

Interacción Física entre n-alcanos

Gabriel Hernández de la T. y Carmen María Romero I.*

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química
Sección de Físico-Química

ABSTRACT

Molecular properties of n-alkanes such as polarizability, number of dispersion electrons and internal heat of vaporization are estimated and expressed as functions of the number of groups that form the molecule. Since the ratio internal heat of vaporization to number of constituent groups is nearly constant for the n-alkanes from n-pentane to n-decane, a hypothesis regarding group properties is confirmed. It is suggested that is possible to consider intermolecular attraction as a function of potential energy among groups.

Geometric parameters from the cylindrical model proposed are given for each molecule. The group radii, interaction distances and attraction potential energy between similar molecules of n-alkanes are reported.

RESUMEN

Propiedades moleculares de los n-alcanos, tales como polarizabilidad, número de electrones de dispersión y calor interno de vaporización, son calculadas y expresadas en función del número de grupos que forman la molécula. Puesto que la relación entre el calor interno de vaporización y el número de grupos constituyentes es aproximadamente constante para los n-alcanos, considerados desde el n-pentano hasta el n-decano, se confirma una hipótesis respecto a las propiedades de grupo y se sugiere que es posible considerar la atracción intermolecular como función de la energía potencial entre grupos.

Para cada molécula se dan los parámetros geométricos calculados a partir del modelo cilíndrico propuesto. Se reportan los radios de grupo, las distancias de interacción y la energía potencial de atracción entre moléculas similares de n-alcanos.

INTRODUCCION

El comportamiento termodinámico tanto de líquidos puros como de mezclas líquidas depende de las fuerzas intermoleculares presentes, las cuales generalmente se expresan en términos de la energía potencial entre las moléculas involucradas (1).

Cuando no hay interacción específica, la energía potencial de atracción entre un par de moléculas disímilares está dada por la contribución de las energías de dispersión (London), de orientación (Keesom) y de inducción (Debye) (1,2) y puede expresarse:

$$u_{ii} = - \frac{3h\nu_i s_i \alpha_o^2}{4r_i^6} - \frac{2\mu_i^4}{3r_i^6 KT} - \frac{2\mu_i^2 \alpha_o}{r_i^6} \quad (1)$$

En esta ecuación, h es la constante de Planck, K la constante de Boltzmann, ν_i la frecuencia de vibración de cada uno de los s_i electrones de dispersión presentes en una molécula de polarizabilidad interna α_o y que posee un momento dipolar permanente μ_i ; r_i representa la distancia de interacción entre centros moleculares a la temperatura absoluta, T .

Las distintas contribuciones pueden calcularse de acuerdo con la relación de Onsager (3) para el momento dipolar permanente y con la teoría clásica de la dispersión de la luz (4, 5) para la polarizabilidad de la molécula y el número de electrones de dispersión. Por medio de esta teoría se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{R_o} - \left(\frac{1}{R_o \nu_i^2} \right) \nu_L^2 \quad (2)$$

De tal manera, una gráfica del inverso de la refracción molar R_i contra el cuadrado de la frecuencia ν_L de la luz con la cual se ha medido el índice de refracción, permite obtener la refracción molar interna R_o y la frecuencia ν_i de vibración de los electrones de dispersión. Estas cantidades se usan para calcular el número de electrones de dispersión, la polarizabilidad interna correspondiente a la refracción interna de la molécula y el índice de refracción interno.

El otro parámetro que se requiere para la determinación de la energía potencial de atracción de las moléculas es la distancia de interacción que depende de la geometría de las mismas.

ENERGIA POTENCIAL DE ATRACCION Y DISTANCIA DE INTERACCION ENTRE MOLECULAS DE n-ALCANOS

Cuando se considera la interacción entre moléculas globulares, la mitad de la distancia de equilibrio r_i entre centros moleculares, define un radio promedio tal que:

$$\phi_i = \frac{4}{3} \left(\frac{r_i}{2} \right)^3 \cdot N \quad (3)$$

donde ϕ_i representa el volumen molar del líquido y N el número de Avogadro.

Siendo los n-alcanos moléculas lineales flexibles, la ecuación (3) no puede emplearse para hallar la distancia de interacción. Para representar la forma molecular de estas substancias se sugiere entonces un modelo cilíndrico. En la Fig. 1 se presentan los parámetros que permiten caracterizar este modelo, siendo \bar{r} el radio promedio del cilindro, \bar{L} su longitud, r_g el radio promedio de un grupo constituyente de la molécula, r_{cc} la distancia carbono-carbono y β el ángulo formado entre la distancia r_{cc} y el eje del cilindro.

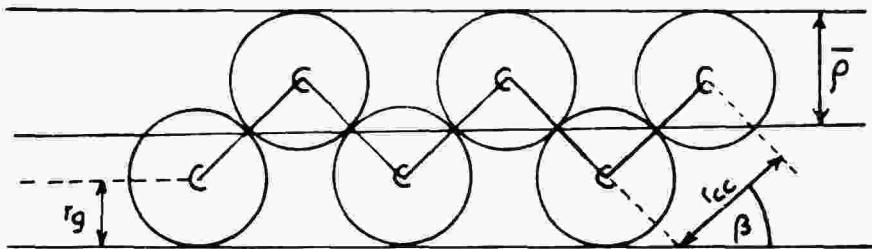


FIGURA 1
MODELO CILINDRICO PARA n-ALCANOS

$$\beta = 35,35^\circ \text{ (8)} \quad r_{cc} = 1,541 \text{ \AA} \text{ (8)}$$

$$\bar{L} = (n_g - 1) r_{cc} \cos \beta + 2r_g$$

$$2\rho = 2r_g + r_{cc} \sin \beta$$

$$\frac{\Phi_i}{N} = \pi (\bar{\rho})^2 \bar{L}$$

El modelo escogido sugiere distribuir propiedades moleculares tales como polarizabilidad molecular interna α_o y número de electrones de dispersión s_i , entre el número de grupos que forman la molécula, obteniéndose las correspondientes propiedades por grupo:

$$\alpha_g = \frac{\alpha_o}{n_g} \quad \text{y} \quad s_g = \frac{s_i}{n_g} \quad (4)$$

siendo n_g el número de grupos. Llamando r_g la distancia entre centros de los grupos de moléculas vecinas, la energía potencial de atracción entre ellos puede expresarse por (6):

$$u_{gg} = - \frac{3}{4} \cdot \frac{h \nu_i \alpha_g^2 \sqrt{s_g}}{r_g^6} \quad (5)$$

en forma análoga a la energía potencial de atracción entre un par de moléculas globulares de la misma clase. En esta ecuación, h es la constante de Planck y ν_i la frecuencia de vibración de los electrones de dispersión.

Si se supone una orientación paralela entre dos moléculas de n-alcano, la energía potencial de atracción entre ellas sería:

$$u_{11} = n_g u_{gg} \quad (6)$$

Por otra parte, la energía potencial de atracción, expresada en términos de sus propiedades moleculares está dada por la ecuación (1), en la cual los dos últimos términos, correspondientes a la energía de orientación y de inducción son cero, ya que para los n-alkanos, el momento dipolar permanente es cero.

Combinando las ecuaciones (1), (5) y (6), se obtiene la siguiente expresión:

$$r_i = r_g (n_g)^{1/4} \quad (7)$$

Para calcular la energía potencial de atracción se requiere conocer la distancia de interacción ya sea, entre grupos o entre moléculas. Para este propósito, se emplea el modelo cilíndrico propuesto, con lo que se llega a la siguiente ecuación:

$$(\bar{P})^3 + \frac{r_{cc}}{2} \left[(n_g - 1) \cos \beta - \sin \beta \right] (\bar{P})^2 - \frac{\Phi_i}{2N\pi} = 0 \quad (8)$$

Esta permite evaluar el radio promedio de cilindro, \bar{P} y en consecuencia, el radio de grupo r_g y la longitud promedio del cilindro (6).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se presentan los parámetros geométricos calculados para la serie de n-alcanos desde el pentano hasta el decano. Es interesante notar la constancia en el valor del radio promedio del cilindro y del radio del grupo, así como el aumento progresivo de la longitud \bar{L} , a medida que aumenta el número de átomos de la cadena; el incremento aproximado es de 1,26 Å por grupo CH_2 .

En la Tabla II se indican los resultados para la polarizabilidad molecular α_o , la refracción interna y la frecuencia de vibración de cada uno de los s_i electrones de dispersión, obtenidos a partir de datos experimentales de índices de refracción y volúmenes molares para los n-alcanos puros, reportados en la literatura (6-9).

Mediante la combinación de los parámetros geométricos calculados para los n-alcanos (Tabla I) con los parámetros moleculares para la misma serie homóloga, se obtiene la energía potencial de atracción u_{ii} (TABLA III) entre un par de moléculas similares; el calor molar de vaporización, ΔH_v , permite calcular el calor interno de vaporización por molécula $\Delta \epsilon$, y el número de coordinación C calculado según la ecuación (9) (6):

$$C_i = \frac{\Delta \epsilon_i}{(-u_{ii})} \quad (9)$$

TABLA I
Parámetros Geométricos de n-alcanos* a 298° K

Hidrocarburo	$\Phi_i (\text{cm}^3/\text{mol})$	$\bar{P} \cdot 10^8 (\text{cm})$	$r_g \cdot 10^8 (\text{cm})$	$\bar{L} \cdot 10^8 (\text{cm})$	$r_i \cdot 10^8 (\text{cm})$
n-Pentano	116,112	2,57178	2,09561	9,2795	6,26733
n-Hexano	131,608	2,56943	2,12364	10,5317	6,64735
n-Heptano	147,468	2,57068	2,12489	11,7910	6,91259
n-Octano	163,543	2,57301	2,12722	13,0525	7,15508
n-Nonano	179,684	2,57550	2,12972	14,3144	7,37756
n-Decano	195,920	2,57806	2,13227	15,5765	7,58355

* Referencia (6)

TABLA II

Parámetros moleculares para n-alcanos* A 298°K

Hidrocarburo	R_0 (cm ³ /mol)	$\alpha_0 \cdot 10^{23}$ (cm ³ /molec)	$\nu_i \cdot 10^{-15}$ (seg ⁻¹)	s_i
n-Pentano	24,71290	0,97938	3,49546	18,661
n-Hexano	29,26527	1,15979	3,52842	22,518
n-Heptano	33,80068	1,33953	3,50518	25,666
n-Octano	38,34356	1,51956	3,55807	29,330
n-Nonano	42,90483	1,70033	3,55773	33,563
n-Decano	47,44801	1,88037	3,54769	36,908

* Referencia (6).

TABLA III

Propiedades de n-alcanos a 298°K

Hidrocarburo	$u_i \cdot 10^{13}$ (erg/molec)	ΔH_v (cal/mol)*	$\Delta \varepsilon_i \cdot 10^{13}$ (erg/molec)	$\frac{\Delta \varepsilon_i}{n_i} \cdot 10^{14}$ (erg/grupo)	C_i
n-Pentano	-1,18728	6316	3,97394	7,94788	3,347
n-Hexano	-1,29686	7541	4,82565	8,04275	3,721
n-Heptano	-1,45087	8735,5	5,65593	8,07990	3,898
n-Octano	-1,62888	9916	6,47560	8,09450	3,975
n-Nonano	-1,83600	11100	7,29799	8,10888	3,975
n-Decano	-1,99039	12277	8,11550	8,11550	4,077

* Referencia (8,9)

Puede observarse un incremento promedio de 3,649 electrones de dispersión, por cada grupo CH_2 , mientras que la energía potencial de atracción se hace progresivamente más grande como era de esperarse, a medida que aumenta el número de grupos.

La frecuencia de vibración de los electrones de dispersión es aproximadamente constante. Las diferencias que se observan posiblemente resultan de la precisión del método experimental empleado para la determinación de índices de refracción y densidades, que son los parámetros que permiten evaluar esta frecuencia.

Respecto a los números de coordinación (C_i), puede anotarse que los valores son pequeños debido a que cada grupo CH_2 está ligado químicamente a otros dos grupos y que, en promedio, el número de coordinación de un grupo es el mismo número de coordinación molecular. La explicación de esto se fundamenta en la distribución al azar de las moléculas ya que para cualquier grupo considerado, resulta indistinguible el hecho de que los grupos circundantes pertenezcan a una misma molécula o a moléculas diferentes de la misma clase. El ligero aumento que se observa en el valor del número de coordinación a medida que aumenta la longitud de la cadena,

se debe a que a mayor distancia de interacción (r_i en Tabla I), cabe en promedio, un mayor número de grupos o moléculas, alrededor de la entidad central considerada.

Un argumento a favor de la idea de distribuir propiedades moleculares tales como polarizabilidad y número de electrones de dispersión entre los grupos constituyentes de la molécula de n-alcano, se basa en la observación de que el calor interno de vaporización dividido por el número de grupos, o sea, el calor de vaporización por grupo, es casi constante, como puede observarse en la Tabla III. Esto significa que la interacción molecular ocurre fundamentalmente entre los grupos constituyentes y que la distribución molecular en el líquido, se realiza completamente al azar.

La formulación y los resultados que aquí se presentan son la base para el estudio de la interacción entre moléculas disimilares. En un próximo artículo, se desarrollarán los aspectos relacionados con la interacción entre moléculas globulares y moléculas lineales.

REFERENCIAS

1. Praunitz, J. M., "Molecular Thermodynamics of Fluid -Phase Equilibria, Prentice Hall, London, 1969.
2. Kauzmann, W., "Quantum Chemistry", Academic Press, New York, 1957.
3. Onsager, L., J. Am. Chem. Soc. 58, 1489, (1936).
4. Moelwyn-Hughes, E. A., "Physical Chemistry", 2a. ed., Pergamon Press, New York, 1961.
5. Le Fevre, R. J. W., "Dipole Moments", 3a. ed., Methuen., London, 1953.
6. Romero, C. M., "Energía Potencial en Soluciones", Tesis Ms. Sc., Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
7. Robert West Editor, "Handbook of Chemistry and Physics", 54a. ed., C. R. C. Press, Cleveland, 1973-1974.
8. Riddick, J. A. & Bunger, W., "Thecniques of Chemistry", Vol. II: "Organic Solvents", 3a. ed., Wiley Interscience, New York, 1970.
9. Timmermans, J., "Physico-Chemical Constant of Pure Organic Compounds", Elsevier Pub. Co., New York, 1950.