

**SOLUBILIDAD DE HIDROCARBUROS AROMATICOS EN
SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES DE AMONIO CUATERNARIO.**

EDGARDO RAMON ANGULO MERCADO

TUTOR: Ph.D. LUIS H. BLANCO C.

COLOMBIA, 16 DICIEMBRE 2011

**SOLUBILIDAD DE HIDROCARBUROS AROMATICOS EN
SOLUCIONES ACUOSAS DE SALES DE AMONIO CUATERNARIO.**

EDGARDO RAMON ANGULO MERCADO

TUTOR: Ph.D. LUIS H. BLANCO C.

**Proyecto para optar por el título de Magíster en Ciencias Química en La
Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá en convenio con la
Universidad del Magdalena**

COLOMBIA, 16 DICIEMBRE DEL 2011

RESUMEN

Las solubilidades del benceno, tolueno y terbutil benceno en agua y en soluciones de bromuro de trietil bencil amonio, fueron determinadas en un rango de temperaturas de 283.15 a 313.15 K. Los valores obtenidos son relativamente muy bajos y esto se debe a la formación de enlaces de H que el anillo aromático forma con los hidrógenos del agua. Además se produce un ligero incremento en la solubilidad cuando la temperatura aumenta. Sin embargo la solubilidad disminuye en la medida que aumenta el número de átomos de carbono de los hidrocarburos aromáticos alquílicos normales. En presencia de soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a concentraciones de 0.1 y 0.2 M las solubilidades se incrementaron muy ligeramente sobre todo en el terbutil benceno donde no hubo cambios significativos, en el rango de temperatura de trabajo. Los estudios termodinámicos demostraron que todos estos procesos son espontáneos en el rango de temperaturas dado, soportados por las altas energías libre de hidratación negativas determinadas y a su vez por los efectos entrópicos que es la fuerza que da inició a la hidrofobicidad

Palabras clave: aromáticos, solubilidad, sales de amonio cuaternario.

ABSTRACT

The Solubilytates of benzene, toluene, and terbutyl benzene in water and solutions of ammonium triethyl, benzyl bromur was determined in a rank of temperatures 283.15 to 313.15 K. The values obtained are relatively low.

Keywords: aromatic, solubility, quaternary ammonium salts.

*A mis padres en el cielo, Luz Marina
y mi familia por permitir lograr un
ascenso más de sabiduría en mi
conciencia.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Magdalena y a la Universidad Nacional de Colombia por su contribución a la formación de Magister.

A los Ph.D. Luis H. Blanco, Jesús Valencia, por su aporte académico y humano en la realización de este trabajo.

A la Universidad del Atlántico por su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

A la empresa Monómeros Colombo venezolano S. A. por la donación del equipo.

A mis compañeros Grey Castellar, Ever Mendoza y Edith Gordon por su apoyo incondicional en la realización de este trabajo.

A Los estudiantes y profesores del Grupo de Biotecnología de Microalgas en especial a July Florez, Ana María Zarate, Lidys Prasca Yurani Arteta, Msc.Victor Vacca y otros.

A los profesores Manuel Taborda y Densy Pacheco por su colaboración en la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Página

INTRODUCCION.....	1
1. ESTRUCTURA DEL AGUA LIQUIDA.....	4
1.1. Propiedades de la Molécula de Agua.....	4
1.2. La Estructura de la Molécula de Agua.....	7
1.2.1. Enlaces de Hidrógeno.....	10
1.2.2. Estudios de la Estructura del Agua Líquida.....	15
1.2.3. Estructuras del Agua Líquida.....	18
1.2.4. Estructura del Hielo.....	21
2. SOLUCIONES ACUOSAS DE MOLECULAS SIMPLES.....	22
2.1. La Interacción Hidrófoba en Compuestos Modelos.....	23
3. SOLUBILIDAD.....	25
3.1. Solubilidad de Líquidos en Líquidos.....	27
3.1.2. Miscibilidad Parcial.	29
3.1.3. Solubilidad de Sólidos en Líquidos.....	32
3.1.4. Soluciones Ideales.....	33
3.1.5.2. Disoluciones no Ideales.....	34
4. ESTADO ACTUAL DEL ARTE.....	44
5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	46

6. OBJETIVOS.....	48
6.1. Objetivo General.....	48
6.2. Objetivos Específicos.....	48
7. PARTE EXPERIMENTAL.	49
7.1. Análisis de las Muestras en el UV-VIS.....	50
7.1.2. Curva de Calibración.....	50
7.2. Determinación termodinámica de las soluciones.....	51
8. RESULTADOS Y DISCUSION.....	52
8.1. Solubilidad del benceno en agua y en soluciones acuosas de una sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.....	52
8.2. Termodinámica de la solubilidad del benceno en medio acuoso y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.....	56
8.3. Solubilidad del tolueno en agua y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.....	61
8.4. Termodinámica de la solubilidad del tolueno en agua y en soluciones de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M....	63
8.5. Solubilidad del terbutil benceno en agua y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M	65

8.6 Termodinámica de la solubilidad del terbutil benceno en agua y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.....	68
9. CONCLUSIONES.....	70
10. RECOMENDACIONES.....	71
11. REFERENCIAS.....	72

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Valores de solubilidad (g/L) y fracción molar (x) del benceno a diferentes temperaturas (K) en agua y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M.....	52
Tabla 2. Algunos valores de solubilidad del benceno en agua a 298.15 K en la escala de fracción molar reportados en la literatura.....	53
Tabla 3. Valores experimentales de ΔG (KJ/mol) y ΔS (J/K) para el benceno en H₂O y en soluciones acuosas de sales de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M a diferentes temperaturas (K).....	58
Tabla 4. Valores de solubilidad (g/L) y fracción molar (x) de tolueno a diferentes temperaturas (K) en agua y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M.....	61
Tabla 5. Algunos valores de solubilidad de tolueno en agua a 298.15 K en la escala de fracción molar reportados en la literatura	62
Tabla 6. Valores experimentales de ΔG (KJ/mol) y ΔS (J/K) para el tolueno en H₂O y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M a diferentes temperaturas (K).....	64
Tabla 7. Valores de solubilidad (g/L) del terbutil benceno y fracción molar (x) a diferentes temperaturas (K) en agua y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M.....	66
Tabla 8. Valores experimentales de ΔG (KJ/mol) y ΔS (J/K) para el terbutil benceno en H₂O y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M	69

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Representación del modelo de la estructura de la molécula de agua.....	8
Figura 2. Esquema de la distribución de densidad electrónica de la molécula de agua.....	9
Figura 3. Modelo que representa un dímero de agua.....	10
Figura 4. Modelo que representa la formación de enlaces de hidrógeno de la molécula de agua.....	13
Figura 5. Esquema de formación de enlaces de hidrógeno no lineal de la molécula de agua.....	14
Figura 6. Modelo de red tridimensional en forma de hexágonos del agua líquida.	19
Figura 7. Representación de diferentes modelos de ciclos del agua líquida.....	20
Figura 8. Modelo icosaédrico de la estructura del agua líquida.....	20
Figura 9. Modelo que representa la estructura del hielo en forma Hexagonal.....	21
Figura 10. Modelo que representa la mezcla de una molécula apolar con agua líquida y la formación de “clatratos”.....	24
Figura 11. Diagrama de fases temperatura-composición para el Sistema agua-fenol.....	31
Figura 12. Fotografía que representa la celda de saturación.....	49
Figura 13. Esquema que representa el “cluster” de benceno-agua agua.....	53

Figura 14. Curva que representa la solubilidad del benceno (x) en H₂O, 0.1 y 0.2 M en una sal de amonio cuaternario vs temperatura (K).....55

Figura 15. Curva que representa la solubilidad del tolueno (x) en H₂O, 0.1 y 0.2 M en una sal de amonio cuaternario vs temperatura (K).....63

Figura 16. Curva que representa la solubilidad del terbutil benceno (x) en H₂O, 0.1 y 0.2 M en un sal de amonio cuaternario vs temperatura (K).....68

INTRODUCCION.

Los hidrocarburos aromáticos son compuestos que se encuentran como constituyentes de los crudos en forma general (4,6,25,31). Además son contaminantes ambientales que son producidos en procesos de manufacturación, tales como, la elaboración de pesticidas, herbicidas, etc. (11,13,43) y su presencia en aguas residuales como contaminantes frecuentemente es confirmada (20,33,43). Por otro lado estos compuestos son persistentes en el medio ambiente y debido a que ellos exhiben efectos tóxicos (cancerígeno, mutagénico) es necesario tener un buen entendimiento de los procesos: de su transporte. Partición y transformación en el medio ambiente para evaluar los riesgos de exposición humana, animal y planta. Finalmente es importante seleccionar y desarrollar estrategias de remediación de estos compuestos (6,8,9,10,13,20).

Datos de la solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en agua han sido reportados por varios investigadores (1,3,9,32,29,45,46 y otros) y es quizás uno de los parámetros fisicoquímicos más importante que afecta la velocidad y el transporte de estos compuestos orgánicos en el medio

ambiente (37,43,44,47,48), además con el conocimiento de este parámetro se puede controlar la extensión y la distribución potencial de los hidrocarburos aromáticos, los cuales son expuestos a la biota acuática (4). Además la solubilidades de estas sustancias hidrofóbicas orgánicas son de interés termodinámico para el entendimiento de su comportamiento en solución acuosa.

Una gran variedad de métodos experimentales han sido desarrollados para la determinación de solubilidades de compuestos orgánicos hidrofóbicos. La mayoría de ellos han sido basados en la técnica de saturación ya sea por agitación en un recipiente o por el método de una columna generadora de soluciones saturadas. (12,36)

El primer método fundamentalmente consiste en que un exceso de soluto (hidrocarburo aromático) es adicionado a una alícuota de agua y la solubilidad en equilibrio es alcanzada por agitación mecánica. Sin embargo, esta técnica con sustancias orgánicas hidrofóbicas presentan muy baja solubilidad. Por tanto, la precisión como la exactitud de las determinaciones experimentales puede ser afectada por la presencia de dispersiones coloidales o por un equilibrio incompleto de estas soluciones

(3) Esto es, debido a las bajas velocidades de disolución del soluto (24). Estos errores pueden ser reducidos ya sea incrementando el tiempo de agitación, por centrifugación o reemplazando la agitación por una más moderada. El método de columna generadora de soluciones saturadas se basa generalmente en bombear agua a través de una columna empacada con un soporte sólido que ha sido cubierto con el hidrocarburo aromático a ser estudiado. Después de la etapa de equilibrio una solución acuosa saturada libre de emulsión es generada (12,29). En ambos métodos en la determinación de solubilidades la etapa crítica es la exactitud de la cuantificación del soluto en la fase acuosa (32). Generalmente la determinación de muy bajas concentraciones de un análisis requiere la extracción y preconcentración. Una gran variedad de métodos han sido utilizados para analizar soluciones diluidas acuosas. La mayoría frecuentemente incluye espectrofotometría de fluorescencia (23), espectrofotometría UV (38,3), extracción con solvente unida con cromatografía de gases (1,29) entre otros.

En este trabajo se determinó la solubilidad en el equilibrio del benceno, tolueno y terbutil benceno en medio acuoso y en presencia de una sal de amonio cuaternario empleando el método de saturación a través de una celda de saturación por agitación mecánica a temperatura constante

1. ESTRUCTURA DEL AGUA LIQUIDA.

1.1. Propiedades de la Molécula de Agua.

El agua (H_2O) es aparentemente un compuesto muy simple, pero pese a su simplicidad este líquido que tan bien se conoce es muy complejo y en la actualidad no se comprende muy bien. Es la tercera molécula en abundancia en el universo después del hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO), la sustancia más abundante de la tierra y la única que se encuentra como líquido inorgánico en estado natural. Es evidente que la vida en la tierra depende de su particular estructura y de las propiedades anómalas del agua líquida y un simple modelo no es capaz de explicar todas sus propiedades. El agua es un componente esencial de la estructura y el metabolismo de todos los seres vivos. Esta sustancia presenta una gran capacidad calorífica y el alto contenido de agua en los organismos contribuye a la regulación térmica de estos y evita fluctuaciones locales de temperatura. Además el alto calor latente de evaporación produce resistencia a la deshidratación y evita enfriamientos considerables por evaporación. Ciertamente, este papel primordial de este compuesto no hay que atribuirlo al azar sino que deriva de sus excepcionales propiedades físicas y químicas. (5)

El agua es un excelente disolvente específicamente para compuestos iónicos, polares y sales, debido a su polaridad, alta constante

dieléctrica y pequeño tamaño molecular. Esto trae como consecuencia la dificultad de obtener agua pura. Otra propiedad interesante del agua es la capacidad de ionizarse (14), permitiendo fácilmente el intercambio protónico entre moléculas lo cual hace posible al interacciones iónicas en biología. Además posee propiedades únicas de solvatación las que determinan en buena medida las estructuras tridimensionales de macromoléculas biológicas (proteínas y ácidos nucleicos) en solución y por lo tanto sus funciones. Esta capacidad de hidratación contribuye a la formación de geles que pueden experimentar reversiblemente transiciones de fase del tipo sol-gel y que son la base de varios mecanismos moleculares (46).

El hecho de que la densidad máxima del agua se encuentra aproximadamente a 4 °C por encima de la densidad del hielo, implica que: a) la necesidad de que toda una masa de agua (y no solo de su superficie) este cerca de 0 °C antes de que se congele, b) que el congelamiento de ríos, lagos y océanos ocurra desde la superficie hacia abajo, lo que aísla el agua evitando que se produzca más congelamiento y permitiendo el rápido descongelamiento y c) en el proceso de de convección térmica producido por las diferentes densidades del agua con la temperatura ocasione las mezclas estacionales de aguas templadas profundas. La gran capacidad

calorífica de mares y océanos les permite actuar como reservorio térmicos de modo que las variaciones de temperatura marina son un tercio de las variaciones de la tierra y por lo tanto moderan nuestro clima (5).

En estado condensado las moléculas forman una gran red unida por enlaces de hidrógeno, formando agregados localizados y estructurados. La molécula de agua tiene una curiosa estructura microscópica que a diferencia de un líquido normal, las moléculas poseen una particular tendencia a agruparse en una especie de “redes”(5).

La realidad física es que el agua es un líquido extremadamente complejo, tanto así que mucha de la dificultad para el estudio de las soluciones deriva que el disolvente más accesible es precisamente el agua, que lejos de ser un simple medio que pueda caracterizarse por una constante, interactúa tan fuertemente con los solutos que sus características deben necesariamente ser tomadas en cuenta.

En su fase líquida, la tenaz interacción entre las uniones de los hidrógeno hace que se preserve un poco de la estructura del hielo. En la molécula de agua los pares electrónicos enlazantes y no enlazantes están orientados hacia los vértices de un tetraedro irregular, por lo que al considerar una masa de hielo, sus moléculas forman una inmensa red tridimensional altamente ordenada que evita que las moléculas se

acerquen mucho entre sí. El enlace de hidrógeno que se establece, hace que las moléculas de agua adopten una estructura que deja huecos hexagonales que forman una especie de canales a través de la red tridimensional (5).

1.2. La Estructura de la Molécula de Agua.

Las moléculas de agua son relativamente bien conocidas pero las interacciones que se establecen en un grupo de moléculas de agua lo son menos. No obstante son estas las que contribuyen en gran parte a que el agua sea un líquido excepcional. El agua tiene la fórmula molecular H_2O , cada átomo de hidrógeno está unido al átomo de oxígeno por un enlace covalente pero los átomos de hidrógeno están intercambiándose constantemente debido a procesos de protonización/desprotonización (31). Estos procesos son catalizados por ácidos y bases y aun cuando ocurren muy lentamente a pH 7, el tiempo de residencia es del orden del milisegundo. Este periodo mucho mayor que los tiempos encontrados en otros fenómenos como las uniones de hidrógeno o propiedades de hidratación, por lo que el agua es considerada como una estructura permanente.

La molécula de agua es simétrica con dos planos especulares de simetría y un eje de rotación doble lo cual se le asigna grupo puntual

C_{2v} . Los átomos de hidrógeno pueden poseer espín nuclear paralelo que corresponde al agua *orto* o antiparalelo que se le conoce como agua *para*. A cero kelvin la razón *orto: para* es 0:1 llegando a 3.1 a temperatura más altas (40).

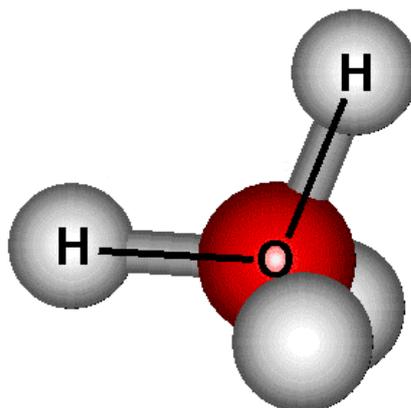


Figura 1. Representación del modelo de la estructura de la molécula de agua.

Se suele describir a la molécula de agua en los textos de química con cuatro orbitales sp^3 , dos de los cuales se asocian con los átomos de hidrógeno, quedando libres los dos restantes (27), tal como se presenta en la Figura 1. En un arreglo tetraédrico regular los ángulos entre las uniones atómicas y orbitales libres deberían ser 109.47° y así se encuentran en fase condensadas como en el hielo hexagonal (41).

En la Figura 2 se puede observar la distribución de densidad electrónica omitiéndose de esta manera la densidad alrededor del oxígeno para una mejor claridad (34,46). En una molécula de agua

aislada, la longitud O—H calculada es de 0.9584 \AA y el ángulo H—O—H es de 104.45° (9). Los valores experimentales para la molécula de agua en estado gaseoso son de 0.95718 \AA , para la unión O—H y 104.474° para el ángulo H—O—H (4). Contrariamente en el líquido estos valores muestran a través de cálculos *ab-initio* la longitud O—H de 0.991 \AA , el ángulo H—O—H es de 105.5° (37) y estudios de difracción de neutrones muestran la longitud O—H de 0.970 \AA y el ángulo H—O—H es de 106° (18), arrojando valores levemente mayores que son causados por las uniones enlaces de hidrógeno que debilitan la unión covalente.

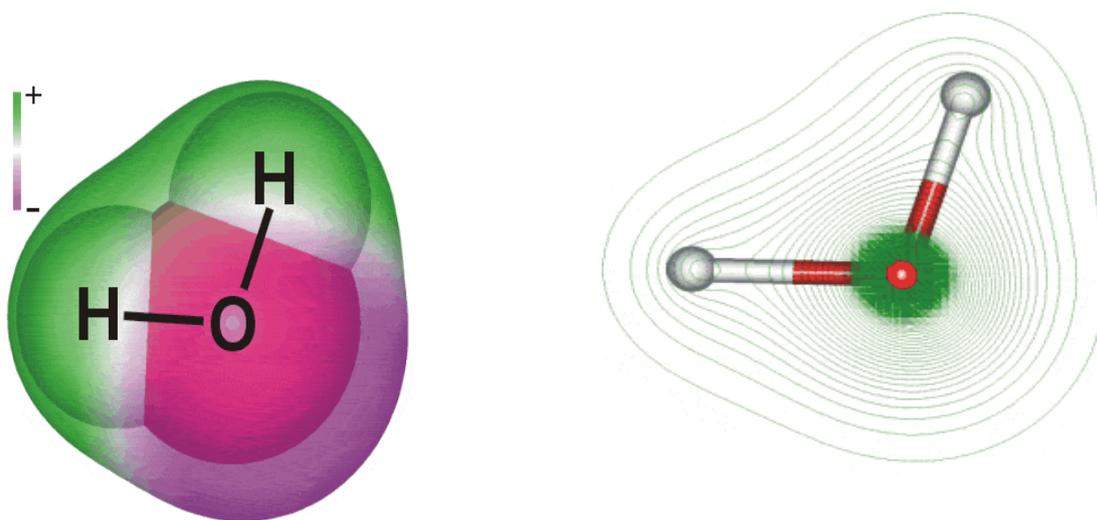


Figura 2. Esquema de la distribución de densidad electrónica de la molécula de agua.

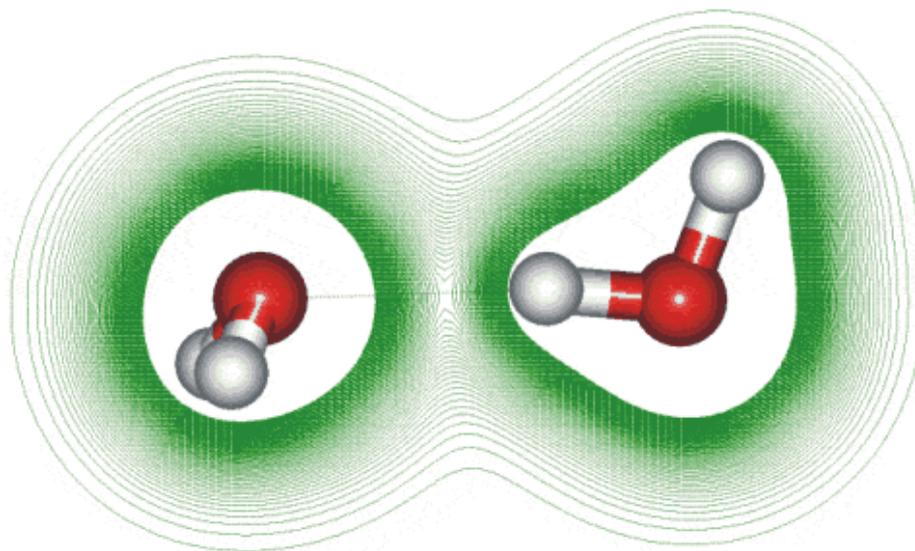


Figura 3. Modelo que representa un dímero de agua.

Se ha realizado un gran esfuerzo en determinar la estructura de pequeños agregados (“cluster”) aislados de agua. El más favorable energéticamente es el mostrado en la Figura 3, la cual, presenta un corte en la distribución de la densidad electrónica con una geometría tetraédrica (5).

1.2.1. Enlaces de Hidrógeno

En la molécula de H₂O cada átomo de hidrógeno está unido al átomo de oxígeno por un enlace covalente. En este enlace relativamente fuerte, el átomo de hidrógeno y el átomo de oxígeno ponen en común un electrón cada uno. Estos átomos adquieren así un electrón añadido.

Así el átomo de hidrógeno se encuentra con dos electrones en vez de uno y el de oxígeno con ocho electrones periféricos en vez de seis (por que participa en dos enlaces). Como se sabe, estos números corresponden a capas electrónicas externas completas que le confieren una gran estabilidad a la molécula. La distribución de los electrones en el enlace covalente OH no es simétrica, los electrones están más fuertemente atraídos por el átomo de oxígeno que por el de hidrógeno. Como consecuencia el oxígeno queda cargado negativamente y los hidrógeno positivamente. Este desequilibrio en la distribución de cargas eléctricas añadido a la geometría no lineal de la molécula de agua se traduce en la existencia de un momento dipolar eléctrico. Este desequilibrio eléctrico es el responsable del gran poder disolvente del agua para con los cristales iónicos (determinadas sales, ácidos y bases). Las moléculas de agua pueden insertarse entre los iones constituyentes del cristal, orientados hacia ellos la parte de carga eléctrica opuesta. El apantallamiento resultante debilita considerablemente la atracción entre los iones cristalinos reduciendo la cohesión del cristal y facilitando su disolución (5).

Pero la clave de muchas propiedades del agua reside en los enlaces que la molécula de agua puede formar con sus vecinas a estos enlaces se le conoce con el nombre de enlaces de hidrógeno.

Los enlaces de hidrógeno se presentan cuando un átomo de hidrógeno es atraído por fuerzas intensas a dos átomos en vez de uno, de modo que puede considerarse actuando como una ligadura entre ambos (37). Típicamente, esto ocurre cuando el átomo de hidrógeno parcialmente cargado positivo se encuentra unido entre átomos de oxígeno y nitrógeno, cargados parcialmente negativos, pero también se encuentra en otras sustancias, como por ejemplo entre los átomos de flúor en HF_2^- y entre agua y los iones F^- , Cl^- y Br^- por ejemplo $\text{HO}-\text{H}-\text{Br}^-$ (33) y en mucha menor proporción I^- (41).

En el agua el átomo de hidrógeno se encuentra ligado en forma covalente al oxígeno de la molécula [aproximadamente 492 KJ/mol (31)], pero tiene una atracción adicional [aproximadamente 23.3 KJ/mol (38)] hacia un oxígeno cercano de otra molécula. Además esta unión es en parte electrostática (aproximadamente el 90% y en parte covalente (10%) (33). En la Figura 4 se pueden observar las distancias y ángulos que caracterizan un enlace de hidrógeno.

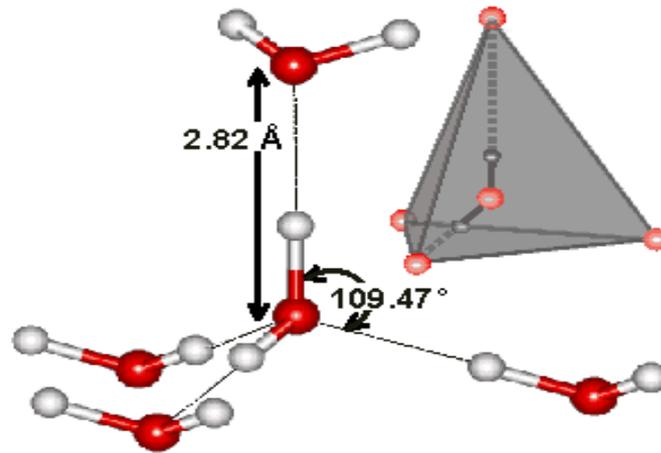


Figura 4. Modelo que representa la formación de enlaces de hidrógeno de la molécula de agua.

En cambio en el hielo, la longitud del enlace de hidrógeno es de 1.77 \AA que se compara con la longitud del enlace covalente H---O de 0.99 \AA .

Los patrones de enlaces de hidrógeno son aleatorios en el agua y también en el hielo 1b, para cualquier molécula elegida al azar existe la misma probabilidad de que sus cuatro enlaces de hidrógeno (dos hidrógeno donores y dos aceptores) estén localizados en cualquiera de los cuatro sitios alrededor del oxígeno. (5)

Aunque los átomos de hidrógeno se muestran frecuentemente alineados con los átomos de oxígeno, como en el caso del hielo pero realmente no es así, ya que en el agua líquida consiste de una mezcla de enlaces de hidrógeno, fuertes, alineados, cortos y largos. Sin embargo también existen enlaces de hidrógeno débiles con muchos intermediarios en estos extremos. Además estudios muestran que el agua líquida no lineal a $4 \text{ }^\circ\text{C}$, las distancias entre moléculas se

incrementan con la temperatura. Por otro lado la Figura 5, muestra que las dos moléculas no se encuentran restringidas a los planos perpendiculares.

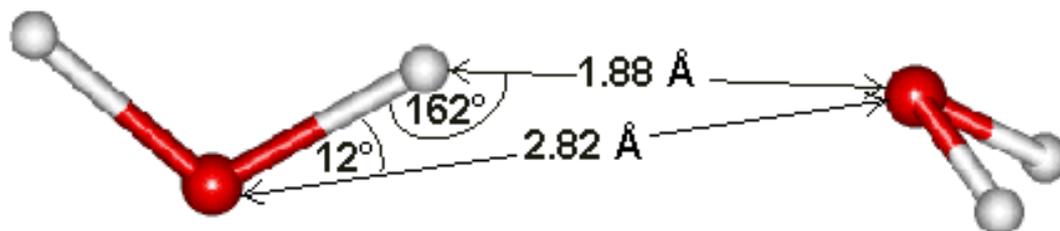


Figura 5. Esquema de formación de enlaces de hidrógeno no lineal de la molécula de agua.

Las moléculas de agua rodeada por cuatro enlaces de hidrógeno tienden a agruparse formando “cluster” tanto por razones estadísticas como por energéticas. Las cadenas unidas por enlaces de hidrógeno es decir, $O-H\cdots O-H\cdots O$ son cooperativas, esto es romper el primer enlace lo más costoso, el segundo es más débil y así sucesivamente. Tal cooperación es una propiedad fundamental del agua líquida donde las uniones formadas por enlaces de hidrógeno son hasta 250% más fuertes que la misma unión de un dímero. (39)

Aunque los movimientos moleculares en el agua líquida requieren romper y reorganizar constantemente los enlaces de hidrógeno individuales en un intervalo del orden del picosegundo, el grado instantáneo de ligaduras por enlaces es muy alto más del 95% cerca de

0°C hasta aproximadamente 85% a 100°C (37), formando “cluster” cuyo tamaño medio estimado a 0 °C es de 400 moléculas (39) con un tiempo de vida media por enlace de hidrógeno de 1-20 picosegundo.

1.2.2. Estudios de la Estructura del Agua Líquida.

El estudio experimental de la estructura del agua líquida se realiza a través de mediciones de dispersión de radiación. Particularmente pueden destacarse tres técnicas: difracción de rayos X, difracción de neutrones y dispersión de luz.

La principal característica de los experimentos de difracción de rayos X es que la energía de incidente es mucho mayor que la energía térmica de las moléculas y por lo tanto el proceso de dispersión es efectivamente elástico. Con esta técnica es imposible estudiar fenómenos dependientes del tiempo, pero brinda información acerca de la estructura estática fluida. Sin embargo cuando se emplea la función de distribución radial $g(R)$, número medio de moléculas por unidad de volumen del líquido, situadas a una distancia R de una molécula dada, para un intervalo de temperaturas comprendido entre 4 y 200 °C (18,19). La función de distribución radial, deducida de los experimentos de difracción por rayos X, es de crucial importancia para el estudio de la estructura del agua. Esta función posee picos en aquellos lugares en que la densidad electrónica es elevada, es decir, allí

donde se encuentra una molécula de agua. El primer pico, que corresponde a las moléculas más próximas, está situado a mayor distancia en las moléculas de agua líquida que en el hielo. Pero, como se ha visto, la densidad del agua, a bajas temperaturas al menos, es mayor que la del hielo. Ello sugiere que la distancia entre las moléculas más cercanas tendría que ser menor en el agua que en el hielo. Esta contradicción puede resolverse en el marco de un modelo en el que el agua contiene dos tipos de moléculas, uno de los cuales no está implicado en los enlaces de hidrógeno. Los grandes picos observados en la función de distribución radial a mayores distancias corresponden a las moléculas de órdenes de vecindad más elevados; estos máximos se van haciendo más pequeños a medida que la temperatura aumenta, lo cual refleja la desaparición del orden en el agua a causa de la agitación térmica.

El tamaño del primer pico de la función de distribución radial da una idea del número medio de vecinos más próximos de una molécula (4.4 en nuestro caso). El que este número no sea el entero 4, que es el que cabría esperar para una estructura tetraédrica de los enlaces, es una consecuencia de la naturaleza compleja de la primera capa de moléculas vecinas. Ello refleja también el hecho de que el agua es más densa que el hielo

En cambio, en el caso de la difracción de neutrones térmicos, la energía de las partículas incidente es comparable a la térmica de las moléculas y por lo tanto la sección eficaz de la dispersión puede medirse como función tanto de la transferencia de energía como de momento. Por este medio es posible obtener información sobre los números de onda y fluctuaciones dependientes de la frecuencia en líquidos a longitudes de ondas comparables con la distancia entre partículas. La difracción de neutrones es una herramienta poderosa para el estudio de propiedades microscópicas dependientes del tiempo, pero la interpretación de los resultados suele resultar una tarea muy compleja.

Los experimentos de dispersión de luz por su parte conducen a resultados similares a los de difracción de neutrones, pero el rango accesible de transferencia de momentos limita el método a estudios de fluctuaciones de longitudes de onda del orden de 10^{-5} cm correspondiente al régimen hidrodinámico

La determinación de la estructura de un líquido mediante experimentos de dispersión de radiación consiste en relacionar el patrón de difracción observado con el factor de estructura que caracteriza la disposición espacial de los centros de dispersión de la

muestra en estudio y a su vez el factor de estructura con la función de correlación de pares atómico (18,19).

1.2.3. Estructuras del Agua Líquida.

Está claro que la vida en la tierra depende de la estructura inusual y anómala del agua líquida natural. Los organismos están constituidos de agua líquida. Esta presenta muchas funcionalidades y nunca puede considerarse como un simple diluyente inerte, transportador, lubricante, reactivo, estabilizador, etc. El mundo vivo debería ser la relación entre las moléculas biológicas y el agua.

Claramente se ha podido establecer que hay muchas estructuras del agua líquida, contrariamente a una suposición anterior según la cual la estructura estaba formada por sólo dos tipos de moléculas, las ligadas entre sí (por enlace de hidrógeno) y las no ligadas. Muchas de las propiedades del agua son un verdadero enigma. Es sabido que las moléculas de agua forman una gran red infinita de enlaces de hidrógeno conocidos como estructuras “cluster”, que son los responsables de las diferentes estructuras de las proteínas y demás biomoléculas que rigen los procesos de la vida (5).

El agua en estado líquido forma una media de 3,4 uniones por enlace de hidrógeno. De esta manera el agua en estado líquido forma una extensa red mantenida por enlaces por enlaces de hidrógeno. Es decir se puede concebir como una red compuesta por el agrupamiento oscilante de moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno que continuamente se están reorganizando (Figura 6).

Un importante concepto frecuentemente es que el agua líquida no es una sustancia homogénea a niveles nanoscopico (4). Pequeños “cluster” de dos (Figura 4), cuatro moléculas (Figura 5) que pueden unirse para formar biciclo octámero.

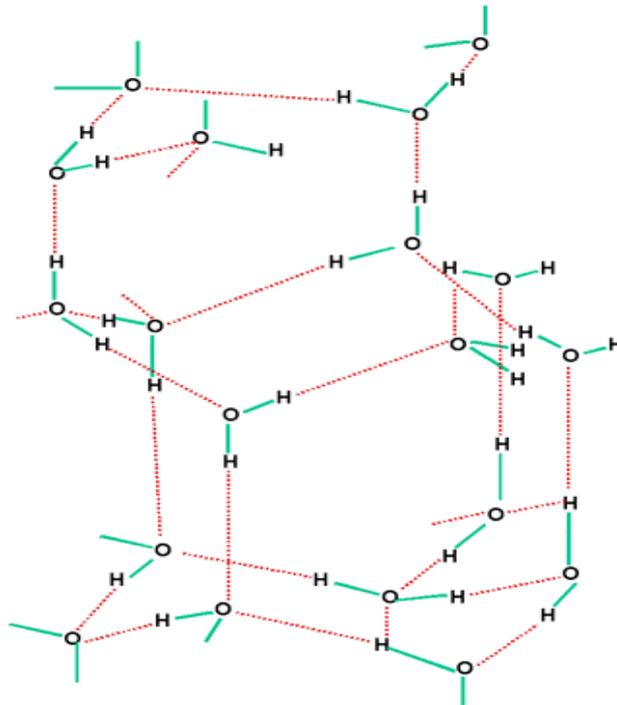


Figura 6. Modelo de red tridimensional en forma de hexágonos del agua líquida.

Además se pueden formar ciclo pentámeros, y triciclos decámeros como se pueden observar en la Figura 7.

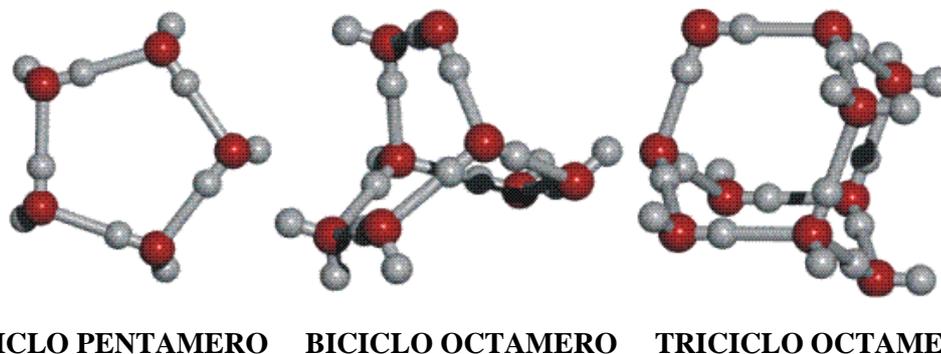


Figura 7. Representación de diferentes modelos de ciclos del agua líquida.

Estos tres pequeños “cluster” son relativamente estables y pueden interaccionar con “cluster” más grandes como los icosaédricos cuyo modelo se puede observar en la Figura 8.

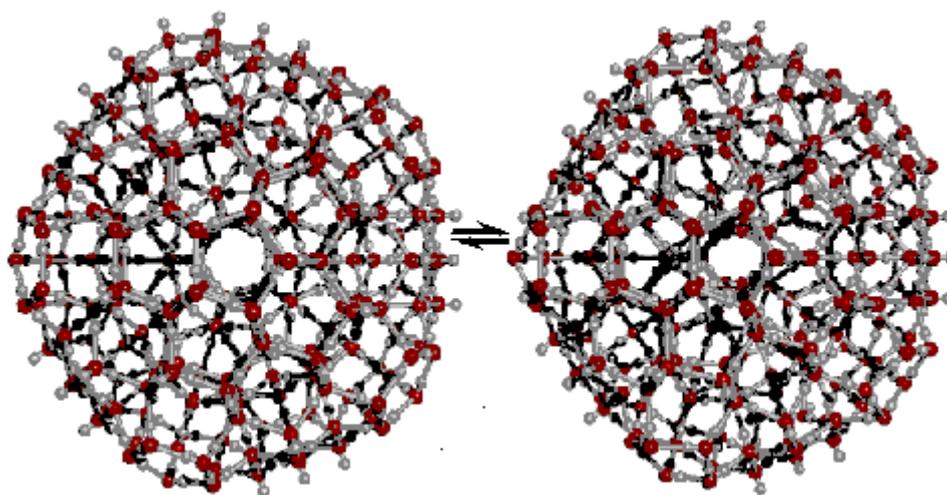


Figura 8. Modelo icosaédrico de la estructura del agua líquida.

1.2.4. Estructura del Hielo.

Se explicó que en la molécula de agua los pares electrónicos enlazantes y no enlazantes están orientados hacia los vértices de un tetraedro irregular, por lo que al considerar una masa de hielo, sus moléculas forman una inmensa red tridimensional altamente ordenada que evita que las moléculas se acerquen mucho entre sí. El enlace de hidrógeno que se establece, hace que las moléculas de agua adopten una estructura que deja huecos hexagonales que forman una especie de canales a través de la red tridimensional muy similar a la estructura líquida del agua (Figura 9).



Figura 9. Modelo que representa la estructura del hielo en forma hexagonal.

Cuando la energía externa o medio ambiental es superior a la que se encuentra en la masa de hielo, existe mayor vibración entre las moléculas de agua, y como consecuencia, se rompe dicha red tridimensional para dar paso al agua líquida que se caracteriza por su falta de forma.

2. SOLUCIONES ACUOSAS DE MOLECULAS SIMPLES.

Se definen moléculas simples aquellas que no interactúan con el agua u otras especies en solución en los que no participan enlaces de hidrógeno H—O—H . El agua es un mal disolvente de moléculas no polares comparada con la mayoría de los disolventes orgánicos. Las moléculas apolares no pueden formar enlaces de hidrógeno y las disoluciones de estas sustancias presentan muchas propiedades fisicoquímicas anómalas. La ausencia de interacciones favorables entre agua y moléculas no polares da lugar a que estas interaccionen entre ellas mismas de forma más favorable a lo que lo harían en disolventes orgánicos, es decir, los grupos moleculares no polares prefieren los entornos no polares. Esta preferencia de las moléculas no polares por los entornos no acuosos se conoce como “Interacción hidrófoba”. Esta interacción es uno de los principales factores de la

estabilidad de las estructuras de las proteínas, ácidos nucleicos y membrana (15).

Normalmente las propiedades de las soluciones pueden ser medidas en función de tres contribuciones de la energía potencial: efecto disolvente-disolvente, disolvente-soluto y soluto-soluto.

En una disolución diluida se presenta dominio del disolvente de tal manera que la solvatación entre el soluto-soluto es difícil. Las soluciones de electrólitos son más complicadas por la existencia de dos especies distinguibles (cationes y aniones).

2.1. La Interacción Hidrófoba en Compuestos Modelos.

Hace muchos años que se observó que moléculas apolares forman hidratos cristalinos muy estables, en los que las moléculas de agua forman unas especies de “jaulas poliédricas” que encierran a la molécula apolar. Estas “jaulas” (Figura 10) se unen entre sí para formar una gran malla característica de estos hidratos conocidos como “clatratos”.

Estos “clatratos” presentan propiedades interesantes, así son marcadamente estables y elevan el punto de congelación del agua por encima de 0 °C. Las disoluciones acuosas con formación de estos hidratos presentan una capacidad calorífica a presión constante (ΔC_p) marcadamente grande; tienen una entalpía de formación negativa y

grande, siendo casi independiente de la molécula apolar con que se forma.

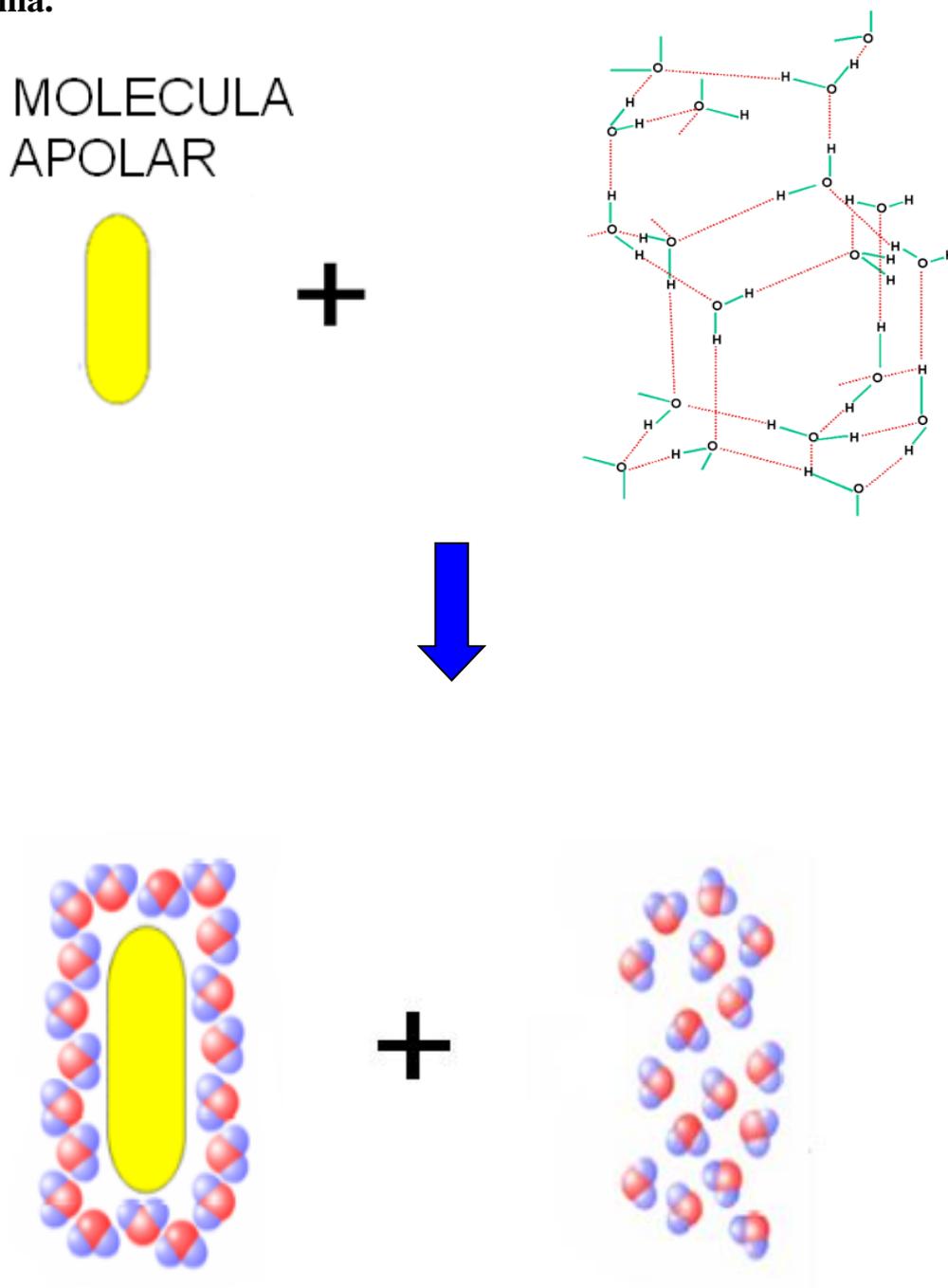


Figura 10. Modelo que representa la mezcla de una molécula apolar con agua líquida y la formación de “clatratos”.

Este efecto hidrófobo del agua en el que los grupos hidrocarbonados CH tienden a ser repelidos por las moléculas de agua son los responsables, en parte al menos, de las complejas estructuras espaciales que presentan las proteínas, el ADN y las bicapas lipídicas de las membranas celulares. En ausencia de agua, todas estas estructuras serían inestables. Cabe decir incluso, sin demasiado riesgo de error, que este efecto pudo desempeñar un papel determinante en la aparición de la vida sobre la Tierra.

3. SOLUBILIDAD.

La solubilidad es un parámetro termodinámico muy importante. Se define en términos cuantitativos como la concentración de soluto de una disolución saturada a una determinada temperatura, y en términos cualitativos como la interacción espontánea de dos o más sustancias para formar una dispersión molecular homogénea.

La solubilidad se puede explicar a nivel de la regla de las fases de Gibbs que se establece en la siguiente ecuación [1].

$$L = C - F + 2 \quad [1]$$

De modo que L es el número de grados de libertad, es decir el número de variables independientes (generalmente temperatura, presión y concentración) que han de fijarse para determinarse el sistema, C es el

número más pequeños de componentes necesarios para describir la composición química de cada fase y F es el número de fases.

Además una simple regla que establece que “lo semejante disuelve a lo semejante”, de tal manera que, en la mayoría de los casos, la solubilidad de una sustancia se puede predecir en una forma cualitativa y sólo después de considerar la polaridad, la constante dieléctrica, la solvatación, las presiones internas, las reacciones ácido-base y otros factores de los componentes de la disolución. En conclusión la solubilidad depende de factores químicos, eléctricos y estructurales que conducen a las interacciones mutuas entre el soluto y el disolvente.

Los disolventes polares presentan un momento bipolar, y por tal motivo disuelven los solutos iónicos y a otras sustancias polares.

Los disolventes también pueden ser no polares, cuya acción como en el caso de los hidrocarburos es distinta de las sustancias polares. Los disolventes no polares no tienen la capacidad de reducir la atracción entre los iones de los electrólitos fuertes y débiles debido a su baja constante dieléctrica. De igual manera estos disolventes no pueden romper los enlaces covalentes e ionizar los electrólitos débiles y además no pueden formar enlaces de hidrógeno con los no electrólitos. Por

tanto, los solutos iónicos y polares no son solubles, o lo son sólo ligeramente en los disolventes no polares.

Sin embargo los compuestos no polares pueden disolver a los solutos no polares que tengan presiones internas similares a causa de la interacción bipolar inducida o debido a las fuerzas débiles de van der Waals-London.

También se pueden encontrar los disolventes semipolares, como las cetonas y alcoholes que pueden inducir un cierto grado de polaridad en moléculas de disolventes no polares, de tal modo que, por ejemplo, el benceno, que es fácilmente polarizable, llega a ser soluble en alcohol. Así en efecto los compuestos semipolares pueden actuar como disolventes intermediarios haciendo posible la miscibilidad de líquidos polares y no polares.

3.1. Solubilidad de Líquidos en Líquidos.

3.1.1. Disoluciones ideales y reales.

Según la ley de Raoult, $p_i = p_i^\circ X_i$, la presión parcial p_i de un componente en una mezcla líquida, a una temperatura definida, es igual a su presión de vapor, p_i° , en estado puro, multiplicada por su fracción molar en la disolución, X_i . Se dice que la mezcla es ideal cuando los dos componentes, de una disolución binaria, obedecen la ley

de Raoult en el intervalo total de su composición. Si uno de los componentes muestra una desviación negativa, puede demostrarse, por termodinámica, que el otro componente tiene que presentar también una desviación negativa. Lo mismo puede decirse para las desviaciones positivas de la ley de Raoult.

Las desviaciones negativas dan lugar a un aumento de la solubilidad y vienen asociadas, con frecuencia, a la formación de enlaces de hidrógeno entre los componentes polares. La interacción del disolvente con el soluto se denomina solvatación. Las desviaciones positivas, que tienden a disminuir la solubilidad, eran interpretadas, antes, como una consecuencia de la asociación de las moléculas de uno de los constituyentes para formar moléculas dobles (dímeros) o polímeros de orden superior. Sin embargo, se sugirió que la desviación positiva se explicaba mejor, en la mayoría de los casos, por la diferencia existente entre las fuerzas de cohesión de las moléculas de cada uno de los constituyentes. A estas fuerzas de atracción que pueden presentarse en gases, líquidos y sólidos, se las llama presiones internas. Cuando se supone que el vapor se comporta en forma casi ideal, la presión interna, en cal/cm³, se obtiene mediante la ecuación:

$$P_i = \frac{\Delta H_v - RT}{v} \quad [2]$$

en la que ΔH_v es el calor molar de vaporización y V el volumen molar del líquido a la temperatura T .

Los sistemas líquidos-líquidos pueden dividirse en dos categorías de acuerdo con la solubilidad mutua de los mismos: a) miscibilidad parcial y b) miscibilidad total. El termino miscibilidad se refiere a las solubilidades mutuas de los componentes del sistema líquido-líquido.

3.1.2. Miscibilidad Parcial.

Por ejemplo cuando se mezcla agua y éter, o fenol y agua, se forman dos capas líquidas, conteniendo cada una de ellas algo del otro líquido en estado de disolución (2).

Como se indica en la Figura 10, a presión constante, la temperatura influye sobre las solubilidades mutuas de estos líquidos. El sistema fenol-agua, considerado aquí, pertenece al tipo de mezclas de líquidos parcialmente miscibles. Aunque el fenol, de ordinario, no se considera como un líquido, en este caso sí, debido a que la disolución de la primera porción de agua hace descender su punto de fusión ($42\text{ }^{\circ}\text{C}$) por debajo de la temperatura ambiente, dando lugar a un sistema líquido-líquido. Si se mezclan fenol y agua a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, se forman dos capas: una disolución saturada de fenol disuelto en agua, aproximadamente de un 7% en peso, y una disolución saturada de agua en fenol del 27%.

A estas dos disoluciones, denominadas disoluciones consolutas, se las designa por a y b en la Figura 10. Las composiciones de dos disoluciones conjugadas, o fases coexistentes, como las de a y b a 0 °C, o las de c y d a 20 °C, pueden unirse mediante una línea, ab o cd, y a estas líneas se las llama líneas de unión. Cuando se eleva la temperatura, las solubilidades mutuas aumentan hasta que, a una temperatura conocida como temperatura crítica de la disolución o temperatura consoluta superior, en este caso 65.85 °C, la composición de las dos mezclas llega a ser idéntica, pues ambas tienen una concentración de fenol en agua del 34.5 %. A temperaturas superiores a 65.85 °C, el fenol y el agua son miscibles en todas las proporciones y forman un sistema homogéneo, o de una sola fase. La regla de las fases puede aplicarse al sistema fenol-agua del siguiente modo. Como quiera que la presión se ha fijado a 1 atm y están presentes los dos componentes, la regla de las fases será:

$$L=2-F+1 \quad [3]$$

Fuera de la curva existe solamente una fase, y entonces:

$$L=-1+1=2$$

Por tanto, para definir el sistema es necesario especificar la temperatura y la composición. En la región de no miscibilidad (dentro de la curva) hay dos fases, y entonces:

$$L=2-2+1=1$$

Lo cual indica que si sólo se especificase la temperatura, sería posible definir completamente el sistema, es decir, se podría dar la composición de las dos fases. Así, por ejemplo, a 60 °C las composiciones respectivas de las dos disoluciones han alcanzado valores que, como pueden leerse en la gráfica, son alrededor de 15 y 56% en fenol, respectivamente (2).

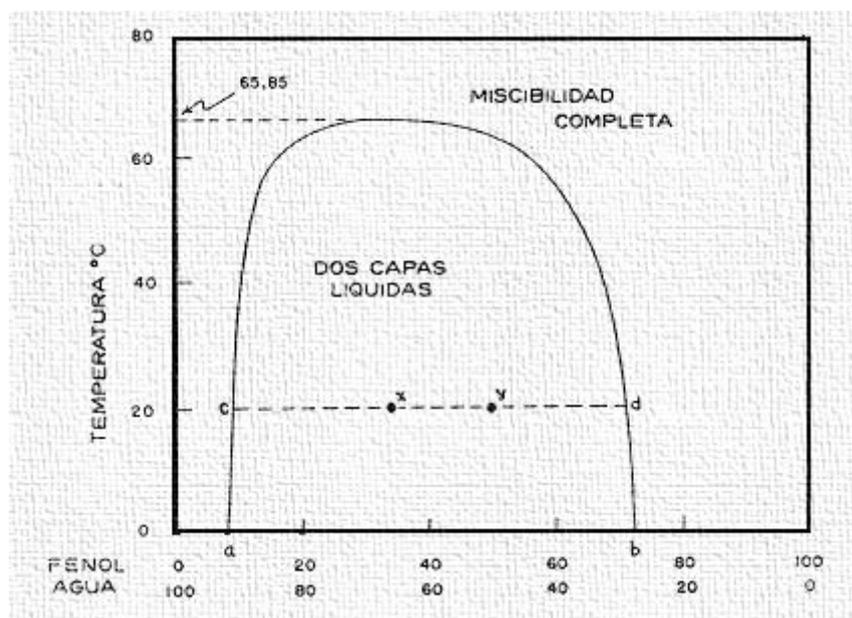


Figura 11. Diagrama de fases temperatura-composición para el sistema agua-fenol.

Cuando, a 20 °C, se pasa desde x a y a lo largo de la línea de unión horizontal, aumenta la magnitud de la capa de fenol, con relación a la de agua, pero cada una de las dos disoluciones consolutas mantiene su composición representada por los puntos c y d, respectivamente. Si se

añade fenol en cantidad suficiente se terminará por disolver todo el agua cuando se haya alcanzado el punto d, y una nueva adición de fenol daría lugar a una disolución homogénea, no saturada, de agua en fenol. Las proporciones relativas de las dos capas dentro de la región de heterogeneidad y las cantidades de los dos líquidos se obtienen aplicando la regla de las mezclas (2).

En el caso de algunos pares líquidos, la solubilidad aumenta al descender la temperatura, y el sistema presentará una temperatura consoluta inferior, por debajo de la cual los dos líquidos son solubles en todas las proporciones, y por encima se formarán dos capas líquidas separadas.

3.1.3. Solubilidad de Sólidos en Líquidos.

Los sistemas de sólidos en líquidos son los más frecuentes y, con toda probabilidad, los más importantes en disoluciones. La solubilidad de un sólido en un líquido no puede predecirse, todavía, de un modo muy satisfactorio, exceptuando probablemente el caso de las disoluciones ideales, debido a los factores que en ella intervienen, y que es necesario tener presentes.

Se empezará con las disoluciones ideales, siguiendo después con las disoluciones regulares de moderado carácter polar o no polar y, finalmente, se tratarán las disoluciones de polaridad elevada, en las que la solvatación y la asociación dan lugar a desviaciones notables de la conducta ideal.

3.1.4. Soluciones Ideales.

La solubilidad de un sólido en una solución ideal depende de la temperatura, el punto de fusión y su calor molar de fusión. En una disolución ideal el calor de disolución es igual al calor de fusión, el cual se supone que es una constante independiente de la temperatura. En estas disoluciones la solubilidad no está afectada por la naturaleza del disolvente. La ecuación termodinámica que se encuentran en los textos de fisicoquímica y se aplica a disoluciones ideales es:

$$\ln x_2^i = - \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T T_0} \right) \quad [4]$$

en la que x_2^i , es la solubilidad ideal del soluto expresada en fracción molar, T_0 el punto de fusión del soluto en temperatura absoluta y T la temperatura absoluta de la disolución y ΔH_f es el calor molar de fusión. El índice superior ⁱ en el símbolo x_2^i , se refiere a una disolución ideal, y

el subíndice 2 representa la fracción molar del soluto. A temperaturas superiores al punto de fusión, el soluto está en estado líquido, y en una disolución ideal el soluto líquido es miscible en todas las proporciones con el disolvente. Por tanto, la ecuación [4] no es aplicable cuando $T > T_0$. Esta ecuación también resulta inadecuada para temperaturas considerablemente inferiores al punto de fusión, en las que ya no puede utilizarse $-H_f$.

La ecuación [4] también puede escribirse en la forma

$$\ln x_2^i = -\frac{\Delta H_f}{R} \frac{1}{T} + \text{constante} \quad [5]$$

Por tanto, la representación gráfica del logaritmo de la solubilidad, expresada en fracción molar, en función del valor recíproco de la temperatura absoluta, dará una línea recta cuya pendiente es, para una disolución ideal, $-\Delta H_f/R$. Por este procedimiento puede obtenerse el calor molar de fusión de una sustancia a partir de su solubilidad en disoluciones ideales.

3.1.5.2. Disoluciones no ideales.

La actividad de un soluto en una disolución viene dada por el producto de la concentración y el coeficiente de actividad. Cuando la concentración se da en fracción molar, la actividad se expresa así

$$a_2 = x_2^i \gamma_2 \quad [6]$$

en donde γ_2 , en la escala de fracción molar, se denomina coeficiente racional de actividad. Aplicando logaritmo, se tiene que:

$$\ln a_2 = \ln x_2^i + \ln \gamma_2 \quad [7]$$

En una disolución ideal, $a_2 = x_2^i$, ya que $\gamma_2 = 1$ y, de acuerdo con la solubilidad ideal, la ecuación [4] puede expresarse en función de la actividad,

$$\ln a_2 = - \frac{\Delta H_f}{RT} \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \quad [8]$$

Combinando las ecuaciones [7] y [8], la solubilidad, en fracción molar, de un soluto en una disolución no ideal, expresada en forma logarítmica, es

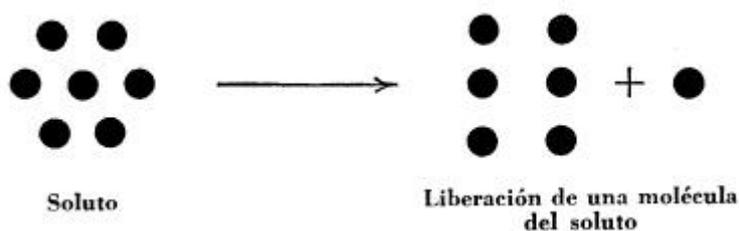
$$\ln x_2 = - \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 T} \right) + \ln \gamma_2 \quad [9]$$

Por tanto, la solubilidad, en fracción molar, puede expresarse como la suma de dos términos: la solubilidad en una disolución ideal y el logaritmo del coeficiente de actividad del soluto. Cuando una disolución real se va acercando al comportamiento ideal, γ_2 se aproxima a la unidad y la ecuación [9] se reduce a la ecuación [8]. Sin embargo, sólo en contadas ocasiones la solubilidad determinada experimentalmente en las disoluciones reales es comparable al valor calculado mediante la ecuación de la solubilidad ideal. El coeficiente de

actividad γ_2 , que depende de la naturaleza del soluto y del disolvente, tanto como, de la temperatura de la disolución, debe ser determinado

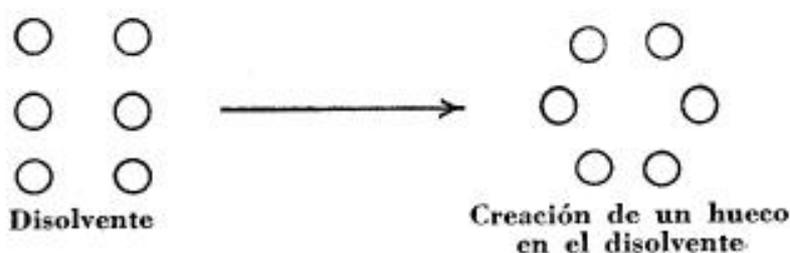
El término $\ln\gamma_2$ de la ecuación (9) se obtiene considerando las fuerzas de atracción intermoleculares que han de vencerse o el trabajo que debe realizarse para que una de las moléculas pase de la fase del soluto al disolvente (26). En este proceso puede considerarse que tienen lugar tres pasos (15):

- a) El primer paso comprende la separación, a una temperatura definida, de una molécula de la fase del soluto. El trabajo realizado para que se separe una molécula de un soluto y pase al estado de vapor es el necesario para romper los enlaces entre moléculas adyacentes. Este trabajo implicado en la rotura del enlace entre dos moléculas adyacentes es $2W_{22}$, en donde el subíndice 22 indica que la interacción es entre las moléculas de soluto. Sin embargo, cuando una molécula escapa de la fase de soluto, el hueco que ella ha dejado, se llena, y se recupera la mitad de la energía.



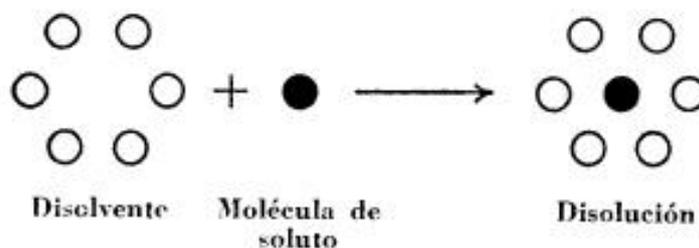
La ganancia en energía potencial, es decir, el trabajo neto del proceso es, por tanto, W_{22} (esquema anterior).

b) El segundo paso consiste en la creación de un hueco del tamaño adecuado en el disolvente, para que éste pueda aceptar la molécula de soluto. El trabajo requerido para este paso,



es w_{11} , en el que el subíndice se refiere a la energía de interacción entre moléculas de disolvente.

c) Finalmente, la molécula de soluto se sitúa en el hueco creado en el disolvente,



y el trabajo ganado o la disminución de la energía potencial en este paso es $-W_{12}$. Aquí, el subíndice 12 indica la energía de interacción del soluto con el disolvente. El hueco en el disolvente, creado en el paso 2,

se cierra ahora y se produce una disminución adicional de energía $-w_{12}$, con lo que el trabajo neto en este paso final es $-2W_{12}$.

Por tanto, el trabajo total, tal como viene dado en este esquema extremadamente simplificado, es $(W_{22} + W_{11} - 2W_{12})$. Sin embargo, se ha demostrado que el término del coeficiente de actividad de la ecuación de la solubilidad es proporcional también al volumen del soluto, considerándolo como un líquido sobreenfriado, y a la fracción del volumen total ocupado por el disolvente. En consecuencia, el logaritmo del coeficiente de actividad vendrá dado por la expresión, más perfeccionada,

$$\ln \gamma_2 = \left[W_{11} - 2(W_{11}W_{22})^{\frac{1}{2}} + W_{22} \right] \frac{V_2 \Phi_1^2}{RT} \quad [10]$$

en la que V_2 es el volumen molar o volumen por mol de soluto líquido (sobreenfriado), Φ_1 es la fracción del volumen, $x_1 V_1 / (x_1 V_1 + x_2 V_2)$ del disolvente, R es la constante de los gases, 1,987 cal/mol K, y T es la temperatura absoluta de la disolución.

Los términos de la ecuación [10] son las energías potenciales o términos que representan las fuerzas de atracción. Puesto que las fuerzas de van der Waals entre las moléculas siguen la regla de la media geométrica, el término W_{12} puede tomarse como

aproximadamente igual a la media geométrica de los valores del disolvente y del soluto. Es decir, que la interacción entre moléculas diferentes es igual a la raíz cuadrada del producto de las atracciones entre moléculas similares, o sea:

$$W_{12} = \sqrt{W_{11}W_{22}} \quad [11]$$

Cuando se hace esta sustitución en la ecuación [10], se obtiene

$$\ln \gamma_2 = \left[W_{11} - 2(W_{11}W_{22})^{\frac{1}{2}} + W_{22} \right] \frac{V_2 \Phi_1^2}{RT} \quad [12]$$

Se observa que los términos encerrados en el corchete representan un cuadrado perfecto y por tanto la ecuación [12] puede modificarse del siguiente modo. Los términos W de [12] son aproximadamente iguales al término a/V^2 de la ecuación de van der Waals para los gases y líquidos no ideales, y pueden servir como medida de las presiones internas del disolvente y del soluto en las disoluciones no ideales, no polares o moderadamente polares. Los términos $()^{1/2}$ son conocidos como parámetros de la solubilidad, y se designan con los símbolos δ_1 y δ_2 , para el disolvente y el soluto, respectivamente. En consecuencia, la ecuación [9], se puede escribir así :

$$\ln x_2 = (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{V_2 \Phi_1^2}{RT} \quad [13]$$

En disoluciones diluidas, la fracción de volumen es aproximadamente la unidad, y Φ_1^2 puede despreciarse, en una primera aproximación. Cuando en un cálculo rápido se observa que Φ_1 es bastante menor que la unidad, será necesario volver a rehacer el cálculo teniendo en cuenta el valor de Φ_1

Sustituyendo el valor de $\ln \gamma_2$ de la ecuación [13] en la [14], se obtiene la solubilidad, en fracción molar, de un soluto no polar o moderadamente polar:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) + \frac{V_2 \Phi_1^2}{R} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad [14]$$

Si se reemplaza R por 1,987 cal./mol K y T por 298.15 K, correspondientes a 25 °C, que es la temperatura más usual, se obtiene

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_f}{1,987} \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) + \frac{V_2 \Phi_1^2}{1,987} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad [15]$$

Los parámetros de solubilidad, que expresan la cohesión entre las moléculas iguales, pueden calcularse a partir de los calores de vaporización, presiones internas, tensiones superficiales y otras propiedades. El calor de vaporización junto con el volumen molar del soluto, obtenido a la temperatura deseada, constituyen, probablemente; el mejor medio para calcular el parámetro de

solubilidad, el cual viene dado por la raíz cuadrada de la presión interna o por

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_t} \right)^{1/2} \quad [16],$$

Siendo, ΔH y el calor molar de vaporización y V_t el volumen molar del soluto en forma líquida a la temperatura deseada, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Si el soluto es sólido a esta temperatura, es necesario determinar su volumen molar a una temperatura más elevada en la que sea líquido (es decir, a temperaturas superiores al punto de fusión) y extrapolar a la temperatura que se esté considerando.

Comparando las ecuaciones [6] y [8] se pone de manifiesto que la solubilidad ideal está relacionada con la solubilidad real, a una determinada temperatura, por la ecuación:

$$a_2 = x_2^i = X_2 \gamma_2 \quad [17],$$

La variación de energía libre que se produce debido a la transferencia de 1 mol de soluto desde la fase del soluto a una disolución saturada, viene dada, para una disolución ideal, por

$$\Delta G = RT \ln x_2 \quad [18]$$

Puesto que la variación del contenido calorífico ΔH es cero,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S \quad [19]$$

y la entropía para el soluto, en [8] disolución ideal, es

$$\Delta S = -\Delta G / T = -R \ln x_2 \quad [20]$$

Las moléculas de las disoluciones regulares, al igual que las de las disoluciones ideales, poseen la energía cinética suficiente para impedir su ordenación, o sea, una pérdida de entropía; una disolución regular, del mismo modo que una disolución ideal, presenta una disposición completamente al azar. La variación de la entropía al formar una disolución regular viene dada por la misma fórmula que para una disolución ideal,

$$\Delta S = -R \ln x_2 \quad [21]$$

Por otra parte, debido a la cohesión entre las moléculas de soluto y entre las del disolvente, las disoluciones regulares presentan una desviación positiva de la ley de Raoult. A diferencia de las disoluciones ideales, las disoluciones regulares absorben calor cuando se mezclan sus componentes, y puede demostrarse, mediante consideraciones termodinámicas, que la variación del calor cuando se añade 1 mol de

soluto a una gran cantidad de disolución es igual a $RT \ln \gamma_2$, la cual puede considerarse igual al término del parámetro de solubilidad de la ecuación de la solubilidad [12]

$$\Delta H = RT \ln \gamma_2 = V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad [22]$$

Estas relaciones pueden emplearse para deducir la expresión de la solubilidad, ecuación [17], como se demuestra a continuación. Para una disolución no ideal hay que reemplazar x_2 en la ecuación [18] por la actividad, a_2 , o sea que:

$$\Delta G = RT \ln a \quad [23]$$

A partir de las ecuaciones [8] y [21]

$$-\Delta G = \frac{\Delta H_f(T_0 - T)}{T_0} \quad [24]$$

Escribiendo la, ya familiar, ecuación de la energía libre.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [25]$$

$$T\Delta S = -\Delta G + \Delta H \quad [26]$$

se obtiene

$$-RT \ln x_2 = \frac{\Delta H_f(T_0 - T)}{T_0} + V_2 \Phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad [27]$$

y aplicando las ecuaciones [21], [22], [24] y [26], la ecuación [28] puede escribirse en la forma

$$\ln X_2 = \frac{\Delta H_f}{RT} \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) + \frac{V_2 \Phi_1^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad [28]$$

que es idéntica a la ecuación [16].

4. ESTADO ACTUAL DEL ARTE.

A pesar de los trabajos de los investigadores para el entendimiento a nivel molecular del origen físico de la hidrofobicidad, este sigue siendo materia de controversia. Por ejemplo, la escogencia de los estados estándar para las medidas correctas de las cantidades termodinámica ha ocasionado un gran debate y confusión. En el presente se trata hoy en día de darle una mayor claridad al origen molecular de la pobre solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en agua. (29,24,36,32)

Todos los estudios en este campo han sugerido a que la hidrofobicidad por ejemplo del benceno como prototipo de hidrocarburos aromáticos debería ser causada por mecanismos diferentes a los que opera en los hidrocarburos alifáticos (ciclohexano), ya que sus solubilidades en agua a 25 °C son 4.01×10^{-4} y 0.117×10^{-4} expresado en la escala de la fracción molar respectivamente (15). Es así como Makhatadze y Privalov (26) concluyeron que la hidrofobicidad de hidrocarburos aromáticos resulta no de las interacciones termodinámicas

desfavorables con el agua, sino de sus interacciones favorables entre sus propias moléculas de hidrocarburos. En otras palabras las interacciones energéticas entre moléculas aromáticas en su fase líquida pura debería ser más fuerte, que la que domina la termodinámica de transferencia en el agua. Aunque está bien establecido que los enlaces débiles de hidrógeno son formado entre el anillo aromático y la molécula de agua (22,24,39). Las teorías de Lee que fueron utilizadas inicialmente para interpretar los enigmas de la hidrofobicidad en hidrocarburos alifáticos y gases nobles (22,23), también podrían ser usadas en los hidrocarburos aromáticos. Teniendo en cuenta que dos puntos fundamentales son reconocidos por las teorías de Lee. El primero, tiene en cuenta el cambio estándar de la energía de Gibbs en la solvatación y que es determinado por el balance de dos factores opuestos: a) El efecto del volumen excluido que es propio para la creación de una cavidad en el solvente, el cual se opone a la solvatación y b) el establecimiento de interacciones atractivas y dispersivas soluto-disolvente el cual favorecen la solvatación. Y el segundo punto tiene que ver con la reorganización puramente estructural de las moléculas del disolvente en la inserción del soluto que permita la compensación de las contribuciones de entalpía y entropía (22).

En realidad es poca o escasa la información que se podría encontrar en la literatura en esta última década acerca de cómo afecta la solubilidad de hidrocarburos aromáticos en agua en presencia de terceras sustancias como es el caso de sales de amonio cuaternario . Por esta razón se propone este estudio para un mejor entendimiento del comportamiento hidrofóbico de los hidrocarburos aromáticos.

5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un conocimiento de la solubilidad de hidrocarburos aromáticos en sistemas acuosos es importante en diferentes campos, ya que se puede ejercer un mejor control en la contaminación ambiental, proponer modelos de sistemas naturales en agua, además diseñar experimentos de toxicidad y desarrollar técnicas analíticas. Además en el campo de las ciencias biológicas es de interés el conocimiento de cómo los hidrocarburos aromáticos pueden comportarse en agua eso permite el entendimiento por un lado de los efectos de hidratación en la configuración de polímeros tales como las proteínas (8) y por el otro el efecto de un impacto altamente nocivo sobre los organismos vivos, causando traumas físicos y mutagénicos

En el caso de la industria de la explotación de hidrocarburos gaseosos y líquidos es común encontrar sustancias presentes en el medio

ambiente que pueden causar problemas a la salud en los seres humanos y en general a los habitantes de su entorno.

En nuestro país rige la ley 9 de 1979 sobre medio ambiente y en su decreto 1594 de 1984 enfatiza sobre el vertimiento de residuos líquidos a los cuerpos de agua, como es el caso de los hidrocarburos aromáticos y derivados de los cuales solo es permitido verter a los cuerpos de agua sin causar daños a la flora y fauna en concentraciones de 0.5 mg/L (Art 45) para consumo humano y uso domestico 0.002 mg/L (Art 39). Esta normativa rige de esta manera debido a que algunos aromáticos tales como el fenol por inhalación (limite permisible fracción de 10 ppm) puede irritar el sistema respiratorio causando daños a los bronquios y bronquiólos. A largo tiempo de exposición es causante de fibrosis y cáncer, ya que estas sustancias son absorbidas por el cuerpo, deteriora las células las cuales no logran regenerarse causando destrucción de la enzimas oxidantes, desequilibra el sistema nervioso, produce mutaciones, tumores, defectos embriológicos y malformaciones fetales, altera el sistema inmunológico y en el caso más extremo la muerte. Los efectos inmediatos son: dermatitis, urticarias, problemas visuales (conjuntivitis) e impide el transporte de oxigeno al cerebro. En los animales genera la muerte, malformaciones fetales, problemas respiratorios, cardiovasculares, afecta el sistema nervioso central, bajo de peso y reduce el tamaño de los mismos.

6. OBJETIVOS

6.1. Objetivo General:

Determinar la solubilidad de algunos hidrocarburos aromáticos, propiedades termodinámicas y la dependencia con la temperatura en H₂O y soluciones acuosas de la sal de bromuro de trietil bencil amonio.

6.2. Objetivos Específicos:

Cuantificar las solubilidades del benceno, tolueno y terbutil benceno en agua en un rango de temperatura de 283.15 a 313,15 K.

Determinar la dependencia de las solubilidades del benceno, tolueno, y terbutil benceno en un rango de temperatura de 283.15 hasta 313.15 K en soluciones acuosas de una sal de bromuro de trietilbencil amonio

Determinar el cambio de energía de Gibbs (cambio de energía de hidratación) y entropía para estos sistemas de hidrocarburos aromáticos.

7. PARTE EXPERIMENTAL.

Para determinar la solubilidad del benceno tolueno y terbutil benceno (Merck), se emplea una celda de saturación (Figura 20). Además todos los reactivos líquidos utilizados en este trabajo fueron purificados por destilación.

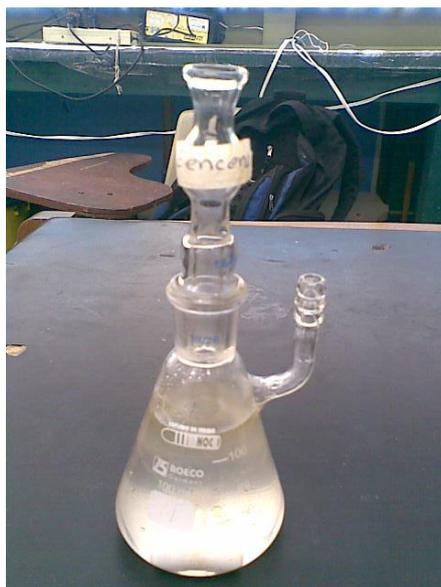


Figura 12. Fotografía que representa la celda de saturación

En esta celda se agregaron 100 mL de agua desionizada y un mililitro de cada uno de los solutos antes mencionados por separados. Seguidamente se les aplicó ultrasonido y en un termostato se coloca la celda de saturación conteniendo cada solución y un agitador magnético. Luego se agitó en un periodo de 9 horas hasta saturación, libre de emulsión. Seguidamente la solución se deja en reposo (más de 12 horas) hasta lograr el equilibrio. Estos experimentos se efectuaron a temperatura constante y en un rango desde 283.15 K hasta 313.15 K.

De igual manera se realizaron ensayos en las soluciones acuosas de la sal de bromuro de trietil bencil amonio a concentraciones de 0.1 y 0.2 M bajo las mismas condiciones que los experimentos anteriores. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

7.1. Análisis de las muestras en el UV-VIS.

Inicialmente se realizaron “barridos” en un espectrofotómetro UV-VIS marca Beckman DU 64 a soluciones diluidas de cada uno de los hidrocarburos aromáticos utilizados en este trabajo para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia y se encontró que $\lambda_{\text{benceno}} = 254 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{tolueno}} = 262 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{terbutil benceno}} = 246 \text{ nm}$.

Por otro lado para cuantificar las muestras de los aromáticos obtenidas anteriormente en el equilibrio a las diferentes temperaturas. Se tomaron un mL de solución acuosa para benceno, tolueno y terbutil benceno y se extrajeron en 5 mL de hexano. Posteriormente se les determinó la absorbancia a la longitud de onda adecuada.

7.2. Curva de Calibración.

Para determinar la solubilidad de estos compuestos se elaboró una curva de calibración con patrones a concentraciones conocidas en el

rango de trabajo y se graficó: absorbancia versus concentración para cada una de las sustancias a las longitudes de onda dadas empleando un espectrofotómetro UV-VIS marca Beckman DU64.

7.3. Determinación termodinámica de las soluciones.

Después de obtener el resultado de la solubilidad en la escala de la fracción molar y utilizando las ecuaciones termodinámicas adecuadas se pueden obtener la energía de Gibbs o energía de hidratación y entropía para estos sistemas de hidrocarburos aromáticos en medio acuoso y en la sal de amonio cuaternario a diferentes temperaturas.

8. RESULTADOS Y DISCUSION.

8.1. Solubilidad del benceno en agua y en soluciones acuosas de una sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M

La Tabla 1 muestra los datos experimentales de la solubilidad (g/L) y en fracción molar (x) del benceno a las diferentes temperaturas (K). Se puede observar que en forma general a medida que se incrementa la temperatura la solubilidad también lo hace ligeramente, tanto en H₂O como en las soluciones de la sal bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.

T (K)	Solubilidad g/L			x E-04		
	agua	0.1 M	0.2 M	agua	0.1 M	0.2 M
283.15	1.56	1.58	1.69	3.60	3.65	3.89
288.15	1.61	1.67	1.80	3.70	3.86	4.17
293.15	1.63	1.77	1.83	4.02	4.08	4.22
298.15	1.76	1.82	1.88	4.06	4.19	4.33
303.15	1.78	1.80	1.90	4.10	4.13	4.38
308.15	1.84	1.86	1.92	4.22	4.28	4.42
313.15	1.86	1.88	1.95	4.28	4.33	4.49

Tabla 1. Valores de solubilidad (g/L) y fracción molar (x) del benceno a diferentes temperaturas (K) en agua y en soluciones acuosas de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M.

Datos de solubilidad en H₂O a 298,15 K en la escala de fracción molar son reportados por algunos autores (Tabla 2). Se puede observar en

esta Tabla que no hay muchas diferencias significativas entre estos valores.

x	Referencia
4.02 E-04	2
3.98 E-04	42
4.06 E-04	Este trabajo

Tabla 2. Algunos valores de solubilidad del benceno en agua a 298.15 K en la escala de fracción molar reportados en la literatura.

La baja solubilidad del benceno en agua se debe a la interacción hidrofóbica de estos compuestos (14,15,40). Estudios teóricos que se asemejan muchos a lo que sugieren los experimentales demuestran

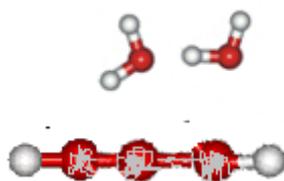


Figura 13. Esquema que representa el “cluster” de benceno-agua agua que el modelo de hidratación del benceno en agua indica que los átomos de H y O de la molécula de agua están a una distancia equidistante de los átomos de C de la molécula de benceno (Figura

13). Además de acuerdo a los estudios indican que el promedio de moléculas cercanas al benceno tiene uno de los enlaces O–H tangencial a la superficie del soluto (43).

La Figura 13 también presenta un “cluster” trímero benceno-agua-agua que es muy similar a lo experimental. Aquí, la molécula de la derecha, en el caso que esta molécula estuviera sola sería separada de las otras moléculas de agua y se enlazaría al benceno a través de enlaces de hidrógeno. De esta manera una configuración estable es encontrada donde el agua rota alrededor de los seis átomos de carbono del benceno con los dos átomos de H apuntando hacia la nube electrónica del benceno y al centro de masa con una distancia de 3.32 Å (43). Sin embargo, este comportamiento de una molécula difiere del líquido con relación a los enlaces de hidrógeno. Para ello se incluye la segunda molécula, el cual presenta una posición y orientación relativa hacia el benceno como lo sugieren las estructuras experimentales para un “cluster” benceno-agua-agua (Figura 13) Además experimentos demuestran que para un “cluster” de $C_6H_6-(H_2O)_n$ con $n \leq 5$, todas las moléculas de agua están en el mismo lado del benceno formando enlaces de H. Sin embargo para $n \geq 6$ hay un cambio significativo en la estructura del “cluster”. Además se ha podido establecer que hay una marcada diferencia de solubilidad entre el benceno y su alcano de similar tamaño (7,14). Esta diferencia de alta solubilidad relativa del

benceno en agua comparada con el cicloalacano se debe a la fuerte interacción atractiva de van der Waals entre las moléculas del alcano. Además la polarizabilidad del benceno es mucho mayor que la del alcano del mismo tamaño. Está marcada diferencia se debe a una interacción adicional que puede ser asignada a la formación de enlaces de H entre los electrones π del anillo aromático y los átomos de H en el agua (7). La existencia de los enlaces de H ha sido demostrada teórica y experimentalmente (39). En resumen en esta situación las moléculas de agua rodeadas por benceno se orientan y se asocian formando una estructura parecida al hielo creándose verdaderas redes o "jaulas" de moléculas de agua alrededor de las del benceno llamadas "clatratos".

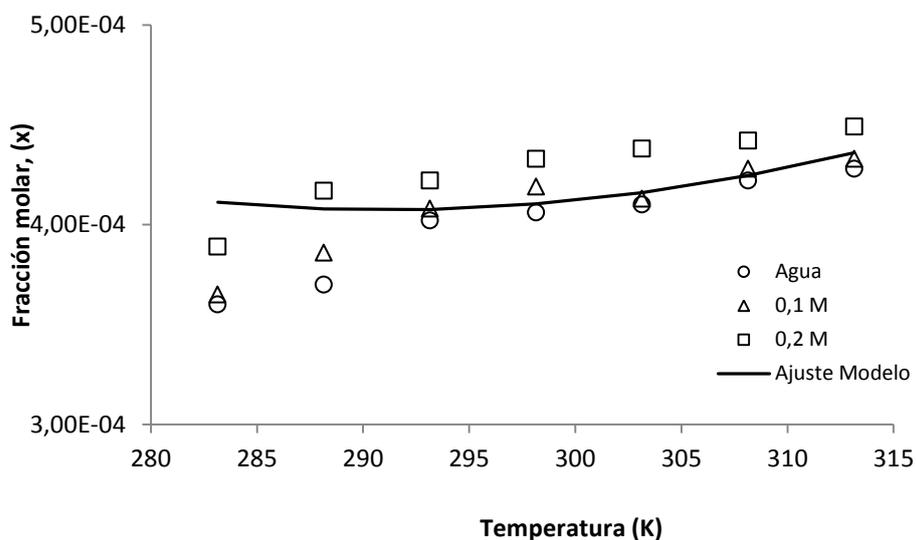


Figura 14. Curva que representa la solubilidad del benceno (x) en H₂O, 0.1 y 0.2 M en una sal de amonio cuaternario vs temperatura (K).

La Figura 14 muestra la correlación de los datos experimentales de la solubilidad de benceno (x) en función de la temperatura con la ecuación 28.

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad [28]$$

Donde A, B y C son constantes

Se puede observar que la solubilidad se incrementa ligeramente con la temperatura y que a bajas temperaturas 283.15 y 293.15 K los valores de la solubilidad en agua se presentan muy por debajo de la ecuación para alquilbencenos. En cambio cuando se emplea la sal de amonio cuaternario a concentración de 0.1 M los valores se ajustan mejor. Mientras que a una concentración de 0.2 M se presenta una mayor solubilidad del benceno

8.2. Termodinámica de la solubilidad del benceno en agua y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.

Para el caso del cambio de entalpia para la hidratación de estos hidrocarburos aromáticos, se establece que tiene un valor de cero debido a que los cambios entálpicos en la agitación se realizaron a

temperatura y presión constantes y básicamente la entalpia es una función de la temperatura.

Por otro lado, está bien establecido que la solubilidad del benceno es mucho mayor que la del alcano de similar tamaño como se dijo anteriormente. Los datos experimentales demuestran que los cambios de energía de Gibbs de transferencia asociados con la hidratación del benceno son altamente negativos en el rango de temperaturas de 283.15-313.15 K como se muestran en la Tabla 4. En cambio para los alcanos estos valores de energía son positivos (15). En esta Tabla se puede observar que el valor de ΔG de -19.35 KJ/mol a 298.15 K es muy similar al determinado (19.1KJ/mol) por otro autor (15). Sin embargo los valores negativos ΔG_{hidra} se reducen en una forma leve como se incrementan las temperaturas. Estos altos valores de ΔG_{hidr} son debidos a las contribuciones de las ΔfG , ΔgG , ΔlG (17) donde la primera se debe a la energía de Gibbs transferida de vaporización del soluto en el líquido puro a gas, la segunda se debe a la transferencia de la energía de Gibbs de la fase gaseosa a H_2O y finalmente la última corresponde a que existe una energía de Gibbs de transferencia de las moléculas del soluto líquido al H_2O y de acuerdo a estos resultados se puede concluir que los mecanismos causantes de la hidrofobicidad

para los hidrocarburos aromáticos y alcanos deriva de las diferentes interacciones y principalmente de la naturaleza de ΔG_{hidrat} (15).

La dependencia de la temperatura de ΔG_{hidrat} , ΔS y los enlaces de H fueron evaluados por investigadores (31) para benceno y tolueno usando hidrocarburos alifáticos hipotéticos teniendo la misma área de superficie de agua accesible.

T (K)	- ΔG			ΔS		
	agua	0.1 M	0.2 M	agua	0.1 M	0.2 M
283.15	18.66	18.63	18.48	65.90	65.80	65.83
288.15	18.93	18.82	18.64	65.70	65.31	64.70
293.15	19.06	19.02	18.93	65.02	64.88	64.60
298.15	19.35	19.27	19.20	64.90	63.79	64.40
303.15	19.66	19.64	19.50	64.85	64.79	64.32
308.15	19.91	19.87	19.79	64.61	64.48	64.22
313.15	20.19	20.16	20.10	64.47	64.38	64.20

Tabla 3. Valores experimentales de ΔG (KJ/mol) y ΔS (J/K) para el benceno en H₂O y en soluciones de sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M a diferentes temperaturas (K).

Los resultados indican que tanto ΔG_{hidrat} y ΔS disminuyen como se incrementa la temperatura (15), tal cual como ocurre aquí. Y más específicamente otros autores (26) establecieron que los enlaces de H entre el benceno o tolueno y agua se hacen más fuerte como se incrementa la temperatura. Sin embargo esto no es correcto

(aproximadamente 3 KJ/mol a 278.15 K y aproximadamente 13 KJ/mol a 398.15 K) y la formación de estos enlaces de H tiene asociado un valor de cambio de entropía positiva en todas las temperaturas de trabajo.

Los cambios de entropía en la solvatación del benceno son debido a la reorganización de las moléculas de agua y esto a su vez en razón de que las moléculas de benceno son fijadas en un espacio (15). Sin embargo el efecto del volumen excluido para la creación de la cavidad tiene que ser considerada como una parte entrópica de la perturbación directa y no como una respuesta. Por lo tanto hay una contribución de la entropía debido a este efecto, ya que el trabajo necesario para la creación de la cavidad es totalmente entrópico y es debido al efecto del volumen excluido asociado con la reducción en el tamaño del espacio configurado accesible a las moléculas del agua. Además la reorganización de las moléculas de agua alrededor del benceno da una respuesta a la directa perturbación tanto a la exclusión del volumen como a la potencial atracción agua-benceno. En otras palabras es posible dar una interpretación microscópica de estos resultados. La creación de una cavidad en el líquido puro del benceno para ser ocupada por una molécula del benceno causa rompimiento de muchas interacciones entre las mismas moléculas alrededor del benceno. Esta reorganización proporciona una contribución positiva de la entropía.

Introduciendo la molécula de benceno en la cavidad causa nuevamente una reorganización alrededor de las moléculas de benceno, lo cual permite una contribución negativa de la entropía, ya que varias interacciones atractivas serán reconstruidas. Esto con lleva a que los procesos de reorganización de las moléculas de benceno tiene asociado un cambio de entropía positiva que compensa cada proceso a cualquiera temperatura (15).

Por otro lado la creación de una cavidad en el agua con espacio geométrico requerido para la molécula de benceno fuertemente, perturba la red tridimensional de enlaces de hidrógeno del agua líquida causando la perdida de varios enlaces de hidrógeno o debilitando los otros de la red.

Además, se sabe que en este estado de equilibrio presentado en la hidrofobicidad del benceno, existe una transacción entre dos tendencias opuestas. Por un lado, las exigencias de las moléculas de benceno a asumir un estado de orden conteniendo un mínimo de energía (entropía negativa) y por otro lado la urgencia hacia un caos molecular o entropía máxima debido al rompimiento de los enlaces de H de las moléculas de agua. Estos dos sucesos dan origen a una entropía positiva. Esto naturalmente conlleva a que realmente el fenómeno hidratación de moléculas no polares sea espontaneo.

8.3. Solubilidad del tolueno en agua y en soluciones de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.

Los valores de solubilidad (g/L) y de fracción molar del tolueno se presentan en la Tabla 4. Similarmente la solubilidad se incrementa en la medida que se aumenta la temperatura.

T (K)	Solubilidad					
	(g/L)			x E-04		
	agua	0.1 M	0.2 M	agua	0.1 M	0.2 M
283.15	0.598	0.606	0.612	1.17	1.18	1.19
288.15	0.606	0.616	0.618	1.18	1.20	1.20
293.15	0.610	0.617	0.625	1.18	1.20	1.22
298.15	0.625	0.626	0.628	1.22	1.22	1.22
303.15	0.631	0.633	0.637	1.23	1.23	1.24
308.15	0.655	0.656	0.661	1.24	1.28	1.29
313.15	0.678	0.681	0.683	1.33	1.33	1.33

Tabla 4. Valores de solubilidad (g/L) fracción molar (x) de tolueno a diferentes temperaturas (K) en agua y en soluciones acuosas de sales de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M.

Además estos valores son menores a los obtenidos para la solubilidad del benceno, con lo cual se confirma que la solubilidad de los alquilbencenos disminuye con el aumento del número de carbono (42). Es evidente que el anillo bencénico al tener un grupo CH_3 adicional, las moléculas de agua que están alrededor de este tendría más obstáculos para ingresar al área de superficie donde se encuentra la nube electrónica π , por lo tanto menor será la solvatación del

tolueno y es menos favorable termodinámicamente. En cambio los valores de la fracción molar son muy cercanos y bajos a las diferentes temperaturas

Sin embargo en presencia de las soluciones de sal de amonio cuaternario se presenta un ligero incremento en la solubilidad en la medida en que aumenta la concentración de la solución sal (0.2M). Esto es debido a que dentro de la estructura de la sal de amonio cuaternario hay presente un grupo bencil, de tal manera podría influir en algo en el incremento de solubilidad del tolueno por su ligera afinidad.

x	Referencias
1.22E-04	15
1.02E-04	30
1.22E-04	Este trabajo

Tabla 5. Algunos valores de solubilidad de tolueno en agua a 298.15 K en la escala de fracción molar reportados en la literatura.

Datos de solubilidad del tolueno en H₂O a 298,15 K en la escala de fracción molar son reportados por algunos autores (Tabla 5). Se puede observar en esta Tabla que no hay muchas diferencias significativas entre estos valores.

Los valores de solubilidad del tolueno (x) en agua, 0.1, 0.2 M en una sal de amonio cuaternario fueron graficados en función de la temperatura (K).

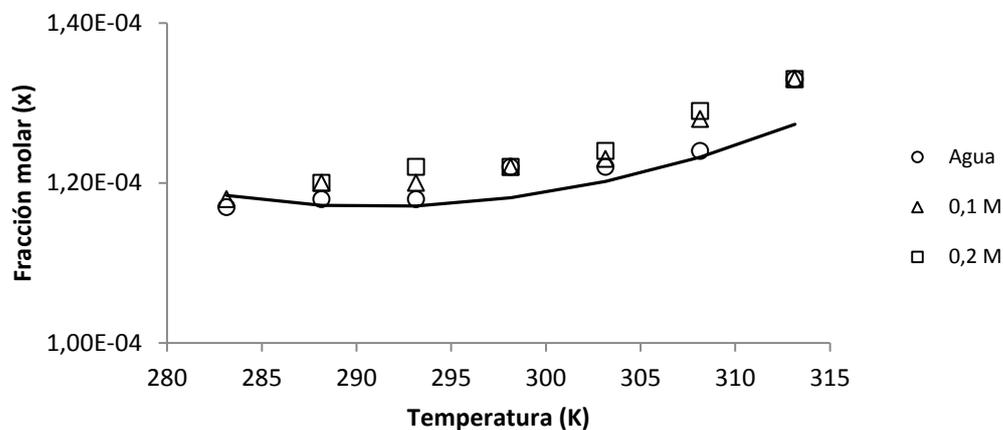


Figura 15. Curva que representa la solubilidad del tolueno (x) en H_2O , 0.1 y 0.2 M en una sal de amonio cuaternario vs temperatura (K).

Los resultados se presentan en la Figura 15. Se puede observar que a medida que se incrementa la temperatura la solubilidad (x) se incrementa ajustándose más que el benceno con la ecuación 28.

8.4. Termodinámica de la solubilidad del tolueno en agua y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.

Los datos experimentales de los cambios energía de Gibbs de hidratación y entropía del tolueno se presentan en la Tabla 6.

T (K)	- ΔG KJ/mol			ΔS J/K		
	agua	0.1 M	0.2 M	agua	0.1 M	0.2 M
283.15	21.31	21.29	21.37	75.4	75.18	75.12
288.15	21.66	21.26	21.62	75.1	75.17	75.03
293.15	22.02	22.00	21.96	75.1	75.05	74.91
298.15	22.34	22.34	22.34	75.0	74.90	74.84
303.15	22.69	22.70	22.67	74.8	74.88	74.80
308.15	23.04	22.94	22.94	74.7	74.44	74.44
313.15	23.24	23.24	23.23	74.2	74.21	74.20

Tabla 6. Valores experimentales de ΔG (KJ/mol) y ΔS (J/K) para el tolueno en H_2O y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M diferentes temperaturas (K).

Estos valores negativos experimentales de la energía libre de hidratación son mayores a los del benceno esto podría ser debido a que en los choques de las moléculas de agua líquida con el grupo CH_3 se puede liberar aún más energía (rompimiento de los enlaces H) por tener un grupo que no forma enlaces de H, y esta contribución energética contribuye a un desorden mayor de las moléculas de agua ocasionando un incremento entrópico confirmado por los valores obtenidos a diferentes temperaturas.

Mientras que los valores de entropía en las sales de amonio cuaternario a diferentes temperaturas son muy similares.

Similarmente toda la información acerca del comportamiento termodinámico de la solubilidad del benceno como prototipo de los hidrocarburos aromáticos se aplica al tolueno.

8.5. Solubilidad del terbutil benceno en agua y en soluciones acuosas de una sal bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.

Seguidamente se muestran los valores de solubilidad del terbutil benceno a diferentes temperaturas (K) y a 0.1 y 0.2 M en concentraciones de una sal de amonio cuaternario en la Tabla 7. Igual que en los anteriores experimentos nuevamente las solubilidades se incrementan con la temperatura, pero en este caso las diferencias no son muy significativas esto puede ser debido básicamente a la estructura del compuesto que presenta un sustituyente muy voluminoso y evita una mejor interacción de las moléculas del disolvente-soluto por la ausencia de enlaces de H.

Los valores de la solubilidad del terbutil benceno (g/L) y fracción molar (x) en medio acuoso son aún más bajos que los encontrados

para el benceno y tolueno en el intervalo de 283.15-313.15 K. Por lo tanto el orden que sigue para la solubilidad en agua y en la sal de amonio cuaternario es:

benceno > tolueno > terbutil benceno .

A partir de estos resultados mostrados en la Tabla 7 y teniendo en cuenta otros (2,16,31,40) se puede comprobar que la solubilidad de los aromáticos en agua disminuye de la misma manera que aumenta el número de átomos de carbono de los compuestos

T(K)	Solubilidad					
	g/L E-02			x E-06		
	agua	0.1 M	0.2 M	agua	0.1 M	0.2 M
283.15	6.16	6.18	6.21	8.26	8.28	8.31
288.15	6.26	6.25	6.24	8.38	8.37	8.35
293.15	6.37	6.36	6.37	8.46	8.48	8.55
298.15	6.34	6.38	6.37	8.51	8.55	8.53
303.15	6.36	6.38	6.39	8.53	8.55	8.56
308.15	6.42	6.44	6.47	8.60	8.60	8.65
313.15	6.45	6.47	6.49	8.67	8.65	8.70

Tabla 7. Valores de solubilidad (g/L) del terbutil benceno y fracción molar (x) a diferentes temperaturas (K) en agua y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M.

aromáticos como se planteó abajo. Mientras que la solubilidad del terbutil benceno en soluciones acuosas de sales de amonio es muy baja y no presenta diferencias en el rango de 283.15- 313.15 K.

Existe muy poca o escasa información de datos de solubilidades en agua del terbutil benceno a 298.15 K. cuyo valor fue de 0.0638 g/L y una bajísima fracción molar de 8.51×10^{-6}

La muy baja solubilidad de este compuesto en agua se deba al grupo voluminoso de $C(CH_3)_3$, al igual que en el tolueno, pero siendo este grupo alquílico de gran tamaño. Este no forma enlaces de H con las moléculas de H_2O . Además la reducción del área de superficie en el soluto en contacto con el agua significa una reducción del rompimiento del número de enlaces de H que son necesarios para acomodar al terbutil benceno.

La Figura 16 presenta los datos obtenidos al graficar la solubilidad del terbutil benceno en función de la temperatura (K) se puede observar que en la medida que aumenta la temperatura se incrementa muy ligeramente la solubilidad. No se presentó el ajuste con la ecuación 28, debido a que la ecuación podría ser válida para alquil bencenos lineales.

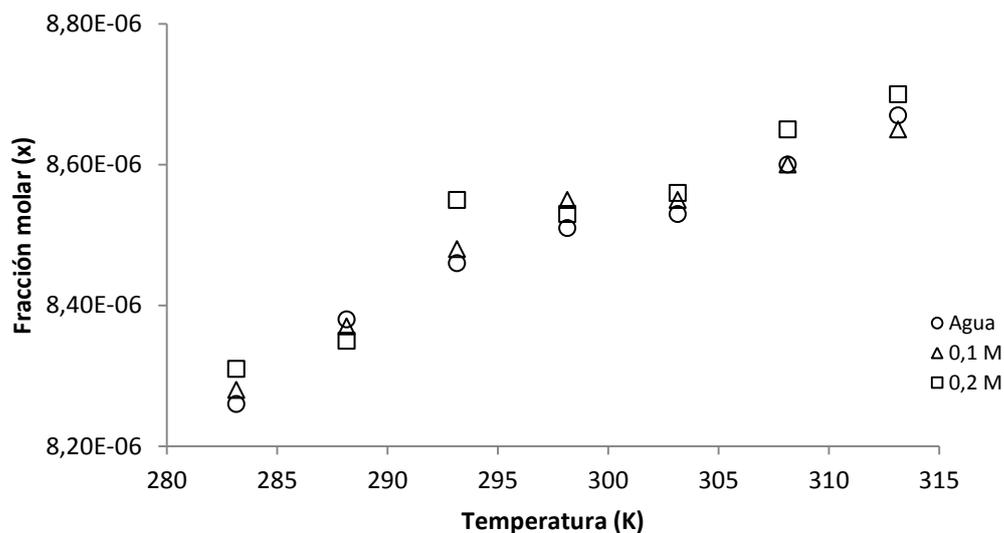


Figura 16. Curva que representa la solubilidad del terbutil benceno (x) en H₂O, 0.1 y 0.2 M en una sal de amonio cuaternario vs temperatura (K).

8.6 Termodinámica de la solubilidad del terbutil benceno en agua y en soluciones acuosas de sal de bromuro de trietil bencil amonio a 0.1 y 0.2 M.

No se presentan diferencias significativas en los cambios de energía de hidratación en el intervalo de 283.15 313.15 K (Tabla 8) lo mismo ocurre en la entropía.

Estos valores negativos de ΔG y positivos de ΔS del terbutil benceno son mucho mayores que el benceno y tolueno por las razones antes expuesta del grupo adicional $C(CH_3)_3$, presente en el terbutil benceno, donde el cambio de la transferencia de la energía de Gibbs influye en

un mayor rompimiento de los enlaces de H de las moléculas de agua para así obtener una mayor cavidad que permita la inserción de este aromático.

T(K)	- ΔG			ΔS		
	agua	0.1 M	0.2 M	agua	0.1 M	0.2 M
283.15	27.55	27.55	27.54	97.30	97.30	97.26
288.15	28.00	27.42	28.01	97.17	95.16	97.20
293.15	28.47	28.46	28.44	97.11	97.08	97.01
298.15	28.94	28.92	28.93	97.06	97.00	97.03
303.15	29.42	29.41	29.40	97.04	97.01	96.98
308.15	29.59	29.88	29.86	96.02	96.97	96.90
313.15	30.34	30.34	30.33	96.88	96.89	96.85

Tabla 8. Valores experimentales de ΔG (KJ/mol) y ΔS (J/K) para el terbutil benceno en H_2O y en soluciones acuosas de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2M

A una temperatura de 298.15 K el valor de cambio de la energía de Gibbs de hidratación fue de -28.9 KJ/mol, bastante alto lo que implica un efecto entrópico, con un incremento del desorden en 97.0 J/k

9. CONCLUSIONES.

1. La solubilidad (x) del benceno, tolueno y terbutil benceno en agua a 298.15 K fueron: 4.06×10^{-4} , 1.22×10^{-4} y 8.51×10^{-6}) respectivamente.
2. La solubilidad (x) del benceno, tolueno y terbutil benceno en solución acuosa de una sal de amonio cuaternario a 0.1 y 0.2 M, y a una temperatura de 298.15 K fueron: 4.19×10^{-4} y 4.33×10^{-4} , 1.22×10^{-4} y 1.22×10^{-4} , y 8.51×10^{-6} , y 8.53710^{-6} respectivamente.
3. Los valores negativos del cambio de energía libre demuestran que la solubilidad es un proceso espontaneo. Asimismo se presenta que el cambio de la entropía es la fuerza que induce a la hidrofobicidad de los aromáticos
4. El efecto hidrofóbico es el causante de la baja solubilidad de los hidrocarburos aromáticos.
5. La solubilidad de los hidrocarburos aromáticos disminuye en el siguiente orden: benceno > tolueno > terbutilbenceno.

10. RECOMENDACIONES.

- 1. Determinar la solubilidad de los hidrocarburos aromáticos en soluciones acuosas de la sal de amonio cuaternario a mayores concentraciones de 0.2 M**
- 2. Realizar ensayos de solubilidad en agua y en la sal de bromuro de trietil bencil de amonio de otros hidrocarburos aromáticos.**

11. REFERENCIAS

1. Aquan-Yuen M., Mackay D., Shiu W., Y. Solubility of hexane, phenanthrene, chlorobenzene and *p*-dichlorobenzene in aqueous electrolyte solutions. 1979. *J. chem. Eng. Data.* 24. 30-34.
2. Blanco I., H., Romero C., M. Un experimento en la regla de las fases: el sistema fenol-agua. 1999. *Quimica e Industria.* 20.30-33.
3. Bohon R., L. and Clausen W., F. The Solubility of aromatic hydrocarbons in water. 1950. *J. Chem. American. Soc.* 73. 1571-1578.
4. Capelli S. M., Busalmen J., P., and De Sanchez S., R. Hydrocarbon bioremediation of a mineral-base contaminated waste from crude oil extraction by indigenous bacteria. 2001. *International Biodeterioration & Biodegradation* 47. 233-248.
5. Calevaro C., M., Modelo microscópico de agua líquida: aproximación esférica media generalizada. 2002. Tesis Doctoral. Universidad de la Plata.
6. Corti A., Frasinetti S., Vallini G., D'Antone S., Fichi C. and Solaro R. Biodegradation of nonionic surfactants 1. biotransformation of 4-(1-nonyl) phenol by *A. Candida maltosa* Isolate. 1995. *Environ Pollut.* 90. 83-87
7. Costas M., y Kronberg B. Thermodynamics of aliphatic and aromatic hydrocarbons In water. 1998. *Biophys Chem.* 74. 83-87
8. Coates M., Connell D., W., Barron B.,M. Aqueous Solubility and Octan-1ol to Water Partition Coefficients of Aliphatic Hydrocarbons. 1985. *Environ. Sci. Technol.* 19. 628-632.
9. Császár A. G., Czakó G., Furtenbacher, Tennyson T. Szalay J., V., Shirin S. V., Zobov N. F. and Polyansky, O. L. On equilibrium structures of the water molecule. 2005. *J. Chem. Phys.* 122. 214-305.
10. Christoskova St., and Stoyanova M. Degradation of Phenolic Waste Waters Over Ni-oxide. 2001. *Wat. Res.* 35. 2073-2077.

11. Chudoba J., Albokova J., Lentge V. and Kumel R. Biodegradation of 2,4 Dichlorophenol by activated sludge Microorganisms. 1989. *Wat. Res.* 23. 1439-1442.
12. De Voe H., Miller M., M., Wasip S., P. Generator Columns and High Pressure Liquid Chromatography for Determining Aqueous Solubilities and Octanol-Water Partition Coefficients of Hydrophobic substances. 1981. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 86. 361-366.
13. De Wever H., and Verachtert H. Biodegradation and Toxicity of Benzothiazoles. 1997. *Wat. Res.* 31. 2673-2684.
14. Geissler, P., L., Dellago C., Chandler D., Hutter J., and Parrinello, M. Autoionization in Liquid Water. 2001. *Sci.* 29. 2121-2124.
15. Graziano G. Hydrophobicity of Benzene. 1999. *Biophys. Chem.* 82. 69-79.
16. Graziano G. On the hydration heat capacity change of benzene. 2005. *Biophys. Chem.* 116. 114-116
17. Graziano G. Benzene solubility in water. A reassessment. 2006 *Chem. Phys. Lett.* 426. 114-116
18. Ichikawa K., Kameda Y., Yamaguchi H., Wakita H., and Misawa M. Neutron- Diffraction in of the Intramolecular structure of a water molecule in the phase-liquid at high temperature. 1991. *Mol. Phys.* 73. 79-86.
19. Isaacs E., D., Shukla A., Platzman P., M., Hamann D., R., Barbiellini B., and Tulk C., A. Compton Scattering Evidence for Covalency of the Hydrogen Bond in Ice. 2000. *J. Phys. Chem. Solids.* 61. 403-406.
20. Klekner V., Kosaric N. Degradation of Phenols by Algae. 1992. *Environ. Technol.* 13. 493-501.
21. Lee B. Solvent Reorganization Contribution to the Transfer Thermodynamics of Hydrophobicity. 1994. *Biophys. Chem.* 51. 271-278.
22. Lee B. The Physical Origin of the Low Solubility of Nonpolar Solutes in Water. 1985. *Biopolys.* 24. 813-823.

23. Levitt M., Perutz M. Aromatic Ring Act. As Hydrogen Bond Acceptors. 1988. J. Mol. Biol. 201. 751-754.
24. Mackay D., and Shiu W., Y. Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. 1977. J. of Chem. and Eng. Data. 22. 399-402.
25. Malilon C., Kennicutt H. The Effect of Biodegradation on Crude Oil Bulk and Molecular Composition. 1988. Oil. & Chem. poll. 4. 89-112.
26. Makhatadze G., I. y Privalov P.,L. Energetics of Interactions of Aromatics Hydrocarbons with water. 1994. Biophys. Chem. 50. 285-291.
27. Martin F., and Zipse H. Charge Distribution in the Water Molecule - A Comparison of Methods. 2005. J. Comput. Chem. 26. 97-105.
28. Martin R., B. Localized and spectroscopic orbitals: Squirrel Ears on Water. 1988. J. Chem. Ed. 65. 668-670.
29. May W., E., and Wasik S., P. Determination of the Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by a Coupled Column Liquid Chromatographic Technique. 1978. Anal. Chem. 50. 175-179.
30. Mayanovic R., A., Anderson A., J., Bassett W., A., and Chou I-M, Hydrogen Bond Breaking in Aqueous Solutions Near the Critical Point. 2001. Chem. Phys. Lett. 336. 212-218.
31. Maksyutenko, P., Rizzo, T. R. and Boyarkin, O., V. A Direct Measurement of the Dissociation Energy of Water. 2006. J. Chem. Phys. 125. 181-101.
32. Mcauliffe C. Solubility in Water of Paraffin, Olefin, Acetylene, Cicloolefine, and Aromatic Hydrocarbons. 1966. The J. Phys. Chem. 70. 1267-1275.
33. Morgan P., Stephen T., Robert L., and Watkinson J. Biodegradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Gas-Condensate-contaminated ground-water. 1993. Environ. pollu. 82. 181-190.

34. Nezbeda I., and Slovac J., A. Family of Primitive Models of Water: Three, Four and Five Sit. 1997. *Mol. Phys.* 90. 353-372.
35. Osorio E., Angulo E., Segovia S., Ysambert F., Márquez N., y De La Cruz. Isolation of Vanadium and Nickel-Porphyrinic Fractions from Asphaltenes of a Heavy Crude Petroleum by a Combined Chromatographic Separation and Vacuum Sublimation Method. 1994. *Acta Cient. Venez.* 45. 88-95.
36. Reza J., Trejo A., and Vera L. E. Determination of the Temperature Dependence of Water Solubilities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a Generator Column-on-line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatographic Method. 2002. *Chemosphere.* 47. 933-945.
37. Sampatrao S., P., and Vijay M., S. Biodegradation Studies of Aniline and Nitrobenzene in Aniline Plant Waste water by Gas Chromatography. 1988. *Environ. Sci. Technol.* 22. 1160-1165.
38. Silvestrelli P., L., and Parinello M. Structural, Electronic and Bonding Properties of Liquid from First principles. 1999. *J. Chem. Phys.* 111. 3572-3589.
39. Suzuki S., Gree P., G., Bumgarner R., E., DFasgupta S., Goddard W., A., Blake Ga. Benzene Forms Hydrogen Bonds With Water. 1992. *Sci.* 257. 942-945.
40. Tikhonov V., I., and Volkov A., A. Separation of Water Into its *Ortho* and *Para* isomers. 2002. *Sci.* 296. 2363-2363
41. Tsiper. E., V. Polarization Forces in Water Deduced from Single Molecule Data. 2005. *Phys. Rev. Lett.* 94. 13-20.
42. Tsonopoulos C. Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water. 2001. *Fluid Phase Equilib.* 186. 185-206
43. Urahata S., Couthino K., y Canuto S. Hydrophobic interaction and solvatochromic shift of benzene in water. 1997. *Chem. Phys. Lett.* 274. 269-274.

- 44. Valo R., J., Haggblom M., M. and Salonen M., S. Bioremediation of Chlorophenol Containing Simulated Ground by Immobilized Bacteria. 1990. Wat. Res. 24. 253-258.**
- 45. Valtz A., Hegarty M., Richon D. Experimental determination of the solubility of aromatic compounds in aqueous solutions of various amines. 2003. Fluid Phase Equilib. 210. 257-276**
- 46. Wauchope R., D., and Getzen F., W. Temperature Dependence of Solubilities in Water and Heats of Fusion of Solid Aromatic Hydrocarbons. 1972. J. Chem and Eng. Data. 17. 38-41.**
- 47. Wiggins P., M. High and Low-Density Water in Gels, Prog. Polymer 1995. Sci. 20. 1121-1163.**
- 48 Woods S., L., Ferguson J.,F. and Benjamin M., M. Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment. 1989. Environ. Sci. Technol. 23. 62-74.**