

ESTUDIO DE LA AUTOASOCIACION DEL BENCENO Y DEL TOLUENO EN SOLUCION EN CICLOHEXANO

CLAUDE EWERT DE G.
ALFREDO GOMEZ O. Dr. Sc.*

Sección de Fisicoquímica. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D.E.

* Profesor Asociado D.E. Depto. de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.E.

RESUMEN

Se determinan los coeficientes de reparto del benceno y del tolueno entre el ciclohexano y el agua a 25°C y los calores de mezcla para los sistemas benceno-ciclohexano y tolueno-ciclohexano. La dependencia marcada de los coeficientes de reparto con la concentración es interpretada en términos de autoasociación del hidrocarburo aromático en la fase orgánica. El fenómeno de la autoasociación es analizado empleando tres modelos distintos: a) dimerización simple; b) autoasociación en cadena de acuerdo a Mecke-Kempler y c) autoasociación en cadena con dos constantes, k_2 para la dimerización y k_n para la polimerización. Se halla que este último modelo describe adecuadamente el fenómeno hasta concentraciones de 2 mol/l. Los valores hallados para la constante de dimerización, $k_2 = 0,096$ l/mol (benceno) y 0,031 l/mol (tolueno) y para la constante de polimerización, $k_n = 0,087$ l/mol (benceno) y 0,043 l/mol (tolueno) muestran la baja estabilidad de los asociados implicados e indican que la polimerización no se halla particularmente favorecida. La combinación de los datos de autoasociación provenientes de los estudios de reparto con los resultados calorimétricos permiten establecer la entalpía promedio de autoasociación, $\Delta H = -5,52$ KJ/mol y $-5,61$ KJ/mol para el benceno y el tolueno respectivamente. Se evalúan además las energías libre y entropías de autoasociación. Finalmente se discute la importancia relativa de las interacciones soluto-soluto en la fase orgánica frente a las interacciones soluto-soluto en el agua.

ABSTRACT

The partition coefficients of benzene and toluene between cyclohexane and water at 25°C as well as the heats of mixing for the systems benzene-cyclohexane and toluene-cyclohexane are determined. The great dependence of the partition coefficients on concentration is interpreted in terms of autoassociation of the aromatic hydrocarbon in the organic phase. The autoassociation phenomenon is analysed using three different models: a) simple dimerization; b) chain autoassociation according to Mecke-Kempler and, c) chain autoassociation with two constants, k_2 for dimerization and k_n for polymerization. It is found that the last model adequately describes the phenomenon up to concentrations of 2 mole/l. The values found, $k_2 = 0,096$ l/mole (benzene); $k_2 = 0,031$ l/mole (toluene) and $k_n = 0,087$ l/mole (benzene), $k_n = 0,043$ l/mole (toluene) shows the low stability of the implicated associates and point out to the fact that polymerization is not more important than dimerization. The combination of the autoassociation data obtained from the partition studies with the calorimetric results, allow us to determine the average autoassociation enthalpy, $\Delta H = -5,52$ KJ/mole and $-5,61$ KJ/mole for benzene and

toluene respectively. Autoassociation free energies and entropies are also evaluated. Finally, the relative importance of the solute-solute interactions in the organic phase with respect to those in water are discussed.

I. INTRODUCCION

Con el objeto de extender el modelo propuesto por HUYSKENS et al (1,2), para explicar las energías libres de transferencia, desde el Ciclohexano hasta el agua, de solutos orgánicos como las anilinas, modelo que posteriormente fue aplicado con éxito al estudio de la transferencia de piridinas (3,4), fenoles (5) y ácidos carboxílicos (6), se desarrolló en esta Laboratorio (7,8) un estudio detallado de los coeficientes de reparto Ciclohexano-agua del benceno y del tolueno y de los calores y volúmenes de mezcla de estos dos hidrocarburos aromáticos en los solventes mencionados. El estudio de estos solutos fue hecho con el objeto de cuantificar la importancia de la interacción OH-- π en la estabilización de estos núcleos aromáticos en el agua, la cual se hace evidente al comparar las solubilidades de estos hidrocarburos con las de los cicloalcanos correspondientes.

Los valores hallados (7,8) para los coeficientes de reparto del benceno y del tolueno mostraron una dependencia marcada con respecto a la concentración, obteniéndose a dilución infinita valores significativamente menores que los que pueden ser calculados a saturación con base en datos de solubilidad en el agua. Ese hecho muestra que la energía libre de transferencia a saturación (energía libre de transferencia del hidrocarburo desde su propia fase pura, hasta la fase acuosa a concentración de saturación) es mayor que la energía libre de transferencia a dilución infinita, desde el ciclohexano hasta el agua. Esas diferencias sugieren que las interacciones del soluto aromático en su propia fase son bastante distintas a las interacciones aromático-ciclohexano a dilución infinita.

En el presente artículo se explica esta dependencia de los coeficientes de reparto con respecto a la concentración, dependencia que de acuerdo a la hipótesis original de NERNST (9) plantea la existencia de diferentes especies moleculares del soluto en las fases, en términos de autoasociación de estos solutos aromáticos en la fase orgánica. El método de estudio de la autoasociación aquí considerado fue desarrollado por HUYSKENS y MEEUSSEN (10) y se aplicó a la autoasociación de alcoholes alifáticos (11), anilinas (12) y fenoles (13) en solventes tales como el ciclohexano, el benceno y el tetracloruro de carbono.

Los parámetros de autoasociación considerados: fracción monomérica, α 1,0; concentración de entidades asociadas, \bar{C}_o y número promedio de moléculas por entidad n_N , permiten analizar la autoasociación según varios modelos, tales como: a) modelo de dimerización simple; b) modelo de autoasociación en cadena según el formulismo de MECKE-KEMPTER (14) y c) modelo de auto-asociación en cadena de acuerdo a COGGESHALL y SAIER (15), en el cual se diferencian dos constantes de autoasociación, k_2 para la dimerización y k_n para la polimerización. La ecuación empleada en este caso fue la propuesta por ABELLO y PANNETIER (16), la cual permite la evaluación simultánea de las dos constantes.

Los datos de autoasociación provenientes de la consideración de los coeficientes de reparto se utilizan conjuntamente con los resultados calorimétricos de los sistemas benceno-ciclohexano y tolueno-ciclohexano, con lo cual es posible obtener el

valor promedio de la entalpía de autoasociación. Específicamente se emplea la relación existente entre el calor integral de solución expresado por mol de soluto $\Delta H_{int,2}$ y el número promedio de moléculas por entidad n_N ; este método ha sido empleado por varios autores para estimar la entalpía de autoasociación de alcoholes (17), anilina, hexilamina y derivados (18,19), fenoles (13), anilina, metil- y cloroanilinas (12).

El establecimiento de las constantes de autoasociación, junto con los resultados calorimétricos permiten calcular las propiedades termodinámicas de autoasociación del benceno y del tolueno, las cuales son comparadas con las correspondientes a otras interacciones débiles (complejación, autoasociación) en sustancias similares.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Reactivos y métodos de purificación utilizados (7):

a. Agua

El agua empleada fue purificada previamente siguiendo dos técnicas diferentes: la triple destilación y la desmineralización por intercambio iónico. La purificación por el proceso de destilación triple fue basada en la técnica descrita por BAUER y LEWIN (20). El control del proceso de purificación se hizo midiendo la conductividad del agua resultante en cada paso de la destilación triple; finalmente se obtuvo agua con una conductividad de $6,7 \times 10^{-6}$ mho. cm^{-1} . Posteriormente se empleó un desmineralizador BARNSTEAD con una columna de intercambio ULTRAPURE DO809; de esta manera se obtuvo agua con conductividad de $5,6 \times 10^{-7}$ mho. cm^{-1} .

b. Ciclohexano y Benceno

Se empleó ciclohexano reactivo analítico MERCK ZUR ANALYSE o CARLO ERBA RPE. El reactivo fue purificado de acuerdo a varios métodos descritos por RIDDICK y BUNGER (21). Se utilizó benceno reactivo analítico, PROLABO, Normapur RP pour cryoscopie, el cual fue purificado ulteriormente por destilación fraccionada. La calidad de los reactivos purificados fue evaluada controlando sus constantes físicas.

c. Tolueno

Se empleó tolueno reactivo analítico (MERCK ZUR ANALYSE); las constantes físicas determinadas mostraron un grado de pureza aceptable.

Las constantes físicas utilizadas como criterio de pureza fueron: índice de refracción, densidad y punto de ebullición. Se determinó además el punto de fusión del benceno; los valores encontrados se resumen en la tabla 1.

2. Determinación de los coeficientes de reparto

Se emplearon celdas termostataadas que ya fueron descritas en trabajos anteriores de este laboratorio (3,4,6,7). El análisis de las fases orgánicas aromático-ciclohexano fue hecho mediante una técnica refractométrica para la cual se empleo

un refractómetro tipo Abbe (Precisión Sugar Refractometer, BAUSCH & LOMB) que permite una precisión de $\pm 0,00003$ unidades en la lectura del índice de refracción. Para el análisis de las fases acuosas fue necesario desarrollar una técnica especial, basada en espectroscopía UV, debido a los problemas que se presentan en el manejo de estas soluciones. El espectrofotómetro usado fue un espectrofotómetro BECKMAN 25 de doble haz.

TABLA 1

CONSTANTES FISICAS DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS

Reactivo	Punto de Ebullición (1) (°C)	Densidad (2) (d)	Índice de refracción (2) (n_D^{25})	Punto de fusión (°C)
H ₂ O	91,90-91,97	—	—	
C ₆ H ₁₂	70,97-71,15	0,77372	1,42360	
C ₆ H ₆	70,73-70,83	0,87359	1,49788	5,34-5,37
C ₇ H ₈	—	0,86212	1,49412	

- (1) A la presión de Bogotá, aproximadamente 74,648 K Pa (560 torr.)
 (2) A la temperatura de 298,11 K \pm 0,11 K.

Los problemas asociados con el manejo de las soluciones acuosas son principalmente:

- Baja solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en el agua; este problema se ve agravado cuando se considera la necesidad de obtener datos de coeficientes de reparto a alta dilución, muy por debajo de los límites de saturación. Se hizo entonces evidente la necesidad de desarrollar una técnica de medidas que permitiera la obtención de datos confiables para concentraciones del orden de 10^{-5} en la fracción molar del hidrocarburo aromático.
- las soluciones de benceno en agua presentan grandes desviaciones positivas a la ley de Raoult, la cual se traduce en una alta volatilidad de estas soluciones, con lo que se dificulta aún más el problema analítico.
- muy baja velocidad de disolución de los hidrocarburos aromáticos en el agua.

Los detalles de la técnica desarrollada para la determinación de la solubilidad del benceno y del tolueno en el agua y para su determinación cuantitativa en soluciones muy diluidas son objeto de otra publicación (22).

3. Medida de los calores de solución

La técnica de medidas y el calorímetro empleado para la determinación de los calores de mezcla hidrocarburo aromático-ciclohexano fue la descrita por GOMEZ et al (23).

III. METODOS DE CALCULO

1. Estudio de la autoasociación por medidas de coeficientes de reparto (10).

Los parámetros de autoasociación considerados son:

a) fracción monomérica, $\alpha_{1,0}$: es la relación entre la concentración real en monomoléculas en la fase orgánica, $C_{1,0}$ y la concentración analítica del soluto en la misma fase, C_0 .

$$\alpha_{1,0} = \frac{C_{1,0}}{C_0} \quad (1)$$

De acuerdo a HUYSKENS y MEEUSSEN (10), $\alpha_{1,0}$ puede calcularse de acuerdo a la ecuación:

$$\alpha_{1,0} = \frac{P_{1,c}}{P_c} \quad (2)$$

donde $P_c = C_0/C_w$ es el coeficiente de reparto experimental; C_0 y C_w son respectivamente las concentraciones analíticas del soluto en la fase orgánica y en la fase acuosa. $P_{1,c}$ es el valor límite de P_c , obtenido por extrapolación a dilución infinita ($C_0 \rightarrow 0$).

b) Concentración en entidades, \bar{C}_0 :

Esta definida por la relación:

$$\bar{C}_0 = C_{1,0} + C_{2,0} + \dots + C_{n,0} = \sum_n C_{n,0}; \quad (3)$$

donde $C_{1,0}$, $C_{2,0}$, ..., $C_{n,0}$ representan las concentraciones del monómero, del dímero, ..., del polímero de grado n . \bar{C}_0 puede ser evaluada por medio de la integral de KREUZER (24):

$$\bar{C}_0 = \int_0^{C_{1,0}} \frac{dC_{1,0}}{\alpha_{1,0}} \quad (4)$$

la cual puede resolverse gráficamente si se conocen $\alpha_{1,0}$ y $C_{1,0}$ en función de concentración analítica, C_0 .

c. Número promedio de moléculas por entidad, n_N :

$$\text{Se define como } n_N = \frac{C_0}{\bar{C}_0} \quad (5)$$

2. Modelos de autoasociación considerados:

a) Modelo monómero - dímero:

Al considerar un equilibrio de dimerización simple del soluto en la fase orgánica, se obtiene la ecuación:

$$\frac{1 - \alpha_{1,0}}{\alpha_{1,0}^2} = 2 k_2 C_0 \quad (6)$$

donde k_2 es la constante de dimerización para la reacción $2B \rightleftharpoons B_2$.

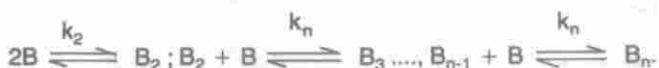
b) Modelo de autoasociación en cadena de MECKE-KEMPTER (14):

En este caso se considera la posibilidad de autoasociación en cadena para formar dímeros, trímeros, ..., polímeros, fijando la misma constante de equilibrio, k_M para todos los equilibrios sucesivos de autoasociación: $2B \rightleftharpoons B_2$; $B_2 + B \rightleftharpoons B_3$; etc; de esta manera se obtiene la ecuación:

$$1 - \sqrt{\alpha_{1,0}} = k_M \cdot C_{1,0} \quad (7)$$

c) Modelo de autoasociación en cadena de COGGESHALL y SAIER (15):

Se considera igualmente la existencia de asociados superiores, diferenciando dos constantes de equilibrio k_2 para la dimerización y k_n para la polimerización:



ABELLO y PANNETIER (16) desarrollaron una ecuación que permite evaluar simultáneamente las dos constantes:

$$\frac{1}{C_{1,0}} = k_n + k_2 \left(\frac{\alpha_{1,0}}{\frac{1}{n_N} - \alpha_{1,0}} \right) \quad (8)$$

3. Cálculo de entalpía promedio de autoasociación:

La entalpía promedio de formación de los enlaces de autoasociación, $\overline{\Delta H}$ puede evaluarse de acuerdo a la ecuación (12,13,17,18,19):

$$\Delta H_{INT,2} = \Delta H^{\circ}_{INT} + \left(1 - \frac{1}{n_N} \right) \cdot \overline{\Delta H} \quad (9)$$

donde $\Delta H_{INT,2}$ es el calor integral de solución expresado por mol de soluto y ΔH°_{INT} es su valor extrapolado a dilución infinita ($X_2 \rightarrow 0$).

IV. RESULTADOS

En las tablas 2 y 3 se presentan los resultados de las medidas de reparto del benceno y del tolueno para el sistema de solventes ciclohexano-agua a 298 K. Estos resultados se muestran también en las figuras 1 y 2. En la tabla 4 se dan los resultados calorimétricos para el sistema benceno-ciclohexano, expresando el calor integral por mol de benceno, $\Delta H_{INT,2}$, en función de la relación entre el número de moles de ciclohexano y de benceno, n_1/n_2 . La tabla 5 resume los resultados calorimétricos para el sistema tolueno-ciclohexano.

TABLA 2
COEFICIENTE DE REPARTO DEL BENCENO ENTRE
EL CICLOHEXANO Y EL AGUA A 298 K.

C_o	dC_o	C_w	dC_w	$P_c = \frac{C_o}{C_w}$	dP_c
(mol/l)		(mol/l)			
0,429 ±	0,008	0,00164 ±	0,00005	262 ±	13
0,470	0,008	0,00182 ±	0,00005	258 ±	12
0,511	0,008	0,00199	0,00005	256	11
0,593	0,008	0,00226	0,00005	262	10
0,616	0,008	0,00222	0,00006	277	11
0,653	0,008	0,00253	0,00006	258	9
0,668	0,008	0,00232	0,00006	287	11
0,856	0,010	0,00289	0,00008	296	12
0,92	0,01	0,00303	0,00007	303	11
0,93	0,01	0,00316	0,00008	294	10
0,94	0,01	0,00331	0,00009	282	11
1,08	0,01	0,00355	0,00009	303	11
1,16	0,01	0,00400	0,0001	287	11
1,22	0,01	0,00416	0,0001	292	10
1,29	0,02	0,0042	0,0001	308	11
1,35	0,02	0,0045	0,0001	297	11
1,42	0,02	0,0048	0,0001	295	10
1,43	0,02	0,0048	0,0001	298	12
1,70	0,03	0,0053	0,0001	320	15
2,10	0,02	0,0063	0,0002	333	12
2,26	0,02	0,0065	0,0001	346	11
2,42	0,02	0,0067	0,0002	364	13
2,42	0,02	0,0066	0,0002	364	13
2,42	0,02	0,0072	0,0002	338	12

TABLA 3

COEFICIENTE DE REPARTO DEL TOLUENO ENTRE
EL CICLOHEXANO Y EL AGUA A 298 K.

C_o (mol/l)	dC_o	C_w (mol/l)	dC_w	$P_c = \frac{C_o}{C_w}$	dP_c
1,10	± 0,02	0,00086	± 0,00009	1.280	± 147
1,13	0,02	0,00088	0,00009	1.288	146
1,21	0,02	0,00091	0,00009	1.333	148
1,48	0,02	0,00123	0,00009	1.207	110
1,52	0,02	0,00127	0,00009	1.200	108
1,56	0,03	0,00130	0,00009	1.202	107
1,56	0,03	0,00133	0,00010	1.179	105
1,60	0,02	0,00141	0,00010	1.134	96
1,62	0,02	0,00133	0,00010	1.218	104
1,64	0,02	0,00137	0,00010	1.190	101
1,66	0,02	0,00132	0,00010	1.254	107
1,74	0,02	0,00141	0,00010	1.235	100
2,29	0,01	0,0018	0,0001	1.270	87
2,31	0,01	0,0018	0,0001	1.292	86
2,48	0,02	0,0021	0,0001	1.208	77
2,50	0,02	0,0019	0,0001	1.318	90
2,58	0,02	0,0019	0,0001	1.387	92
2,62	0,02	0,0020	0,0001	1.341	94
2,64	0,02	0,0019	0,0001	1.411	101
2,69	0,02	0,0020	0,0001	1.322	87
2,75	0,02	0,0021	0,0001	1.325	92
2,78	0,02	0,0022	0,0001	1.264	84
2,96	0,04	0,0023	0,0001	1.272	87
3,06	0,04	0,0024	0,0001	1.284	90
3,15	0,04	0,0021	0,0001	1.478	105
3,38	0,04	0,0025	0,0001	1.331	92
3,41	0,04	0,0023	0,0001	1.503	104
3,50	0,04	0,0024	0,0001	1.462	100
3,75	0,04	0,0027	0,0001	1.373	91
3,90	0,04	0,0029	0,0002	1.349	89
4,08	0,04	0,0031	0,0002	1.306	82
4,16	0,04	0,0030	0,0002	1.384	88
4,39	0,03	0,0029	0,0002	1.498	94
4,62	0,03	0,0031	0,0002	1.487	97

TABLE 4

SISTEMA BENCENO - CICLOHEXANO. CALOR INTEGRAL DE SOLUCION
 $\Delta H_{INT,2}$, EN FUNCION DEL NUMERO DE MOLES DE CILOHEXANO
 POR MOL DE BENCENO, n_1/n_2 . T = 298 K.

$\frac{n_1}{n_2}$	$\frac{dn_1}{dn_2}$	$d \Delta H_{INT,2}$	$d \Delta H_{INT,2}$
$\left(\frac{\text{moles ciclohexano}}{\text{mol benceno}} \right)$		(J/mol benceno)	
8,22	± 0,04	2.977	± 179
9,03	0,12	3.046	213
10,28	0,12	3.100	189
11,37	0,10	3.095	206
13,20	0,18	3.106	213
16,44	0,08	3.218	193
20,55	0,16	3.237	200
27,40	0,26	3.269	204
38,76	0,55	3.203	244
43,40	0,86	3.272	276
45,11	0,70	3.435	256
50,90	0,84	3.345	298
58,10	1,10	3.413	344
82,21	0,98	3.317	241
117,4	1,9	3.456	262
164,4	3,6	3.445	299
188,1	9,7	3.652	558
274,0	9,7	3.553	472
411	21	4.474	749
822	84	4.072	1.054

TABLA 5

SISTEMA TOLUENO - CICLOHEXANO. CALOR INTEGRAL DE SOLUCION, $\Delta H_{INT,2}$ EN FUNCION DEL NUMERO DE MOLES DE CICLOHEXANO POR MOL DE TOLUENO, n_1/n_2 . T = 298 K.

$\frac{n_1}{n_2}$		$\frac{dn_1}{dn_2}$	$\Delta H_{INT,2}$		$d \Delta H_{INT,2}$
$\left(\frac{\text{moles ciclohexano}}{\text{mol tolueno}} \right)$			(J/mol tolueno)		
13,81	±	0,16	2.869	±	189
16,06		0,16	2.906		187
16,39		0,10	2.908		166
19,66		0,10	2.934		155
28,83		0,33	2.913		219
24,58		0,20	2.949		184
32,77		0,31	2.863		190
46,17		0,65	2.917		231
49,16		0,39	2.969		207
53,83		0,83	2.986		236
61,2		1,1	2.977		254
90,1		2,1	3.084		308
98,3		1,2	2.940		222
140,5		2,3	3.048		246
225		12	4.146		672
328		12	3.292		436
492		26	4.331		580
983		100	4.798		1.292

V. DISCUSION

1. Variación del coeficiente de reparto con la concentración.

En las figuras 1 y 2 se muestra la variación del coeficiente de reparto P_c en función de la concentración en la fase orgánica, para el benceno y el tolueno respectivamente.

En el caso del benceno, el ajuste de los datos por el método de los mínimos cuadrados, después de haber rechazado algunos pocos datos que se situaron por fuera del corredor de error, condujo a la relación lineal:

$$P_c = 242,97 \pm 45,268 C_o; \quad (10)$$

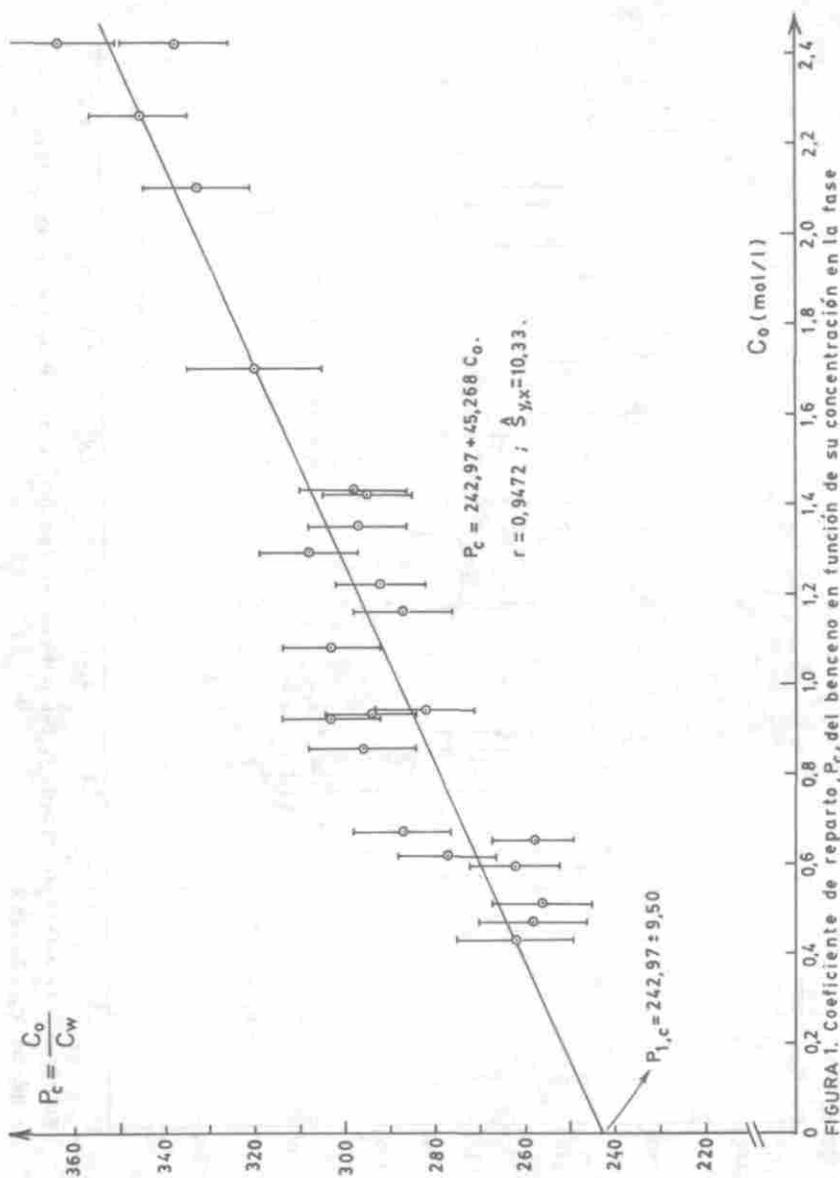


FIGURA 1. Coeficiente de reparto, P_c , del benceno en función de su concentración en la fase orgánica, C_o . $T = 298 \text{ K}$.

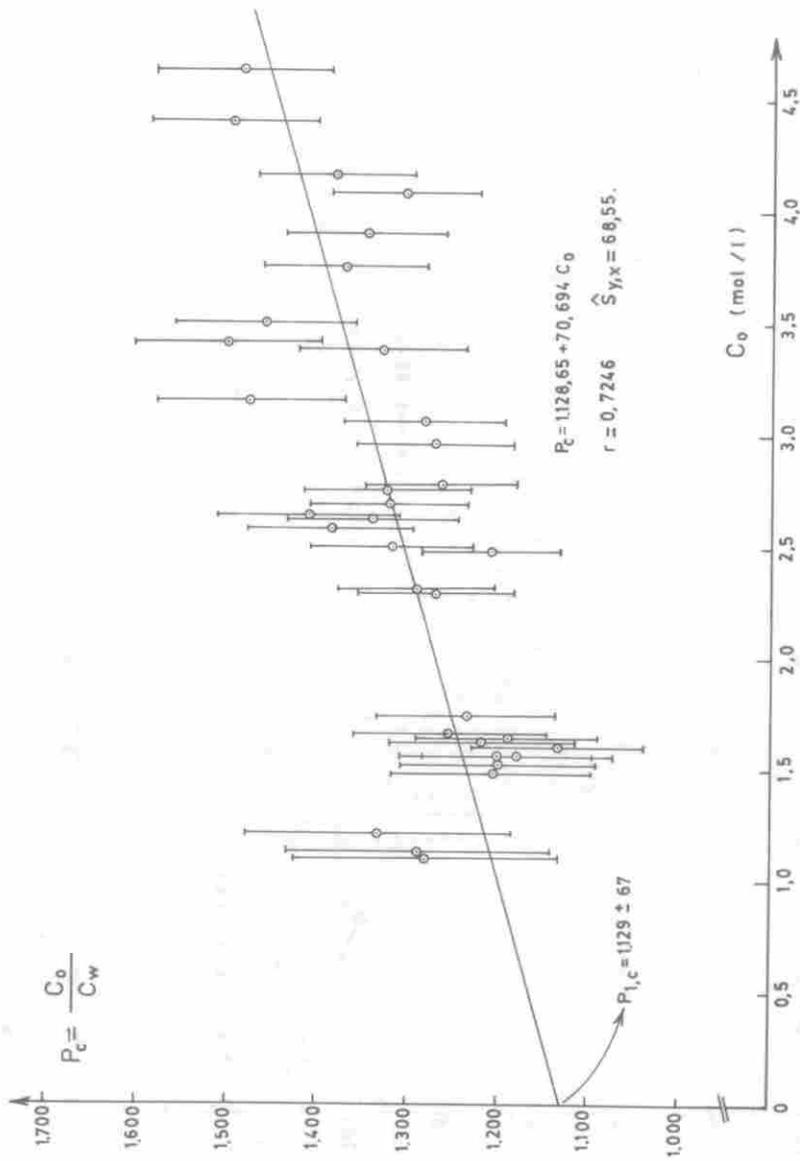


FIGURA 2 - Coeficiente de reparto, P_c , del tolueno en función de su concentración en la fase orgánica, C_o . $T = 298$ K.

y los parámetros del ajuste fueron:

$$N = 24; r = 0,9472; \hat{S}_{y,x} = 10,33$$

el coeficiente de reparto extrapolado a dilución infinita es entonces:

$$P_{1,c} = 242,97 \pm 9,50 \quad (11)$$

En el caso del tolueno, la ecuación ajustada es:

$$P_c = 1.128,65 \pm 70,694 C_o; \quad (12)$$

$$N = 34; r = 0,7246; \hat{S}_{y,x} = 68,55$$

$$P_{1,c} = 1.129 \pm 67 \quad (13)$$

Las ecuaciones lineales (10) y (12) se hallan representadas sobre las gráficas respectivas.

No fue posible obtener datos de P_c a mayor dilución ya que los datos de concentración más baja en la fase orgánica ($C_o = 0,429$ mol/l o sea $X_o = 0,046$ para el benceno) y ($C_o = 1,10$ mol/l o sea $X_o = 0,120$ para el tolueno) corresponden aproximadamente al límite experimental, debido a que el método de análisis de la fase acuosa ya no es lo suficientemente sensible ($C_w = 0,00164$ mol/l o sea $X_w = 2,97 \times 10^{-5}$ para el benceno) y ($C_w = 0,00086$ mol/l o sea $X_w = 1,56 \times 10^{-5}$ para el tolueno). Los datos obtenidos para ambos sistemas muestran cierta dispersión, debida principalmente a la dificultad en la determinación de la concentración en la fase acuosa, lo que conduce a un coeficiente de correlación para el ajuste lineal relativamente bajo. Sin embargo, para el número de datos considerado, la correlación es altamente significativa, como lo muestran los siguientes ensayos estadísticos para la hipótesis de una correlación nula, usando la distribución estadística de STUDENT (25):

$$\text{Benceno: } t = \frac{r(\sqrt{n-2})}{\sqrt{1-r^2}} = 12,1748$$

con 22 grados de libertad, $t_{99,5} = 3,1188$, por lo que la hipótesis de correlación nula debe ser rechazada.

$$\text{Tolueno: } t = \frac{r(\sqrt{n-2})}{\sqrt{1-r^2}} = 5,8284$$

El valor de $t_{99,5}$ con 32 grados de libertad es: 3,081, valor menor que el calculado y por ello la hipótesis de correlación nula también es rechazada.

De hecho, para 22 grados de libertad un coeficiente de correlación, r , mayor que 0,641 indica que la correlación es significativa con una probabilidad de error menor a 0,001; para 32 grados de libertad, considerando la misma probabilidad de error, el límite inferior del coeficiente de correlación pasa a ser 0,547 (26). De todas maneras, en las figuras, 1 y 2 se observa que la mayoría de los puntos se halla localizada dentro de un rango de un 5% a cada lado de la recta ajustada en el caso del benceno, y de un 8% en el caso del tolueno.

2. Calor de mezcla

Los resultados calorimétricos de los sistemas benceno-ciclohexano y tolueno-ciclohexano, consignados en las tablas 4 y 5 se representan gráficamente ($\Delta H_{INT,2}$ vs. n_1/n_2) con el fin de hallar el valor de ΔH_{INT} , el calor de mezcla a dilución infinita. De esta manera se obtuvieron:

$$\Delta H_{INT}^{\circ} = 4.100 \pm 500 \text{ J/mol}^{\circ}, \text{ para el benceno y}$$

$$\Delta H_{INT}^{\circ} = 4.700 \pm 1.000 \text{ J/mol}^{\circ}, \text{ para el tolueno.}$$

El valor de ΔH_{INT}° se obtiene en el diagrama de $\Delta H_{INT,2}$ vs. n_1/n_2 cuando la pendiente de la curva se hace nula o prácticamente nula. Este método de evaluación de ΔH_{INT}° presenta menos incertidumbre que el basado en la utilización del diagrama de $\Delta H_{INT,2}$ en función de la fracción molar del soluto, X_2 , por extrapolación a $X_2 = 0$, ya que en este caso la pendiente de la curva puede aumentar considerablemente en las vecindades de $X_2 = 0$, con lo cual la imprecisión en la extrapolación puede llegar a ser muy grande (27).

3. Fracción monomérica $\alpha_{1,0}$, concentración de entidades \bar{C}_o y número promedio de moléculas por entidad n_N .

La fracción monomérica del soluto en la fase orgánica se calcula de acuerdo a la ecuación (2), empleando para ello las ecuaciones (10) y (11) en el caso del benceno y las ecuaciones (12) y (13) para el tolueno. En ambos casos se calcula el valor de P_c para valores interpolados de C_o . La concentración en entidades \bar{C}_o por integración gráfica de la ecuación (4) de KREUZER (Gráfica de $1/\alpha_{1,0}$ vs $C_{1,0}$; $C_{1,0} = \alpha_{1,0} C_o$; $C_{1,0} = P_{1,c} C_w$).

El número promedio de moléculas por entidad se calcula de acuerdo a la ecuación (5). En la tabla 6 se resumen los resultados obtenidos para concentraciones C_o interpoladas hasta 2,0 mol/l. Al considerar estos resultados puede verse que la autoasociación del benceno y del tolueno es bastante débil. La fracción monomérica $\alpha_{1,0}$ para el benceno, que muestra una autoasociación mayor que el tolueno, es superior a 0,7 para concentraciones de 2 mol/l. Conclusiones similares pueden alcanzarse al considerar los datos de n_N , que presenta valores cercanos a la unidad. La magnitud de la autoasociación de los hidrocarburos aromáticos se hace más evidente al considerar la figura 3 donde además de los valores de $\alpha_{1,0}$ para el benceno y el tolueno se muestran los correspondientes a algunas sustancias que presentan autoasociación más fuerte. En el fenol (13) y en la anilina (2,12,18) tiene gran importancia la autoasociación por unión hidrógeno (OH---O y NH---N respectivamente). La autoasociación en la N,N-Dimetilanilina es más débil y se ha explicado por la formación de dímeros, por interacción entre los anillos aromáticos (28). Se observa que el benceno y el tolueno presentan una autoasociación aún mucho menos importante que la existente en la N, N-Dimetilanilina.

* En ambos casos el error es estimado sobre la gráfica, con base en la tendencia general de la curva.

TABLA 6

FRACCION MONOMERICA $\alpha_{1,0}$, CONCENTRACION DE ENTIDADES C_o Y NUMERO PROMEDIO DE MOLECULAS POR ENTIDAD n_N PARA EL BENCENO Y EL TOLUENO EN SOLUCION EN CICLOHEXANO. T = 298 K.

C_o (mol/l)	BENCENO			TOLUENO		
	$\alpha_{1,0}$	\bar{C}_o (mol/l)	n_N	$\alpha_{1,0}$	\bar{C}_o (mol/l)	n_N
0,1	0,982	0,099	1,009	0,994	0,0997	1,003
0,2	0,964	0,196	1,019	0,988	0,1988	1,006
0,3	0,947	0,292	1,028	0,982	0,2973	1,009
0,4	0,931	0,386	1,037	0,976	0,3953	1,012
0,5	0,915	0,478	1,046	0,970	0,4926	1,015
0,6	0,899	0,569	1,055	0,964	0,5888	1,019
0,8	0,870	0,746	1,073	0,952	0,7813	1,024
1,0	0,843	0,917	1,091	0,941	0,9699	1,031
1,5	0,782	1,323	1,134	0,914	1,4340	1,046
2,0	0,729	1,701	1,176	0,889	1,8832	1,062

4. Modelos de autoasociación

Se halló que el fenómeno de la autoasociación del benceno y del tolueno se describe más acertadamente por el modelo de asociación en cadena con dos constantes, k_2 y k_n [ecuación 8]. El modelo de dimerización simple solo se cumple hasta valores de C_o del orden de 0,3 a 0,4 mol/l para ambos hidrocarburos. Con el modelo de MECKE-KEMPTER la desviación es más pequeña y la relación lineal implicada en la ecuación (7) se cumple hasta valores de C_o de 0,6 a 0,7 mol/l. El modelo de asociación con dos constantes se cumple dentro de todo el rango de concentración considerado (hasta 2 mol/l), situación que se ilustra en la figura 4. En la tabla 7 se presentan las constantes de autoasociación calculadas según cada uno de los modelos, dentro del rango de concentración en la cual se cumplen.

TABLA 7

CONSTANTES DE AUTOASOCIACION DEL BENCENO Y DEL TOLUENO EN EL CICLOHEXANO, T = 298 K.

SOLUTO	MODELO			
	Dimerización k_2 (1/mol)	Mecke-Kempton k_M (1/mol)	Abello-Pannetier k_2 k_n (1/mol)	
Benceno	0,097	0,095	0,096	0,087
Tolueno	0,032	0,032	0,031	0,043

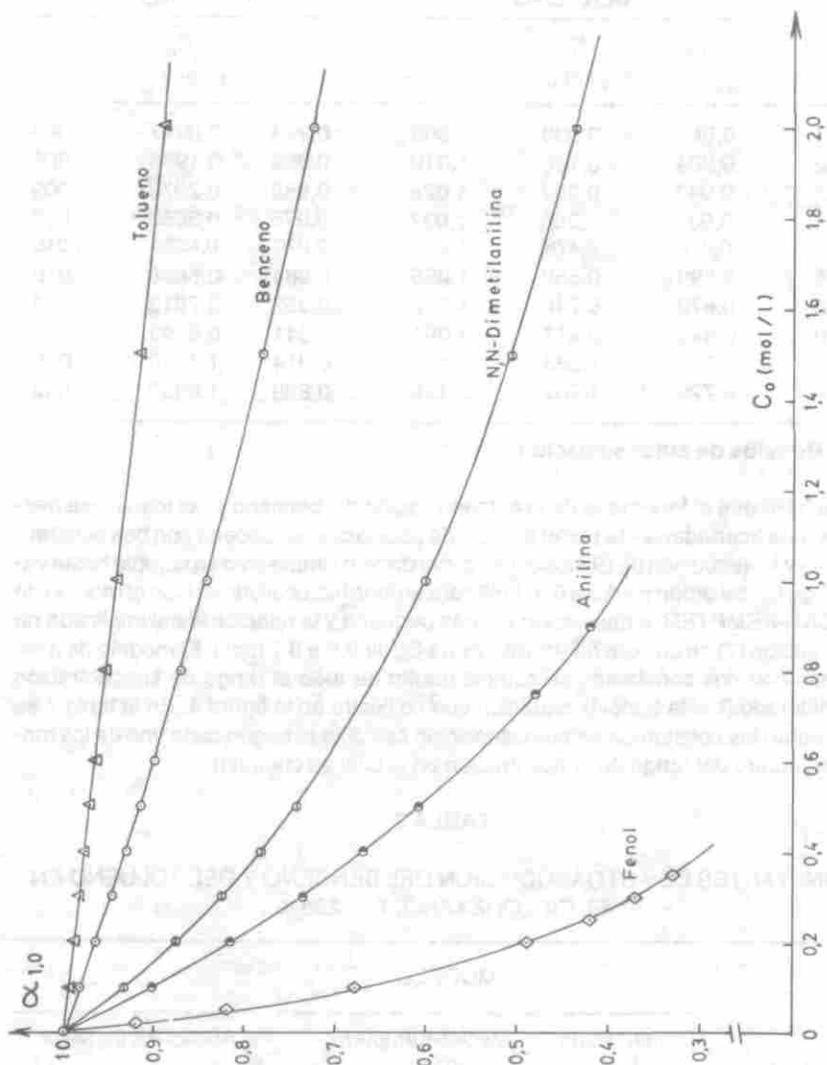


FIGURA 3. Fracción monomérica de varios solutos en ciclohexano. $T = 298 \text{ K}$.

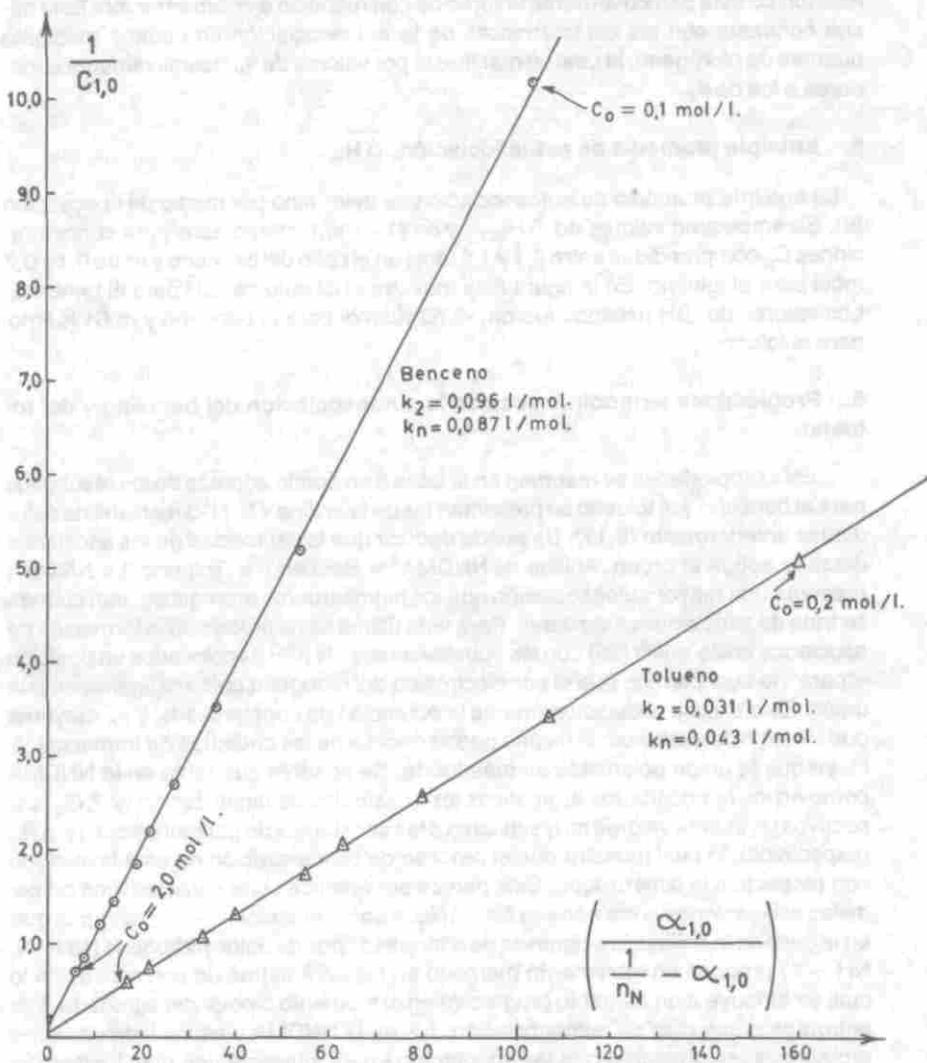


FIGURA 4. Determinación de las constantes de autoasociación k_2 y k_n del benceno y del tolueno por medio de la ecuación de Abello y Pannetier.

La magnitud de las constantes indica la baja estabilidad de los asociados implicados; se trata de constantes de formación considerablemente más pequeñas que las determinadas previamente en este laboratorio para uniones hidrógeno muy débiles, uniones del tipo $\text{OH} \cdots \pi$, entre fenoles y el benceno, las cuales se ubican en el rango de 0,1 a 5 l/mol (29). Se observó además que las constantes k_M y k_n no son significativamente distintas de la constante k_2 de lo cual se concluye que la polimerización no está particularmente favorecida con respecto a la dimerización. Este hecho contrasta con las características de la autoasociación en cadena mediante puentes de hidrógeno, la cual se manifiesta por valores de k_n definitivamente superiores a los de k_2 .

5. Entalpía promedio de autoasociación, $\overline{\Delta H}$.

La entalpía promedio de autoasociación se determinó por medio de la ecuación (9). Se emplearon valores de $\Delta H_{\text{INT},2}$ y de $(1 - 1/n_N)$ interpolados para concentraciones C_o comprendidas entre 0,1 y 1,0 mol/l en el caso del benceno y entre 0,1 y 0,7 mol/l para el tolueno. En la figura 5 se muestra el cálculo de $\overline{\Delta H}$ para el benceno. Los valores de $\overline{\Delta H}$ hallados fueron: -5,52 KJ/mol para el benceno y -5,61 KJ/mol para el tolueno.

6. Propiedades termodinámicas de la autoasociación del benceno y del tolueno.

Esta propiedades se resumen en la tabla 8 en donde además de los resultados para el benceno y el tolueno se presentan los de la anilina y N, N-dimetilanilina estudiadas anteriormente (2,12). Se puede deducir que la estabilidad de los asociados decrece según el orden: Anilina > NNDMA* > Benceno \approx Tolueno. La NNDMA presenta una mayor autoasociación que los hidrocarburos aromáticos, aun cuando se trata de asociaciones similares. Para esta última se ha propuesto la formación de asociados anillo-anillo (28) con los sustituyentes -N(CH₃)₂ colocados en posición "para", lo cual permite que el par electrónico del nitrógeno polarice ligeramente la unión. Esto explica satisfactoriamente la obtención de constantes k_2 y k_n mayores que en los hidrocarburos; lo mismo puede decirse de las entalpías de formación ΔH , ya que la unión polarizada es más fuerte. Se observa que tanto en la NNDMA como en los hidrocarburos aromáticos las constantes de dimerización (y ΔG_2 respectivos) presenta valores muy similares a las constantes de polimerización (y ΔG_n respectivos), lo cual muestra que el proceso de polimerización no está favorecido con respecto a la dimerización. Esta parece ser entonces una característica propia de las asociaciones entre núcleos bencénicos por interacción $\pi \cdots \pi$, mientras que en el caso de la anilina, la existencia de diferentes tipos de unión hidrógeno ($\text{NH} \cdots \text{N}$, $\text{NH} \cdots \pi$) produce un incremento marcado en los parámetros de polimerización lo cual se atribuye a un aumento progresivo en el momento dipolar del agregado. Las entropías promedias de autoasociación $\overline{\Delta S}$ en la NNDMA y en los hidrocarburos aromáticos son menores que las encontradas para interacciones más fuertes del tipo unión hidrógeno como las que presenta la anilina. Esto puede ser interpretado en términos de la "rigidez" del enlace que forma el asociado. En el caso de la anilina, la unión hidrógeno se realiza a través de un enlace sp^3 muy localizado, mientras que las interacciones anillo-anillo deben ser razonablemente "más flexibles" ya que se postulan a través de las nubes electrónicas π de los núcleos aromáticos.

* N,N - Dimetilanilina

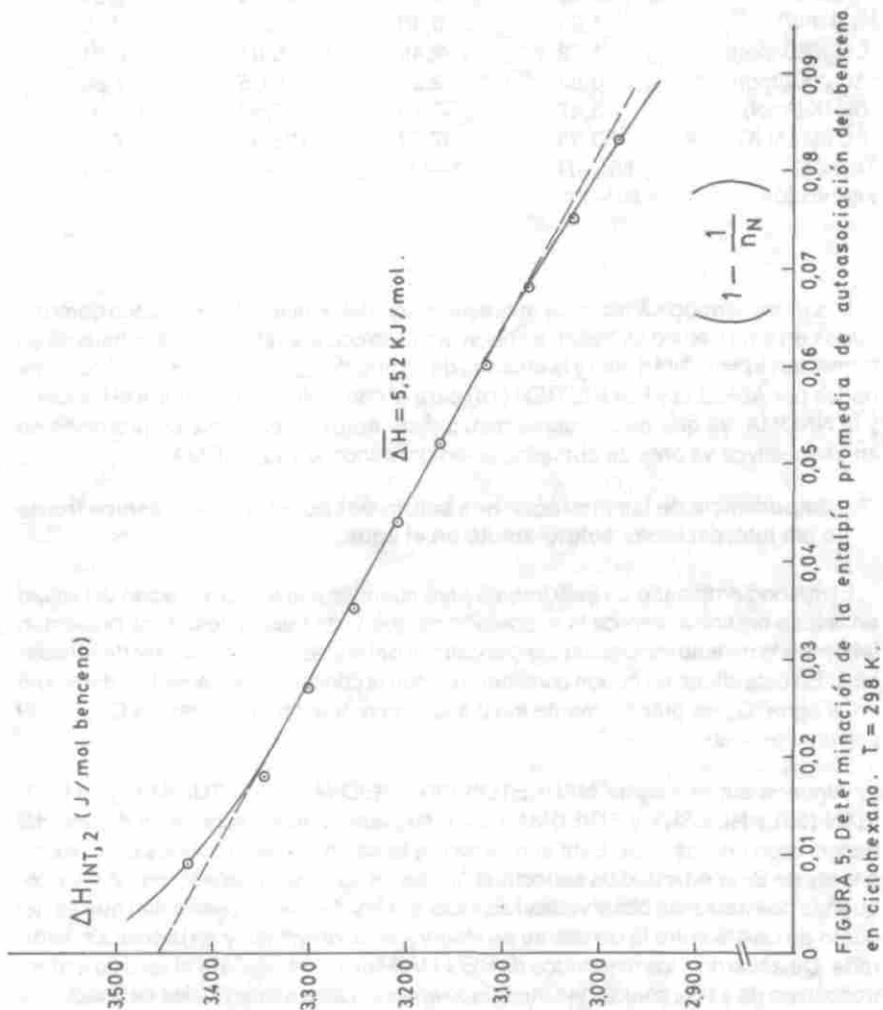


FIGURA 5. Determinación de la entalpía promedio de autoasociación del benceno en ciclohexano. $T = 298 \text{ K}$.

TABLA 8

-COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS DE AUTOASOCIACION DE ALGUNAS SUBSTANCIAS AROMATICAS EN EL CICLOHEXANO; T = 298 K.

Parámetro de autoasociación	Anilina	NNDMA	Benceno	Tolueno
K_2 (l/mol)	0,50	0,37	0,096	0,031
K_n (l/mol)	1,24	0,40	0,087	0,043
ΔG_2 (KJ/mol)	1,72	2,46	5,81	8,61
ΔG_n (KJ/mol)	-0,53	2,27	6,05	7,80
ΔH (KJ/mol)	-13,47	-8,79	-5,52	-5,61
ΔS (J/mol.K)	-50,95	-37,73	-38,00	-47,69
Tipo de Interacción	NH---N NH--- π π --- π	π --- π	π --- π	π --- π

Los datos termodinámicos de autoasociación del benceno y del tolueno determinados en este trabajo se hallan en buen acuerdo con los valores de la constante de formación $k_f = 0,244$ l/mol y la entalpía de formación $\Delta H_f = -6,74$ KJ/mol determinados por ABELLO y PANNETIER (18) para el complejo formado entre el benceno y la NNDMA, ya que estos valores resultan ser aproximadamente un promedio de los respectivos valores de autoasociación del benceno y la NNDMA.

7. Importancia de las interacciones soluto-soluto en la fase orgánica frente a las interacciones soluto-soluto en el agua.

El método empleado en este trabajo para cuantificar la autoasociación del soluto en la fase orgánica, implica la suposición de que en la fase acuosa si se presentan fenómenos de autoasociación y/o disociación del soluto, ellos deben ser despreciables. En esta situación puede considerarse que la concentración analítica del soluto en el agua, C_w es prácticamente igual a la concentración monomérica $C_{1,w}$, en el solvente acuoso.

Algunos autores como MARKETOS (30), REID et al, (31) TUCKER y CHRISTIAN (32) y ROSSKY y FRIEDMAN (33), sugieren la existencia de un dímero del benceno en fase acuosa. Esta afirmación se basa en las desviaciones observadas a la ley de Beer en estudios espectroscópicos de estas soluciones y en las muy pequeñas desviaciones observadas respecto a la ley de Henry, desviación que es del orden de un 4% entre la constante de Henry a dilución infinita y en la solución saturada. De acuerdo a los resultados de BEN-NAIM et al, (34,35,36) y al estudio espectroscópico de estas soluciones efectuado en este Laboratorio (7), las desviaciones a la ley de Beer no pueden ser utilizadas como argumento para sugerir la dimerización del benceno en el agua. TUCKER y CHRISTIAN (32) interpretan la desviación a la ley de Henry en términos de dimerización del soluto en el agua y calculan una constante de asociación de 0,85 l/mol. Aceptando el valor indicado por estos autores se observa que la concentración del monómero puede aproximarse a la concentración analítica, C_w , en la fase acuosa y por consiguiente no se afecta sensiblemente el estudio hecho respecto a la autoasociación en la fase orgánica. Debe ade-

más tenerse en cuenta que la desviación a la ley de Henry en estas soluciones de benceno en agua ha sido motivo de importante controversia en la literatura, ya que mientras algunos autores reportan su cumplimiento en todo el rango de concentración (37,38), otros establecen que se presenta una ligera desviación (32,33,39).

Las interacciones soluto-soluto en soluciones acuosas a bajas concentraciones, han sido cuidadosamente estudiadas por diversos autores mediante métodos volumétricos precisos. Particularmente en el caso de los alcoholes, FRANKS (40), NAKANISHI (41), HVIDT et al. (42) y FRIEDMAN y SCHERAGA (43) establecen que la disminución inicial en el volumen molar aparente del alcohol hasta un mínimo, con relación al valor correspondiente a la dilución infinita, es atribuida a la formación de dímeros, mientras que el aumento posterior es interpretado en términos de interacciones hidrofóbicas de las cadenas hidrocarbonadas del alcohol, a concentraciones relativamente moderadas. Los estudios volumétricos hechos en este laboratorio (7,8) con las soluciones acuosas del benceno muestran que el volumen molar parcial del benceno permanece constante en todo el rango de existencia de la solución y es igual al volumen molar parcial a dilución infinita ($\bar{V}_{C_6H_6}^{\infty} = 83,3$ ml/mol). Se puede demostrar que en estas condiciones el volumen molar aparente también permanece constante, lo cual estaría indicando que la desviación a la idealidad de la solución no cambia con la concentración, y a diferencia de los alcoholes, esto implica que en las soluciones benceno-agua no se presentan interacciones benceno-benceno (dimerización).

La desviación con relación a la solución ideal, evidente al comparar el volumen molar parcial del benceno a dilución infinita ($\bar{V}_{C_6H_6}^{\infty} = 83,3$ ml/mol) con el volumen molar del benceno puro ($V_{C_6H_6}^{\bullet} = 89,42$ ml/mol a 25° C) y al observar una desviación positiva de los datos de presión de vapor con una constante de Henry, constante dentro de un 4%, se explica entonces en términos de interacciones benceno-agua del tipo OH--- π . DUTTA-CHOUDHURY et al. (39) estudian estas interacciones a partir de medidas de solubilidad y presión de vapor y sugieren la posibilidad de que una sola molécula del soluto interactúa con muchas moléculas del solvente, con lo cual se altera considerablemente la estructura del agua, existiendo al mismo tiempo una perturbación del complejo agua-benceno formado, provocada por las moléculas vecinas del soluto.

Las propiedades termodinámicas de las interacciones OH--- π entre los hidrocarburos aromáticos y el agua, así como su importancia en la solubilización y transferencia desde medios orgánicos hasta la fase acuosa, se discuten en detalle en otras publicaciones de este laboratorio (7,8).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo hace parte del Proyecto de Investigación ISS-1: "Interacciones soluto-solvente" de la Sección de Físicoquímica del Departamento de Química; Facultad de Ciencias; Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.E. Los autores agradecen a Colciencias la financiación parcial del Proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. A. GOMEZ, J. MULLENS and P. HUYSKENS. J. Phys. Chem., 76. 4011 (1972).

2. A. GOMEZ. O. Thèse de Doctorat. Katholieke Universiteit te Leuven. Faculteit der Wetenschappen. Leuven. Belgique. (1971).
3. R. PEREZ. N. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. (1975).
4. R. PEREZ N y A. GOMEZ O. Rev. Col. de Química, 7, 65 (1977).
5. P. HUYSKENS and J. TACK. J. Phys. Chem. 79, 1654 (1975).
6. R. GOMEZ C. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá (1979).
7. C. EWERT DE G. Tesis de Grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. (1983).
8. A. GOMEZ O. y C. EWERT DE G. "Propiedades Termodinámicas de transferencia de algunos hidrocarburos aromáticos desde el ciclo hexano hasta el agua. Estudio de interacciones aromático-agua". (Artículo de preparación).
9. W. NERNST. Z. Phys. Chem 8, 110 (1891)
10. E. MEEUSSEN et P. HUYSKENS. J. Chim. Phys., 845 (1966)
11. I. HANSENS, CH. DENEUTER J. MULLENS et P. HUYSKENS. Bull. Soc. Chim. France, 3942 (1968); ver además: J. MULLENS, I. HANSENS et P. HUYSKENS. J. Chim. Phys. 68, 1417 (1971).
12. A. GOMEZ, L. LAMBERTS et P. HUYSKENS. Bull. Soc. Chim. France, 1734 (1972).
13. J. TACK et P. HUYSKENS. J. Chim. Phys, 1231 (1974).
14. H. KEMPTER and R. MECKE. Z. Physik. Chem. 46B, 229 (1940).
15. N.D. COGGESHALL and E. L. SAIER. J. Am. Chem. Soc., 73, 5414 (1951).
16. L. ABELLO et G. PANNETIER. J. Chim. Phys., 66, 397 (1969); ver además: L. ABELLO, B. SERVAIS, M. KERN et G. PANNETIER. Bull. Soc. Chim. France, 4360 (1968).
17. R. MECKE. Naturwissenschaften 31, 248 (1943); Z. Elektrochem. 52, 107 (1948); Discuss. Faraday Soc. 9, 1961 (1950).
18. L. ABELLO et G. PANNETIER. Bull. Soc. Chim. France, 3756 (1967).
19. M KERN, L. ABELLO, D. CACERES et G. PANNETIER. Bull Soc. Chim. France, 3849 (1970).
20. N. BAUER and S.Z. LEWIN. "Physical Methods of Organic Chemistry" in Techniques of Organic Chemistry. Vol. I. Part 1. 3th Ed (A. WEISSBERGER, Ed.), Interscience Publishers, New York. (1959).
21. J.A. RIDDICK and W. BUNGER. "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", in Techniques of Chemistry, (A. Weissberger Ed), 3th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Vol. II. New York (1970).

22. C. EWERT DE G. y A. GOMEZ O. "Determinación analítica de benceno y tolueno en soluciones acuosas por espectroscopía ultravioleta". (Artículo en preparación).
23. A. GOMEZ, P. DE MILLERI P. y C. EWERT DE G. "Diseño, construcción y calibración de un calorímetro de solución de precisión media. (Rev. Col. de Química, en prensa).
24. J. KREUZER. Z. Physik. Chem., **53B**, 213 (1943).
25. M.R. SPIEGEL. "Schaum's Outline of Theory and Problems of Statistics". Schaum Publishing Co., New York, (1961).
26. V.V. NALIMOV. "The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis", Pergamon Press, Oxford (1963).
27. A. GOMEZ. O. "Calores de solución y propiedades termodinámicas relacionadas, un método gráfico general de cálculo". (Rev. Col. de Química, en prensa).
28. PH. DUTERME, G. DEBECKER et P. HUYSKENS. Ann. Soc. Sci. Bruxelles, Tome 82-1, 91 (1968).
29. N. RODRIGUEZ, M. Tello y A. GOMEZ. Rev. Col. Quim. **9**, 37 (1979).
30. D.G. MARKETOS. Anal. Chem, **41**, 195 (1969).
31. D.S. REID, M. A. J. QUICKENDEN and F. FRANKS. Nature, 224 (5226), 1293 (1969).
32. E.E. TUCKER and S.D. CHRISTIAN. J. Phys. Chem. **83**, 426 (1979).
33. P.J. ROSSKY and H.L. FRIEDMAN, J. Phys. Chem. **84**, 587 (1980).
34. A. BEN-NAIM and J. WILF. J. Chem. Phys. **70**, 771 (1979).
35. A. BEN-NAIM and J. WILF. J. Phys. Chem, **84**, 583 (1980).
36. A. BEN-NAIM, J. WILF and M. YAACOBI. J. Phys. Chem. **77**, 95 (1973).
37. J. H. SAYLOR, J. M. STUCKEY and P.M. GROSS. J. Am. Chem. Soc. **60**, 373 (1938).
38. G. AMIDON and S.T. ANIK. J. Phys. Chem., **84**, 970 (1980).
39. M.K. DUTTA-CHOUDHURY, N. MILJEVIC and A VAN HOOK. J. Phys. Chem. **86**, 1711 (1982).
40. F. FRANKS (Ed). "Water, A. comprehensive Treatise". Plenum Press, New York. V. 4 Chap. 1. (1975).
41. K. NAKANISHI. Bul. Chem. Soc. Japan, **33**, 793 (1960).
42. A. HVIDT, R. MOSS and G. NIELSEN. Acta Chem. Scand. **B32**, 274 (1978).
43. M.E. FRIEDMAN and H.A. SCHERAGA. J. Phys. Chem. **69**, 3795 (1965).