

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD, POTENCIALES QUIMICOS Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO DE LOS SISTEMAS BINARIAS TETRACLORURO DE CARBONO(1)/CLOROALCANOS(2), EMPLEANDO LA DIFUSION DE LUZ A LASER A 633 nm Y 298 K.

ISSA A. KATIME

Grupo de Nuevos Materiales.

Departamento de Química-Física.

Universidad del País Vasco.

Apartado 644. Bilbao. España.

RESUMEN

Se han determinado los potenciales químicos y la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , en las siguientes mezclas binarias $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de n-butilo(2), $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de sec-butilo(2), $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de iso-butilo(2) y $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de tert-butilo(2) empleando la difusión de luz a laser a 633 nm y 298 K. Se ha encontrado que los valores de la energía libre de Gibbs de exceso para las cuatro mezclas binarias era positiva. A partir de los coeficientes de actividad y relación de Rayleigh anisotrópica se ha estudiado el orden de estos sistemas.

INTRODUCCION

Hasta hace poco años los termodinámicos, químicos, físicos, ingenieros, fisico-químicos, etc, han venido calculando los potenciales químicos y las magnitudes termodinámicas de exceso empleando métodos basados en la determinación de propiedades coligativas que hacen uso fundamentalmente de la ley de Raoult, tales como la osmometría de presión de vapor, métodos electroquímicos, equilibrio líquido/vapor, etc. En este trabajo voy a demostrar que existe un método químico-físico de equilibrio que permite el cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes de un sistema binario así como todas las magnitudes termodinámicas relacionadas con ellos en muy poco tiempo de experimentación y con una elevada precisión en la obtención de la información. Además, este método es capaz de calcular estos parámetros termodinámicos en sistemas en los que los métodos clásicos fallan debido a las propias características del sistema que se está estudiando. Esto sucede, por ejemplo,

cuando uno o los dos líquidos que componen la mezcla binaria tienen elevados puntos de ebullición y, por lo tanto, pequeña presión de vapor.

Esta técnica es la denominada difusión de luz a laser ("Laser Light Scattering"). La difusión de luz a laser constituye hoy en día la técnica más importante, por la riqueza de información que de ella puede obtenerse. Se basa en el hecho universal de que la materia cuando forma un medio ópticamente no-homogéneo (es decir, con discontinuidades en el índice de refracción), difunde en todas las direcciones del espacio la luz que incide sobre ella.

Esta difusión depende, como es natural, del tamaño de la partícula dispersante. Inicialmente sólo se utilizó para la determinación de pesos moleculares de polímeros y estudiar sus propiedades termodinámicas en disolución. Con los modernos aparatos de hoy en día, que poseen una gran sensibilidad, es posible el estudio de moléculas pequeñas como son, por ejemplo, la de los líquidos orgánicos.

En este trabajo de investigación daremos los fundamentos físicos de la difusión de luz a laser y los aplicaremos a diferentes mezclas binarias de líquidos orgánicos. Para ello hemos elegido las mezclas binarias formadas por el tetracloruro de carbono y los siguientes cloroalcanos: cloruro de n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo, respectivamente.

TEORIA

Se entiende por difusión Rayleigh, la difusión por partículas puntuales, es decir pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz incidente; su característica más importante es la ausencia de interferencias luminosas, y es de aplicación a las moléculas simples únicamente. Al interactuar la radiación electromagnética incidente con una molécula se crea un dipolo inducida en ésta que valdrá:

$$\mu = \alpha E \quad (1)$$

donde μ es el momento dipolar creado como consecuencia de la interacción de la radiación electromagnética con la molécula, α la polarizabilidad de la partícula y E el campo eléctrico de la radiación incidente. Como el momento dipolar varía con el tiempo, la partícula actúa como un emisor de radiación en todas las direcciones del espacio. Se puede demostrar que el valor del campo eléctrico emitido, E' , en una determinada dirección vale:

$$E' = E'_0 \cdot \text{sen}\{(2\pi/\lambda)(x - vt)\} \text{sen}\Phi \quad (2)$$

donde Φ es el ángulo comprendido entre la posición de observación y el eje x y E'_0 la amplitud del rayo dispersado. Como la intensidad luminosa es igual al cuadrado del valor absoluto de la amplitud del campo eléctrico, entonces:

$$I' = \frac{16\pi^4}{r^2\lambda_0^4} I_0 \alpha^2 \text{sen}^2\Phi \quad (3)$$

donde I_0 es la intensidad del rayo incidente y λ_0 su longitud de onda. Como puede verse en la ecuación (2) la única dependencia angular viene dada por el $\text{sen}^2\Phi$ y, por lo tanto, las intensidades difundidas deben ser simétricas. La ecuación (3) nos da la intensidad difundida por una sola molécula del sistema. Por lo tanto, para n moléculas tendremos que

$$I = I_0 n = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda_0^4} I_0 n^2 \sin^2 \Phi \quad (4)$$

en donde n es el número de partículas por unidad de volumen.

Esta fórmula fué deducida hace muchos años por Lord Rayleigh y, por ello, este tipo de difusión se llama de Rayleigh.

Como es necesario expresar el fenómeno en términos de magnitudes medibles, se suele definir para ello la relación de Rayleigh $R(\theta)$, de la siguiente manera:

$$R(\theta) = \frac{\text{Intensidad difundida en la dirección } \theta \text{ a } r = 1}{\text{Intensidad del rayo incidente}} = \frac{Ir^2}{I_0} \quad (5)$$

que para el caso de mezclas binarias de líquidos se puede expresar de la siguiente manera:

$$R = \left(\frac{I}{I_B} \right) \left(\frac{n}{n_B} \right)^2 \quad (6)$$

donde I es la intensidad de la luz difundida a 90° por la mezcla binaria de líquidos, I_B es la intensidad difundida por el benceno puro y que se utiliza como referencia, R_B es la relación de Rayleigh para el benceno puro que, para una longitud de onda de 633 nm , vale $8,96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, n y n_B son el índice de refracción de la mezcla binaria y del benceno puro, respectivamente.

La relación de Rayleigh, R , para luz natural (luz no polarizada) puede expresarse como suma de dos contribuciones:

$$R = R_{\text{iso}} + R_{\text{aniso}} \quad (7)$$

donde R_{iso} es la relación de Rayleigh isotrópica y R_{aniso} la relación de Rayleigh anisotrópica. El término isotrópico vale:

$$R_{\text{iso}} = R \frac{6 - 7\mathcal{J}}{6 + 6\mathcal{J}} \quad (8)$$

donde R es el valor obtenido al ángulo de 90° , empleando la ecuación (6) y \mathcal{J} es el factor de despolarización, que también se calcula al mismo ángulo a partir de la expresión:

$$\mathcal{J} = \frac{I_H}{I_V} \quad (9)$$

donde I_H e I_V es la intensidad difundida por la mezcla binaria empleando luz polarizada horizontal y verticalmente, respectivamente. El haz de luz incidente se polariza vertical y horizontalmente fácilmente colocando un polarizador a la salida del laser.

En líquidos puros el valor de R_{uo} solo contribuyen las fluctuaciones en densidad, mientras que en mezclas binarias hay que tener en cuenta también las fluctuaciones en composición, y que llamaremos R_c . Además hay que añadir un término adicional, R^* , debido a que en mezclas binarias las fluctuaciones en densidad y composición no son independientes entre sí. Entonces:

$$R_{\text{uo}} = R_d + R_c + R^* \quad (10)$$

Estas tres contribuciones se calculan empleando la teoría de fluctuaciones, obteniéndose que:

$$R_d = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} kTB_T \left\{ D \left(\frac{d\epsilon}{dD} \right)_T \right\}^2 \quad (11)$$

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} kTV_m x_1 \left\{ \frac{(d\epsilon/dx_2)_T}{(du_2/dx_2)_T} \right\} \quad (12)$$

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} kTV_m x_2 \left\{ \frac{(d\epsilon/dx_2)_T}{-(du_1/dx_2)_T} \right\} \quad (13)$$

donde λ_0 es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío, B_T es el factor de compresibilidad isoterma, x_i la fracción molar, kT es la energía térmica molecular, u_i el potencial químico, D la densidad y ϵ la constante dieléctrica, que se puede aproximar, en el caso de luz visible de la siguiente manera:

$\epsilon = n^2$ (relación de Maxwell). Esto es debido a que, a alta frecuencia, los dipolos permanentes ya no siguen el campo eléctrico y, por lo tanto, es debida enteramente a la polarizabilidad.

Para el término cruzado, R^* , se ha propuesto la siguiente expresión:

$$R_c = \left(\frac{\pi^2}{2\lambda_0^4} \right) kTB_T x_1 x_2 (d\epsilon/dD)_T (d\epsilon/dx_2)_T \quad (14)$$

donde el término $D(d\epsilon/dD)_T$ se puede calcular empleando de la ecuación de Eykman:

$$D \left(\frac{d\epsilon}{dD} \right) = 2n(n^2 - 1)(n + 0,4)(n^2 + 1 + 0,8n)^{-1} \quad (15)$$

Para determinar los términos R_c y R^* es necesario conocer previamente cuanto vale la magnitud $(d\epsilon/dx_2)_T$ que puede evaluarse a partir de la ecuación:

$$\left(\frac{d\epsilon}{dx_2} \right)_T = 2n(V_1/V_2)(\phi_2/V_2)^2 (dn/d\phi_2) \quad (16)$$

donde V_i es el volumen molar del componente i , ϕ_2 la fracción en volumen del componente 2 y $dn/d\phi_2$ la variación del índice de refracción con la fracción en volumen del componente 2.

Obsérvese que los valores de las relaciones de Rayleigh dadas por las ecuaciones (11-14) son inversamente proporcionales a λ_0^4 , es decir, varía mucho con la longitud de onda de la luz incidente, por lo que en la práctica es indispensable emplear luz rigurosamente monocromática y de longitud de onda bien conocida. Para obtener valores grandes de R debemos emplear longitudes de onda pequeñas; podría pensarse en el ultravioleta. Esto no es posible pues la mayoría de los líquidos orgánicos absorben fuertemente en estas longitudes de onda. Por este motivo, se trabaja en la región del espectro visible, generalmente a las longitudes de 436, 546 y/o 633 nm.

Los potenciales químicos de los componentes 1 y 2 en función de la composición, se calculan mediante integración gráfica de las ecuaciones (12) y (13). Una vez conocidos estos valores, la determinación de los coeficientes de actividad, γ_i , la energía libre de Gibbs de mezcla, G^M , ideal, G_{ideal} y de exceso, G^E , se lleva a cabo utilizando las siguientes expresiones:

$$u_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i x_i \quad (17)$$

$$G^M = x_1 u_1 + x_2 u_2 = G_{ideal} + G^E \quad (18)$$

$$G_{ideal} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (19)$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (20)$$

PARTE EXPERIMENTAL

Un difusor de luz laser consta, como puede verse en la Figura 1 de una fuente luminosa que es un laser de He-Ne de la casa Spectra-Physics, que emite luz con una longitud de onda de 633 nm y una potencia de 17 mW. El haz luminoso se hace incidir en una cubeta termostatzada que contiene una célula, cuya capacidad es de aproximadamente 20 ml, en la que se coloca la mezcla binaria que se quiere estudiar. Al interaccionar la luz con el líquido se produce el fenómeno de la difusión Rayleigh, emitiéndose luz en todas las direcciones. Debido al pequeño tamaño de las moléculas, sólo es necesario detectar la luz difundida al ángulo de 90°. Esta luz difundida incide en el fotomultiplicador que amplifica la señal recibida. Un multivoltímetro digital registra la señal (en milivoltios en continua). Como puede verse, lo que se determina es la intensidad difundida por la mezcla binaria a 90°, aunque también es necesario medir esta magnitud a los ángulos simétricos de 45 y 135°, con el fin de controlar que las disoluciones sean ópticamente puras. Si el cociente I_{45}/I_{135} es mayor que 1,02 entonces se desecha esta disolución y se prepara otra de la misma composición. La principal dificultad a la hora de preparar las mezclas binarias, estriba en que las mezclas deben estar completamente exentas de polvo, ya que éste, de dimensiones muchísimo mayores que las moléculas de los dos líquidos, dispersarían mucho más luz y no veríamos nada. Para evitar este problema se suelen filtrar las mezclas binarias o bien centrifugar a 14.000-20.000 rpm/minuto.

Las determinaciones de la variación del índice de refracción en función de la fracción en volumen, dn/dx_2 , se efectuaron en un refractómetro diferencial Brice-Phoenix modelo BP-1000V. Para ello fué necesario acoplar al refractómetro diferencial una fuente laser que emita a la misma longitud de onda que la fuente luminosa

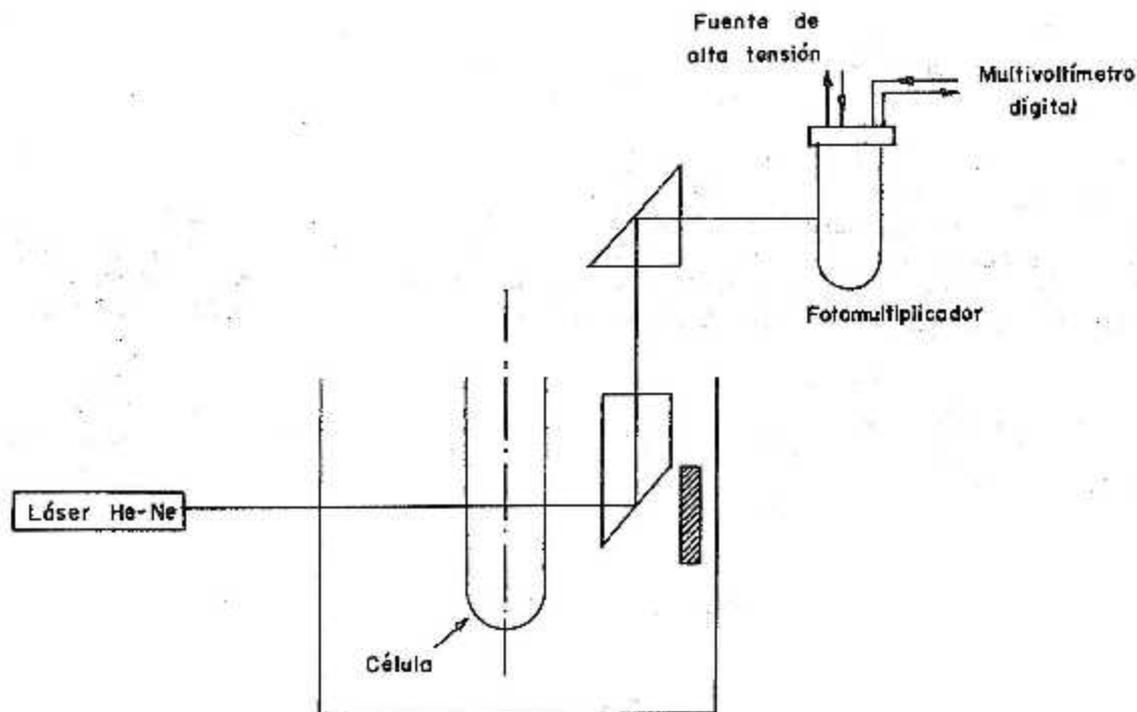


FIGURA 1. Dispositivo experimental de un difusor de luz a láser.

utilizada en el aparato de difusión de luz a laser.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En las Tablas 1 a 4 se muestran los valores de la relación de Raleigh así como las contribuciones isotrópicas y anisotrópicas para todas las mezclas binarias estudiadas en función de la fracción molar del cloroalcano x_2 , a 298 K.

TABLA 1. Relación de Rayleigh, R , y sus contribuciones isotrópicas, R_{iso} y anisotrópicas, R_{aniso} para la mezcla binaria $CCl_4(1)$ /cloruro de *n*-butilo(2), en función de la fracción molar de cloruro de *n*-butilo, a 298 K.

x_2	$R \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{iso} \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{aniso} \cdot 10^6$ cm^{-1}
0,0	3,21	2,83	0,83
0,1	3,39	2,93	0,46
0,2	3,51	3,01	0,51
0,3	3,75	3,19	0,56
0,4	3,81	3,20	0,61
0,5	3,86	3,31	0,65
0,6	3,62	2,96	0,66
0,7	3,60	2,93	0,67
0,8	3,46	2,78	0,68
0,9	3,32	2,60	0,72
1,0	3,21	2,33	0,88

TABLA 2. Relación de Rayleigh, R, y sus contribuciones isotrópicas, R_{iso} , y anisotrópicas, R_{aniso} para la mezcla binaria $CCl_4(1)$ /cloruro de sec-butilo(2), en función de la fracción molar de cloruro de sec-butilo, a 298 K.

x_2	$R \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{iso} \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{aniso} \cdot 10^6$ cm^{-1}
0,0	3,21	2,83	0,38
0,1	3,42	2,98	0,44
0,2	3,60	3,10	0,50
0,3	3,66	3,13	0,53
0,4	3,71	3,13	0,58
0,5	3,73	3,11	0,62
0,6	3,69	3,02	0,67
0,7	3,61	2,90	0,71
0,8	3,51	2,78	0,73
0,9	3,40	2,64	0,76
1,0	3,27	2,43	0,84

TABLA 3. Relación de Rayleigh, R, y sus contribuciones isotrópicas, R_{iso} , y anisotrópicas, R_{aniso} para la mezcla binaria $CCl_4(1)$ /cloruro de iso-butilo(2), en función de la fracción molar de cloruro de iso-butilo, a 298 K.

x_2	$R \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{iso} \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{aniso} \cdot 10^6$ cm^{-1}
0,0	3,21	2,83	0,38
0,1	3,46	3,00	0,46
0,2	3,60	3,08	0,52
0,3	3,81	3,24	0,57
0,4	3,89	3,28	0,61
0,5	3,91	3,29	0,62
0,6	3,86	3,24	0,62
0,7	3,75	2,97	0,60
0,8	3,63	2,88	0,68
0,9	3,52	2,78	0,74
1,0	3,43	2,60	0,83

TABLA 4. Relación de Rayleigh, R , y sus contribuciones isotrópicas, R_{iso} , y anisotrópicas, R_{aniso} para la mezcla binaria $CCl_4(1)$ /cloruro de tert-butilo(2), en función de la fracción molar de cloruro de tert-butilo, a 298 K.

x_2	$R \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{iso} \cdot 10^6$ cm^{-1}	$R_{aniso} \cdot 10^6$ cm^{-1}
0,0	3,21	2,83	0,38
0,1	3,56	3,12	0,44
0,2	3,80	3,28	0,52
0,3	3,95	3,38	0,57
0,4	4,07	3,43	0,64
0,5	4,12	3,42	0,70
0,6	4,10	3,38	0,72
0,7	4,05	3,30	0,75
0,8	3,96	3,19	0,77
0,9	3,83	3,04	0,79
1,0	3,67	2,83	0,84

TABLA 5. Coeficientes de actividad de los dos componentes de la mezcla binaria y energía libre de Gibbs de exceso, en función de la fracción molar del cloruro de n-butilo, a 298 K.

x_2	$\ln a_1$	$\ln a_2$	$G^E/J \cdot mol^{-1}$
0,1	0,024	0,678	226
0,2	0,061	0,596	418
0,3	0,113	0,446	531
0,4	0,178	0,324	590
0,5	0,257	0,228	605
0,6	0,338	0,160	576
0,7	0,438	0,105	512
0,8	0,586	0,061	413
0,9	0,841	0,024	265

TABLA 6. Coeficientes de actividad de los dos componentes de la mezcla binaria y energía libre de Gibbs de exceso, en función de la fracción molar del cloruro de sec-butilo, a 298 K.

x_2	\ln_1	\ln_2	$G^E/J.mol^{-1}$
0,1	0,028	0,505	189
0,2	0,062	0,388	317
0,3	0,095	0,280	376
0,4	0,132	0,214	413
0,5	0,174	0,166	426
0,6	0,235	0,124	421
0,7	0,303	0,093	390
0,8	0,408	0,062	329
0,9	0,591	0,028	212

TABLA 7. Coeficientes de actividad de los dos componentes de la mezcla binaria y energía libre de Gibbs de exceso, en función de la fracción molar del cloruro de iso-butilo, a 298 K.

x_2	\ln_1	\ln_2	$G^E/J.mol^{-1}$
0,1	0,016	0,548	174
0,2	0,045	0,368	273
0,3	0,085	0,254	340
0,4	0,131	0,166	364
0,5	0,177	0,107	357
0,6	0,174	0,077	292
0,7	0,257	0,046	276
0,8	0,309	0,028	211
0,9	0,363	0,016	129

TABLA 8. Coeficientes de actividad de los dos componentes de la mezcla binaria y energía libre de Gibbs de exceso, en función de la fracción molar del cloruro de tert-butilo, a 298 K.

x_2	\ln_1	\ln_2	$G^E/J.mol^{-1}$
0,1	0,028	0,126	98
0,2	0,045	0,083	133
0,3	0,057	0,074	158
0,4	0,058	0,070	162
0,5	0,058	0,054	145
0,6	0,058	0,045	130
0,7	0,071	0,042	132
0,8	0,121	0,036	134
0,9	0,226	0,023	109

En las Tablas 5 a 8 pueden verse los coeficientes de actividad de los dos componentes de la mezcla binaria $\text{CCl}_4(1)/\text{cloroalcano}(2)$ así como la energía de Gibbs de exceso en función de la fracción molar del cloroalcano, x_2 .

En la Figura 2, puede verse que las 4 mezclas binarias estudiadas tienen valores positivos de la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , en todo el intervalo de composiciones investigado. En general, el error máximo con que se obtienen los datos experimentales son de 3% tal y como demostraron Strazielle y Fechner (6). Como puede observarse en esta Figura todas las mezclas estudiadas presentan una energía libre de Gibbs de exceso positiva que indica que existe incompatibilidad entre los dos componentes de la mezcla binaria. Esta incompatibilidad puede cuantizarse mediante la utilización de la ecuación de Guggenheim-Stokes:

$$X_{12} = \frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{G^E}{RTx_1(1-x_1)} \quad (21)$$

Como G^E es en nuestro caso siempre positiva y el producto RTx_1x_2 también lo es, entonces tendremos que el parámetro de interacción líquido/líquido será $X_{12} \geq 0$. Para los tres primeros cloroalcanos hemos encontrado que $X_{12} \geq 0,6$, mientras que para el cloruro de tert-butilo es menor que 0,5. Esto significa que en los tres primeros sistemas las moléculas de CCl_4 y el cloroalcano correspondiente no interaccionan demasiado entre sí, mientras que en el caso del sistema $\text{CCl}_4(1)/\text{cloruro de tert-butilo}(2)$ esta interacción está más favorecida. Este hecho es de vital importancia para determinar el poder solvatante de la mezcla cuando se intenta disolver en ella, por ejemplo, un polímero.

Es posible estudiar la estructura de estas mezclas aplicándoles la teoría de las soluciones multiasociadas (11,12) que conduce a la siguiente expresión para la longitud de cadena media, N , del componente asociado 2:

$$N = \tau_1 x_2 / \{1 - \tau_1(1 - x_2)\} \quad (22)$$

donde τ_1 es el coeficiente de actividad de las especies no asociadas y x_2 la fracción molar del cloroalcano. Los resultados obtenidos se han representado en la Figura 3., y como puede observarse, el valor de la longitud de cadena media disminuye para los diferentes cloroalcanos a medida que aumenta su polaridad. En el caso del cloruro de tert-butilo el valor de la longitud de cadena media encontrado es próximo a la unidad, lo que significa que para este compuesto no existe correlación de orientación entre las moléculas, lo cual puede ser debido a impedimentos estéricos. Para los otros tres cloroalcanos la longitud de cadena media es mayor que la unidad, lo que indica la existencia de autoasociación, aunque ésta no es muy importante, ya que el valor máximo de la longitud de cadena media es de 3,5 que corresponde al cloruro de n-butilo. También se observa en esta Figura que la adición de CCl_4 al cloroalcano disminuye el grado de asociación del mismo.

Este resultado es de gran importancia para explicar el carácter cosolvente de estas mezclas cuando se disuelve en ellas PMMA (1),(3).

En la Tabla 9., se dan los momentos dipolares, factores de despolarización y compresibilidades isotermales de todos los líquidos estudiados en este trabajo.

TABLE 9. Momentos dipolares, μ , factores de despolarización, β_{\perp} , y compresibilidades isotermales, β_T , para todos los líquidos estudiados en este trabajo a 633 nm y 298 K.

Líquido	$\mu \cdot 10^{30}$ C.m	β_{\perp}	$\beta_T \cdot 10^{11}$ $\text{m}^2 \text{N}^{-1}$
CCl_4	0,00	0,057	111,6
cloruro n-butilo	6,34	0,144	132,0
cloruro sec-butilo	6,84	0,134	142,7
cloruro iso-butilo	6,91	0,125	151,4
cloruro tert-butilo	7,17	0,118	179,6

La parte anisotrópica de la relación de Rayleigh también proporciona información sobre la estructura de cualquier mezcla binaria. Dezelic (13) ha propuesto la siguiente ecuación:

$$R_{\text{anis}} = (16\pi^2/135\lambda_0^4) N_A (D/M)(n+2)^2 \gamma^2 G \quad (23)$$

donde M es el peso molecular, γ^2 es la anisotropía óptica molecular y G la función de correlación de orientación que tiene en cuenta la distribución de orientación molecular no es el azar. Si para una mezcla binaria el producto $\gamma^2 G$ es mayor que el valor interpolado para ambos líquidos puros esto significa que los pares de moléculas adyacentes tienden a situarse paralelamente. Si $\gamma^2 G$ es menor, entonces la ordenación es perpendicular y, finalmente, si se obtiene un valor igual al interpolado entonces la ordenación es al azar.

En la Figura 4., hemos representado los valores experimentales de R_{anis} y $\gamma^2 G$ en función de la fracción molar del cloroalcano, x_2 . Para los sistemas $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de n-butilo(2) y $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de sec-butilo(2), el parámetro $\gamma^2 G$ es ligeramente inferior a la media de los dos componentes puros, a composiciones mayores que 0,6. Sin embargo, en estos dos sistemas persiste una ligera disposición a la ordenación perpendicular de las moléculas para altos porcentajes de cloroalcanos. A composiciones menores de 0,5 esta estructura ordenada desaparece. Sin embargo, para el sistema $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de tert-butilo(2) la variación de $\gamma^2 G$ con la composición es lineal en todo el intervalo de composición, lo que nos indica que la distribución de las moléculas en el sistema es completamente al azar. Este resultado está de acuerdo con el obtenido previamente al calcular los valores de la longitud media de cadena N .

Como hemos comentado anteriormente, todas las mezclas binarias que hemos estudiado se comportan con mezclas cosolventes para el polimetacrilato de metilo (PMMA). Sin embargo, su poder cosolvente disminuye rápidamente a composiciones $x_2 > 0,5$, que son las composiciones a las que la longitud de cadena media comienza a aumentar rápidamente, indicando que las moléculas de cloroalcano se comienza a ordenar (autoasociar).

Como conclusión final queremos comentar que es muy importante conocer la estructura de las mezclas binarias si queremos explicar por qué los polímeros se disuelven o no en un determinado líquido o en una mezcla binaria de ellos.

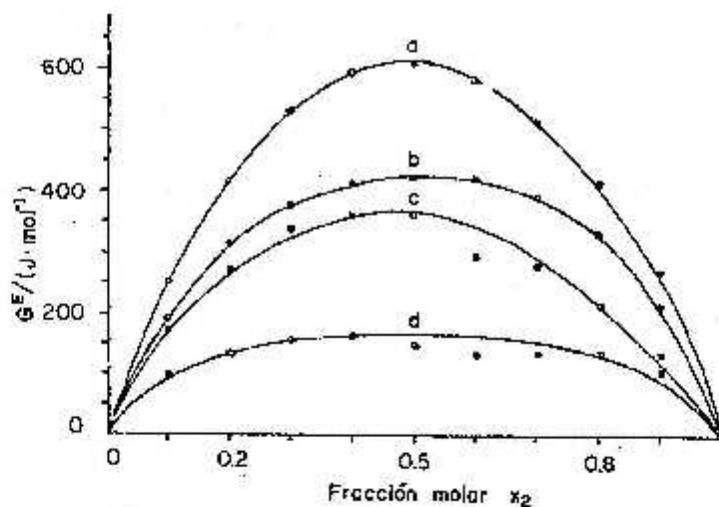


FIGURA 2. Energía libre de Gibbs de exceso para los sistemas CCl_4 /cloroalcano en función de la fracción molar del cloroalcano, x_2 , a 298 K: a) cloruro de n-butilo, b) cloruro de sec-butilo, c) cloruro de isobutilo y d) cloruro de tert-butilo.

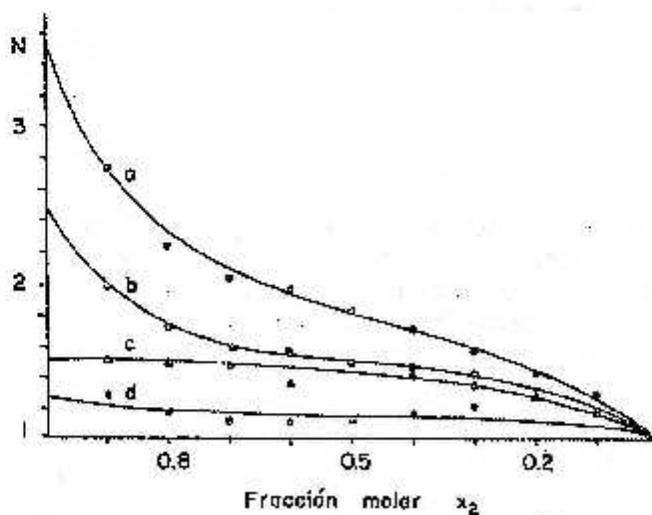


FIGURA 3. Longitud de cadena media del cloroalcano en función de la fracción molar x_2 para a) cloruro de n-butilo, b) cloruro de sec-butilo, c) cloruro de isobutilo y d) cloruro de tert-butilo.

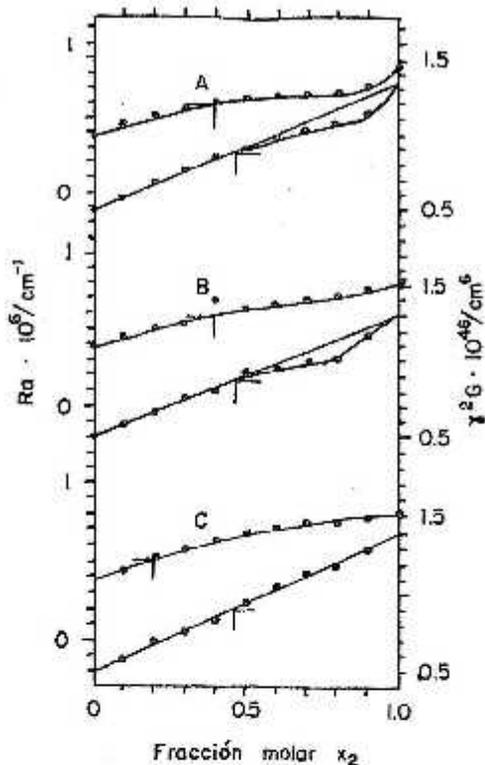


FIGURA 4. Representación de la relación de Rayleigh anisotrópica, R_a , y de la función $\gamma^2 G$ en función de la fracción molar del cloroalcano, x_2 , para las mezclas binarias:

a) $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de n-butilo(2)

b) $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de sec-butilo(2)

c) $\text{CCl}_4(1)$ /cloruro de tert-butilo(2).

ABSTRACT

Laser Light Scattering (LLS) at the wavelength 633 nm was used in measurements of both chemical potentials, u_1 , and Excess Gibbs functions, G^E , in the binary mixture $\text{CCl}_4(1)/n$ -butyl chloride(2), $\text{CCl}_4(1)/\text{sec}$ -butyl chloride(2), $\text{CCl}_4(1)/\text{isobutyl chloride}(2)$ and $\text{CCl}_4(1)/\text{tert}$ -butyl chloride(2) at 298 K. The excess Gibbs free energy, G^E , values for these systems are positive. From anisotropic part of the Rayleigh ratio, R_a , it is also possible to obtain information about the structure of the binary mixture. Finally, from both activity coefficients and anisotropic Rayleigh ratios, the ordered structure of these binary systems were studied.

BIBLIOGRAFIA

1. I. KATIME, J.R. OCHOA, L.C. CESTEROS Y J. PEÑAFIEL. *Polymer bull.*, 6, 429(1982).
2. I. KATIME, J.R. OCHOA Y L.C. CESTEROS. *Eur. Polym. J.*,
3. I. KATIME, J.R. OCHOA. *Makromol. Chem., Rapid commun.*, 3,783(1982).
4. J.M. COWIE. *Pure Appl. Chem.*, 23, 355(1970).
5. D.J. COUMOU Y E.L. MACKOR. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1726(1984)
6. B.M. FECHNER Y C. STRAZIELLE. *Makromol. Chem.*, 160, 195(1972)
7. B. MILLAUD Y C. STRAZIELLE. *Makromol. Chem.*, 180, 441(1979)
8. M.KERKER. "The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation". Academic Press, New York 1969.
9. N. SEGUIDOVIC Y G. DEZELIC. *Coat. Chem. Acta*, 45, 385(1973)
10. A. BAZUAYE Y M.B. HUGLIN. *Makromol. Chem.*, 180, 1345(1979)
11. G. KORTUM Y H. BUCHLOLZ-MEISENHEIMER. "Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten". Springer-Verlag, Berlin 1952.
12. H. WOLFF Y A. HOPFNER. *Z. Elektrochem.*, 66, 149(1962)
13. G. DEZELIC. *J. Chem. Phys.*, 45, 185(1966)