones y cationes presentes en las disoluciones acuosas.

Respecto a los valores de $B_{1\gamma}$, fue Davies⁽¹⁹⁵⁾ quien trató de explicar desde 1938 las causas de su cuantía. Considera que para electrolitos 1:1, $B_{1\gamma} < 0,1$ Kg.mol⁻¹ es significativo de evidencia de asociación iónica, aunque poco importante; para $B_{1\gamma} = 0,1$ Kg.mol⁻¹ estima ausencia de asociación iónica; para valores $B_{1\gamma} > 0,1$ Kg.mol⁻¹ no da ningún punto de vista.

En base a muchos valores experimentales de β recopilados en 1954 por Guggenheim y Turgeon⁽¹⁴⁹⁾, y otros medidos por ellos mismos, y sabiendo la relación entre β y $B_{1\gamma}$, ya dicha para electrolitos 1:1, ellos reinterpretaron (según palabra escrita de ellos mismos) la clasificación de Davies de la manera que sigue:

"Cuando $B_{1\gamma} = (0,1 \pm 0,2)$ Kg.mol⁻¹
habrá asociación iónica poco importante".

"Cuando $B_{1\gamma} < -0,1 \text{ Kg.mol}^{-1}$
habrá asociación iónica de importancia".

En una obra posterior de E.A. Guggenheim "Termodinámica para Químicos" no se aporta nada nuevo a estas consideraciones⁽¹⁹⁶⁾.

No obstante de lo expuesto hasta ahora, será interesante relacionar los valores de β que recopilan Guggenheim y Turgeon⁽¹⁹⁶⁾ con las diferencias de tamaño, forma y polarizabilidad de los aniones y cationes presentes en las disoluciones acuosas a que ellos mismos se refieren; pero ello está relacionado incluso con el enlace entre los iones en las sustancias puras de que proceden. En efecto, retrocediendo a los trabajos de K.Fajans en 1928⁽¹⁹⁷⁾, este autor llega a unas reglas respecto a como la polarización de un enlace entre dos iones se hace mas extensa, valiéndose de cambios en el índice de refracción de cristales y disoluciones. Por polarización mas extensa debe entenderse que el compuesto iónico tiende a tener un carácter más covalente y en tal caso el índice de refracción de las disoluciones acuosas disminuye respecto al disolvente al aumentar la concentración. Un ejemplo típico de lo anterior sería el LiI. Por el contrario, cuando un compuesto es iónico en exceso, la refracción de las disoluciones acuosas aumenta respecto al disolvente puro al aumentar la concentración. Un ejemplo típico de lo anterior sería el KF. El compuesto iónico que menos disminuyó el índice de refracción respecto al agua pura

al aumentar la concentración resultó ser el CsCl, entre los haluros de metales alcalinos, dándose la circunstancia de que los radios iónicos del ion cesio y el ion cloruro son muy similares en tamaño. Fajans relacionó estos hechos con el campo eléctrico originado entre catión y anión. Consideró que al formarse los iones, se deforman después; así cuanto más fuertemente atraiga el catión al anión, más se deformará la nube electrónica de éste, dando como resultado una interpenetración de las envolturas electrónicas de los dos iones; por tanto, ello lleva a una cierta compartición electrónica; el enlace iónico tiende a ser, en tal caso, más covalente. Según Fajans esta deformación o polarización iónica se hace más extensa, o dicho de otra forma, la extensión del carácter covalente se hace mayor:

- a) cuanto mayor es la carga de los iones.
- b) cuanto mas pequeño es el catión.
- c) cuanto mayor es el anión.
- d) si el catión tiene en su nivel exterior 18 electrones en vez de 8, para iguales valores de carga y tamaño.

Pues bien; nosotros podríamos considerar que los efectos de los iones (catión y anión) son aditivos en primera aproximación; es decir que al efecto de ser pequeño el catión le es sumable el efecto de ser grande el anión, en cuanto a extensión del carácter covalente se refiere. Tal vez esto fue lo que pensaron Ephraim y Fajans, también en cuanto a otros hechos se refie-

re⁽¹⁹⁸⁾, como al afirmar que una sal será tanto mas soluble cuanto mayor sea la diferencia existente entre los radios de sus iones (catión y anión). Hoy día se acepta como buena regla, para la solubilidad de sales, la afirmación anteriormente dicha de Ephraim y Fajans, pues la mayor solubilidad está relacionada con la mayor energía de hidratación de los iones y ésta a su vez con la mayor pérdida de energía de campo eléctrico y ésta a su vez con la mayor diferencia de radios iónicos, para una distancia (suma de ellos) similar. Por otra parte al evaluar la pérdida de energía del campo eléctrico se suman la pérdida del catión y del anión.

Basándonos en el idea de aditividad de los efectos del catión y del anión, que puede considerarse buena en primera aproximación, puede construirse la Tabla 44, con los valores de β , a 25°C, tomados de Guggenheim y Turgeon⁽¹⁴⁹⁾ para diversos compuestos, o electrolitos 1:1 estudiados por ellos, y de manera que en filas colocamos los aniones y en columnas los cationes, dándonos en la casilla que sea confluencia de un anión y un catión, el correspondiente valor de β del electrolito considerado; teniendo en cuenta además que β aumente en general (salvo excepción) de arriba a abajo y de derecha a izquierda.

Con la Tabla construida estableceremos unas reglas de correlación basadas en la aditividad de la influencia del anión y del catión para obtener el correspondiente valor de β .

TABLA 44

Valores de β a 25°C en Kg.mol⁻¹ y en disolución acuosa

	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	Tl ⁺
PO ₄ H ₂ ⁻			-0,06	-0,16				
NO ₃ ⁻		0,21	0,04	-0,11	-0,14	-0,15	-0,14	-0,36
IO ₃ ⁻				-0,07				
BrO ₃ ⁻			0,01	-0,07				
ClO ₃ ⁻			0,10	-0,04				
F ⁻			0,07	0,13				
Cl ⁻	0,27	0,22	0,15	0,10	0,06	0		
ClO ₄ ⁻	0,30	0,34	0,13					-0,17
SCN ⁻			0,20	0,09				
Br ⁻	0,33	0,26	0,17	0,11	0,05	0		
I ⁻	0,36	0,35	0,21	0,15	0,04	-0,01		
CH ₃ -COO ⁻		0,18	0,23	0,26	0,26	0,28		-0,04

En principio consideramos, que dado que el CsCl tiene un valor de β que resulta ser 0, siendo sus radios iónicos muy similares (1,69 Å), debemos adoptar el criterio de tomar como valores de la influencia del ión Cl^- y del ión Cs^+ respecto a β , ambos igual a 0.

En principio es observable en la Tabla 44, que para un mismo catión, β aumenta con el tamaño del anión, si bien puede haber a veces enmascaramiento de este hecho por otras causas, máxime si la diferencia no es grande, y así la β correspondiente al CsBr es 0 también y la β correspondiente al CsI resulta $-0,01 \text{ Kg.mol}^{-1}$ experimentalmente; en cambio en el caso de NaF, NaCl, NaBr y NaI, el valor experimental de β aumenta respectivamente según los valores 0,07 , 0,15 , 0,17 y 0,21 Kg.mol^{-1} . Los radios iónicos aumentan en el sentido F^- , Cl^- , Br^- y I^- según los valores 1,36 , 1,69 ó 1,81(según los autores), 1,91 y 2,16 Å, respectivamente.

Un buen criterio para establecer los valores de la influencia de los cationes respecto a β , será seguir la horizontal de los cloruros de estos cationes de derecha a izquierda, y dado que la influencia del ión cloruro respecto a β ya la habíamos tomado como 0, los valores citados anteriormente coincidirían con los valores de β de los cloruros de los cationes; así tenemos que en los cloruros de Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , los valores de β aumentan según el orden 0, 0,06 , 0,10 , 0,15 , 0,22 Kg.mol^{-1} , respecti-

vamente y a medida que los radios de los cationes descienden según el orden 1,69 , 1,48 , 1,33 , 0,95 , 0,60 ó 0,78 (según los autores), en Å, respectivamente. En el H^+ , β vale $0,27 \text{ Kg.mol}^{-1}$.

Fijados, pues, los valores de la influencia de los cationes citados respecto a β , el criterio que seguimos para determinar los valores de la influencia de los aniones respecto a β es promediarlos por la diferencia entre los valores de β de las sales y de los cationes que acompañan al anión considerado.

Hallados los citados valores para los aniones considerados, se cotejan por similar método los valores de la influencia de los iones de Ag^+ y Tl^+ respecto a los valores de β de sus sales.

Así se llega a construir una Tabla de valores de influencia de cada ion respecto a cualquier valor de β de sus sales, a los cuales llamamos β_I , y que son los que se dan en la Tabla 45.

Es observable que para estos aniones y cationes univalentes o monovalentes, el valor de β_I sigue un orden.

TABLA 45

Valores de la Influencia del ión respecto a β , β_1 en Kg.mol^{-1} a 25°C y en disolución acuosa.

C A T I O N E S	A N I O N E S
Tl ⁺ ----- - 0,20	CH ₃ -COO ⁻ ----- 0,14
Ag ⁺ ----- 0	I ⁻ ----- 0,05
Cs ⁺ ----- 0	Br ⁻ ----- 0,02
Rb ⁺ ----- 0,06	SCN ⁻ ----- 0,02
K ⁺ ----- 0,10	ClO ₄ ⁻ ----- 0,04
Na ⁺ ----- 0,15	Cl ⁻ ----- 0
Li ⁺ ----- 0,22	F ⁻ ----- -0,03
H ⁺ ----- 0,27	ClO ₃ ⁻ ----- -0,10
	BrO ₃ ⁻ ----- -0,16
	IO ₃ ⁻ ----- -0,17
	NO ₃ ⁻ ----- -0,14
	PO ₄ H ₂ ⁻ ----- -0,24

En cationes β_1 aumenta al disminuir el radio iónico del catión, si bien en cationes con 18 electrones en la penúltima capa, como el ión Ag^+ , y el ión Tl^+ , se puede detectar que tal aumento no ocurre. Así en el ión Ag^+ , cuyo radio iónico es 1,26 Å, no encontramos un valor de β_1 superior al del ión potasio, K^+ , en el cual el radio iónico es 1,33 Å, y mas bien lo que ocurre es que su β_1 es prácticamente igual a la del ión Cs^+ , cuyo radio iónico es 1,69 Å. Es decir, tenemos en el ión Ag^+ un valor de β_1 igual a 0 en vez de ser superior a 0,10 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Análogamente en el ión Tl^+ , cuyo radio iónico es 1,40 Å, no encontramos un valor de β_1 superior al del ión Rb^+ , en el cual el radio iónico es 1,48 Å. En este caso del ión Tl^+ , el valor de β_1 resulta -0,20 $\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bien parece verdad que el ión Tl^+ disminuye su β_1 respecto al ión Ag^+ al poseer un radio iónico algo mayor, pero su gran diferencia con el ión Rb^+ y el ión Cs^+ debe atribuirse a tener 18 electrones en su penúltima capa; ello da una mayor extensión del carácter covalente a sus compuestos, pero respecto a lo que se refiere a los valores de su β_1 y la β de sus compuestos, debe interpretarse como una tendencia a los valores negativos el hecho de que un catión posea 18 electrones en su penúltima capa, y ello puede tener relación con la existencia de asociación iónica.

En cuanto a los aniones, el valor de β_1 aumenta en principio con el tamaño del anión, es decir, con su radio iónico, y así es detectable tal aumento en el orden de los aniones F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

La bondad del método de determinación de valores de la Influencia del ion respecto a β , β_i , puede someterse a prueba hallando el valor teórico aproximado de β que resulta de suponer válida en primera aproximación la aditividad de los valores de β_i del anión y del catión, para un determinado electrolito en disolución acuosa.

$$\beta_{IX^-} + \beta_{IM^+} = \beta$$

Lo dicho anteriormente se refleja en la Tabla 46, escribiendo entre paréntesis el exceso o defecto del valor teórico aproximado de β respecto al valor experimental de β . En general puede aceptarse la bondad del método aditivo ensayado como bueno en primera aproximación. No obstante, en el caso de los electrolitos que están formados por el catión Li^+ y algunos aniones como NO_3^- , ClO_4^- y I^- se producen discrepancias entre el valor de β teórico aproximado y el valor de β experimental que es bastante mas alto, siendo el caso mas sobresaliente el del $LiNO_3$, en que los valores respectivos son $0,08 \text{ Kg.mol}^{-1}$ y $0,21 \text{ Kg.mol}^{-1}$. Con el $LiClO_4$, en disolución acuosa, ya justificó K. Fajans en 1928⁽¹⁹⁷⁾ la anomalía de que el índice de refracción de las disoluciones acuosas de la sal aumentasen respecto del disolvente puro en vez de disminuir, achacándolo a la influencia del "empuje" del disol-

vente, agua, sobre cationes pequeños llegando a un contacto casi directo. Otra discrepancia, pero en los valores experimentales de β , a 25°C, en disolución acuosa, se produce en los acetatos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, en los cuales β en vez de disminuir al aumentar el tamaño del catión, aumenta según los valores de 0,18 , 0,23 , 0,26 , 0,26 , 0,28 Kg.mol⁻¹, con lo cual el valor experimental correspondiente al LiAcO resulta más bajo de lo que cabría esperar y en cambio el valor experimental del CH₃-COOCs resulta más alto de lo que sería lo esperado. Debe hacerse constar que en el CH₃-COOTl en disolución acuosa, a 25°C, el valor de β si es acorde experimental con el valor teórico aproximado de $\beta = \beta_{\text{IACO}^-} + \beta_{\text{Tl}^+}$; si bien tampoco los electrolitos TlNO₃ y TlClO₄ presentan discrepancia (Véase la columna correspondiente al ion Tl⁺ en Tabla 45).

TABLA 46

valores teóricos aproximados de $\beta = \beta_{IX^-} + \beta_{IM^+}$ y exceso(+) o defecto(-) respecto al valor de β experimental, a 25°C, en disolución acuosa.

	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ag ⁺	Tl ⁺
PO ₄ H ₂ ⁻			-0,09 (-0,03)	-0,14 (+0,02)				
NO ₃ ⁻		0,08 (-0,13)	0,01 (-0,03)	-0,04 (+0,07)	-0,08 (+0,06)	-0,14 (+0,01)	-0,14 (0)	-0,34 (+0,02)
IO ₃ ⁻				-0,07 (0)				
BrO ₃ ⁻			-0,01 (-0,02)	-0,06 (+0,01)				
ClO ₃ ⁻			0,05 (-0,05)	0 (+0,04)				
F ⁻			0,12 (+0,05)	0,07 (-0,06)				
Cl ⁻	0,27 (0)	0,22 (0)	0,15 (0)	0,10 (0)	0,06 (0)	0 (0)		
ClO ₄ ⁻	0,31 (+0,01)	0,26 (-0,08)	0,19 (+0,06)					-0,16 (+0,01)
SCN ⁻			0,17 (-0,03)	0,12 (+0,03)				
Br ⁻	0,29 (-0,04)	0,24 (-0,02)	0,17 (0)	0,12 (+0,01)	0,08 (+0,03)	0,02 (+0,02)		
I ⁻	0,32 (-0,04)	0,27 (-0,08)	0,20 (-0,01)	0,15 (0)	0,11 (+0,07)	0,05 (+0,06)		
CH ₃ COO ⁻		0,36 (+0,18)	0,29 (+0,06)	0,24 (-0,02)	0,20 (-0,06)	0,14 (-0,14)		-0,06 (-0,02)

Volviendo a observar valores de β para compuestos del ión Na^+ debemos observar el valor de β en disoluciones acuosas de n-octanoato de sodio, a 25°C , que según Burchfield y Woolley, al resultar $B_{1\gamma} = 0,102 \text{ Kg.mol}^{-1}$ ⁽¹⁵⁹⁾, para β tendríamos un valor aproximado de $0,12 \text{ Kg.mol}^{-1}$. Como $\beta_{\text{Na}^+} = 0,15 \text{ Kg.mol}^{-1}$ el valor de la influencia del ión octanoato respecto a β sería $\beta_{\text{IC}_8^-} = -0,03 \text{ Kg.mol}^{-1}$ (en disolución acuosa a 25°C).

Tratando de extrapolar los resultados obtenidos para iones carboxilato a los carboxilatos de talio(I) en disolución acuosa, desembocamos en el hecho de que los valores de β_1 de los iones carboxilato no son lo suficientemente positivos para neutralizar el valor de β_1 marcadamente negativo del ión Tl^+ y así no son de extrañar los valores de $B_{1\gamma} = -0,1 \text{ Kg.mol}^{-1}$ de las disoluciones acuosas del n-hexanoato de talio(I) a 66°C , $B_{1\gamma} = -0,12 \text{ Kg.mol}^{-1}$ de las disoluciones acuosas de n-hexanoato de talio(I) a 79°C y $B_{1\gamma} = -0,17 \text{ Kg.mol}^{-1}$ de las disoluciones acuosas de n-heptanoato de talio(I) a 79°C ; valores obtenidos experimentalmente en este memoria.

Según ya se ha dicho, valores de $B_{1\gamma}$ inferiores a $-0,1 \text{ Kg.mol}^{-1}$ pudieran significar asociación iónica de importancia. En el ion Tl^+ ello pudiera estar relacionado con su gran carga nuclear, si bien el ión Tl^+ no llega a formar complejos, a diferencia del ión Tl^{3+} ^(66,67).

Sea como fuere, el hecho es, además de otras consideraciones hechas, que los valores de β disminuyen (salvo excepciones) al aumentar la carga nuclear del catión, haciéndose incluso negativos, a lo largo de cada fila de aniones (Tabla 44). Nos referimos, claro está, a electrolitos 1:1 en disolución acuosa.

5.2.1.3.-Dependencia de la Concentración Micelar Crítica de n-Alcanoatos de Talio(I) en Disolución Acuosa con el Número de Átomos de Carbono.

Al aumentar el número de carbonos baja la c.m.c. en los carboxilatos de talio(I), al igual que en los carboxilatos de cationes metálicos en general, y también en nuestro caso parece haber una dependencia logarítmica de c.m.c. frente al número de átomos de carbono, $\log_{10} \text{ c.m.c.} = a_0 - a_1.N^{(121,199)}$, encontrándose:

$$\log_{10} \text{ c.m.c.} = 1,92 - 0,318.N$$

=====

A groso modo, existe un desfase de un átomo de carbono entre las c.m.c de los carboxilatos de talio(I) a 79°C y las c.m.c. de los carboxilatos de sodio a 25°C^(121,199), zona en que N varía entre 6 y 8 (Fig. 92), es decir, la c.m.c. del n-heptanoato de talio(I) sería del orden de la del n-octanoato de sodio; n-hexanoato de talio(I) similar a n-heptanoato de sodio y c.m.c. de

n-octanoato de talio(I) sería de un orden similar a n-nonanoato de sodio; ello parece deberse a que en los carboxilatos de sodio, a 25°C, $a_0 = 1,90$ y $a_1 = 0,286$, siendo la ordenada en el origen, a_0 , casi igual que en los carboxilatos de talio(I), y ocurre que $0,318N \approx 0,286(N+1)$, en la zona dicha anteriormente; hacia $N=18$, para el carboxilato de talio (I) correspondería $N+2$ del carboxilato de sodio, es decir, habría un desfase de dos átomos de carbono, pero esto es meramente teórico, ya que en la práctica el n-nonanoato de talio (I) no llega a micelizar en agua. En definitiva, el desfase en las c.m.c. aludidas anteriormente se debe a la diferencia de pendientes de las rectas logarítmicas citadas. No obstante, entre las c.m.c. correspondientes hay una variación de un 20%, aproximadamente, según se muestra en la Tabla 47.

TABLA 47. Comparación de c.m.c. en n-Alcanoatos de Talio(I) y Sodio.

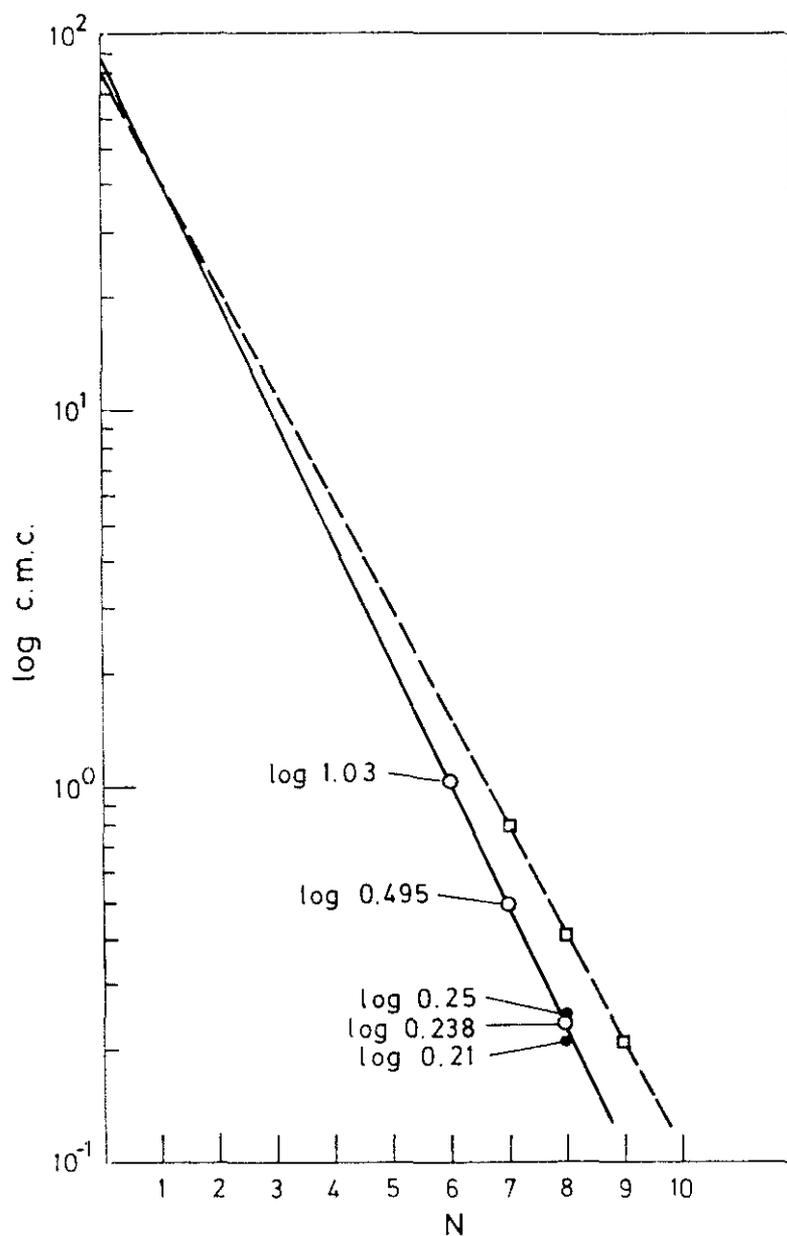
	c. m. c. molal	
	(79°C) Talio (I)	(25°C) Sodio
C ₆	1,03	-----
C ₇	0,495	0,791
C ₈	0,238	0,409
C ₉	-----	0,212

FIGURA 91

Variación de \log_{10} de c.m.c. frente a N en los carboxilatos de talio(I) para $N=6,7,8$ (Número de átomos de carbono) y comparación con los carboxilatos de sodio.

o → Carboxilatos de talio(I)

□ → Carboxilatos de sodio



En los carboxilatos de talio(I) estudiados puede decirse que la c.m.c., aproximadamente, se reduce a la mitad por cada unidad CH_2 añadida a la cadena hidrocarbonada, ya que $a_1 = 0,318$, y $\text{antilog}_{10} 0,318 = 2,08$, siendo

$$2,08 = \frac{C.m.C_N}{C.m.C_{N+1}}$$

Según los valores de la Tabla 19, nos daría para la energía libre de Gibbs, por unidad CH_2 , del proceso de micelización, un valor:

$$\Delta G_{\text{CH}_2}^{\theta} = -3,8 \pm 0,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

5.2.2.-Sales de Plomo(II) en Acido n-Alcanoico.

5.2.2.1.-Evidencias de la Solubilización Micelar de los n-Alcanoatos de Plomo(II) en Acido n-Alcanoico.

A la vista de las Figuras 68, 69, 70 y 71, en las que se representan los diagramas de fases de los cuatro sistemas estudiados, así como de las Figuras 74, 75, 76 y 77, en las que se detallan parte de esos diagramas a bajas concentraciones de n-alcanoato de plomo(II), detectando los puntos eutécticos, de los

que se dió cuenta en 4.2.2.1, es observable en los cuatro sistemas que se representan que cuando la fracción molar de sal está próxima al eutéctico y a la derecha de él (fracción molar algo mayor), el aumento de solubilidad de la sal de plomo en el ácido n-alcanoico aumenta relativamente poco al aumentar la temperatura, pero poco después, a fracciones molares de sal crecientes y anteriores a $x_2 = 0,1$, por regla general, el gran aumento de la solubilidad, con la temperatura, debe interpretarse como un proceso de agregación con la formación de micelas de la sal de plomo(II) en el ácido, cual si también existiese un punto de Krafft en tal zona. Lo anteriormente dicho pudiera indicar la formación de micelas por encima de 75, 72, 55-60, 45-50, para $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$, $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$, $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ y $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, respectivamente. Esta agregación ocurre a partir de una fracción molar y temperatura que pueden considerarse equivalentes a la c.m.c. y temperatura de Krafft que aparecen en sistemas micelares formados por tensioagentes convencionales en agua⁽¹⁸¹⁾. Es importante resaltar la similitud de los diagramas de fases estudiados con los de n-alcanoatos alcalinos en agua, y sin embargo son distintos los diagramas de fases de n-alcanoatos alcalinos o de talio(I) en ácido n-alcanoico.

De las diferentes técnicas experimentales que se utilizan para medir c.m.c., el único método posible para corroborar la existencia de un proceso de agregación en este tipo tan particular

de sistemas, ha sido la medida de viscosidad. El único de estos sistemas que fue posible medir fue $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$ ^(94,200).

Dada la similitud de los cuatro sistemas estudiados, puede considerarse que en ellos, al cruzar verticalmente hacia arriba las líneas de Krafft (aumento de temperatura a unas determinadas composiciones), existe solubilización micelar de los n-alcanoatos de plomo(II) en los correspondientes ácidos n-alcanoicos.

Respecto a las c.m.c. de los otros sistemas, atendiendo únicamente a lo observado en los diagramas de fases, puede decirse que ocurren, aproximadamente, a $x_2 \approx 0,05$ para los sistemas $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$ y $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$, así como a $x_2 \approx 0,1$ para el sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$. No puede hablarse de ninguna relación que haga depender la c.m.c. con el número de átomos de carbono, como en la serie de los n-alcanoatos de talio(I) en disolución acuosa, según se determinó en 5.2.1.3, ya que en los sistemas presentes ocurre que el disolvente, que es un ácido, es distinto en cada caso.

En la Figura 78 se muestra el diagrama de fases del sistema n-dodecanoato de plomo(II)-ácido n-dodecanoico, dado por Adeosun y Akanni⁽⁵⁶⁾, en el cual, al compararlo con los estudiados en esta memoria, se echa en falta la existencia de punto eutéctico y la variación de la solubilidad con la temperatura.

En cuanto a que no aparezca nada parecido a punto eutéctico, ni c.m.c., ni aumento grandioso de solubilidad del n-dodecanoato de plomo(II) en ácido n-dodecanoico, a partir de ella, en el trabajo de Adeosun y Akanni, consideramos, a la vista de la Figura 78, que se debe simplemente a que la zona de bajas concentraciones de sal de plomo (altas concentraciones de ácido, según el dibujo de ellos) no fue investigada o tomada en cuenta, y dada su estrechez antes de la c.m.c., ésta les pasó inadvertida. Por otra parte, la transición debida a la fusión del eutéctico fue confundida por esos autores con una transición sólido-sólido.

5.2.2.2.-Aparición de Liotropismo en los Diagramas de Fases.

No obstante de lo dicho anteriormente, en 5.2.2.1, en los cuatro sistemas, a una fracción molar de sal de plomo, $x_2 = 1/3$, aproximadamente, cambia la pendiente de la curva de solubilidad (menor aumento de solubilidad con el aumento de la temperatura), lo cual conduce a pensar en un proceso adicional a la micelización. Teniendo en cuenta que la fracción molar dicha es la que daría igual número de cadenas carboxilato que de ácido carboxílico, ello justificaría los dos tipos de picos de solubilización que llegaron a poder separarse por el método de "prueba y error" en el sistema $HC_{11}(1)+Pb(C_{11})_2(2)$, según se indicó en 4.2.2.1, y al estu-

diar los diagramas entálpicos de los cuatros sistemas, en 4.2.2.2. En las condiciones dichas es imaginable que a una elevada concentración de micelas, éstas formen cristal líquido liotrópico cúbico, como se dijo en 1.3, por lo que se refiere a micelas de jabón en agua; si bien, en nuestro caso habría que pensar en micelas inversas de n-alcanoato, en un disolvente polar, que sería el ácido. Por las razones que se expondrán a continuación no parece que se forme cristal líquido liotrópico hexagonal o nemático; en efecto, con ayuda de la microscopía de luz polarizada, al cruzar el polarizador y el analizador se obtuvo extinción total, lo cual indica isotropía óptica, que podría corresponder a una estructura cúbica de cristal líquido. Tampoco daría isotropía, al igual que la estructura hexagonal, la laminar o esméctica. En el caso de zona micelar, anterior a $x_2 = 1/3$, también se obtuvo extinción total, como prueba de isotropía, en los sistemas estudiados, en la zona citada.

No obstante de lo dicho, y, como se verá, a concentraciones mayores de sal de plomo, la estructura esméctica será posible en ese supuesto, en dos de los sistemas estudiados.

En cuanto a los puntos unidos por línea de trazos, en el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, a partir de $x_2 = 0,6$ y a temperaturas entre 335K y 360K (Fig. 71), corresponden a picos que aparecieron en termogramas de calentamiento, pero que podían desaparecer en

otros calentamientos, según la "historia térmica" de la muestra, y que podrían achacarse a la existencia de estados metaestables de las mezclas binarias, con una cinética especial.

En todos los sistemas estudiados se produce, a partir de una cierta fracción molar de sal de plomo, el paso de la fase de sólido II a sólido I, lo cual ocurre a una temperatura casi invariable, y que viene a coincidir con la temperatura de tal transición en la sal pura. En el sistema $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$ ocurre a partir de $x_2 \approx 0,76$, a partir de $x_2 \approx 0,725$ en el sistema $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$, a partir de $x_2 \approx 0,75$ en el sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ y a partir de $x_2 \approx 0,73$ en el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$ (Fig. 68, 69, 70 y 71). Como todo resulta similar a lo que ocurre en las sales puras de cada sistema, es lógico pensar que las cadenas "todo-trans" de la sal pasan a tener defectos conformacionales. Es decir, que las transiciones "trans-gauche" de los grupos CH_2 son las responsables del paso, o transición, de sólido II (SII) a sólido I (SI), o de sólido ordenado a fase "condis", a la cual se le puede llamar mesofase con desorden conformacional (DC).

La diferencia entre los dos sistemas con mayor número de átomos de carbono y los dos con menor números de átomos de carbono, estudiados en esta memoria, radica primordialmente en el tipo de fusión; en efecto, al aparecer el sólido I (SI o DC) en coexis-

tencia con líquido a partir de una cierta temperatura y fracción molar de sal, si se sigue aumentando la temperatura, en el caso de los sistemas $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$ y $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$, el sólido I acaba disolviéndose en el líquido, pasando a fase líquida isotrópica toda la mezcla; es decir, la mezcla se funde, sin otro particular; en cambio, en los sistemas $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ y $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, entre la desaparición del sólido I y el paso de toda la mezcla a fase líquida isotrópica, al aumentar la temperatura, aparece una fase mesomórfica liotrópica, según detallaremos, y que es de tipo esméctico, como ocurre en las sales puras correspondientes; es decir, el sólido I va desapareciendo conforme aparece y va aumentando la fase mesomórfica liotrópica, hasta que no queda nada de sólido I, y sólo hay fase mesomórfica liotrópica, que es cuando decimos que se funde la mezcla.

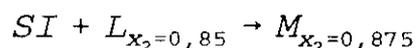
En realidad, la génesis de la fase mesomórfica liotrópica o mesofase, debe interpretarse de la manera que expondremos. Si tenemos una muestra de fracción molar de sal de plomo superior a 0,75 en el caso del sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$, o superior a 0,73 en el caso del sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, y sobrepasamos una temperatura, que en ambos casos es parecida, de unos 360K (unos 87°C), tendremos la muestra situada en el dominio bifásico L+SI (líquido y sólido I), de manera que la composición del líquido será algo superior a la fracción molar mínima, en cada caso citada, siendo la cantidad de sólido I tanto mayor cuanto mayor sea la fracción

molar de la muestra. Pues bien, al seguir aumentando la temperatura de la muestra, disminuye la cantidad de SI, al tiempo que se enriquece la composición del líquido, L, en sal de plomo. Así va aconteciendo hasta que a una temperatura determinada, que también es parecida en ambos sistemas, de unos 364K (unos 91°C), al llegar el líquido a una composición determinada (es de 0,85 en el caso del sistema $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$, y de 0,80 en el caso del sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$) se produce una interacción entre el líquido y el sólido I para dar mesofase a una composición también determinada, que se establece en 0,875 en el caso del primer sistema, y en 0,85 en el caso del segundo sistema citado. Lo dicho da idea de una estequiometría en la citada interacción, y por ello si la muestra tiene una fracción molar superior a 0,875 en el primer sistema, o superior a 0,85 en el segundo, sobrarán sólido que no se ha combinado con el líquido de composición fija para dar mesofase de composición fija. Por el contrario, si la fracción molar de la muestra es inferior a las cantidades anteriormente citadas, sobrarán líquido que no se ha combinado con el sólido para dar mesofase de composición fija.

En diagramas de fase estudiados hace varias décadas, como el del sistema ácido palmítico-palmitato de sodio, estudiado por McBain⁽⁴⁴⁾ (Fig. 1), se detectan en la parte superior unas zonas similares a las de los dos sistemas que estamos considerando, también en la parte superior. Como veremos después, la zona de

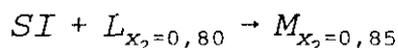
mesomorfismo liotrópico monofásica se extiende en forma de cuña hasta el punto correspondiente a la mesofase de composición fija y temperatura también fija, llamado punto mesotéctico (Fig. 70 y 71). También Cheda, Fernández-García, Ferloni y Fernández-Martín^(49,51) (Fig. 2) en los sistemas ácido n-heptanoico-n-heptanoato de talio(I) y ácido n-tetradecanoico-n-tetradecanoato de talio(I), así como Ungarelli⁽⁵²⁾ en el sistema ácido n-decanoico-n-decanoato de talio(I) muestran zonas y punto mesotéctico similares. Por otra parte, Fernández-García⁽⁵⁰⁾, en el sistema ácido n-hexanoico-n-hexanoato de talio(I), además de mostrar los mismos hechos, considera que existe una reacción heterogénea entre el sólido y el líquido a una composición fija, dando la mesofase, y apareciendo el punto mesotéctico, en el que simultáneamente la reacción se produce estequiométricamente. A la reacción la denomina "Reacción Mesotéctica", siendo ésa la primera vez que, en nuestro conocimiento, se le denomina de esta forma, tal como se anunció en 1.2.1.

En base a todo lo dicho, las "reacciones mesotécticas" correspondientes a los sistemas que estamos tratando en esta discusión serían:



para el sistema $HC_{11}(1)+Pb(C_{11})_2(2)$

y



para el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$

Siguiendo con el proceso de aumentar la temperatura de la muestra que teníamos, si su fracción molar es superior a la del punto mesotéctico, conforme aumentemos la temperatura irá desapareciendo poco a poco el sólido que sobraba y enriqueciéndose en sal la mesofase, con lo que no encontramos en la zona M+SI del diagrama, hasta que para una cierta temperatura, variable según la fracción molar de la muestra, desaparece todo el sólido SI y sólo habrá mesofase con lo que se logra la fusión de la muestra, y nos encontraremos en el zona M del diagrama, que es la zona monofásica de mesomorfismo liotrópico. Si por el contrario la fracción molar de la muestra es inferior a la del punto mesotéctico, conforme aumente la temperatura, irá disolviéndose la mesofase en el líquido que sobraba, con lo que nos encontramos en la zona L+M del diagrama, hasta que para una cierta temperatura, variable según la fracción molar de la muestra, sólo habrá líquido isotrópico, pues se ha producido la transición llamada "clearing" (punto de aclaramiento o de isotropización). En todo caso, el paso de M a L (Fig. 70 y 71) se produce a través de una zona de coexistencia en equilibrio de ambas fases, la mesomórfica, M, y la líquida isotrópica, L. La microscopía de luz polarizada ayudó a afianzar todas estas suposiciones.

Igualmente confirman las suposiciones anteriores los datos

de entalpías de transición de los sistemas que estudiamos. Así, la entalpía de transición correspondiente a la aparición del mesotéctico presenta un máximo para muestras de fracción molar igual a la suya, y aumentó desde muestras de fracción molar igual a la composición del líquido que sirve de partida para obtenerlo (Fig. 81 y 82). Por otra, parte, la disminución desde el máximo citado de la entalpía de transición del mesotéctico, al aumentar la fracción molar de las muestras, coincide con la aparición y aumento de la entalpía de fusión desde el punto mesotéctico hasta $x_2=1$.

Es de destacar que en ninguno de los sistemas estudiados se detectan complejos moleculares ni punto peritéctico alguno, como ocurre en los sistemas binarios de ácido y alcanato alcalino o ácido y alcanato de talio(I), lo cual da cuenta de la importancia e influencia de la valencia del metal que se une a las cadenas de carboxilato, que da lugar a que haya dos cadenas por catión plomo(II), en vez de una. Tampoco la micelización que se detecta en los diagramas de fase de los sistemas con plomo(II) se observa en los sistemas binarios con metal alcalino o con talio(I). Lo que sí parece común en los sistemas binarios de ácido alcanico con carboxilatos de plomo(II) respecto de los de metal alcalino o talio(I) es la aparición de liotropismo en los diagramas de fases.

6.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

6.1.-RESUMEN.

Se realizó la síntesis y purificación de los n-alcanoatos de plomo(II) estudiados en esta memoria, desde el n-hexanoato al n-octadecanoato, ambos inclusive, y de los n-alcanoatos de talio(I) desde el n-hexanoato al n-nonanoato, ambos inclusive, ya que no estaban comercializados.

Se prepararon muestras binarias de n-tetradecanoato de plomo(II)-ácido n-tetradecanoico, n-tridecanoato de plomo(II)-ácido n-tridecanoico, n-undecanoato de plomo(II)-ácido n-undecanoico y n-decanoato de plomo(II)-ácido n-decanoico, desde $x_2=0$ a $x_2=1$, siendo x_2 la fracción molar de la muestra en sal de plomo.

También se purificaron los ácidos carboxílicos, previamente, por recristalización en etanol, a pesar de estar comercializados.

Igualmente se prepararon disoluciones acuosas de diversos n-alcanoatos de talio(I), a diversas molalidades, si bien sólo fueron útiles para nuestros estudios las de n-hexanoato, n-heptanoato y n-octanoato de talio(I). En el caso del n-nonanoato de talio(I) en disolución acuosa, se comprobó la no micelización del tal compuesto en agua en nuestras condiciones de trabajo.

Se intentó la solubilización micelar de los n-alcanoatos de plomo(II) en agua, elevando la temperatura a diversas concentraciones, sin llegar a resultado positivo, además de comprobar la escasísima solubilidad ordinaria.

Se realizaron estudios por DSC de los n-alcanoatos de plomo(II), puros, acompañando al estudio calorimétrico el termomicroscópico por luz polarizada.

Igualmente, se realizaron estudios por DSC y microscopía de luz polarizada, de las mezclas de n-alcanoato de plomo(II) y ácido n-alcanoico, en los casos que se han enumerado, determinando temperaturas y entalpías de transición, así como zonas de los diagramas de fases.

Se realizaron estudios de espectroscopía FTIR y Raman en los compuestos puros, lo cual sirvió para detectar defectos "trans-gauche" en las cadenas hidrocarbonadas de los n-alcanoatos de plomo(II) y comprobar que la fase de sólido I es una mesofase con desorden conformacional o fase "condis" (DC).

Medidas de viscosidad en muestras de mezcla de ácido n-decanoico y n-decanoato de plomo(II) confirmaron la solubilización micelar de los n-alcanoatos de plomo(II) en el ácido n-alcanoico correspondiente.

Empleando un baño termostático se realizaron medidas de precipitación de disoluciones acuosas de los n-alcanoatos de talio(I) que se han enumerado, construyendo los correspondientes diagramas de fase por observación directa y detectando la existencia de puntos eutécticos, así como solubilización micelar a partir de una cierta temperatura y concentración, en cada caso.

Medidas conductimétricas de las disoluciones acuosas de los n-alcanoatos de talio(I) estudiados en esta memoria confirmaron su micelización.

También se realizaron medidas de osmometría de presión de vapor de las muestras de disoluciones acuosas de los n-alcanoatos de talio(I) estudiadas por conductimetría, llegando a resultados realmente coincidentes entre ambas técnicas en los valores de las concentraciones micelares críticas, que además confirmaron lo visto por observación directa en los diagramas de fases. Además la osmometría de presión de vapor sirvió para estimar el número de agregación de las micelas de los n-alcanoatos de talio(I) estudiados, que se formaron en disolución acuosa.

Se han ideado unas reglas de correlación para justificar los valores de los coeficientes β y $B_{1\gamma}$ en disoluciones acuosas iónicas, introduciendo el concepto de valor de influencia de un ion respecto al coeficiente β (relacionado proporcionalmente con

B_{1y}), concepto que se basa en la aditividad de los valores de influencia del anión y del catión, y que en el caso de disoluciones acuosas iónicas en las que está presente el ion Tl^+ justifica el hecho de que resulten valores negativos para B_{1y} , tanto en las disoluciones estudiadas en esta memoria, como en las que aparecía el ion Tl^+ a través de la historia.

6.2.-CONCLUSIONES.

A lo largo de esta memoria se han ido realizando deducciones teóricas, basadas en hechos experimentales, así como medidas experimentales de valores relacionados con propiedades quimicofísicas de las sustancias estudiadas en estado puro y en disolución, un resumen de los cual se ha expuesto en 6.1. Lo anterior puede desembocar en una serie de conclusiones, de las que las mas ostensibles son las siguientes:

- 1.- La fusión de los carboxilatos de plomo(II) es escalonada, como en otros carboxilatos de cationes metálicos.
- 2.- Existe fase de cristal líquido de tipo esméctico C, para un valor de N, tal que $6 \leq N \leq 12$, en los carboxilatos de plomo (II).
- 3.- No existen en los compuestos que se acaban de citar dos fases esmécticas, pues la fase que a veces se ha creído que era la primera fase esméctica que aparecía en orden creciente de temperatura, y que era líquida de elevada viscosidad, SI, es en realidad una mesofase, o fase "condis", con desorden conformacional, DC.

- 4.- Después del "clearing" aun existe un cierto orden, por formación de micelas inversas (esmético D) en los compuestos dichos.
- 5.- El mayor margen de temperatura para la existencia de la fase esmética se da en el $\text{Pb}(\text{C}_8)_2$ (desde un poco más de 75°C hasta un poco más de 110°C).
- 6.- Existen dos efectos par-impar, el de tipo Malkin y el de tipo Marcelja, el primero en la transición SII-SI (cristal-fase "condis") y el segundo en la fusión (fase "condis"-esmético C). En todo caso las cadenas de carboxilatos son oblicuas respecto a los planos laminares, en los carboxilatos de plomo(II).
- 7.- No hay transiciones sólido-sólido a temperaturas mas bajas que las correspondientes a la fase SII, en los carboxilatos de plomo(II), como lo evidencia el paralelismo de las gráficas de su capacidad calorífica frente a la temperatura, y ello suele ser prueba de isocristalinidad.
- 8.- La rotación del grupo CH_2 en torno al eje de la cadena alquílica no debe estar demasiado impedida en los n-alcanoatos de plomo(II), si bien está algo mas impedida que en n-alcanoatos de talio(I), pero menos impedida que en n-alcanoatos de

litio.

- 9.- En los sistemas $\text{HC}_{14}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{14})_2(2)$, $\text{HC}_{13}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{13})_2(2)$, $\text{HC}_{11}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{11})_2(2)$ y $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, no existen complejos moleculares ni punto peritético alguno, y ello es extrapolable a otros sistemas similares, como el sistema $\text{HC}_{12}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{12})_2(2)$, y a diferencia de los sistemas en los que los cationes son Tl^+ y Na^+ .
- 10.- Los puntos eutécticos de los sistemas anteriormente dichos aparecen a fracciones molares de sal del orden de las milésimas, o incluso diezmilésimas, a diferencia de los sistemas en los que los cationes son Na^+ o Tl^+ que se sitúan en las centésimas, o alrededor de 0,1, respectivamente. En el caso de los sistemas en los que el catión es el Pb^{++} , lógicamente, existe muy poca diferencia entre el punto de fusión del ácido y el de la mezcla eutéctica (ligeramente inferior).
- 11.- Cuando en un sistema $\text{HC}_n(1)+\text{Pb}(\text{C}_n)_2(2)$ el número de átomos de carbono es igual o inferior a 12, pero superior a 5, se ponen de manifiesto las siguientes zonas en los diagramas de fases temperatura-composición, a la presión atmosférica ambiental, si el número de átomos de carbono es par:
- Zona monofásica líquida, L, en la que hay miscibilidad total, y el líquido es isotrópico.

- Zona monofásica mesomórfica, M, en la que hay miscibilidad total, y existe mesomorfismo liotrópico de tipo esméctico C.

- Las siguientes zonas bifásicas de diversa naturaleza: ácido + sal sólida II (A+SII), líquido + sal sólida II (L+SII), ácido + líquido (A+L), líquido + mesofase DC (L+DC), mesomórfico + mesofase DC (M+DC) y líquido + mesomórfico (L+M).

- 12.- Si el número de átomos de carbono es impar (tanto para la sal como el ácido), aparecen las mismas zonas antes expuestas, pero A+SII se desdobla en dos zonas, ambas bifásicas sólidas: (AII+SII) y (AI+SII), debido a la transición sólido-sólido del ácido, AII-AI. La zona A+L sería AI+L.
- 13.- Si el número de átomos de carbono es superior a 12 y par, en los sistemas como los anteriores, todo resulta como en lo dicho en el apartado 11 de estas conclusiones, pero desaparecen las zonas M, M+DC y L+M, es decir sólo habrá una zona monofásica, L, y desaparece el mesomorfismo liotrópico de tipo esméctico C.
- 14.- Si el número de átomos de carbono es superior a 12 e impar, aparecen las mismas zonas que en el apartado anterior, pero A+SII se desdobla de manera análoga al apartado 12. La zona A+L sería AI+L.

- 15.- Cuando el número de átomos de carbono de los sistemas $\text{HC}_n(1)+\text{Pb}(\text{C}_n)_2(2)$ es igual o inferior a 12, aparece punto mesotéctico, a una temperatura y composición fija en los diagramas de fase temperatura-composición correspondientes y que coincide con la temperatura a la que se desarrolla la llamada "reacción mesotéctica" entre el líquido isotrópico, L, a una cierta fracción molar, y la mesofase, DC, para dar mesomórfico, de fracción molar igual a la correspondiente al punto mesotéctico.
- 16.- Cuando se disuelven n-alcanoatos de talio(I) en agua, sólo micelizan el n-hexanoato, el n-heptanoato y el n-octanoato de talio(I), a unas temperaturas de Krafft superiores a $54,0^\circ\text{C}$, $64,5^\circ\text{C}$ y $72,5^\circ\text{C}$, respectivamente. A menor número de átomos de carbono de 6 se formarían oligómeros, pero no micelas propiamente hablando, y con 9 átomos de carbono o más, en la cadena de n-alcanoato de talio(I), como en el caso del n-nonanoato, la disolución hierve antes de existir solubilización micelar.
- 17.- En los tres sistemas que se acaban de mencionar, existen puntos eutécticos correspondientes a la disolución 0,84 molal de n-hexanoato de talio(I) en agua, a la disolución 0,31 molal de n-heptanoato de talio(I) en agua y a la disolución comprendida entre 0,159 y 0,160 molal de n-octanoato

de talio(I) en agua, siendo las temperaturas de congelación de tales mezclas eutécticas de $-2,8^{\circ}\text{C}$, $-0,9^{\circ}\text{C}$, y una temperatura entre $-0,3^{\circ}\text{C}$ y $-0,4^{\circ}\text{C}$, respectivamente, en el orden citado.

- 18.- A partir de los puntos eutécticos, la solubilidad aumenta muy poco al aumentar la temperatura en los n-alcanoatos de talio(I) citados, pero al llegar a sobrepasar las temperaturas de Krafft, la solubilidad aumenta espectacularmente al aumentar poco la temperatura, lo cual ocurre a molalidades superiores al orden de 1 molal para el n-hexanoato, 0,50 molal para el n-heptanoato, y 0,25 molal para el n-octanoato de talio(I) en agua, y que son concentraciones próximas a las concentraciones micelares críticas de tales disoluciones (c.m.c.), si bien las c.m.c. varían ligeramente según las temperaturas, siendo estas, en todo caso superiores a las de la línea de Krafft.
- 19.- Los grados de disociación micelar, toman valores entre 0,1 y 0,3, estableciéndose una media de 0,2, inferior en estos n-alcanoatos de talio(I) en disolución acuosa a los n-alcanoatos de sodio en disolución acuosa, cuyo valor promedio se evalúa en 0,34.
- 20.- Los números de agregación micelar de los n-alcanoatos de

talio(I) en disolución acuosa no difieren demasiado de los n-alcanoatos de metales alcalinos en el mismo medio, pero son notoriamente diferentes las temperaturas por encima de las cuales se logra solubilización micelar, ya que frente a las ya dichas para n-alcanoatos de talio(I), los n-alcanoatos de metales alcalinos en agua, a 25°C ya micelizaron.

- 21.- Los coeficientes $B_{1\gamma}$, de interacción específica ión-ión, en el caso de disoluciones acuosas iónicas de carboxilatos de talio(I), presentan valores negativos, según se ha visto en la presente memoria, y ello es acorde con que el ión Tl^+ siempre origina un valor de influencia respecto a β y $B_{1\gamma}$ negativo, al evaluarlo en $-0,20$, y contribuyendo a dar valores negativos de β y $B_{1\gamma}$, debido a su gran carga nuclear, y extensión de la polarizabilidad, al tener además, 18 electrones en la penúltima capa.
- 22.- La c.m.c. de los n-alcanoatos de talio(I) estudiados, en disolución acuosa, se reduce aproximadamente a la mitad, a 79°C, al aumentar un átomo de carbono, como ocurriera en los n-alcanoatos de sodio, a 25°, si bien hay un desfase de un átomo de carbono en lo que a c.m.c. se refiere. Así, por ejemplo, la c.m.c. del n-heptanoato de talio(I) es del orden de la del n-octanoato de sodio.

- 23.- El valor de la energía libre de Gibbs, por unidad CH_2 , del proceso de micelización, para n-alcanoatos de talio(I) en agua, resulta ser $-3,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, que es un valor similar al de otros alcanoatos.
- 24.- Aunque la solubilidad de los n-alcanoatos de talio(I) en agua es muy limitada, debido al gran tamaño del ión Tl^+ , y, consecuentemente, los resultados experimentales se restringen a tres miembros de cadena corta y, a temperaturas relativamente altas, podemos concluir, que forman micelas en agua, con números de agregación micelar entre 10 y 20. El número de agregación sube del hexanoato al octanoato, como en otros alcanoatos similares. Esas micelas contienen de 70 a 90% de ion Tl^+ incorporado a ellas, hecho que pudiera ser de interés como fuente de división precisa de Tl(I) en disoluciones acuosas⁽²⁰¹⁾.
- 25.- Los n-alcanoatos de plomo(II) también presentan por encima de una cierta temperatura un aumento espectacular de la solubilidad, en ácido n-alcanoico, dependiendo tal temperatura del número de átomos de carbono del sistema $\text{HC}_n(1)+\text{Pb}(\text{C}_n)_2(2)$, y ocurriendo el fenómeno por encima de una concentración que es la c.m.c., y hay, pues, solubilización micelar de la sal de plomo en el ácido.

- 26.- El fenómeno que acaba de citarse fue comprobado por viscosimetría en el sistema $\text{HC}_{10}(1)+\text{Pb}(\text{C}_{10})_2(2)$, obteniéndose una c.m.c. a una concentración de sal de plomo 0,12 molal, equivalente a una fracción molar de 0,02, y trabajando a unos 60°C , en tanto que la micelización ocurre, por encima de 45 a 50°C .
- 27.- A partir de una fracción molar de sal de plomo(II) en ácido de $1/3$, que es cuando el número de cadenas de la sal iguala y supera al número de cadenas del ácido, las micelas de n-alcanoatos de plomo(II), que son micelas inversas en un disolvente polar que es el ácido, empiezan a asociarse, formando cristal líquido liotrópico cúbico, lo que origina menor aumento de la solubilidad de la sal en el ácido al aumentar la temperatura, hecho que ocurre en todos los sistemas $\text{HC}_n(1)+\text{Pb}(\text{C}_n)_2(2)$ estudiados, y ello es extrapolable a otros sistemas de la serie.

7.-BIBLIOGRAFÍA

1. Enciclopedia de Tecnología Química, tomo XIV, página 878. Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana, México (1963).
2. U.S. Pat, 1, 527/868 (feb. 24, 1925), Hartmann, M. y Kagi, H. (para Ciba Pharmaceutical Products).
3. U.S. Pat. 1, 737/458 (nov. 26, 1929), Hartmann, M. y Kagi, J. (para Ciba Pharmaceutical Products).
4. U.S. Pat. 2, 170/111 (ago. 22, 1939), Bruson, H.A. (para Rohm and Haas).
5. U.S. Pat. 2, 229/024 (ene. 21, 1941), Bruson, H.A. (para Rohm and Haas).
6. Domgk, C.; Deut. med. Wochschr., 61, 829/832 (1935).
7. Kuhn, R., Jerchel, D. y Westphal, O.; Ber., 73, 1095/1100 (1940).
8. Shelton, R.S. y col.; J. Am. Chem. Soc., 68, 757/759 (1946).
9. Lawrence, C.A.; Surface-Active Quaternary Germicides, Academic Press, N.Y., pág. 50 (1950).
10. Enciclopea de Tecnología Química, tomo XIV, pág. 893/894. Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana, México (1963).
11. Duruz, J.J., Michel, H.J., Ubbelohde, A.R.; Proc. Roy. Soc. Lond. A322, 282 (1971).
12. Duruz, J.J., Ubbelohde, A.R.; Proc. Roy. Soc. Lond. A330, 1 (1972).
13. Ubbelohde, A.R., Michels, H.J.; Duruz, J.J., Nature, 228, 50 (1972).
14. Michels, H.J., Ubbelohde, A.R.; J. Chem. Soc. Perkin Trans.,

- 2, 1879 (1972).
15. López de la Fuente, F.L.; Tesis Doctoral: "Propiedades Termofísicas y Transiciones de Fase en n-Alcanoatos de Talio(I)", Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid (1989). p. 2.
 16. Franzosini, P., Ngeyi, S.P. y Westrum, Jr., E.F.; J. Chem. Thermodynamics, 18, 1169 (1986).
 17. Franzosini, P., Ngeyi, S.P. y Westrum, Jr., E.F.; J. Chem. Thermodynamics, 19, 113 (1987).
 18. Franzosini, P., Sanesi, M., eds; "Thermodynamics and transport Properties of Organic Salts". Pergamon Press. London (1980).
 19. Skoulios, A; pág. 169 en Advances in Liquid Crystals, vol. 1, Brown, C.H., ed. Academic Press, New York (1975).
 20. Baum, E., Demus, D. y Sackmann, H.; Wiss. Z. Univ. Halle, 19, 37 (1970).
 21. Skoulios, A. y Luzzati, V.; Acta Cryst., 14, 278 (1961).
 22. Skoulios, A.; Acta Cryst., 14, 419 (1961).
 23. Gallot, B. y Skoulios, A.; Acta Cryst., 15 826 (1962).
 24. Gallot, B. y Skoulios, A.; (a) Kolloid-Z u Z-Polymere, 209, 164 (1966); (b) ibid., 210, 143 (1966); (c) ibid., 213, 143 (1966).
 25. García, M.V., Redondo, M.I., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R., Westrum, Jr., E.F. y Fernández.-Martín, F.; Applied Spectroscopy, 48(3), 338/344 (1994).
 26. García, M.V., Redondo, M.I., López de la Fuente, F.L., Cheda,

- J.A.R., Westrum, Jr., E.F. y Fernández-Martín, F.; Thermophysical Behaviour of Thallium(I) Alkanoates: Adiabatic and DSC Study, (enviado para su publicación a J.Phys.Chem.).
27. Ullman, A. y Valentin, B.; Solar Energy Materials, 9, 177 (1983).
 28. Lane, C.A.; Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, vol. 1, p.3, CRC Press, Inc., Boca Ratón, Florida (1983).
 29. Fernández-Martín, F., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R.; Thermochemica Acta, 73, 109/115 (1984).
 30. Boerio-Goates, J., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R., Westrum, Jr., E.F.; J. Chem. Thermodynamics, 17, 401/408 (1985).
 31. Ngeyi, S.P., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R., Fernández-Martín, F., Westrum, Jr., E.F.; J. Chem. Thermodynamics, 17, 409/418 (1985).
 32. Ngeyi, S.P., Westrum, Jr., E.F., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R., Fernández-Martín, F.; J. Chem. Thermodynamics, 19, 327/335 (1987).
 33. López de la Fuente, F.L., Westrum, Jr., E.F., Cheda, J.A.R., Fernández-Martín, F.; J. Chem. Thermodynamics, 19, 1261/1270 (1987).
 34. López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R., Fernández-Martín, F., Westrum, Jr., E.F.; J. Chem. Thermodynamics, 20, 1137/1148 (1988).
 35. Labban, A.K., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R., Wes-

- trum, Jr., E.F., Fernández-Martín, F.; *J. Chem. Thermodynamics*, 21, 375/384 (1989).
36. Roux, M.V., Turrión, C., Fernández-Martín, F., López de la Fuente, F.L., Cheda, J.A.R.; *Thermochimica Acta*, 139, 139/148 (1989).
37. Luzzati, V., Spegt, P.A.; *Nature*, 215, 701 (1965).
38. Luzzati, V., Tardieu, A., Gulik-Krzyvoicki, T.; *Nature*, 217, 1028 (1968).
39. Giroud-Godquin, A.-M., Marchon, J.-C., Guillon, D. y Skoulios, A.; *J. Phys. Lett.*, 45, L681 (1984).
40. Giroud-Godquin, A.-M., Marchon, J.-C., Guillon, D. y Skoulios, A.; *J. Phys. Chem.*, 90, 5502 (1986).
41. López de la Fuente, F.L.; Tesis Doctoral: "Propiedades Termofísicas y Transiciones de Fase en n-Alcanoatos de Talio(I)"; Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid, (1989), p. 17.
42. Ellis, H.A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 139, 281 (1986).
43. Amorin da Costa, A.M., Burrows, H.D., C.C. Geraldés, C.F., Teixeira-Dias, J.J.C., Bazuim, C.C., Guillon, D., Skoulios, A., Blackmore, E., Tiddy, G.J.T. y Turner, D.L.; *Liq. Crystal*; 1(3), 215 (1986).
44. Mc. Bain, J.W., Stewart, A.; *J. Chem. Soc.*, 924 (1933).
45. Brouwer, H.W., Spier, H.L.; *Thermal Analysis; Proceedings of the Third ICTA. Davos.* 3, 131 (1971).
46. Meisel, T., Seybold, K., Roth, J., Melykuti, Cs.; *J. Therm.*

- Anal., 10, 419 (1976).
47. Kung, H.C., Goddard, E.D.; *J. Colloid Interface Sci.*, 29, 242 (1969).
48. Goddard, E.D., Goldwasser, S., Golikeri, C., Kung, H.C.; *Adv. Chem. Ser.*, 67 (1968).
49. Cheda, J.A.R., Fernández-García, M., Ferloni, P. y Fernández-Martín, F.; *J. Chem. Thermodynamics*, 23, 495/502 (1991).
50. Fernández-García, M.; Tesis de Licenciatura: "Diagrama de Fases del Sistema Binario Acido n-Hexanoico y n-Hexanoato de Talio(I)". Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1989).
51. Fernández-Martín, F., Fernández-García, M. y Cheda, J.A.R.; *Proceedings of the XII Convegno Nazionale di Calorimetria ed Analisi Termica*. Bari(Italy), Diciembre (1990).
52. Ungarelli, P.; Tesis de Licenciatura: "Diagramas de Fases del Sistema Binario Acido n-Decanoico y n-Decanoato de Talio(I)". Facultad de CC. Químicas. Universidad de Pavía (Italia), (1991).
53. Ekwall, P., Solymon, P.; *Ac. Chem. Scand.*, 29, 1619 (1967).
54. Martin, E.P., Pink, R.C.; *J. Chem. Soc.*, 1750/1755 (1948).
55. Akanni, M.S., Burrows, H.D., Ellis, H.A., Asongwed, D.N., Babalda, H.B., Ojo, P.O.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 34A, 127/135 (1984).
56. Adeosun, S.O., Akanni, M.S.; *Thermochimica Acta*, 27, 133/140 (1978).

57. Hartley, G.S.; Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts, Hermann and Cie, Paris (1936).
58. Mukerjee, P.; Adv. Colloid Interfac. Sci., 1, 241 (1967).
59. Mukerjee, P. and Mysels, K.J.; Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems, NSRDS-NBS 36. VS Gov. Printing Office, Washington, DC (1971).
60. Muller, N., Birkhahan, R.H.; J. Phys. Chem., 71, 957 (1967).
61. Wishnia, A.J.; J. Phys. Chem., 65, 2079 (1963).
62. Attwood, D., Florence, A.T., p. 73 en Surfactant Systems. Their chemistry, pharmacy and biology; Chapman and Hall, London and New York (1983).
63. Brown, C.H.; "Liquid Crystals: The Chamaleon chemicals", J. Chem. Education, 60, 900 (1983).
64. Ekwall, P.; J. Col. I. Sci., 29, 16 (1969).
65. Ekwall, P., Mandell, L.; Ac. Chem. Scand., 22, 699 (1968).
66. Sidgwick, N.V.; "Chemical Elements and Their compounds". Oxford (1950).
67. Pascal; "Nouveau Traité de Chemie Minerale" tomo VI. Paris (1961).
68. Vold, R.D., Hattisngdi, C.S.; Ind. Eng. Chem., 41, 2311 (1949).
69. Piper, S.H., Chibnall, A.C., Hopkins, S.J., Pollard, A., Smith, J.A.B., Willians, E.F.; Biochem. J., 25, 2072 (1931).
70. Ekwunife, M.E., Nwachukwu, M.V., Rinehart, F.P., Sime, S.J.; J. Chem. Soc. Faraday I, 71, 1432 (1975).

71. Pelzl, C., Sackmann, H.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 15, 75 (1971).
72. Holde, D., Selim, H.; *Ber. Deut. Chem.*, 58, 523 (1925).
73. Lindau, J., Diele, S., Kruger, H., Dorfler, H.D.; *Z. Phys. Chemie Leipzig*, 262, 775 (1981).
74. Meisel, T., Seybold, K., Roth, J.; *J. Thermal Anal.*, 12, 361 (1977).
75. Hinton, J.F., Metz, K.R.; *J. Magn. Reson.*, 53, 117 (1983).
76. López de la Fuente, F.L.; Tesis Doctoral: "Propiedades Termofísicas y Transiciones de Fase en n-Alcanoatos de Talio(I)"; Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid, (1989), p. 25.
77. Duruz, J.J., Michels, H.J., Ubbelohde, A.R.; *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A322, 281 (1971).
78. Thermal Analysis Newsletters; The Perkin Elmer Corporation; num. 5 y 6; Norwalk, CO, USA (1966).
79. Barral, E.M., Diller, R.D.; *Thermochim. Acta*, 1, 509 (1979).
80. Brewer, K.H., Heysel, W.; *Thermochim. Acta*, 88, 199 (1985).
81. Flynn, J.H.; *Proc. 3rd Int. Conf. Thermal Analysis*, 1, 127 (H.C. Wiedemann, editor) (Basel: Birkhaeuser) (1971).
82. Barral II, E.M., J.F. Johson; *Tech. Methods Polymer Eval.*, 2, 1 (1970).
83. O'Neill, M.J.; *Anal. Chem.*, 38, 133 T (1968).
84. Thermal Analysis Newsletter; The Perkin Elmer Corporation; num. 3; Norwalk, CO, USA (1965).

85. Ginnings, D.C., Furukawa, C.T.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 522 (1953).
86. Ditmars, D.A., Ishiwara, S., Chang, S.S., Bernstein, G.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 87, 159 (1982).
87. Marti, E.E.; *Thermochim. Acta*, 5, 173 (1973).
88. Jof, E.F., Bonn, J.D., Barnard, Jr., A.J.; *Thermochim. Acta*, 2, 57 (1971).
89. Sondack, D.L.; *Anal. Chem.*, 44, 888 (1972).
90. Fyans, R.L.; *Instrument News*, Vol. 21, num. 1; The Perkin Elmer Corporation; Norwalk, CO, USA (1970).
91. Hess, K., Philippof, W., Kiessig, H.; *Kolloid-Z.*, 88, 40 (1942).
92. Kruyt, H.R.; "Colloid Science" Vol. II, (1949).
93. Okuyama, H., Saito, S., Tyuzyo, K.; 4º Congreso Anual de la Sociedad Química de Japón (1952).
94. Cosío Hernansanz, A.; Tesis de Licenciatura: "Estudio del Proceso de Solubilización de Carboxilatos de Plomo (II) en Acidos Orgánicos: Diagramas de Fases del Sistema Binario di-Decanoato de Plomo (II) en Acido Decanoico". Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1991).
95. Helker, H. y Hatz, R.; *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Cap. 1, Weinheim (1980).
96. Mirnaya, T.A., Prisyazhnyi, V.D. y Shcherlakov, V.A.; *Russian Chemical Reviews*, 58, 1429/1450 (1989).
97. Busico, V., Ferraro, A. y Vacatello, M.; *Mol. Cryst. Liq.*

- Cryst., 128, 243 (1985).
98. Nagle, J.F. y Goldstein, M.; *Macromolecules*, 18, 2643(1985).
99. Wunderlich, B., Möller, M., Greborwicz, T. y Baur, H.; "Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals". En *Advances Polymer Science*, nº 87. Springer-Verlag: Berlin (1988), p. 1 y 79.
100. López de la Fuente, F.I.; Tesis Doctoral: "Propiedades Termofísicas y Transiciones de Fase en n-Alcanoatos de Talio (I)"; Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid (1989), p. 218.
101. Wunderlich, B. y Gzornj, G.; *Macromolecules*, 10, 906 (1977).
102. Bunn, C.W.; *J. Polym. Sci.*, 16, 323 (1955).
103. Burrows, H.D.; *Actas Bioq.*, 2, 111/117 (1989).
104. Janz, G.J.; "Thermodynamical Properties of Organic Compounds". Academic Press, New York (1967), cap.. 2, p. 13/17.
105. Pitzer, K.S.; (a) *J. Chem. Phys.*, 5, 469/472 (1937); (b) *J. Chem. Phys.*, 5, 473/479 (1937).
106. Pitzer, K.S.; *J. Chem. Phys.*, 8, 711/720 (1940).
107. Pitzer, K.S.; *Chem. Rev.*, 27, 39 (1940).
108. Pitzer, K.S. y Gwinn, W.D.; *J. Chem. Phys.*, 10, 428/440 (1942).
109. Person, W.B. y Pimentel, G.C.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 532 (1953).
110. Díaz Peña, M.; "Termodinámica Estadística", 1ª edición, Editorial Alhambra, Madrid (1979), p. 123.

111. Pitzer, K.S. y Brewer, L.; "Thermodynamics" (revisión de Lewis, G.N., Randall, M.), 2ª edición, Mc Graw Hill, New York (1961).
112. Broadhurst, M.G.; J. Res. Natl. Bur. Stand., 67A, 3 (1963).
113. Shinoda, K.; Bull. Chem. Soc. Jap., 26, 101 (1953).
114. Pethica, B.A.; Proc. IIIrd Inter. Cong. Surface Activity, Cologne, Vol. 1, p. 212 (1960).
115. Attwood, D., Florence, A.T., p. 101 en Surfactant Systems. Their Chemistry, pharmacy and biology, Chapman and Hall, London and New York (1983).
116. Murray, R.C. y Hartley, G.S.; Trans. Faraday Soc., 31, 185 (1935).
117. Vold, M.J.; J. Colloid Sci., 5, 506 (1950).
118. Phillips, J.N.; Trans. Faraday Soc., 51, 561 (1955).
119. Corkill, J.M., Goodman, J.F. y Harrold, S.P.; Trans. Faraday Soc., 60, 202 (1964).
120. Corkill, J.M., Goodman, J.F., Walker, T. y Wyer, J.; J. Proc. Roy. Soc., 312, 243 (1969).
121. Vikingstad, E., Skange, A. y Hoiland, H.; Journal Colloid Interface Sci., 66, 240 (1978).
122. Attwood, D., Elorenc, A.T., p.105-108 en Surfactant Systems. Their chemistry, pharmacey and biology, Chapman Hall, London and New York (1983).
123. Tanford, C.; The Journal of Physical Chemistry, 78(24), 2469/2478 (1974).

124. Molyneux, P., Rhodes, C.T. y Swarbrick, J.; *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1043 (1965).
125. Larrabe, C.E., Jr., Estel D. Sprague; *Journal of Colloid and Interface Science*, 114(1), 256/260 (1986).
126. Eatough, D.J. y Rehfeld, S.J.; *Thermochim. Acta*, 2, 443 (1971).
127. Musbally, G.M., Perron, G. y Desnoyers, J.E.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 54, 80 (1976).
128. Rosenholm, J.B.; *Colloid Polym. Sci.*, 259, 1116 (1981).
129. Aniansson, E.A.G., Wall, S.N., Almgren, M., Hoffmann, H., Kielmann, I., Ulbricht, W., Zand, R., Lang, J. y Tondre, C.; *J. Phys. Chem.*, 80, 905 (1976).
130. Pilpel, N.; *Nature*, 204, 378 (1964).
131. Díaz Peña, M. y Roig Muntaner, A.; *Química Física*, Vol. II, 2ª edición, Editorial Alhambra. Madrid (1984).
132. Stenius, P.; *Ac. Chem. Scand.*, 27, 3435 (1973).
133. Allende Riaño, J.L.; Tesis Doctoral: "Estudio de las Propiedades de Sustancias Tensioactivas por Osmometría de Presión de Vapor"; Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. (1982).
134. Bjerrum, N.; *Z. Physic. Chem.*, 119, 145 (1926).
135. Castellanos Medina, M.A.; Tesis Doctoral: "Coeficientes de Actividad de Complejos de Cobalto (III)"; Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. (1983).
136. Van't Hoff, J.H.; *Z. Physical Chem.*, 1, 481 (1887).

137. Planck, M.; Z. Physical Chem., 1, 577 (1887).
138. Arrhenius, S.A.; J. Am. Chem. Soc., 34, 353 (1912).
139. Noyes, F.; (a) J. Am. Chem. Soc., 33, 1436 (1911); (b) *ibid.*, 34, 454 (1912); (c) *ibid.*, 34, 485 (1912).
140. Lewis; Z. Physical Chem., 70, 212 (1910).
141. Bjerrum, N.; Proc. 7th. Int. Cong. Appl. Chem., 10, 58 (1909).
142. Milner, S.R.; (a) Phil. Mag., 23, 551 (1912); (b) *ibid.*, 25, 742 (1913).
143. Debye, P. y Hückel, E.; Phys. Z., 24, 185 (1923).
144. Bronsted, J.N.; J. Am. Chem. Soc., 44, 983 (1922).
145. Lewis, G.N. y Randall, M.; J. Am. Chem. Soc., 43, 1112 (1921).
146. Manov, G.G., Bates, R.G., Hamer, W.J. y Acree, S.F.; J. Am. Chem. Soc., 65, 1765 (1943).
147. Bronsted, J.N.; J. Am. Chem. Soc., 44, 938 (1922).
148. Guggenheim, E.A.; Phil. Mag., 19, 588 (1935).
149. Guggenheim, E.A. y Turgeon, J.C.; Trans. Faraday Soc., 51, 747 (1955).
150. Pitzer, K.S. y Brewer, L.; "Thermodynamics" (revisión de Lewis, G.N. y Randall, M.), 2ª edición, McGraw Hill, New York (1961). p. 346/347.
151. Scatchard, G.; Chem. Rev., 19, 309 (1936).
152. Falkenhagen, H.; "Electrolytes", Inter. Ser. Monographs, Oxford (1934).

153. Harned, H.S. y Owen, B.B.; "The Physical Chemistry of Electrolytic Solution", Reinold, New York (1950).
154. Bockris, J.O'M.; "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 2, Butterworths Scientific Pub., Londres (1959).
155. Resibois, P.M.V.; "Electrolyte Theorie", Harper and Row Pub., New York (1968).
156. Guggenheim, E.A.; Disc. Faraday Soc., 24, 53 (1957).
157. Davies, W.G., Otter, R.J. y Prue, J.E.; Dis. Faraday Soc., 24, 103 (1957).
158. Christoffersen, M.R. y Prue, J.E.; Trans. Faraday Soc., 66, 2878 (1970).
159. Burchfield, T.E. y Woolley, E.M.; J. Phys. Chem., 88, 2149 (1984).
160. Rysselbergue, P. Van; J. Phys. Chem., 39, 403 (1935).
161. Vanderzee, C.E.; J. Chem. Thermodyn., 13, 947 (1981).
162. Vanderzee, C.E.; J. Chem. Thermodyn., 14, 1051 (1982).
163. Pitzer, K.S. y Silvester, L.F.; J. Sol. Chem., 5, 269 (1976).
164. Pitzer, K.S., Roy, R.N. y Silvester, L.F.; J. Am. Chem. Soc., 99, 4930 (1977).
165. Peiper, J.C. y Pitzer, K.S.; J. Chem. Thermodyn., 14, 613 (1982).
166. Rysselbergue, P. Van; J. Phys. Chem., 38, 645 (1934).
167. Hartley, G.S.; Trans. Faraday Soc., 31, 31 (1935).
168. Donnan, F.G.; Trans. Faraday Soc., 31, 80 (1935).
169. Mille, M. y Vanderkooi, G.; J. Colloid Interface Sci., 59,

- 211 (1977).
170. Douheret, G. y Viallard, A.; *Fluid Phase Equilib.*, 8, 233 (1982).
171. Sato, K. y Kobayashi, M.; *Crystals, Growth, properties and Applications. Organic Crystals. I.* Editado por Kare, N. (Springer-Verlag) (1991) p. 65
172. Adeosun, S.A. y Sime, S.J.; *Thermochim. Acta*, 17, 351 (1976).
173. Adeosun, S.O. y Sime, S.J.; *Thermochim. Acta*, 27, 319 (1978).
174. a) Demus, D. y Richter, L.; "Textures of Liquid Crystals" (Verlag Chemie) (1978); b) Gray, G.W. y Goodby, J.W.; "Smectic Liquid Crystals. Textures and Estructures" (Leonard Hill) (1984).
175. Ellis, H.A. y de Vries, A.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 163, 133 (1988).
176. Burrows, H.D., Geraldés, C.F.G.C., Pinheiro, R.K., Harris, R.K. y Sebald, A.; *Liquid Crystals*, 3(6,7), 853 (1988).
177. Bazuin, C.G., Guillon, D., Skoulios, A., Amorin da Costa, A.M., Burrows, H.D., Geraldés, C.F.G.C., Teixeira-Dias, J.J., Blckmore, E. y Tiddy, G.J.T.; *Liquid Crystals*, 3(12), 1655 (1988).
178. Feio, G., Burrows, H.D., Geraldés, C.F.G.C. y Pinheiro, T.J.T.; *Liquid Crystals*, 9(3), 417 (1991).
179. Feio, G., Burrows, H.D., Geraldés, C.F.G.C. y Pinheiro, T.J.T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 3117 (1993).
180. Chapman, D.; *Chem. Rev.*, 62, 433 (1962).

181. Attwood, D. y Florence, A.T., p.45 en *Surfactant Systems. Their chemistry, pharmacy and biology*, Chapman and Hall, London and New York (1983).
182. Evans, H.C.; *J. Chem. Soc.*, 1, 579 (1956).
183. Noya Escudeiro, J.C.; Tesis de Licenciatura: "Estudio del Proceso de Solubilización de Carboxilatos de Plomo (II) en Acidos Orgánicos: Diagrama de Fases del Sistema Binario di n-Undecanoato de Plomo (II) + Acido n-Undecanoico". Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid, (1993).
184. Malkin, T.; "Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids", editado por T.L. Hollmann (Pergamon Press), cap. 1 (1952).
185. Marcelja, S.; *J. Chem. Phys.*, 60, 3599 (1974).
186. Edholm, O., Berendsen, H.J.C. y van der Ploeg, P.; *Mol. Phys.*, 48 379/388 (1983).
187. Ekpe, U.J. y Sime, S.T.; *J. Chem. Farad. Trans. I*, 72, 1144/1149 (1976).
188. García, M.V., Redondo, M.I., López de la Fuente, F.L., Cheda. J.A.R., Westrum, Jr., E.F. y Fernández-Martín, F.; *J. Phys. Chem.* "Thermophysical Behaviour of Thallium (I) Alkanoates. II. Adiabatic and D.S.C. Sctudy" (enviado para su publicación).
189. Ngeyi, S.P., Westrum, Jr., E.F. y Franzosini, P.; *J. Chem. Thermodyn.*, 18(2), 1169 (1986).
190. Pitzer, K.S. y Brewer, L.; "Thermodynamics" (revisión de G.N.

- Lewis, M. Randall), 2ª edición, Mc Graw Hill, New York (1961). p. 640.
191. Attwood, D., Florence, A.T., p. 87 en Surfactant Systems. Their chemistry, pharmacy and biology, Chapman and Hall, London and New York (1983).
192. Lechner, J.E. y Jacobus, J.; J. Phys. Chem., 81, 130 (1977).
193. Anacker, E.W. y Underwood, A.L.; J. Phys. Chem., 84, 100 (1981).
194. Tartar, H.V.; J. Colloid Sci., 14, 115 (1959).
195. Davies, W.C.; J. Chem. Soc., 2093 (1938).
196. Guggenheim, E.A.; "Termodinámica para Químicos" (traducción al español de José Luis Alvarez Rivas) (1970).
197. Fajans, K.; Z. Krist., 66, 321/354 (1928).
198. Morris, D.F.C.; Struct. Bonding, 6, 157, P. Hemmerich et al., Eds., Springer, New York (1969).
199. Durairaj, B. y Blum, F.D.; J. of Colloid Interface Sci., vol. 106, nº 2, agosto (1985).
200. Cheda, J.A.R., Ortega, F., Sánchez Arenas, A., Cosío, A., Fernández-García, M., Fernández-Martín, F., Roux, M.V. y Turrión, C.; Pure and Appl. Chem., 64(1), 65/71 (1992).
201. Sánchez Arenas, A., Ortega, F., Cheda, J.A.R. y Allende, J.L.; Langmuir, 10, 971 (1994).