

INVESTIGACION

Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. IX. Volumen molar, refracción molar, y viscosidad de las disoluciones de laurato de n-hexilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno

Por V. Flores Luque.—Departamento de Química Técnica de la Universidad de Sevilla

M. Galán Vallejo y M. A. López Torres.—Departamento de Química Técnica de la Universidad de Cádiz

C. Gómez Herrera.—Instituto de la Grasa y sus Derivados. Apartado 1078. Sevilla-12

RESUMEN

Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. IX. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de las disoluciones de laurato de n-hexilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno

PALABRAS-CLAVE: Densidad - Índice de refracción - Laurato de n-hexilo
Miscela - Viscosidad

En todas las disoluciones estudiadas, los valores del volumen molar y de la refracción molar presentan variaciones lineales en función de la fracción molar del laurato.

Las características de estas miscelas se ajustan a la ecuación de fluidéz de Hildebrand. Su parámetro « V_0 » es una función lineal de la fracción molar del laurato.

En lo referente a estas tres características, el comportamiento de las miscelas de laurato de n-hexilo estudiadas no difiere significativamente del correspondiente a una mezcla «ideal» de dos líquidos orgánicos.

SUMMARY

Physico-chemical studies concerning miscellas of vegetable oils. IX. Molar volume, molar refraction and viscosity for n-hexyl laurate solutions in hexane, cyclohexane, trichloroethylene or tetrachloroethylene

KEY-WORDS: Density - Miscella - n-Hexyl laurate - Refraction index - Viscosity

Values of molar volume and molar refraction for every studied solutions show linear plots versus molar fractions of n-hexyl laurate.

Data for these solutions agree with the fluidity equation of Hildebrand. Its parameter « V_0 » is a linear function of n-hexyl laurate molar fraction.

The behaviour of studied solutions relating to three characteristics does not disagree significantly with that one corresponding to an «ideal» mixture of two organic liquids.

RÉSUMÉ

Études physico-chimiques des miscellas des huiles végétales. IX. Volume molaire, réfraction molaire et viscosité des solutions de laurate de n-hexyle dans hexane, cyclohexane, trichloroéthylène ou tétrachloroéthylène

MOTS-CLÉS: Indice de réfraction - Laurate de n-hexyle - Masse volumique - Miscella - Viscosité

Les valeurs du volume molaire et de la réfraction molaire montrent, pour toutes les solutions étudiées, des variations linéaires en fonction de la fraction molaire de laurate de n-hexyle.

Les caractéristiques de ces miscellas s'ajustent à l'équation de fluidité de Hildebrand. Son paramètre « V_0 » est une fonction linéaire de la fraction molaire de laurate de n-hexyle.

Dans ce qui concerne ces trois caractéristiques, le comportement des miscellas du laurate de n-hexyle étudiées ne s'écarte pas significativement de celui qui correspond à un mélange «ideal» de deux liquides organiques.

1.—INTRODUCCION

El objeto del presente trabajo es comparar los comportamientos de las miscelas de los ácidos láurico y oleico, descritos en los trabajos que se citan en la VII comunicación de esta serie (1), y de las miscelas de laurato de metilo, estudiados en la VIII comunicación de la misma (2), con el comportamiento de las miscelas de laurato de n-hexilo. Este éster presenta una estructura molecular lineal que difiere de los productos anteriormente estudiados en longitud, en posición del grupo funcional, o en ambas conjuntamente.

En la presente comunicación se estudian las relaciones existentes entre los volúmenes molares, las refracciones molares y las viscosidades, con la temperatura y con la composición, de las miscelas de laurato de n-hexilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno. Se presenta también el ajuste a la ecuación de fluidéz de Hildebrand (3) de las viscosidades y volúmenes molares de estas miscelas.

2.—PARTE EXPERIMENTAL

2.1.—Productos empleados

Laurato de n-hexilo.—Se ha utilizado laurato de n-hexilo sintetizado en el laboratorio (4). El producto, una vez puri-

ficado, tiene a 20° C una densidad de 0,8603 g/mL y su peso molecular medio es de 284,5. Su cromatografía gaseosa dio una pureza del 99,8 %.

Hexano.—Se ha utilizado hexano de 0,6707 g/mL de densidad a 20° C y peso molecular medio de 86,2. Su cromatografía gaseosa dio una pureza del 96 %.

Ciclohexano.—Se ha utilizado ciclohexano de 0,7817 g/mL de densidad a 20° C y peso molecular medio de 84,2. Su cromatografía gaseosa dio una pureza del 99,7 %.

Tricloroetileno.—Se ha utilizado tricloroetileno de 1,4687 g/mL de densidad a 20° C y peso molecular medio de 131,4. Su cromatografía gaseosa dio una pureza del 99,5 %.

Tetracloroetileno.—Se ha utilizado tetracloroetileno de 1,6289 g/mL de densidad a 20° C y peso molecular medio de 165,8. Su cromatografía gaseosa dio una pureza del 99 %.

2.2.—Preparación de las miscelas

Las miscelas se han preparado por pesada a temperatura ambiente (20-23° C), presentándose todas en forma de fase líquida homogénea.

2.3.—Aparatos utilizados

Son los indicados en el trabajo anterior (2).

2.4.—Resultados experimentales

Los resultados obtenidos se indican en las Tablas I a IV. Los datos correspondientes a cada fracción molar y a cada temperatura son, de arriba a abajo, densidad (gramos/militro), índice de refracción y viscosidad dinámica (milipascales.segundos). Las medidas que no han sido posible efectuar vienen marcadas con un guión.

TABLA I
Disoluciones de laurato de n-hexilo en hexano

F.M	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
1.0	0,8742	0,8709	0,8674	0,8640	0,8603	0,8564	0,8530	0,8493	0,8455
	—	—	1,4405	1,4385	1,4370	1,4350	1,4330	1,4315	1,4295
	12,47	10,35	8,70	7,44	6,45	5,56	4,92	4,38	3,91
0.9	0,8673	0,8635	0,8604	0,8566	0,8529	0,8486	0,8454	0,8419	0,8379
	—	—	1,4385	1,4360	1,4345	1,4335	1,4310	1,4300	1,4275
	9,90	8,28	7,10	6,12	5,29	4,64	4,13	3,67	3,30
0.8	0,8592	0,8560	0,8522	0,8485	0,8444	0,8408	0,8371	0,8342	0,8315
	—	—	1,4375	1,4345	1,4335	1,4305	1,4290	1,4285	1,4255
	7,91	6,73	5,80	5,09	4,41	4,00	3,60	3,20	2,85
0.7	0,8515	0,8483	0,8441	0,8420	0,8375	0,8343	0,8307	0,8268	0,8243
	—	—	1,4370	1,4340	1,4315	1,4295	1,4280	1,4275	1,4245
	6,65	5,77	5,02	4,37	3,90	3,50	3,12	2,83	2,50
0.6	0,8400	0,8356	0,8324	0,8282	0,8243	0,8206	0,8171	0,8127	0,8090
	—	—	1,4350	1,4320	1,4300	1,4275	1,4270	1,4265	1,4215
	5,29	4,63	4,10	3,68	3,32	2,97	2,65	2,30	2,10
0.5	0,8268	0,8238	0,8200	0,8161	0,8120	0,8079	0,8045	0,8005	0,7964
	—	—	1,4310	1,4280	1,4265	1,4235	1,4210	1,4205	1,4175
	4,00	3,60	3,20	2,95	2,60	2,41	2,20	1,95	1,70
0.4	0,8087	0,8057	0,8022	0,7990	0,7947	0,7909	0,7871	0,7826	0,7785
	—	—	1,4255	1,4240	1,4220	1,4175	1,4165	1,4160	1,4120
	2,82	2,59	2,36	2,15	1,92	1,82	1,67	1,51	1,33
0.3	0,7858	0,7850	0,7822	0,7779	0,7746	0,7702	0,7664	0,7622	0,7569
	—	—	1,4200	1,4175	1,4160	1,4130	1,4105	1,4095	1,4065
	2,09	1,89	1,72	1,58	1,46	1,33	1,23	1,15	1,07
0.2	0,7664	0,7624	0,7582	0,7539	0,7498	0,7457	0,7418	0,7381	0,7333
	—	—	1,4125	1,4105	1,4090	1,4035	1,4010	1,4000	1,3985
	1,32	1,20	1,12	1,03	0,96	0,89	0,85	0,80	0,76
0.1	0,7337	0,7306	0,7262	0,7221	0,7179	0,7127	0,7086	0,7043	0,7000
	—	—	1,3985	1,3955	1,3940	1,3920	1,3895	1,3875	1,3845
	0,96	0,91	0,84	0,77	0,72	0,67	0,64	0,61	0,58
0.0	0,6810	0,6792	0,6780	0,6751	0,6707	0,6662	0,6616	0,6567	0,6520
	—	—	1,3840	1,3820	1,3800	1,3765	1,3730	1,3710	1,3670
	0,53	0,51	0,48	0,46	0,44	0,42	0,40	0,38	—

TABLA II
Disoluciones de laurato de n-hexilo en ciclohexano

F.M.	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
1,0	0,8742	0,8709	0,8674	0,8640	0,8603	0,8564	0,8530	0,8493	0,8455
	—	—	1,4405	1,4385	1,4370	1,4350	1,4330	1,4315	1,4295
	12,47	10,35	8,70	7,44	6,45	5,56	4,92	4,38	3,91
0,9	0,8706	0,8673	0,8643	0,8608	0,8570	0,8529	0,8495	0,8456	0,8419
	—	—	1,4390	1,4380	1,4365	1,4345	1,4320	1,4310	1,4285
	10,78	9,11	7,71	6,63	5,74	5,02	4,44	3,97	3,55
0,8	0,8672	0,8649	0,8610	0,8572	0,8532	0,8495	0,8459	0,8418	0,8385
	—	—	1,4380	1,4370	1,4360	1,4340	1,4315	1,4305	1,4280
	9,60	8,13	7,00	6,00	5,22	4,54	4,06	3,62	3,27
0,7	0,8635	0,8610	0,8571	0,8530	0,8492	0,8451	0,8418	0,8381	0,8339
	—	—	1,4375	1,4360	1,4355	1,4335	1,4305	1,4295	1,4270
	8,77	7,41	6,38	5,45	4,79	4,21	3,73	3,38	3,04
0,6	0,8589	0,8560	0,8526	0,8481	0,8445	0,8406	0,8368	0,8328	0,8289
	—	—	1,4365	1,4355	1,4345	1,4330	1,4295	1,4285	1,4260
	7,83	6,60	5,70	4,90	4,30	3,81	3,50	3,20	2,80
0,5	0,8545	0,8521	0,8482	0,8437	0,8400	0,8361	0,8327	0,8287	0,8242
	—	—	1,4360	1,4345	1,4340	1,4320	1,4285	1,4280	1,4255
	6,85	5,80	5,01	4,37	3,92	3,45	3,20	2,80	2,55
0,4	0,8463	0,8445	0,8406	0,8363	0,8324	0,8283	0,8246	0,8197	0,8160
	—	—	1,4345	1,4335	1,4320	1,4310	1,4275	1,4260	1,4240
	5,89	5,00	4,34	3,80	3,43	3,10	2,80	2,50	2,30
0,3	0,8401	0,8371	0,8330	0,8298	0,8254	0,8212	0,8174	0,8126	0,8094
	—	—	1,4330	1,4315	1,4310	1,4295	1,4265	1,4245	1,4220
	4,85	4,20	3,72	3,27	2,94	2,63	2,39	2,21	2,00
0,2	0,8297	0,8265	0,8218	0,8185	0,8139	0,8092	0,8057	0,8008	0,7970
	—	—	1,4315	1,4300	1,4290	1,4275	1,4245	1,4225	1,4200
	3,74	3,21	2,83	2,53	2,28	2,06	1,88	1,73	1,59
0,1	0,8157	0,8127	0,8097	0,8048	0,8009	0,7960	0,7918	0,7867	0,7828
	—	—	1,4300	1,4285	1,4275	1,4240	1,4215	1,4200	1,4180
	2,84	2,57	2,29	2,00	1,80	1,69	1,54	1,40	1,20
0,0	—	—	0,7900	0,7863	0,7817	0,7766	0,7723	0,7671	0,7623
	—	—	1,4295	1,4275	1,4245	1,4215	1,4190	1,4170	1,4140
	—	—	1,43	1,29	1,19	1,09	1,00	0,91	0,84

El último de los dígitos que aparecen para cada una de las medidas es aquel que se ve afectado por los límites de confianza del método experimental utilizado.

3.—DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1.—Volúmenes molares y refracciones molares de las miscelas

A partir de los datos experimentales se han calculado los volúmenes molares y las refracciones molares de las miscelas a las distintas temperaturas.

Para cada tipo de miscelas y cada temperatura se encuentra una regresión lineal de las propiedades citadas frente a las fracciones molares del éster en las miscelas, que presenta, en todos los casos, un valor de «VNJ» (*) inferior a 0,022.

Estas regresiones pueden expresarse de la forma siguiente:

$$P_M = P_1 + (P_2 - P_1) x_{\text{éster}}$$

donde P_M es el valor de la propiedad molar de la miscela, $x_{\text{éster}}$ es la fracción molar de laurato de n-hexilo y P_1 y P_2 son parámetros de la recta de regresión, que deben corresponder a los valores de la propiedad molar para el disolvente y laurato de n-hexilo utilizados, admitiendo la hipótesis de que las miscelas se comportan como mezclas ideales de dos líquidos orgánicos sin ionizar.

(*) VNJ es el porcentaje de la varianza de la variable dependiente no justificado por la regresión lineal: $VNJ = 100 (1 - r^2) (N - 1) / (N - 2)$. «r» es el coeficiente de correlación lineal y «N» el número de pares de datos.

TABLA III
Disoluciones de laurato de n-hexilo en tricloroetileno

F.M.	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
1,0	0,8742	0,8709	0,8674	0,8640	0,8603	0,8564	0,8530	0,8493	0,8455
	—	—	1,4405	1,4385	1,4370	1,4350	1,4330	1,4315	1,4295
	12,47	10,35	8,70	7,44	6,45	5,56	4,92	4,38	3,91
0,9	0,8927	0,8891	0,8846	0,8817	0,8779	0,8736	0,8700	0,8659	0,8620
	—	—	1,4415	1,4395	1,4375	1,4360	1,4340	1,4315	1,4300
	10,70	9,09	7,97	6,90	5,90	5,10	4,50	4,05	3,61
0,8	0,9134	0,9093	0,9053	0,9016	0,8976	0,8934	0,8894	0,8855	0,8816
	—	—	1,4420	1,4400	1,4380	1,4365	1,4345	1,4325	1,4305
	9,43	8,19	7,00	6,15	5,23	4,51	4,03	3,61	3,24
0,7	0,9392	0,9355	0,9313	0,9272	0,9230	0,9184	0,9147	0,9106	0,9066
	—	—	1,4430	1,4415	1,4400	1,4375	1,4360	1,4335	1,4315
	8,27	7,30	6,34	5,50	4,61	4,02	3,64	3,26	2,95
0,6	0,9678	0,9640	0,9595	0,9552	0,9505	0,9455	0,9418	0,9379	0,9336
	—	—	1,4445	1,4435	1,4415	1,4390	1,4375	1,4350	1,4330
	7,20	6,45	5,62	4,85	3,98	3,51	3,17	2,89	2,64
0,5	1,0037	1,0004	0,9958	0,9912	0,9868	0,9826	0,9779	0,9737	0,9686
	—	—	1,4465	1,4455	1,4440	1,4415	1,4400	1,4375	1,4345
	6,04	5,61	4,91	4,40	3,55	3,13	2,90	2,64	2,40
0,4	1,0513	1,0475	1,0430	1,0381	1,0330	1,0285	1,0237	1,0182	1,0134
	—	—	1,4485	1,4475	1,4460	1,4440	1,4425	1,4395	1,4370
	5,09	4,69	4,17	3,69	3,10	2,80	2,55	2,32	2,12
0,3	1,1087	1,1036	1,0985	1,0938	1,0881	1,0834	1,0774	1,0720	1,0660
	—	—	1,4520	1,4510	1,4490	1,4475	1,4450	1,4425	1,4400
	4,13	3,66	3,28	2,95	2,62	2,39	2,18	1,99	1,81
0,2	1,1919	1,1866	1,1808	1,1754	1,1693	1,1637	1,1576	1,1518	1,1455
	—	—	1,4585	1,4570	1,4550	1,4530	1,4500	1,4475	1,4450
	3,12	2,91	2,60	2,34	2,15	1,94	1,76	1,66	1,58
0,1	1,3042	1,2970	1,2893	1,2854	1,2802	1,2743	1,2675	1,2604	1,2534
	—	—	1,4670	1,4645	1,4615	1,4605	1,4580	1,4560	1,4535
	2,09	1,95	1,76	1,64	1,56	1,47	1,36	1,26	1,18
0,0	1,4980	1,4931	1,4832	1,4778	1,4687	1,4603	1,4518	1,4429	1,4343
	—	—	1,4815	1,4780	1,4750	1,4720	1,4695	1,4665	1,4640
	0,91	0,87	0,83	0,79	0,75	0,70	0,66	0,64	0,60

En las Tablas V y VI se recogen los valores de P_1 y P_2 correspondientes a cada una de las mezclas estudiadas, junto con las magnitudes molares de los diferentes disolventes usados y del éster. Los límites de confianza del 95 % (expresados en mililitros por mol) se estiman en los valores siguientes:

	Volumen molar	Refracción molar
Hexano	± 2,0	± 0,6
Ciclohexano	± 0,6	± 0,2
Tricloroetileno	± 1,0	± 0,7
Tetracloroetileno ..	± 1,0	± 0,3
Laurato de n-hexilo .	± 2,0	± 0,7

Se deduce de los valores indicados en las Tablas V y VI que el comportamiento de las mezclas estudiadas, en lo referente al volumen molar y la refracción molar, no difiere significativamente del correspondiente a la hipótesis antes formulada.

3.2.—Relación entre la viscosidad dinámica y el volumen molar

Hildebrand (3), basándose en un trabajo de Batschinski (5), dedujo para compuestos químicos puros una ecuación que relaciona la viscosidad dinámica con el volumen molar:

$$\Phi = B (V - V_0) / V_0$$

donde Φ es la fluidez (inversa de la viscosidad dinámica) y V es el volumen molar. V_0 es el volumen límite, es decir, el volumen para el cual las moléculas están lo suficientemente agrupadas como para impedir la autodifusión y el flujo viscoso, sin que se anule el flujo plástico.

Los valores correspondientes a las mezclas estudiadas se ajustan a la ecuación de Hildebrand con un valor de «VNJ» inferior a 0,45.

Los valores de los parámetros B y V_0 para las mezclas estudiadas, en unión de sus límites de confianza del 95 %, se dan en las Tablas VII y VIII respectivamente.

TABLA IV
Disoluciones de laurato de n-hexilo en tetracloroetileno

F.M.	0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
1,0	0,8742	0,8709	0,8674	0,8640	0,8603	0,8564	0,8530	0,8493	0,8455
	—	—	1,4405	1,4385	1,4370	1,4350	1,4330	1,4315	1,4295
	12,47	10,35	8,70	7,44	6,45	5,56	4,92	4,38	3,91
0,9	0,8987	0,8955	0,8919	0,8878	0,8838	0,8800	0,8771	0,8728	0,8689
	—	—	1,4410	1,4390	1,4380	1,4365	1,4350	1,4340	1,4320
	10,92	9,07	7,73	6,70	5,74	5,05	4,50	4,00	3,55
0,8	0,9292	0,9251	0,9216	0,9178	0,9137	0,9096	0,9055	0,9014	0,8981
	—	—	1,4435	1,4415	1,4405	1,4390	1,4370	1,4360	1,4345
	9,45	8,04	7,00	6,08	5,30	4,62	4,12	3,71	3,33
0,7	0,9643	0,9601	0,9560	0,9519	0,9481	0,9438	0,9400	0,9359	0,9316
	—	—	1,4470	1,4445	1,4425	1,4410	1,4395	1,4390	1,4370
	8,29	7,13	6,19	5,37	4,76	4,18	3,77	3,37	3,09
0,6	1,0036	0,9996	0,9954	0,9912	0,9871	0,9825	0,9787	0,9736	0,9694
	—	—	1,4495	1,4480	1,4460	1,4445	1,4425	1,4415	1,4400
	7,50	6,47	5,66	4,95	4,42	3,92	3,53	3,20	2,89
0,5	1,0580	1,0529	1,0485	1,0441	1,0392	1,0247	1,0304	1,0260	1,0214
	—	—	1,4535	1,4515	1,4495	1,4485	1,4470	1,4460	1,4440
	6,70	5,70	5,00	4,46	3,95	3,58	3,24	3,00	2,70
0,4	1,1191	1,1135	1,1086	1,1040	1,0990	1,0943	1,0897	1,0846	1,0794
	—	—	1,4595	1,4580	1,4550	1,4520	1,4515	1,4495	1,4480
	5,72	4,98	4,40	3,92	3,52	3,23	2,93	2,70	3,50
0,3	1,1971	1,1912	1,1860	1,1806	1,1751	1,1699	1,1649	1,1591	1,1537
	—	—	1,4650	1,4645	1,4615	1,4590	1,4575	1,4570	1,4555
	4,80	4,20	3,67	3,37	3,08	2,80	2,55	2,40	2,20
0,2	1,3045	1,2980	1,2921	1,2866	1,2807	1,2747	1,2688	1,2627	1,2568
	—	—	1,4740	1,4730	1,4700	1,4695	1,4660	1,4655	1,4635
	3,74	3,46	3,13	2,90	2,64	2,48	2,14	1,99	1,85
0,1	1,4418	1,4366	1,4296	1,4237	1,4166	1,4096	1,4036	1,3859	1,3889
	—	—	1,4850	1,4845	1,4825	1,4815	1,4790	1,4770	1,4750
	2,86	2,62	2,34	2,18	2,00	1,80	1,77	1,71	1,53
0,0	1,6607	1,6536	1,6451	1,6383	1,6289	1,6215	1,6133	1,6054	1,5963
	—	—	1,5080	1,5065	1,5030	1,5010	1,4980	1,4960	1,4940
	1,54	1,44	1,36	1,27	1,20	1,13	1,06	1,01	0,96

TABLA V
Parámetros correspondientes a volúmenes molares (mL/mol)

Tipo de miscela		0° C	5° C	10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
Laurato de n-hexilo	P ₁	125,0	125,4	126,0	126,7	127,5	128,4	129,2	130,1	131,1
Hexano	P ₂	324,7	326,0	327,4	328,7	330,1	331,6	332,9	334,2	335,5
Laurato de n-hexilo	P ₁	—	—	106,7	107,3	107,9	108,6	109,2	110,0	110,6
Ciclohexano	P ₂	—	—	328,1	329,6	331,0	332,5	333,8	335,3	336,7
Laurato de n-hexilo	P ₁	88,4	88,8	89,4	89,8	90,3	90,7	91,3	91,8	92,4
Tricloroetileno	P ₂	325,4	326,6	328,1	329,4	330,8	332,4	333,7	335,2	336,7
Laurato de n-hexilo	P ₁	100,4	100,9	101,4	101,8	102,4	102,8	103,4	103,9	104,4
Tetracloroetileno	P ₂	325,8	327,1	328,4	329,8	331,2	332,6	333,9	335,4	336,9
<i>Valores experimentales de los volúmenes molares</i>										
Hexano		126,6	126,9	127,1	127,7	128,5	129,4	130,3	131,3	132,2
Ciclohexano		—	—	106,6	107,1	107,7	108,4	109,0	109,8	110,5
Tricloroetileno		87,7	88,0	88,6	88,9	89,5	90,0	90,5	91,1	91,6
Tetracloroetileno		99,9	100,3	100,8	101,2	101,8	102,3	102,8	103,3	103,9
Laurato de n-hexilo		325,4	326,6	328,0	329,3	330,7	332,2	333,5	335,0	336,5

TABLA VI
Parámetros correspondientes a refracciones molares (mL/mol)

Tipo de miscela		10° C	15° C	20° C	25° C	30° C	35° C	40° C
Laurato de n-hexilo	P ₁	29,9	29,9	30,0	29,8	29,9	30,0	29,9
Hexano	P ₂	86,4	86,6	86,8	86,8	86,8	87,1	86,9
Laurato de n-hexilo	P ₁	27,3	27,4	27,5	27,6	27,5	27,6	27,6
Ciclohexano	P ₂	86,4	86,5	86,7	86,8	86,7	86,9	86,9
Laurato de n-hexilo	P ₁	25,2	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3
Tricloroetileno	P ₂	86,3	86,5	86,6	86,6	86,7	86,7	86,7
Laurato de n-hexilo	P ₁	29,9	30,1	30,1	30,1	30,1	30,2	30,3
Tetracloroetileno	P ₂	86,5	86,5	86,6	86,7	86,7	86,9	87,0
<i>Valores experimentales de las refracciones molares</i>								
Hexano		29,7	29,7	29,8	29,7	29,7	29,8	29,7
Ciclohexano		27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,6	27,6
Tricloroetileno		25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,2	25,3
Tetracloroetileno		30,0	30,1	30,1	30,1	30,1	30,2	30,2
Laurato de n-hexilo		86,6	86,6	86,6	86,6	86,7	86,8	86,8

TABLA VII
Parámetro «B» de la ecuación de Hildebrand (mP.s)⁻¹

F.M.	Laurato de n-hexilo Hexano	Laurato de n-hexilo Ciclohexano	Laurato de n-hexilo Tricloroetileno	Laurato de n-hexilo Tetracloroetileno
1,0	5,1 ± 0,2	5,1 ± 0,2	5,1 ± 0,2	5,1 ± 0,2
0,9	5,7 ± 0,3	5,4 ± 0,2	5,2 ± 0,4	5,4 ± 0,3
0,8	6,3 ± 0,7	5,7 ± 0,3	5,6 ± 0,4	5,5 ± 0,2
0,7	7,1 ± 0,7	5,9 ± 0,3	6,1 ± 0,4	5,8 ± 0,3
0,6	7,3 ± 0,8	6,0 ± 0,3	6,6 ± 0,4	5,9 ± 0,2
0,5	8,2 ± 1,0	6,4 ± 0,9	7,1 ± 0,6	6,0 ± 0,2
0,4	9,4 ± 0,9	6,6 ± 0,9	7,4 ± 0,4	6,1 ± 0,1
0,3	11,0 ± 0,9	7,3 ± 0,3	7,5 ± 0,2	6,3 ± 0,2
0,2	11,9 ± 1,0	8,3 ± 0,3	7,8 ± 0,5	7,1 ± 0,8
0,1	15,9 ± 0,9	10,1 ± 1,2	8,8 ± 0,6	7,7 ± 0,5
0,0	17,1 ± 3,1	11,4 ± 1,4	11,3 ± 1,4	9,2 ± 0,3

En la serie de mezclas estudiadas se encuentra una regresión lineal con un alto grado de significación («VNJ» es inferior a 0,023 en todos los casos) de los valores de V_0 sobre la fracción molar del éster en la miscela.

Dicha correlación se expresa de la siguiente forma:

$$V_0 = V_0 \text{ disolv.} + (V_0 \text{ éster} - V_0 \text{ disolv.}) \times \text{éster}$$

Los valores de los parámetros de esta ecuación, expresados en mililitros/mol, para las distintas mezclas estudiadas y sus límites de confianza del 95 % son los siguientes:

Tipo de miscela	V_0 disolvente	V_0 laurato hexilo
Laurato de n-hexilo en hexano	115 ± 1	321 ± 3
Laurato de n-hexilo en ciclohexano	101 ± 1	321 ± 3
Laurato de n-hexilo en tricloroetileno	82 ± 3	321 ± 3
Laurato de n-hexilo en tetracloroetileno	95 ± 2	321 ± 3

Los valores experimentales de los volúmenes límites, expresados en mililitros/mol, son los siguientes:

Hexano	114
Ciclohexano	100
Tricloroetileno	80
Tetracloroetileno	93
Laurato de n-hexilo	321

En base a lo anteriormente expuesto, puede deducirse que los valores de V_0 cumplen la ley de aditividad de las mezclas binarias ideales.

3.3. — Variación del cociente « $(V - V_0)/V_0$ » con la temperatura y la concentración de las mezclas

Este cociente indica la relación entre los espacios vacíos que hay en un mol de mezclas y el volumen límite de ese mol. La variación del cociente « $(V - V_0)/V_0$ » con la temperatura (a 0, 20 y 40° C) y la fracción molar se representa, para los cuatro tipos de mezclas, en las gráficas I a IV.

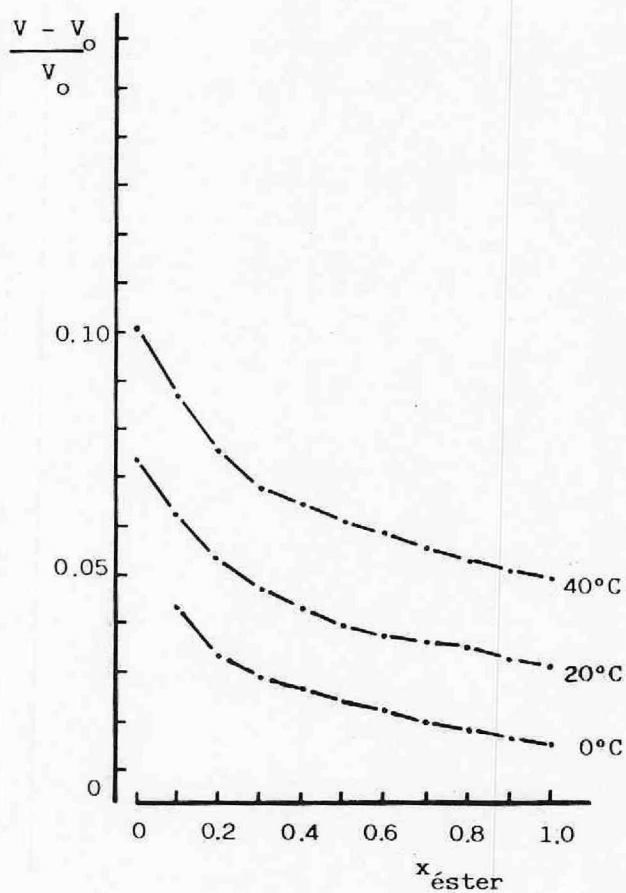
Se observa como el cociente disminuye, para la misma concentración de la miscela, con la temperatura.

También se observa que, a temperatura constante, el cociente disminuye al aumentar la concentración del éster en la miscela. Esto parece indicar que las moléculas de cadena larga del laurato de n-hexilo se agrupan de forma más compacta de lo que lo hacen las moléculas de disolvente.

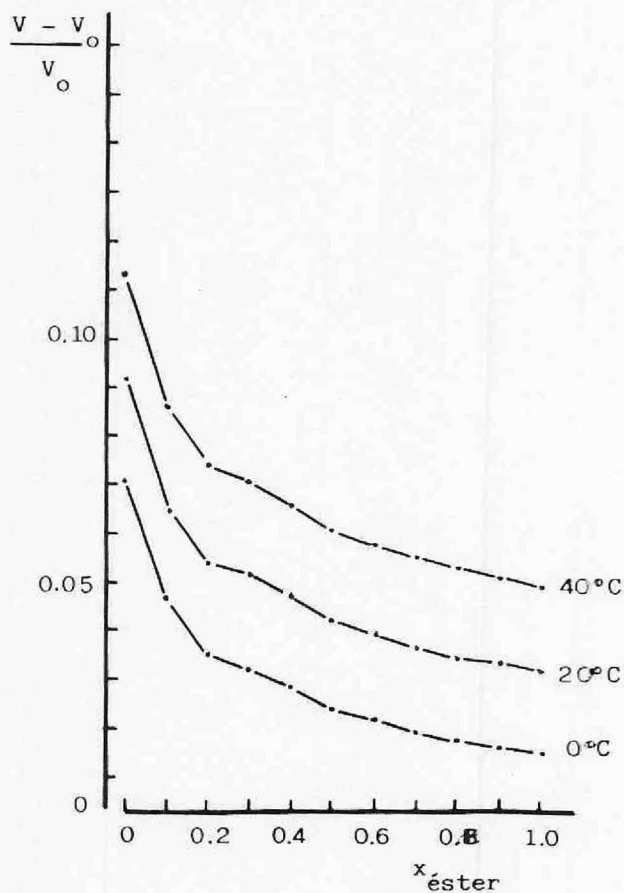
A igualdad de fracción molar de laurato de n-hexilo, las mezclas en hexano presentan un valor mayor del cociente, lo cual parece indicar que las moléculas de ciclohexano, tricloroetileno y tetracloroetileno se agrupan en las mezclas más compactamente que las de hexano.

TABLA VIII
Parámetro « V_0 » de la ecuación de Hildebrand (mL/mol)

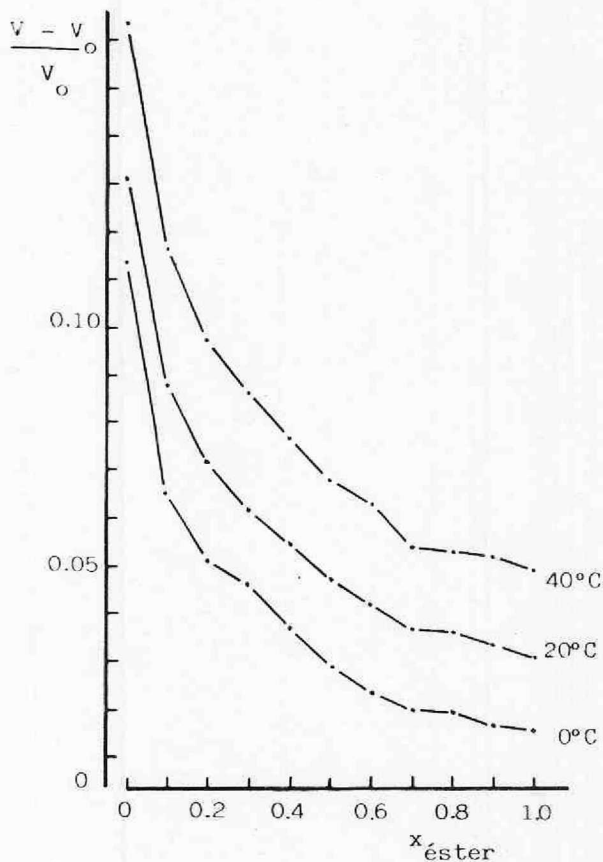
F.M.	Laurato de n-hexilo Hexano	Laurato de n-hexilo Ciclohexano	Laurato de n-hexilo Tricloroetileno	Laurato de n-hexilo Tetracloroetileno
1,0	321 ± 20	321 ± 20	321 ± 20	321 ± 20
0,9	300 ± 23	299 ± 16	297 ± 31	298 ± 25
0,8	280 ± 37	277 ± 20	273 ± 28	276 ± 15
0,7	259 ± 35	255 ± 17	249 ± 23	253 ± 18
0,6	239 ± 36	233 ± 16	226 ± 20	231 ± 11
0,5	218 ± 37	211 ± 42	202 ± 24	208 ± 11
0,4	197 ± 26	189 ± 36	179 ± 14	185 ± 5
0,3	177 ± 21	167 ± 10	155 ± 6	163 ± 8
0,2	156 ± 15	145 ± 8	131 ± 11	140 ± 22
0,1	136 ± 10	122 ± 20	107 ± 10	118 ± 11
0,0	114 ± 28	100 ± 17	80 ± 13	93 ± 4



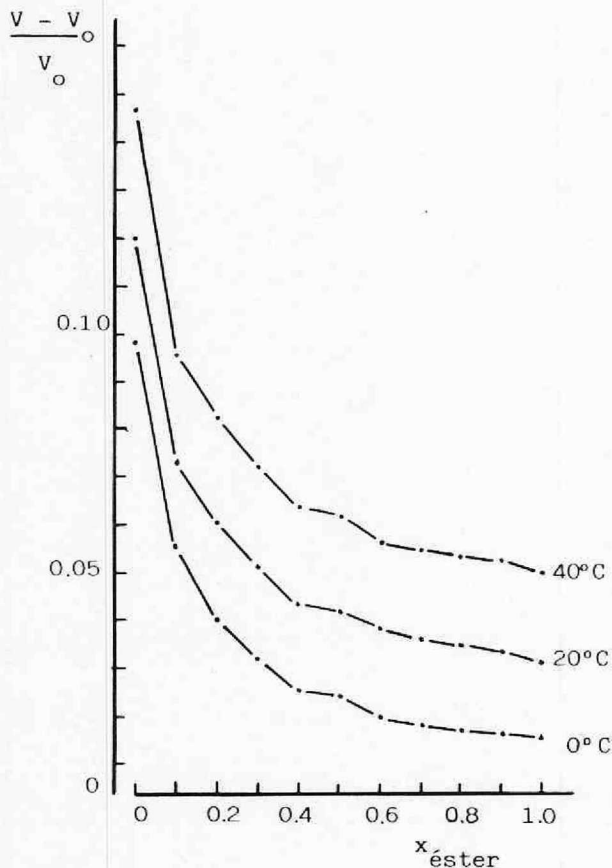
Gráfica I.—Miscelas de laurato de n-hexilo en ciclohexano



Gráfica II.—Miscelas de laurato de n-hexilo en tetracloroetileno



Gráfica III. — Miscelas de laurato de n-hexilo en hexano



Gráfica IV. — Miscelas de laurato de n-hexilo en tricloroetileno

4. — CONSIDERACIONES FINALES

De los resultados experimentales y de sus análisis es posible deducir, para las miscelas estudiadas, lo siguiente:

La variación de los volúmenes molares, o de las refracciones molares, frente a la fracción molar del laurato de n-hexilo en la miscela, cumple la ley de aditividad.

Al aplicar la ecuación de fluidez de Hildebrand se encuentra que el cociente « $(V - V_0)/V_0$ », igual a « O/B », disminuye con la temperatura. La relación de V_0 con la fracción molar cumple la ley de aditividad.

De lo anteriormente expuesto se deduce que el comportamiento de las miscelas estudiadas se aproxima al de mezclas binarias ideales.

En una comunicación posterior se dará cuenta del estudio de la variación de la viscosidad dinámica con la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.—Flores Luque, V., Galán Vallejo, M., Sales Márquez, D. y Gómez Herrera, C.—«Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. VII. Tensiones superficiales en disoluciones de los ácidos láurico u oleico en tricloroetileno o tetracloroetileno. Valores de la función combinada (cociente tensión superficial/viscosidad cinemática)». — *Grasas y Aceites* **30** (1979) 355-359.
- 2.—Flores Luque, V., Gómez Herrera, C., Galán Vallejo, M. y Sancho González, A. M.*.—«Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. VIII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de las disoluciones de laurato de metilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno». — *Grasas y Aceites* **34** (1983) 95-100.
- 3.—Hildebrand, J. H.—«Viscosity and Difusivity: A predictive treatment». J. Wiley, New York (1979).
Hildebrand, J. H.—*Science* **174** (1971) 490-493.
- 4.—Vogel's.—«Textbook of practical organic chemistry». —Longman, London and New York (1978).
- 5.—Batschinski, Z.—*Physik. Chem.* **84** (1913) 643.