

38
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

"TRANSICION DE SUPERFICIE EN EL SISTEMA
ACETONITRILLO - CICLOHEXANO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

1 9 8 7



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página.
Cap I INTRODUCCION	1
Cap II TRANSICIONES DE SUPERFICIE	2
II.1 Fenomenología	2
II.2 Avances Teóricos	17
Cap III PROTOCOLO EXPERIMENTAL	22
III.1 Introducción	22
III.2 Ciclohexano, características y purificación	22
III.3 Acetonitrilo, características y purificación	23
III.4 Curva de Coexistencia	27
III.4.1 Introducción	27
III.4.2 Métodos Experimentales	27
III.4.3 Método Desarrollado	30
III.4.4 Datos Experimentales	34
III.4.5 Análisis de datos	39
a) Constantes críticas	39
b) Exponente crítico	41
III.4.6 Discusión de Resultados	42
III.5 Angulo de Contacto	44
III.5.1 Introducción	44
III.5.2 Preparación de la muestra	45
III.5.3 Montaje del sistema	47
III.5.4 Registro Fotográfico	48
III.5.5 Medición del Angulo de contacto	50

	III.5.6	Datos Experimentales	52
	III.5.7	Análisis de datos	60
		a) Transición de Mojado	60
		b) Exponente de Mojado	63
	III.5.8	Discusión de Resultados	63
Cap IV		RESUMEN	68
Cap V		CONCLUSIONES	69
Cap VI		BIBLIOGRAFIA	70

CAPITULO I. INTRODUCCION

Las transformaciones de fase asociadas a cambios en las propiedades de bulto, como la fusión y la evaporación, son fáciles de observar y comunes en la vida diaria.

Recientemente, se han encontrado transiciones termodinámicas que tienen lugar en superficies (regiones inhomogeneas) y que se revelan eventualmente bajo el efecto de mojado, de aquí que sean denominadas " Transiciones de Mojado ". La teoría formulada por Cahn en (3) - predice la existencia de este sorprendente fenómeno. En virtud de la escasez de datos experimentales, la investigación en intercaras fluidas se ha orientado intensamente al estudio del fenómeno.

El presente trabajo está dedicado a la investigación de la mezola Acetonitrilo-Ciclohexano, curva de coexistencia líquido-líquido y en forma especial, a las variaciones del ángulo de contacto, formado por la triple superficie fluida, desde los 40 °C hasta el punto crítico de solubilidad superior. La evidencia experimental, hasta el límite de resolución de muestras técnicas, parece indicar que el sistema presenta transición superficial antes de tocar su punto crítico, más aún, - esta transición se revela de segundo orden y entonces puede ser el - primer caso experimental reportado con este caracter.

CAPITULO II. TRANSICIONES DE SUPERFICIE

II. 1. Fenomenología

El desplazamiento de un fluido en una superficie es el fenómeno de mojado y presenta diferentes regímenes; mojado perfecto o total, mojado parcial y no mojado, cada uno con un intervalo o valor de - ángulo de contacto característico (fig 1). El ángulo de contacto (θ) es el ángulo diedro que una intercara entre dos fases flúidas (α, β) forma con una tercera fase (X), pared rígida, intercara líquida o vapor.

Desde 1805, Young (1) explicó que la magnitud del ángulo de contacto está dada por el equilibrio de las tres tensiones superficiales e interfaciales asociadas (σ_{ij}) en la línea donde convergen las tres fases (fig 2). El concepto se utilizó tradicionalmente para superficies sólidas-fluido; en últimas fechas ha sido empleado en superficies fluido-fluido.

Heady y Cahn (2) estudiaron en 1973 el sistema metilciclohexano ($C_7 H_{14}$) - perfluorometilciclohexano ($C_7 F_{14}$) durante una investigación sobre el fenómeno de nucleación y observaron una capa delgada de la fase líquida mas densa (rica en el compuesto fluorado) en equilibrio con la fase líquida menos densa (rica en el hidrocarburo) y acumulada en la superficie líquido-vapor (fig 3).

El mismo Cahn (3) en 1977 expone la posibilidad de ocurrencia de esta situación bajo una descripción fenomenológica. Ebner & Saam (4) y Widom (5) confirman por separado la predicción.

La teoría fenomenológica de Cahn, señala que la superficie de una fase sólida X en contacto con dos fases fluidas α y β , forma un ángulo de contacto θ definido por el balance de energías libres superficiales e interfaciales (tensión superficial e interfacial) donde i, j designan las fases adyacentes a la superficie o intercara - (fig 4). Ningún valor de θ satisface la ecuación en la forma:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\alpha X} - \sigma_{\beta X}}{\sigma_{\alpha\beta}} \quad \text{a menos que} \quad \sigma_{\alpha\beta} \geq |\sigma_{\alpha X} - \sigma_{\beta X}|$$

En la igualdad $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$; una de las fases fluidas mojará perfectamente al sólido impidiendo contacto entre el sólido y la fase fluida restante.

Si la interfase que es mojada $X\beta$, es reemplazada por una capa o película, la energía libre superficial $\sigma_{\alpha X}$ será la suma de las dos energías libres de superficie de la capa intrusa: $\sigma_{\alpha X} = \sigma_{\beta X} + \sigma_{\alpha\beta}$. Dónde θ se hace cero; el régimen de mojado es perfecto.

La predicción de Cahn está basada en la dependencia de las tensiones superficiales con respecto a la temperatura en las vecindades del punto crítico: como la tensión interfacial $\sigma_{\alpha\beta}$ se aproxima a cero como $|T_c - T|^\mu$; donde $\mu = 1.3$ y la relación $\sigma_{\alpha X} - \sigma_{\beta X}$, reflejo de la diferencia en densidades se acerca a cero como $|T_c - T|^\epsilon$, donde $\epsilon = 0.3$, Cahn espera que el $\cos \theta$ diverga como $|T_c - T|^{-1.0}$ y alcance un valor de uno ($\theta = 0^\circ$) en una temperatura T_w inferior a la temperatura crítica (T_c).

La misma conducta anterior predice Cahn con respecto al caso de tres fases fluidas α, β, δ en contacto (fig 4 bis). Los ángulos diedros cumplen: $\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sin \theta_x} = \frac{\sigma_{\alpha\delta}}{\sin \theta_\beta} = \frac{\sigma_{\beta\delta}}{\sin \theta_\alpha}$ y no hay soluciones a menos que se satisfagan las tres funciones; y en la igualdad $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$; el régimen es de mojado total.

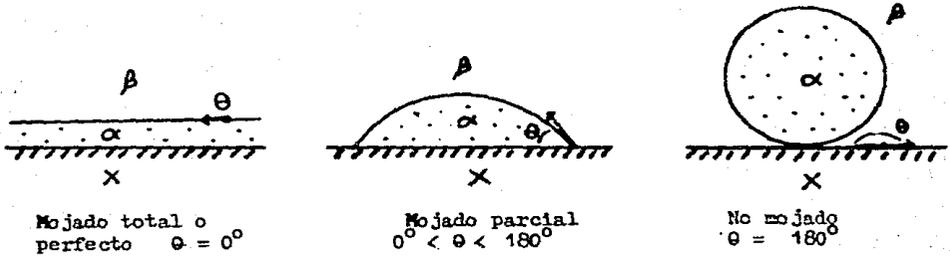
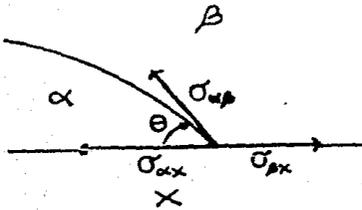
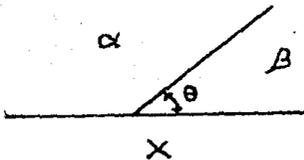
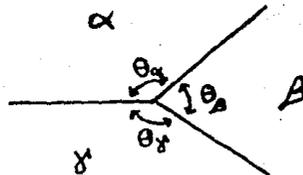


Fig 1 Regímenes de Mojado

Fig 2 Angulo de contacto θ Fig 3 Heady-Cahn
(1973)Fig 4 Fases en la
Teoría de CahnFig 4-bis Tres
fases fluidas

Cahn fundamenta así la transición interfacial del régimen de mojado parcial al de mojado total, de la fase β respecto a la fase X (figs 5a y 5b).

También se pueda interpretar que de un régimen de mojado parcial de la fase β respecto a la fase X, el ángulo de contacto aumente y alcance el valor de 180° donde la fase β será obligada a separarse de la superficie X (figs 6a y 6b), describiendo el secado de la interfase β X pues β ya no moja a X; o que la fase α se introduce entre ellas impidiendo su contacto (fig 6c). En resumen: transición interfacial de mojado parcial a no mojado de la fase β respecto a la fase X (o transición interfacial de mojado parcial a mojado total de la fase α respecto a la fase X).

Aplicando un modelo de energía libre interfacial al caso de mezclas binarias cercanas a su punto crítico, Cahn infiere propiedades en las interfaces fluido-vapor como una función de la temperatura y la composición en el bulbo del fluido (fig 7). La figura 7 muestra que el mojado completo ocurre a una temperatura característica T_w cuando las tres fases coexisten en equilibrio y están próximas a su punto crítico terminal (PCT) o punto crítico de bulbo según Cahn; por debajo de la T_w se observará un ángulo de contacto finito y proporcional a la temperatura.

La transición interfacial está presente, aunque en forma diferente en las zonas de dos fases en coexistencia, particularmente en la región L_1 -V. Por extensión a lo que ocurre en el estado trifásico, existen dos estructuras diferentes de adsorción del fluido L_2 en la intercara L_1 -V: de baja adsorción y de alta adsorción. En la situación de alta adsorción aunque L_2 no puede aparecer físicamente ocupando volu-



Fig 5 Transición interfacial de Mojado Parcial a Mojado Total
(Fase respecto a la fase)

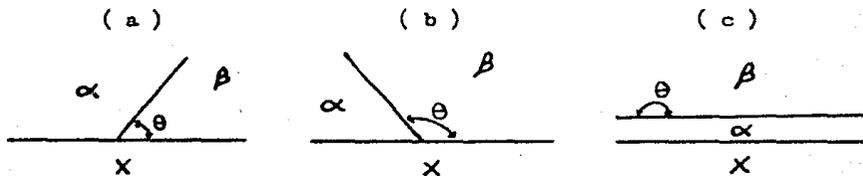


Fig 6 Transición interfacial de Mojado Parcial a No Mojado
(Fase respecto a la fase)

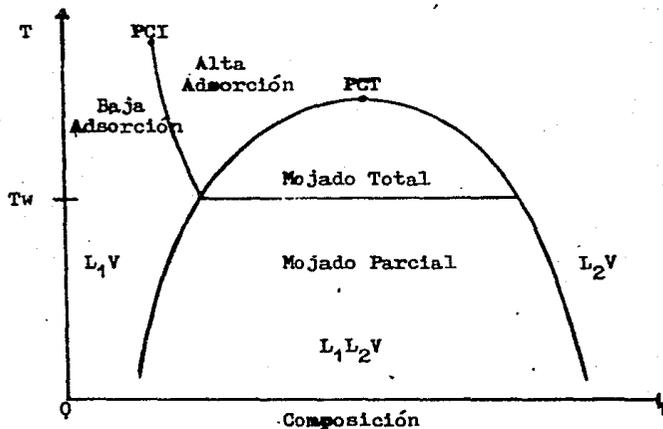


Fig 7 Propiedades Teóricas de la interfase en un Diagrama Binario Vapor.

men, se manifiesta microscópicamente en la intercara de las otras dos fases; como película adsorbida. Las dos estructuras pueden asemejarse al aumentar la temperatura hasta un punto crítico interfacial (PFI).

A la temperatura de transición T_w , Cahn obtiene dos estructuras - con idénticas energías libres: La superficie α -X con una capa intrusa de β o bien con adsorción ordinaria; esto es una transición de primer orden.

Las propuestas de Cahn pueden condensarse en los siguientes postulados:

1) Cualquier mezcla compuesta de dos fases fluidas (α, β) suficientemente cercana a su punto crítico, presenta un ángulo de contacto igual a cero en relación a la superficie de otra tercera fase X no crítica; una fase crítica β mojará siempre de manera total a la fase no crítica.

ii) El mojado perfecto puede ocurrir como una transición de primer orden en la temperatura de transición T_w inferior al punto crítico.

Con respecto al sistema metilciclohexano-perfluorometilciclohexano estudiado antes por él y Heady, Cahn reporta que al medir los ángulos de contacto en el sistema contra el vidrio y el vapor, obtienen un valor de cero grados en $T = 35^\circ\text{C}$ que es 10°C inferior a su temperatura crítica de solubilidad.

La confirmación experimental decisiva ocurre en 1980 cuando - - Moldover y Cahn (6) reportan la transición de mojado parcial a mojado total en la mezcla metanol-ciclohexano.

A temperatura ambiente el líquido rico en metanol, mas denso, forma una capa delgada que encapsula al líquido rico en ciclohexano y lo separa del vapor en un claro régimen de mojado perfecto (fig 8a).

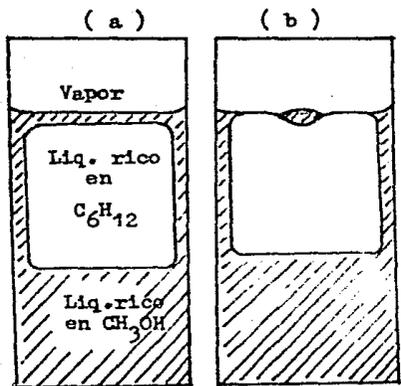
El régimen de mojado parcial buscado al enfriar la mezcla no se presenta ya que antes la mezcla congela. Si se añaden pequeñas cantidades de agua, soluble mayoritariamente en metanol, la temperatura crítica es elevada con cada adición, así también se induce el régimen de mojado parcial y diversos ángulos de contacto (fig 8b).

La fase inferior suspendida en la superficie líquido superior-vapor fué fotografiada a diversas composiciones de agua y a una relación constante de metanol-ciclohexano (fig 9): De las fotografías obtienen los valores del ángulo de contacto θ , el $\cos \theta$ como función de la fracción mol de agua X_{H_2O} (fig 10). La transición de mojado completo a incompleto (mojado parcial) sucede en $X_{H_2O} \cong 0.020$. El area sombreada en la figura 10 indica que no es posible suspender una gota de líquido rico en metanol para una fracción mol de agua menor o igual a dos centésimos; la discontinuidad en la derivada de θ respecto a la composición indica, dentro de la resolución de sus medidas, una transición interfacial de primer orden.

Con el fin de demostrar la transición interfacial de mojado completo a mojado parcial en función de la temperatura, Pohl y Goldberg (7) estudiaron la mezcla 2,6-lutidina--agua, que presenta una temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI) en $T = 33.0 \pm 0.3^\circ C$.

Para su experimento emplearon un tubo capilar insertado dentro de la mezcla y entre las dos fases líquidas, con el cual se midió la altura h del menisco (fig 11). El valor de h depende del balance de fuerzas gravitacional e interfacial:

$$h = \frac{2 [\Delta\sigma / (c_\alpha - c_\beta)]}{g (\rho_A - \rho_B)} \cong \sqrt{\frac{2}{h}} a$$



Mojado Perfecto Mojado Parcial

Fig 8 Transición de Mojado en Cyclohexano-Metanol

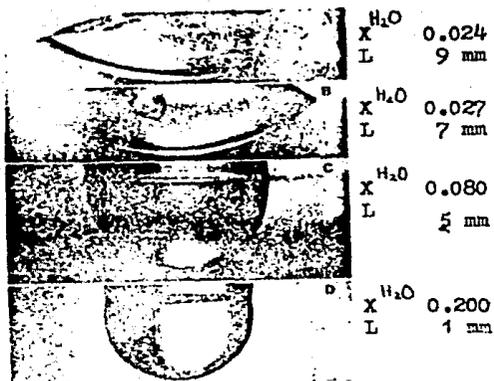


Fig 9 Fotografías de la gota pendiente

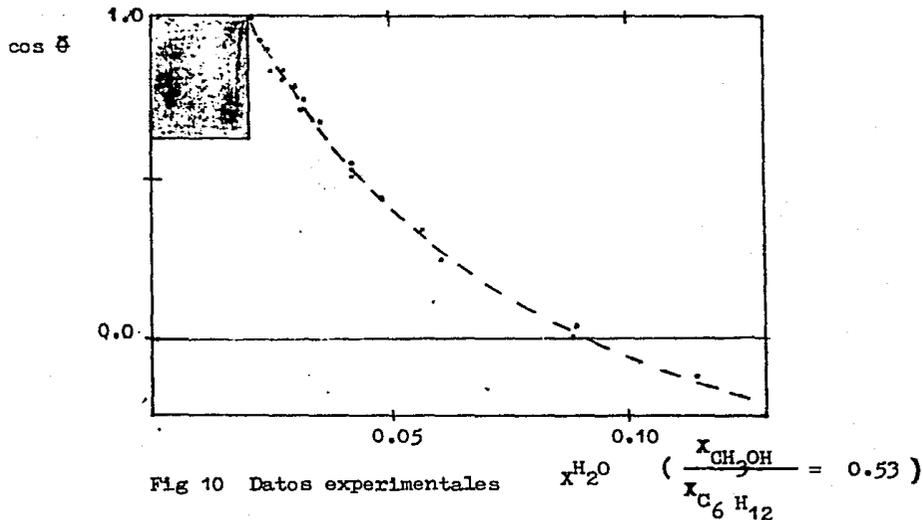


Fig 10 Datos experimentales

Aquí, a , g , ρ_A y ρ_B son el radio capilar, la aceleración de la gravedad y las densidades de los componentes A y B puros; C_α y C_β son las concentraciones por volumen de las fases ricas en A y en B. $\Delta\sigma$ es la diferencia en energías interfaciales. El símbolo Λ_h^2 es conocido como el parámetro capilar y es proporcional a $\Delta\sigma$. Entonces $\Lambda_h^2 \propto |T - T_c|^A$ donde $A = 1$ en mojado completo, $A = 0$ en el régimen de mojado parcial; al graficar Λ_h^2 como una función de $|T - T_c|$ esperan un cambio abrupto en la pendiente en la transición de mojado. Los datos cercanos a la T_c confirman la relación exponencial predicha para el mojado perfecto, sin embargo, a temperaturas mayores de 48°C - la supuesta T_w - el parámetro del capilar aumenta en menor proporción sin mostrar independencia de la temperatura - (fig 12).

Para distinguir la transición, determinan el radio de curvatura del menisco R que provee de un nuevo parámetro:

$$R = \frac{2[\sigma_{\alpha\beta} / (C_\alpha - C_\beta)]}{h g (\rho_A - \rho_B)} \equiv \Lambda_R^2 / h$$

Λ_R^2 es igual a Λ_h^2 para el régimen de mojado total ($R = a$), pero no para el mojado parcial ($R > a$). R fue determinado a partir de fotografías del menisco.

Este nuevo parámetro interseca con el anterior a 48°C , confirmando a esta temperatura la transición de mojado. (fig 12).

Aunque esta evidencia experimental ha sido cuestionada por su falta de reproducibilidad (8), un experimento reciente confirma sus resultados (8 bis).

En 1983, Schmidt y Moldover (9), reportaron la transición de mojado parcial a mojado total para el sistema perfluorometilciclohexano (C_7F_{14}) - iso propanol (C_3H_7OH), con temperatura de mojado característica en $T_w = 311$ K, muy abajo de la temperatura crítica de solubilidad TCSS = 363 K. Este trabajo presenta mayor certidumbre en sus resultados; los ángulos de contacto entre 20 y 32°C fueron medidos por medio de fotografías de gotas ricas en el C_7F_{14} (fig 13). Aunque los autores observan gotas pendientes entre 32 y 38°C, no lograron su medición. Los datos responden a la relación $\cos \theta = 1 - 0.8 (T_w - T) / T_w$ donde T_w es $38.0 \pm 0.1^\circ C$ (311 K) (fig 14).

Efectuaron mediciones por elipsometría del grosor aparente d en la capa intrusa como una función de L , la altura hidrostática del bulto de C_7F_{14} hacia la capa intrusa, y observan que d depende muy poco de L (fig 15). A temperaturas ligeramente superiores a T_w , la capa intrusa posee un grosor de varios cientos de angstroms y su variación con la temperatura es débil. Debajo de T_w su grosor es nulo o no mayor a veinte angstroms (fig 16).

Los dos experimentos por separado indican una transición de mojado parcial a mojado total de primer orden.

Los resultados experimentales plantean nuevas interrogantes sobre el orden de transición, su generalidad o el tipo de sustancias que presentan este fenómeno y así el trabajo teórico y experimental se expande en el tema. La búsqueda de pares líquidos con miscibilidad parcial capaces de mostrar el efecto de mojado parcial-mojado total es una de las tareas actuales que mas ocupan a la ciencia de las superficies fluidas.

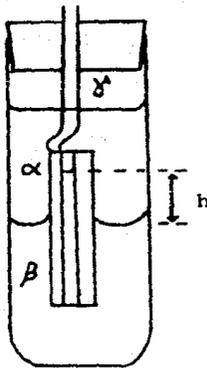


Fig 11 Experimento con 2,6 lutidina-agua

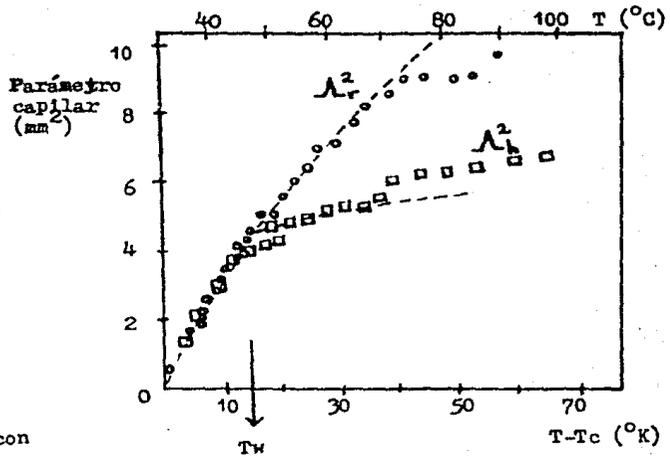


Fig 12 Valores experimentales de los parámetros medidos

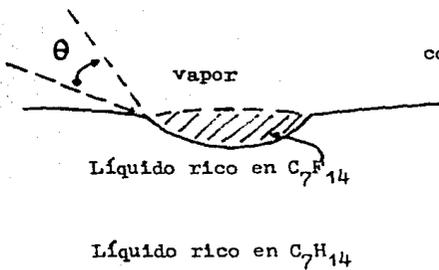


Fig 13 Gota pendiente y ángulo que se mide

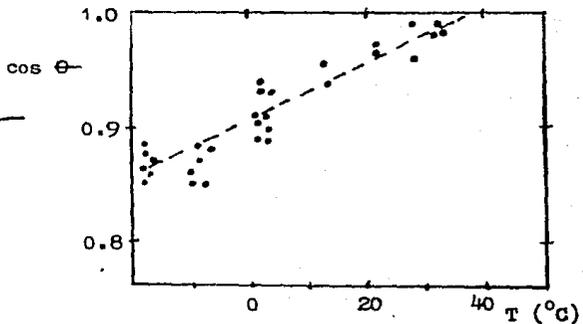


Fig 14 Variación del $\cos \theta$ con la temperatura para C_7H_{14} - C_7F_{14}

En principio la presencia de la triple región superficial y diferencias mínimas en densidad permiten la selección de candidatos - promisorios.

El actual Departamento de Física de la DEPg de la Facultad de Química ha iniciado hace algún tiempo un estudio sistemático en esta área. Entre sus aportes se cuentan: el estudio de metanol-n heptano, que presenta transición de mojado parcial a no mojado (10); el sistema fenol agua, con régimen de mojado parcial permanente(11) y el sistema acetonitrilo - ciclohexano, motivo de la presente investigación.

A finales de 1983, Vani et al (12) reportan en este sistema: acetonitrilo - ciclohexano, la ocurrencia de una transición de mojado. El experimento se muestra en una serie de fotografías del sistema a una composición de 0.487 en fracción mol de ciclohexano y un intervalo de temperatura entre 30 y 72°C (fig 17). Los autores sugieren la ocurrencia de una transición de mojado completo (o total) a mojado incompleto (o no mojado) a una temperatura característica - lejos de la temperatura crítica de solubilidad. En el momento de la separación de fases, el menisco entre los dos fluidos aparece completamente plano (fig 17a). Cuando se enfría lentamente, aparece una zona delgada de la fase inferior B, pendiente en la interfase - gas líquido y entonces el menisco adquiere curvatura (fig 17b). Un mayor descenso en la temperatura provoca que la gota pendiente se haga cada vez mas grande, hasta llegar a un menisco de forma parcial (figs 17 c-g). Mayor enfriamiento produce una transición de mojado completo a mojado incompleto (fig 17h)

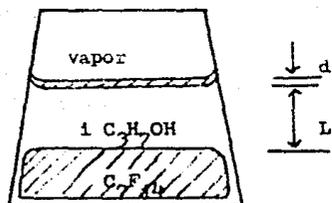


Fig 15 Capa intrusa de líquido rico en C_7F_{14}

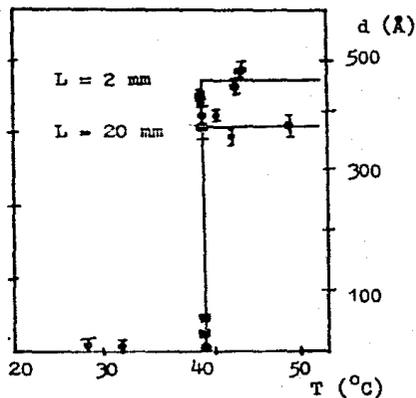


Fig 16 Espesor de la capa intrusa respecto a T

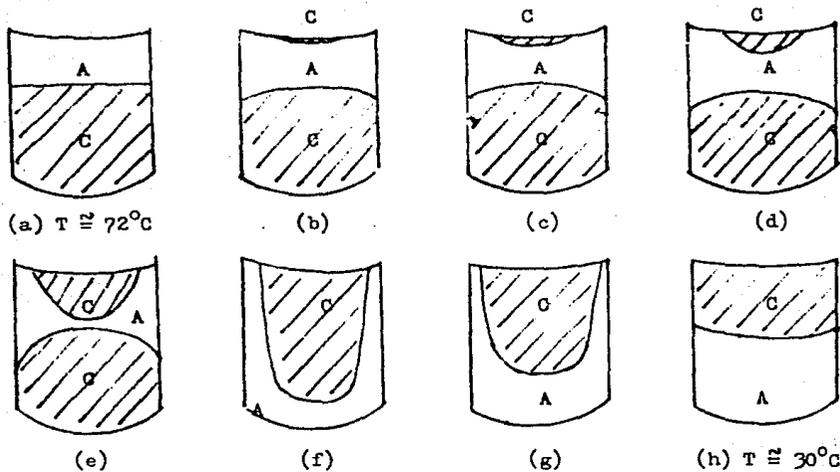


Fig 17 Forma del menisco en el sistema acetonitrilo (A) - ciclohexano (C) en diversas temperaturas. (T aumenta \longrightarrow)

Esta interpretación considera la transición de un régimen de mojado completo de la fase A con el vapor (fig 17a), pasando por estados de mojado parcial (fig 17b-g) hasta el régimen de mojado incompleto a no mojado a una temperatura alrededor de 45 °C, muy abajo de la temperatura crítica de solubilidad (76.64 °C). Los registros del menisco fueron tomados a cada temperatura, sin agitar durante cuatro y cinco horas. Las tres últimas, cercanas paulatinamente a 30 °C, representan configuraciones en equilibrio.

El mismo fenómeno de mojado se observa para un intervalo de composiciones.

En este sistema la diferencia en densidad entre los componentes puros es de $3 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$; diferencia que minimiza los efectos de gravedad-flotación y hace notablemente visible el fenómeno de mojado, mientras que las densidades de las fases predominantes en los sistemas anteriores son: isopropanol (0.826 g/cm³) - perfluoro (1.768); perfluorometilciclohexano (0.861) - metil ciclohexano (1.602) y ciclohexano (0.774) - metanol (0.776), todos a 22 °C.

En 1985, Chatterjee et al (13) con el mismo sistema: acetonitrilo-ciclohexano, aplican una teoría de inestabilidades hidrodinámicas respecto a la capa de mojado semicrítica en mezclas binarias de líquidos. Estas inestabilidades (tipo Rayleigh-Taylor) se manifiestan al estudiar la estabilidad de la película de mojado (fig 18) respecto a la geometría de la celda.

Experimentalmente no obtienen una capa de mojado estable con el tiempo para diferentes celdas, al trabajar en dos fases cerca de la temperatura crítica, pero la estabilidad aumenta lejos de esta; la -

estabilidad de la capa intrusa depende notablemente del diametro la celda y del valor de la temperatura; Para un valor de temperatura - fijo, la inestabilidad crece en una celda de mayor diametro y dismi nuye a temperaturas alejadas del punto crítico.

Sin embargo el tratamiento del fenómeno no es muy claro; en nin- gun momento esclarecen el término "semicrítico", la película de mo- jado se forma bajando la temperatura de la zona de una fase a la de dos fases y mantiene temperatura constante sin agitar el sistema, En estas condiciones, los tiempos necesarios para establecer el equili- brio son muy grandes dados los coeficientes de difusión en líquidos ($\sim 10^{-6}$ cm²/seg).

Trabajando cinco grados abajo de la temperatura crítica encuen- tran capas muy estables (mas de cien horas).

En resumen, los sistemas reportados con este fenómeno son:

i) perfluorometilciclohexano-metilciclohexano, con transición de mojado parcial a no mojado en $T_w = 35$ °C, con $T_c = 45$ °C.

ii) ciclohexano-metanol con agua como impureza presenta transi- ción de mojado parcial a no mojado de primer orden en $X_{H_2O} = 0.020$

iii) isopropanol-perfluorometilciclohexano con transición de mojado parcial a no mojado de primer orden en $T_w = 38$ °C y con $T_c = 90$ °C

iiii) 2,6 lutidina-agua, con transición de mojado total a mojado parcial en $T_w = 48$ °C, con $T_{CSI} = 33$ °C.

II. 2 Avances Teóricos.

El estudio del fenómeno de las transiciones inhomogéneas ha encontrado un mayor desarrollo en el terreno mecánico-estadístico.

Cahn (3) inicia el tratamiento de la transición de mojado mediante una teoría fenomenológica utilizando la aproximación del gradiente cuadrado para la energía libre en un modelo de intercara líquido-sólido con el que predice una transición interfacial de mojado parcial a mojado total de primer orden.

Sullivan (14) en 1984, bajo la aproximación del campo promedio encuentra que el modelo de van der Waals predice una transición de segundo orden para una selección determinada de potenciales de interacción fluido-fluido y fluido-sólido.

Las diferencias respecto al orden fueron resueltas por Teletskiy et al (15), quienes encuentran que tanto la teoría de Cahn como la de Sullivan predice cualitativamente la misma conducta y el orden es función de los parámetros de interacción empleados. Así, la transición de mojado cerca del punto crítico es de segundo orden y en caso contrario es de primer orden.

Los patrones de la transición de mojado pueden entenderse si se examina la competencia entre las contribuciones a la energía libre del fluido inhomogéneo, interacciones del tipo: fluido-sólido, fluido-fluido de corto alcance y fluido-fluido de largo alcance.

Costas et al (16) estudian el fenómeno de mojado en las intercara de tres fases fluidas en equilibrio α, β, γ para una mezcla fluida binaria de van der Waals, definida con dos parámetros.

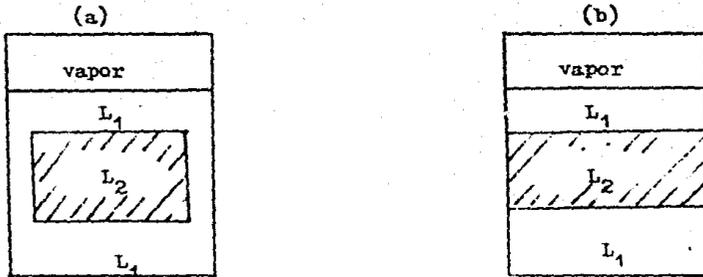


Fig 18 Representación de Chatterjee et al, de los regímenes de mojado total (a) y mojado Parcial (b).

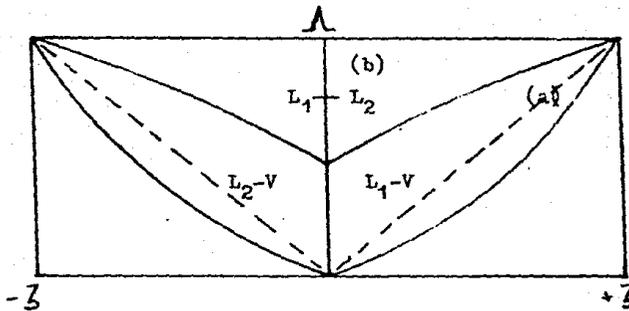


Fig 19 Diagrama λ vs Z mostrando las zonas de las transiciones L_1-L_2 , L_1-V , L_2-V .

Λ, β introducidos por Scott y van Konynenburg (17) y escogidos para una mezcla de iguales diámetros moleculares, El parámetro Λ representa una medida del calor de mezclado y β la diferencia de los puntos críticos de los componentes puros.

En el sistema β representa la fase con mayor energía o tensión superficial y que puede construir una película de mojado en la interfase α - β . La resolución de las ecuaciones asociadas para los perfiles de densidad bajo coexistencia de tres fases, permiten obtener las tensiones interfaciales como energías libres de exceso, siguiendo el procedimiento de Varea et al (18). De esta forma se generan dos conjuntos de perfiles de densidad para cada una de las tres posibles interfaces de un estado trifásico y en ausencia de campo gravitatorio, una de ellos es siempre la composición de los perfiles para las otras dos interfaces.

El espacio generado por Λ y β muestra las siguientes regiones:

- i) las que no muestran transiciones de mojado, y
- ii) aquellas que muestran la transición de manera discontinua (primer orden) o continua (segundo orden). En conclusión el orden de la transición depende de la naturaleza del sistema; el modelo predice transiciones de mojado en intercaras líquido-líquido, cuando Λ es grande y transiciones de mojado en intercaras líquido-vapor para Λ moderadas o pequeñas (fig 19).

Los sistemas que presentan transiciones de primer y segundo orden son mostrados en las graficas σ vs T/T_c . (fig 20, 21)

Fig 20 Variación de σ con T/T_c (zona a fig 19) modelo con Transición de mojado parcial a total de Segundo Orden.

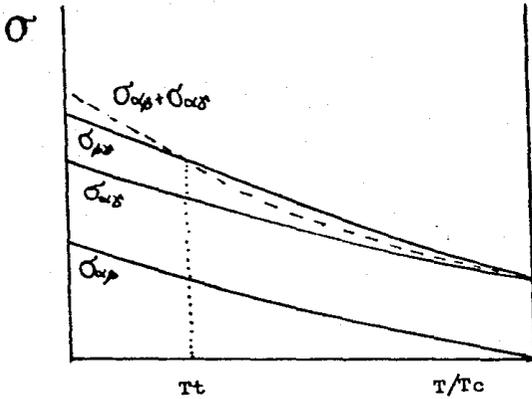
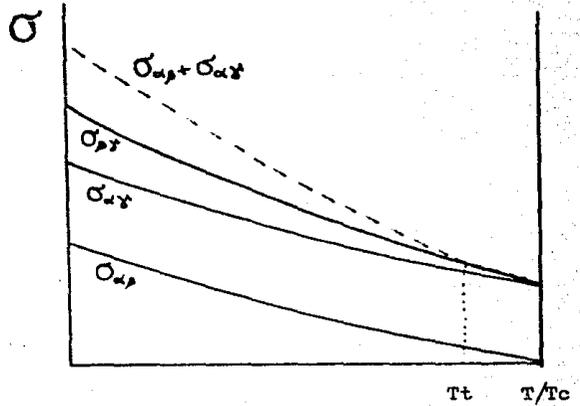


Fig 21 Variación de σ con T/T_c (zona b fig 19) modelo con Transición de mojado parcial a total de Primer Orden.

La región (a) de la figura 19, representa mezclas en equilibrio de fases con segregación total o inmiscibilidad de los componentes ($\Lambda = 1$, $\bar{z} = 1$) y es equivalente al modelo fluido-sólido de Sullivan (14). A temperaturas bajas existen dos estructuras para la intercaras, la observada es una película del componente con la tensión mas grande (mojado parcial). La tensión mayor se una tangencialmente a la suma de las otras en una temperatura de transición ($T_t \leq T_c$) y para estados de $T > T_c$ solo se presenta mojado total. El sistema exhibe transición de mojado parcial a mojado total de segundo orden (fig 20).

La región (b) de la figura 19, establece que en las llamadas mezclas simétricas y media geométrica, presentan dos distintas estructuras para la interfase α - β para toda $T < T_c$. A temperaturas bajas la suma de las dos tensiones menores predomina y a temperaturas mayores a T_t , la película es el estado de equilibrio. La transición de mojado parcial a mojado total en la temperatura T_t es de primer orden.

El estudio efectuado por Costas et al (16) resume todo el comportamiento general del modelo en un diagrama global, en el espacio de (T, Λ, \bar{z}) para intercaras fluido-fluido.

CAPITULO III PROTOCOLO EXPERIMENTAL

III: 1 Introducción

Los estudios de transiciones de mojado requieren de la mayor purificación de los componentes del sistema, pues es bien conocido que mientras trazas de impurezas poco afectan las propiedades de bullos del punto crítico, en sus vecindades se producen desplazamientos apreciables del valor real. Además, las tensiones asociadas se afectan sensiblemente.

El ubicar en forma precisa la temperatura y composición crítica via la determinación experimental de la curva de coexistencia proporciona la trayectoria mas larga para estudiar la transición. La alternativa a seguir, requiere de un sistema óptico, fotográfico y termostático muy preciso que permita evaluar los ángulos de contacto en la triple interfase fluida y en función de la temperatura.

III. 2 Ciclohexano, características y purificación.

Es un líquido de peso molecular 84.162 g/mol y fórmula C_6H_{12} con un punto de ebullición de $80.725^{\circ}C$ y un punto de fusión en $6.554^{\circ}C$. Sinónimos: hexahidrobenceno y hexametileno. Es soluble en etanol, alcoholes mayores, éter, hidrocarburos alifáticos y clorados; parcialmente soluble en anilina y metanol y de baja solubilidad en agua. Se obtiene generalmente en la destilación del petróleo y por hidrogenación del benceno. Su uso principal es como solvente no polar.

La purificación del ciclohexano fué realizada con una modifica-

ción al método de Vogel (19) que consiste en eliminar las impurezas aromáticas sulfonando y oxidando, seguido por deshidratación y destilación fraccionada.

Para verificar la calidad del líquido purificado, se determinan las siguientes propiedades físicas; i) El índice de refracción en un refractómetro tipo Abbe Carl Zeiss (38188-A) ; ii) La densidad con un picnómetro tipo Lipkin, doble rasal, con capuchones esmerilados y que fué previamente calibrado con agua (en la calibración, es obtenida la relación: Peso de agua (g) = 18,2768 + 1.9023 (lectura en ml) con $r = 0.9994$) y iii) La tensión superficial por el método - del desprendimiento del anillo con un tensiómetro Du Notty.

La temperatura de ebullición se determinó en un ebulómetro isobárico tipo Cottrel con un termómetro de cuarzo HP 2801 A. En todos los casos la temperatura fué controlada con un baño termostático Lauda K-2/R $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$.

El análisis cromatográfico gas-líquido, efectuado en una columna con 10 % Carbowax 20, μ Chromosorb WHP 80/100 reveló una pureza de - 99.955 % (fig 22).

Los resultados experimentales de este trabajo son mostrados junto con los valores reportados en la literatura en la tabla 1.

III. 3 Acetonitrilo, características y purificación.

Líquido a temperatura ambiente, de peso molecular 41.035 g/mol y fórmula $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ con punto de ebullición en 81.60°C y punto de fusión - 43.835°C . Sinónimos: cianuro de metilo y cianometano. Es soluble en agua, metanol, acetona y éter; insoluble en hidrocarburos saturados. Se puede preparar por deshidratación de acetamida y por la reacción de acetileno con amoniaco. Es muy útil como solvente polar.

En la purificación se usó una variante al método de Riddick-Bunger (21) que consiste en deshidratar con potasa bajo reflujo, seguido por destilación fraccionada, eliminación de compuestos - con hidrógeno activo empleando hidruros de calcio y sodio, destilación sobre P_2O_5 , reflujo sobre los hidruros anteriores y destilación fraccionada.

Las propiedades físicas del líquido purificado fueron evaluados con los mismos procedimientos empleados en el ciclohexano. La comparación con los valores reportados en la literatura se muestra en la Tabla 2.

El análisis por cromatografía con el mismo arreglo anterior indicó una pureza de 99.807% (fig 23).

La comparación de los datos experimentales y reportados en las tablas 1 y 2 no muestra diferencias significativas y la pureza indicada por cromatografía gas-líquido revela que la calidad de los líquidos purificados es aceptable para los fines de este trabajo.

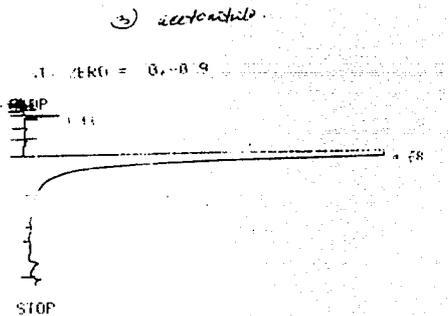
TABLA 1 Ciclohexano Constantes Físicas

V a l o r :	Indice de refracción	Densidad	Tensión Superficial	Temperatura de Ebullición
Este trabajo	$n_D^{20} = 1.4262$	$\rho_4^{20} = 0.7782 \text{ g/ml}$	$\sigma^{25.5} = 24.93 \text{ dinas/cm}$	72.081°C (589.13 mmHg)
Reportado (20) en Literatura.	$n_D^{20} = 1.42623$	$\rho_4^{20} = 0.77855 \text{ "}$	$\sigma^{20} = 24.93 \text{ "}$	72.498 °C "

TABLA 2 Acetonitrilo Constantes Físicas

V a l o r :	Indice de refracción	Densidad	Tensión Superficial	Temperatura de Ebullición
Este trabajo	$n_D^{20} = 1.3441$	$\rho_4^{20} = 0.7821 \text{ g/ml}$	$\sigma^{25.5} = 28.84 \text{ dinas/cm}$	73.168 °C (589.52 mmHg)
Reportado (20) en Literatura.	$n_D^{20} = 1.34411$	$\rho_4^{20} = 0.7822 \text{ "}$	$\sigma^{20} = 29.10 \text{ "}$	72.201 °C "

Figura 23 Cromatografía del Acetonitrilo.

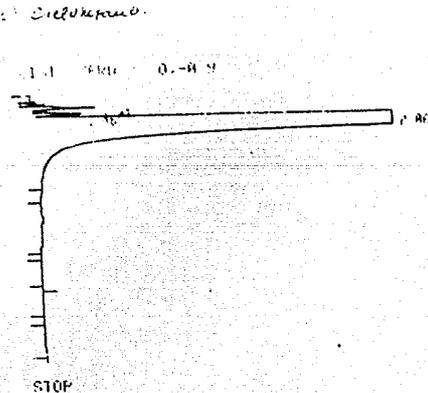


RUN # 2

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA
1.43	1.986	PK	0.189	0.193
4.68	2826400	PK	0.156	94.817

TOTAL AREA= 2583400
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

Figura 22 Cromatografía del Clorhexano.



RUN # 6

AREA%	RT	AREA TYPE	AR/HT	AREA
1.01	1.2531	PK	0.151	0.002
1.46	2089	PK	0.152	0.015
2.66	1.6569E+07	PK	0.206	99.956

TOTAL AREA= 4.6590E+07
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

III. 4 Curva de Coexistencia

III. 4. 1. Introducción

La solubilidad puede definirse como la capacidad de dos o más sustancias de formar espontáneamente, una con la otra y sin reacción química, una dispersión homogénea molecular o coloidal (22).

Según la regla de las fases de Gibbs, en un sistema con dos componentes y dos fases, como en el caso de dos líquidos de miscibilidad parcial, bajo la presión de su propio vapor y a una temperatura constante, el número de grados de libertad es cero y se tiene un equilibrio de solubilidad, definido por la composición de cada fase a esa temperatura.

Para líquidos parcialmente solubles la forma más completa de representar la relación de solubilidades es la curva de coexistencia o diagrama temperatura (T) vs composición (X), en la cual (fig 24) al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad de cada componente en el otro, hasta que las curvas de solubilidad de cada uno se unen a una temperatura máxima, llamada temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS), sobre la cual los componentes son miscibles en todas proporciones. A esta temperatura le corresponde una composición llamada composición crítica (XC).

III. 4. 2. Métodos Experimentales

Para elaborar la curva de coexistencia es necesario disponer de datos de composiciones en equilibrio a una temperatura fija, que se obtienen por diversos métodos. Alexejew (23) en 1882 clasificó los métodos según el tipo de determinación en sintéticos y analíticos, términos que aún se utilizan.

El método Analítico es aquel donde la composición de la solución se determina por análisis en un sistema con soluto en exceso a una temperatura y presión dadas. En sistemas binarios los líquidos se agitan bajo temperatura fija hasta lograr el equilibrio de fases, ya segregados, se obtienen muestras de cada fase, determinandoles la composición por algún método físico o químico (fig 25).

Es útil cuando puede cuantificarse uno de los dos componentes en el otro: Proporciona datos de composiciones en coexistencia a la temperatura de solubilidad, pero existen desventajas cuando los tiempos de equilibrio son elevados o se opera a temperaturas elevadas.

El método sintético refiere los métodos aplicados a un sistema de soluto y solvente a composición constante en que la temperatura, presión o ambos, se varían hasta que el soluto se disuelve. La variante mas usada en sistemas binarios es el método del punto de opalescencia (cloud point). Se obtiene la composición por pesada, colocada en un recipiente se tapa o sella. Entonces, agitando en todo momento se aumenta o disminuye la temperatura hasta observar la aparición o desaparición de dos fases. La media de las temperaturas de aparición y desaparición de la opalescencia es la temperatura de solubilidad (T_s) (fig 26):

Es el método mas rápido y preciso (0.1 C) Su desventaja es que no da directamente información de la composición en la segunda fase, pues se genera interpolando de la curva completa.

Hill (24) en 1923 clasifico los métodos existentes en función de la regla de las fases de acuerdo a un factor constante en termostáticos, pletostáticos (composición constante) y barostáticos.

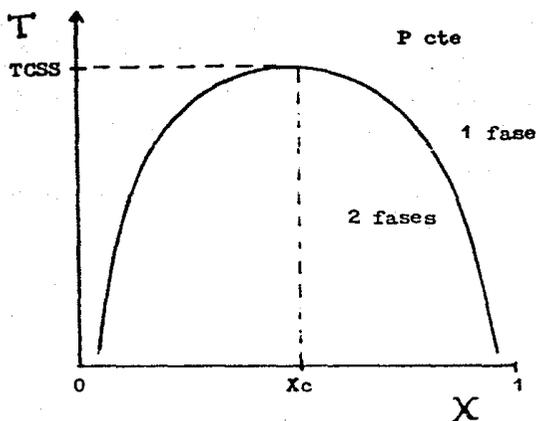


Fig 24 Curva de coexistencia líquido - líquido.

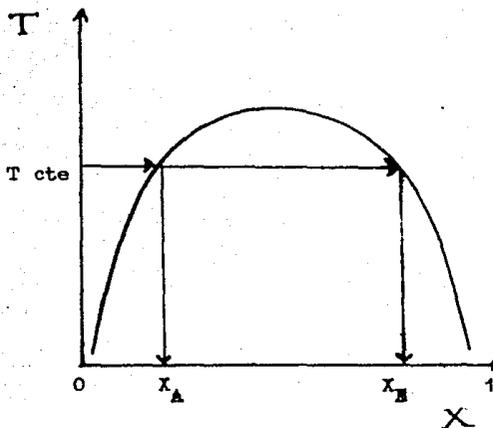


Fig 25 Método Analítico

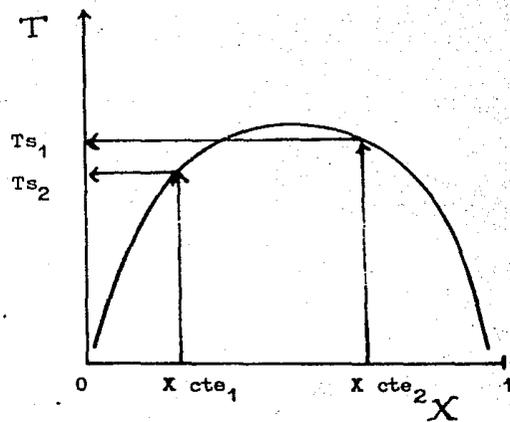


Fig 26 Método Sintético
(Precisión $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)

III. 4. 3. Método desarrollado

Es una variante del método sintético: Para una composición fija preparada por pesada en una balanza analítica (Precisión 0.1 mg) se eleva gradualmente la temperatura con un baño de calentamiento hasta el momento de observar la desaparición de fases (la opalescencia se traduce en un líquido translúcido). En todo momento se agita el sistema y entonces se baja lentamente la temperatura hasta llegar a zona de dos fases (opalescencia). La temperatura se mantiene en equilibrio ($\pm 0.01^\circ \text{C}$) y se repite varias veces el procedimiento anterior para pasar de la zona de dos fases a la de una y viceversa. En cada caso se registra la temperatura de cambio (fig 27).

La apreciación visual de la opalescencia puede mejorarse si se mantiene iluminado el sistema y se ubica el mejor ángulo de dispersión. La Temperatura de solubilidad para una composición dada es el valor medio de las temperaturas obtenidas por calentamiento y enfriamiento. En el caso del sistema acetonitrilo-ciclohexano este procedimiento produce variaciones de $\pm 0.2^\circ \text{C}$:

El método sintético operado de esta manera presenta el inconveniente de incluir a la suma de fluctuaciones experimentales, la apreciación subjetiva del cambio de fase por parte del observador. La sustitución del observador por un sistema capaz de cuantificar el grado de opalescencia del sistema y de identificar el cambio de régimen, incrementa notablemente la precisión del método.

Brown (25) en 1946 en la determinación de puntos de anilina con productos del petróleo, utiliza un ojo eléctrico como un sustituto de la apreciación visual y obtiene variaciones en temperatura de a lo más

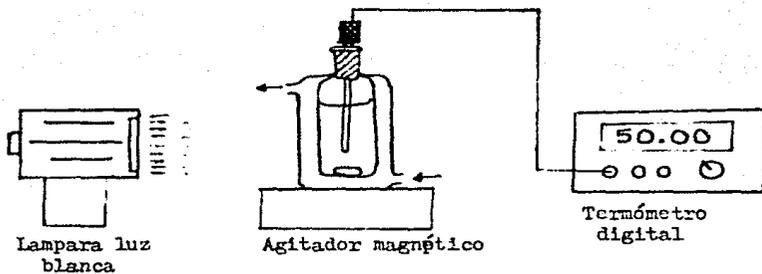


Fig 27 Método sintético: apreciación visual que genera una precisión de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ en el sistema acetonitrilo-ciclohexano.

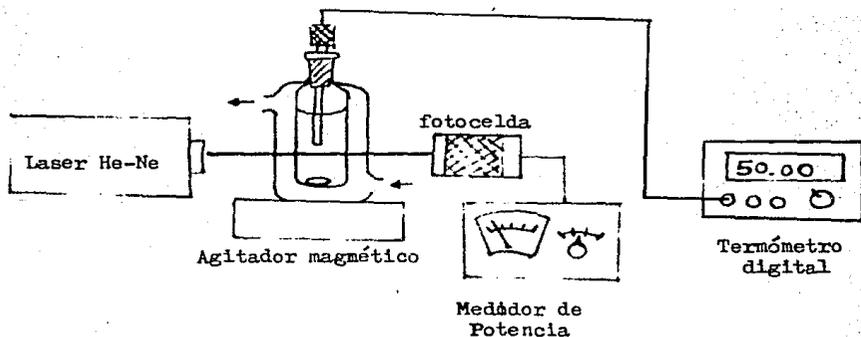


Fig 28 Variación al método sintético usual; apreciación instrumental con precisión $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ en el mismo sistema.

0.2°C: En este caso, una fuente laser He-Ne (3 mW) se instrumentó en paralelo con la celda en operación y con un medidor de potencia apropiado a la longitud de onda del laser. El arreglo permite operar el conjunto por vía turbidimétrica como nefelométrica.

Se colocó una fotocelda a 180° del haz y entre ellos, alineado el sistema binario con agitación constante (fig 23).

Cuando se presentan dos fases la dispersión del haz en el sistema agitado es total y una cantidad mínima del haz llega a la fotocelda, que conectada a el medidor de potencia, registra en éste una lectura cercana a cero y constante.

Conforme se viaja hacia una fase por calentamiento, la dispersión disminuye y la potencia registrada aumenta paulatinamente hasta el momento de llegar a una fase, donde la potencia es máxima y constante.

En todo momento se toman lecturas de potencia - temperatura.

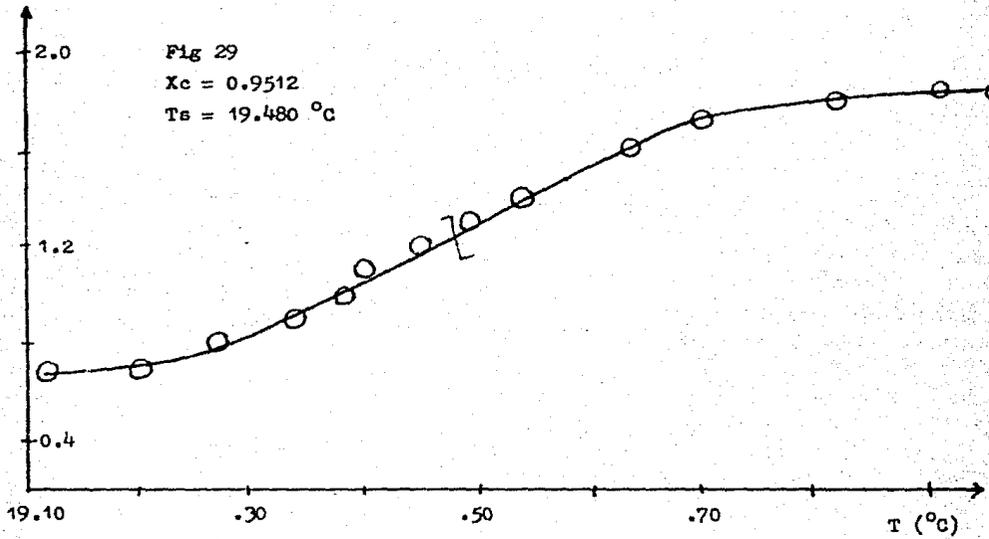
El procedimiento anterior se efectuá ahora enfriando lentamente y registrando lecturas.

La corrida es repetida varias veces y para una temperatura dada ($\pm 0.01^\circ\text{C}$) se toma el valor medio de potencia generada, obteniendo variaciones de $\pm 0.04\text{mW}$.

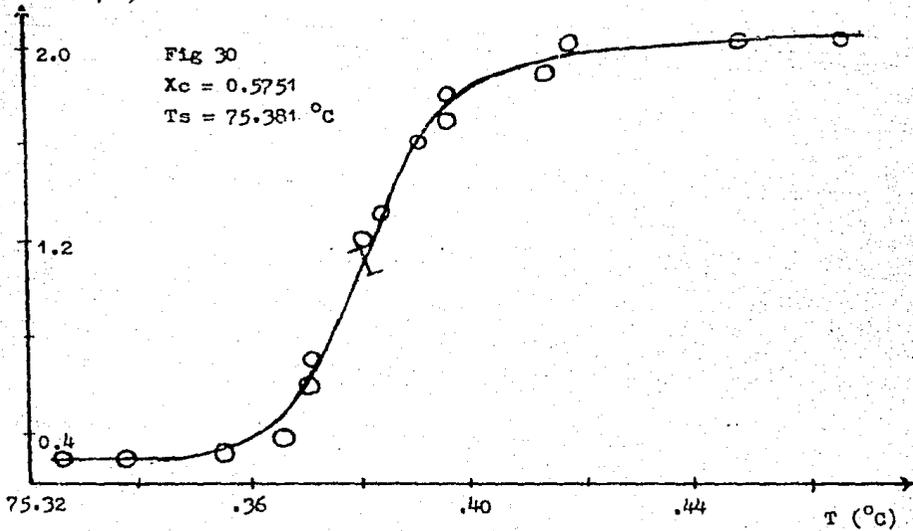
Con las parejas de datos se construye una gráfica potencia vs temperatura, cuyo aspecto es similar a una curva bilogarítmica (fig. 29) de la cual se obtiene la temperatura de solubilidad como el punto de inflexión de la curva, similar al punto de equivalencia en una curva de valoración ácido-base.

En resumen, para cada corrida se prepara la composición por pesada y la temperatura de solubilidad es determinada de la gráfica potencia vs temperatura. Para generar completa la curva de coexistencia es necesario repetir el procedimiento desarrollado para todas composiciones.

Potencia (mW)



Potencia (mW)



Cuando es posible la nueva composición se prepara a partir de otra conocida y añadiendo una cantidad perfectamente definida de uno de ellos, en volumen y temperatura, con el fin de hacer la corrección necesaria por densidad.

El aspecto de la curva potencia-temperatura difiere en el intervalo de valores de potencia si uno se halla en la zona rica de un líquido 0 en el otro, mas, el intervalo de temperaturas donde el sistema pasa de dos fases a una fase o viceversa es semejante, es decir, la incertidumbre o precisión de la temperatura de solubilidad determinada es muy similar.

Al avanzar hacia la temperatura crítica los líquidos difieren menos en sus propiedades, especialmente se asemejan sus índices de refracción y así la zona de cambio de fases observada por el laser estrecha el intervalo de temperaturas del cambio; la relación dt/dW (potencia) es mayor (fig 30). Se mantiene la precisión en potencia (± 0.04 mW) para una temperatura fija, pero la mayor pendiente en la zona de cambio reduce en una temperatura de solubilidad de mayor precisión.

III: 4. 4. Datos experimentales

La construcción de la curva de coexistencia se obtuvo a partir del conjunto de los datos experimentales ($n = 57$) de temperaturas de solubilidad (T) en $^{\circ}C$ y composición de la mezcla referida en fracción mol de ciclohexano (X_c), registrados en la Tabla 3. La incertidumbre en la composición es de ± 0.0002 .

Aunque las temperaturas de solubilidad obtenidas de la relación potencia vs temperatura muestran una precisión de $10^{-3}^{\circ}C$, el reporte correponde a la incertidumbre del medidor de temperatura ($\pm 0.01^{\circ}C$);

TABLA # 3

DATOS EXPERIMENTALES SOLUBILIDAD ACETONITRILLO - CICLOHEXANO

#	Xc	Ts	X ^{II}
1	0.0633	13.78	0.9570
2	0.0871	28.08	0.9380
3	0.1097	38.30	0.9160
4	0.1517	54.27	0.8700
5	0.1717	57.52	0.8500
6	0.2081	63.01	0.8160
7	0.2415	67.21	0.7785
8	0.2721	70.15	0.7510
9	0.3138	72.64	0.6950
10	0.3267	73.28	0.6790
11	0.3390	73.78	0.6645
12	0.3510	74.18	0.6495
13	0.3620	74.51	0.6365
14	0.3735	74.77	0.6210
15	0.3842	74.98	0.6075
16	0.3957	75.17	0.5920
17	0.4070	75.27	0.5815
18	0.4208	75.26	0.5830
19	0.4418	75.37	0.5690
20	0.4518	75.43	0.5590
21	0.4614	75.46	0.5525

Xc = Fracción mol de Ciclohexano; Ts = Temperatura de solubilidad;

X^{II} = Composición en coexistencia extrapolada.

(Continuación)

#	Xc	Ts	X ^{II}
22	0.4708	75.43	0.5590
23	0.4798	75.52	0.5400
24	0.4835	75.60	0.5115
25	0.4969	75.63	-
26	0.5050	75.61	0.4950
27	0.5128	75.60	0.4860
28	0.5205	75.58	0.4745
29	0.5278	75.55	0.4630
30	0.5350	75.52	0.4510
31	0.5419	75.48	0.4440
32	0.5552	75.43	0.4330
33	0.5678	75.40	0.4280
34	0.5751	75.38	0.4245
35	0.5867	75.35	0.4200
36	0.5976	75.25	0.4070
37	0.6079	75.03	0.3870
38	0.6176	74.83	0.3760
39	0.6269	74.67	0.3690
40	0.6358	74.54	0.3640
41	0.6443	74.35	0.3565
42	0.6524	74.11	0.3490

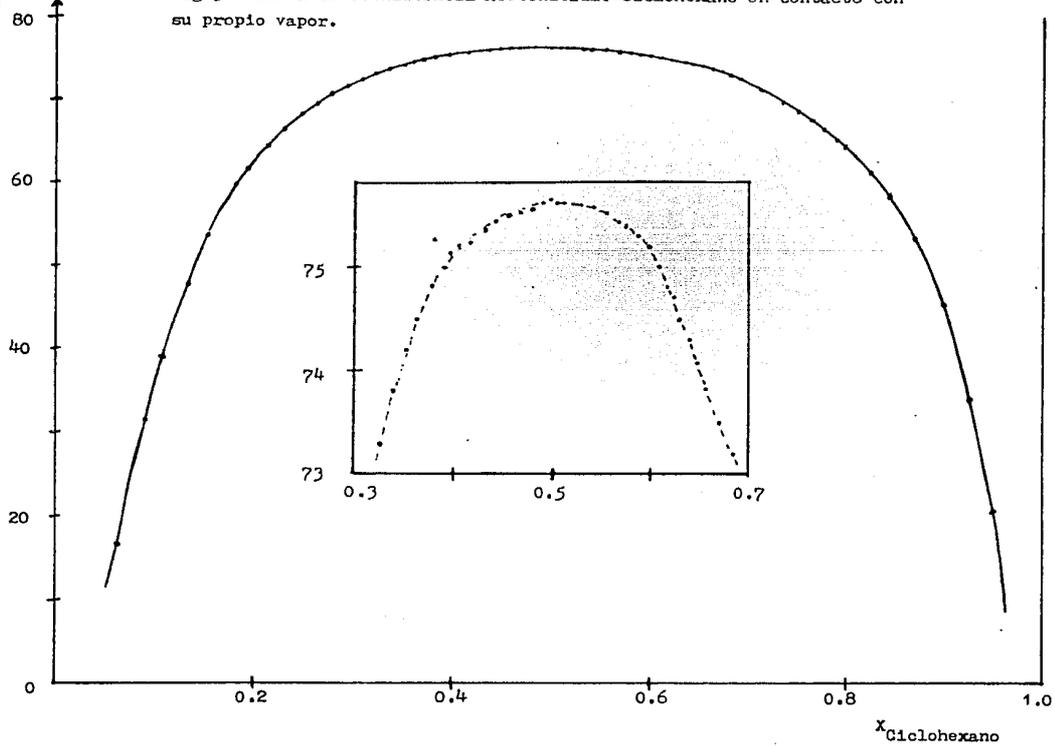
TABLA # 3

(Continuación)

#	Xc	Ts	X ^{II}
43	0.6601	73.89	0.3420
44	0.6710	73.56	0.3330
45	0.6813	73.20	0.3245
46	0.6909	72.82	0.3170
47	0.7122	72.01	0.3035
48	0.7505	68.84	0.2670
49	0.7781	67.44	0.2450
50	0.8014	65.12	0.2225
51	0.8244	61.53	0.1985
52	0.8503	57.51	0.1717
53	0.8751	52.57	0.1470
54	0.8964	44.74	0.1250
55	0.9240	34.56	0.1010
56	0.9512	19.48	0.0710
57	0.9604	9.85	0.0590
I	0.0590	10.00	0.9598
II	0.0720	20.00	0.9505
III	0.0805	25.00	0.9435
IV	0.0910	30.00	0.9336
V	0.1265	45.00	0.8970
VI	0.1885	60.00	0.8350

T (°C)

Fig 31 Curva de coexistencia Acetonitrilo-Ciclohexano en contacto con su propio vapor.



La curva de coexistencia en representación temperatura - composición se muestra en la fig. 31 con los puntos obtenidos. El recuadro consti - tuye una región en las vecindades del punto crítico formado por 36 valo - res experimentales con temperaturas de solubilidad superiores a los 73°C.

La composición en coexistencia (X'') a las composiciones preparadas - por pesada, se obtuvieron, para cada temperatura, de la curva de coexis - tencia graficada en escala ampliada para conservar la precisión. De la misma curva se obtuvieron los valores de X_c y X'' correspondientes a las temperaturas de 10, 20, 25, 30, 45 y 60°C.

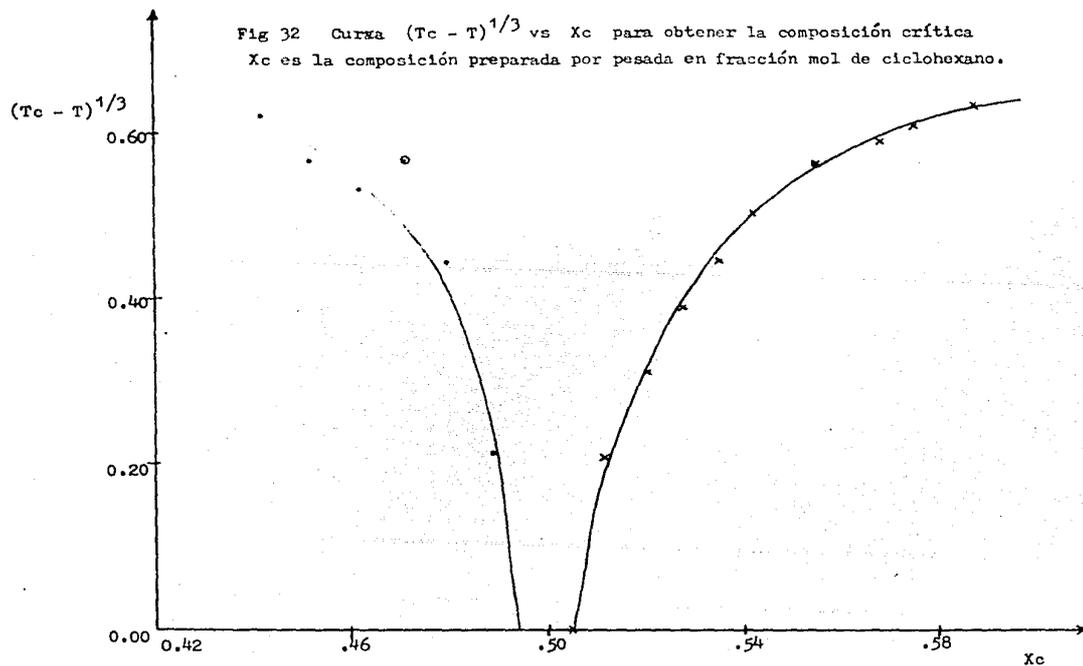
III: 4. 5. Análisis de datos.

a) Constantes críticas - Toda temperatura crítica (T_c) es la última en la cual coexisten dos fases, En el caso de dos líquidos con miscibilidad limitada, la temperatura crítica corresponde a la última condición termo - dinámica en la cual los dos líquidos presentan solubilidad parcial. En - el mejor de los casos, la obtención analítica del máximo en composición - redonda en el mejor valor de la temperatura crítica.

Los datos en las vecindades del punto crítico fueron ajustadas a un polinomio de segundo orden, de donde se obtiene el máximo en temperatura - $T_c = 75.61 \pm 0.01$ °C. (Polinomio : $y = a_0 + a_1x^1 + a_2x^2$)

La composición crítica (X_c^*) es la composición que corresponde a la - temperatura crítica y aunque puede obtenerse de manera gráfica, es prefe - rible emplear un método analítico. Por ejemplo (26) sabemos que la rela - ción $[X_c - X_c^*] = A (T_c - T_s)^\beta$ con $\beta = 1/3$ describe el comportamiento X_c vs T_s cerca del punto crítico. Con T_c previamente obtenida, se ela - boró una gráfica de $(T_c - T_s)^{1/3}$ en función de X_c ; los puntos se ajustaron a las mejores curvas para obtener la intersección a $(T_c - T_s) = 0$

Fig 32 Curva $(T_c - T)^{1/3}$ vs X_c para obtener la composición crítica
 X_c es la composición preparada por pesada en fracción mol de ciclohexano.



que corresponde a la composición crítica (fig 32).

Con este procedimiento se tiene que: $X_c = 0.500 \pm 0.005$

b) Exponente crítico - La forma de una curva de coexistencia se describe generalmente de manera asintótica por un exponente β de la ecuación $\Delta p = B|t|^\beta$ donde, Δp es la diferencia en el parámetro de orden entre las fases en coexistencia, B es una constante y $|t|$ es $\frac{1}{2} (T_c - T_a)/T_c$. Para un intervalo amplio en temperaturas es necesario añadir términos de la forma: $\Delta p = B_1|t|^\beta + B_2|t|^{(\beta+\Delta)} + B_3|t|^{(\beta+2\Delta)} + \dots$

Cálculos recientes mediante la teoría de Renormalización de Grupo predice que $\beta = 0.325$ (27) y que $\Delta = 0.50$

Empleando en este caso $\Delta p = [X'' - X']$ donde X'' es la composición en coexistencia a la composición X' preparada por pesada, con $|t|$ en $^{\circ}K$ para todo el conjunto de datos, los pares de éstos fueron ajustados mediante un programa de regresión no lineal (HP mod 9816) el cual resuelve para las constantes A_1, A_2, A_3 con una β dada, en la relación $\Delta p = A_1 t^\beta + A_2 t^{(\beta+0.5)} + A_3 t^{(\beta+1.0)}$.

La bondad del ajuste fue seguida por medio de la suma de valores residuales (El cuadrado del valor de ajuste menos el valor experimental) y el porcentaje de error sobre la suma.

Las constantes que mejor representan la curva experimental total para $\beta = 0.325 \pm 0.005$, suma de residuales 0.21 y porcentaje de error sobre la suma de 2.03 % son: $A_1 = 1.6172 \pm 0.07$, $A_2 = 1.7629 \pm 0.19$ y $A_3 = -4.5649 \pm 0.23$. Vani et al (12) obtienen para el mismo sistema $\beta = 0.325$ y $\sigma_\beta = 0.0015$.

III. 4. 6 Discusión de Resultados.

En este trabajo se ha desarrollado una técnica cuantitativa absoluta para determinar solubilidad de líquidos en coexistencia; no depende del observador, su apreciación subjetiva, ni es evaluado a partir de aproximaciones sucesivas; el método es superior en precisión al método sintético clásico. Una mayor precisión en temperatura redundaría en una mejora substancial en la determinación de curvas de coexistencia.

El número de datos experimentales obtenidos en las vecindades del punto crítico ($n = 33$; $T_c - T = 2^\circ\text{C}$) aseguran la confiabilidad en los valores de temperatura y composición crítica. Las diferencias de estos valores con los reportados en la literatura (Tabla 4) son debidos en principio a los métodos de purificación que redundan ciertas calidades diferentes en los reactivos, pues estas diferencias en composición se manifiestan notablemente en las vecindades del punto crítico. Otra fuente de error es que se carece de un patrón preciso para la calibración del equipo de temperatura, sin embargo, en los cálculos que involucran $T_c - T$ es la única falla que afecta en un error sistemático (exactitud). Por esto, el comportamiento asintótico de la curva de coexistencia regido por el exponente crítico $\beta = 0.325$ concuerda con el valor esperado. Así, las limitantes y fluctuaciones del método son debidas en su conjunto a la precisión límite tanto del medidor como del control de temperatura. El optimizar la medida y control de la temperatura, así como las técnicas de purificación de los materiales, mejoraría la precisión y exactitud de los resultados.

T A B L A 4

Constantes Críticas de Acetonitrilo-Ciclohexano

Año	Referencia	X_c^*	T_c (°C)	Observaciones
1934	Poppe (28)	--	76.55	$dT_c/dp = + 0.024$
1944	Francis (29)	--	76	Técnica punto opalescencia recipientes cerrados.
1961	Francis (30)	--	76.5	Isopícnico ~ 30 °C
1983	Vani (12)	0.477	76,63	$\beta = 0.325$
1986	Este Trabajo	0.500 ± 0.005	75.61 ± 0.01	$n = 57$ $75.6^\circ\text{C} > T > 10^\circ\text{C}$

III. 5 Transiciones de Mojado

III. 5. 1. Introducción

Formalmente la evidencia experimental de la transición de mojado debería obtenerse midiendo las tensiones superficiales e interfacial de las fases en coexistencia como función de la temperatura (fig 20 y 21).

Conforme la temperatura se acerca a la temperatura crítica, la tensión interfacial adquiere valores cercanos a cero ($\sim 10^{-5}$ dinas/cm alrededor de un grado antes de T_c). Las técnicas experimentales actuales no tienen la precisión requerida para resolver estos valores y aún están en desarrollo, por ejemplo, Khosla y Widow (31) no logran la suficiente resolución en un intento por medir tensiones superficiales cerca del punto crítico de solubilidad mediante el método del capilar diferencial.

Recientemente Fouchelon et al (32) han desarrollado un método capaz de medir tensiones interfaciales del orden de 10^{-3} dinas/cm en microemulsiones a partir del espectro de dispersión luminosa en la interfase líquido-líquido.

En vista de las dificultades experimentales se ha optado por seguir la transición de mojado por medio de medidas indirectas.

La elipsometría es una técnica útil para medir espesores de varios angstroms, mas es laboriosa y de alta costo.

Así, cuando el sistema lo presenta, la medición del ángulo de contacto producto de las tres tensiones asociadas redunda en el método experimental más económico y directo.

La evaluación confiable y correcta de un ángulo de contacto a una temperatura fija, requiere del conocimiento correcto del punto crítico

y sus vecindades, para así preparar la mejor composición crítica y contar con la trayectoria mas amplia. En esta técnica, la celda que contiene la composición crítica se instala en un sistema óptico y termotático, donde por medio de un equipo fotográfico se registra la triple interface fluida. De este registro se evalúa el ángulo de contacto. La relacion del ángulo de contacto versus temperatura puede indicar el caracter de la transición .

El sistema acetónitrilo-ciclohexano presenta un comportamiento peculiar: a temperatura ambiente consta de dos líquidos, el más denso es rico en acetónitrilo y el ligero rico en ciclohexano. La diferencia en densidad entre los líquidos puros es de cerca de 10^{-3} g/cm (fig 33 a). Al aumentar la temperatura, alrededor de los 40 C sus densidades se igualan (punto isopícnico) (fig 33 b) y luego se invierten. Después de esta inversión se observa que una parte del líquido inferior, ahora rico en ciclohexano, desafía a la gravedad y se acumula en la interfase líquido rico en acetónitrilo-vapor, formando una gota pendiente con un ángulo característico (fig 33c).

A mayor temperatura disminuye el tamaño, volumen y ángulo de contacto de la gota (fig 33 d).

El objetivo principal de esta investigación es precisamente estudiar la relacion de este ángulo de contacto con respecto a la temperatura mediante registro fotográfico de la triple interfase fluida y estricto control en pureza, composición y temperatura.

III. 5. 2. Preparación de la muestra

Se preparan por pesada mezclas con la composición crítica global o una cercana a esta, con una balanza analítica (precisión 0.1 mg), las que se introducen en una celda cilíndrica de vidrio Pyrex (fig 34).

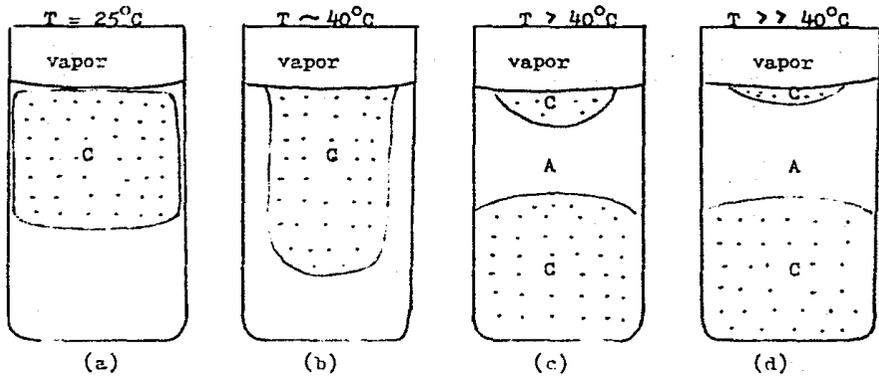


Fig 33 Sistema acetonitrilo-ciclohexano (A - C) a diferentes T

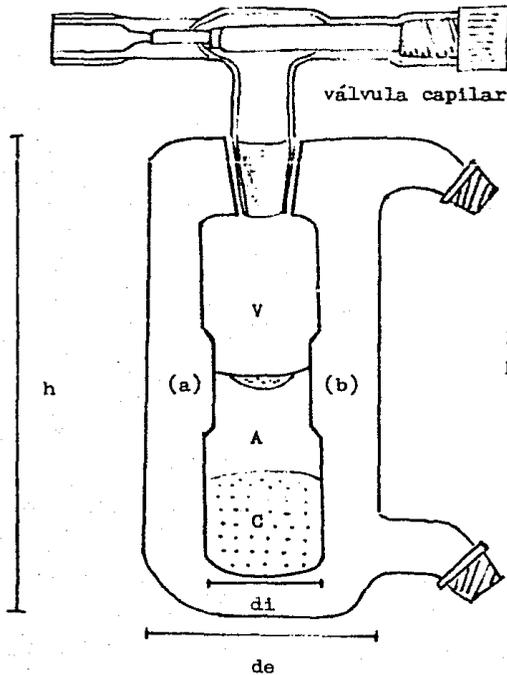


Fig 34 Celda Experimental

Esta celda posee base semiesférica, cuello esmerilado 10/30 y camisa del mismo vidrio que cubre toda la celda con estradas inferior y superior para permitir la circulación de fluido termostático (agua bidestilada). Además contiene una sección con paredes planas anterior (a) y posterior (b) donde se efectúa el registro fotográfico. El vidrio Pyrex es transparente, de grosor uniforme y sin problemas significativas de aberraciones ópticas.

La celda tiene dimensiones de 1.2 cm de diámetro interno (d_i), 2.8 cm de diámetro externo (d_e), 10 cm de altura (h) para una capacidad óptima de 2.5 cm de la mezcla, que representa un 60% del volumen total: luego de la pesada, se degasifica por medio de la válvula capilar (Gilmont M7200). Esto se efectúa congelando la mezcla, al sumergir la celda en etanol-CO₂ y entonces se aplica vacío por espacio de un minuto para desprender el aire ocluido en el sistema. La mezcla torna líquida y se repite el procedimiento hasta que no se encuentra mas aire ocluido (hasta 7 degasificaciones).

El objetivo de este tratamiento es el obtener puntos triples; solo dos líquidos saturados en contacto con su propio vapor.

III. 5. 3. Montaje del equipo

El experimento se llevó a cabo en una habitación aislada, con cimien-tos propios, para reducir al máximo las vibraciones en el momento del registro fotográfico.

La celda degasificada se monta sobre una base de acero inoxidable forrada de negro, a la que se adapta un mecanismo con tornillos micrométricos que permiten alinear la celda via desplazamientos horizontales y verticales. Todo este equipo se coloca sobre un banco óptico libre de vibraciones, alineado a un extremo con una cámara fotográfica (Leitz $f = 12$ cm), y por el

otro a una fuente luminosa (fig 35).

Conectados las mangueras provenientes de un baño termostático (Lauda K 2/R) a la celda, se fijó la temperatura de trabajo del sistema al menos por media hora de anticipación para asegurar que se mantiene constante y entonces permanece así al menos una hora bajo agitación hasta lograr total segregación de fases y asegurar condiciones de equilibrio. El control de temperatura del baño termostático se operó en los mejores casos a ± 0.01 °C.

Para evitar problemas de condensación que alteren el equilibrio de la celda, la válvula superior donde se ubica el vapor es mantenida a una temperatura ligeramente mayor a la del sistema, por medio de una cinta de calentamiento regulando la temperatura por medio de un reostato.

III. 5. 4. Registro Fotográfico

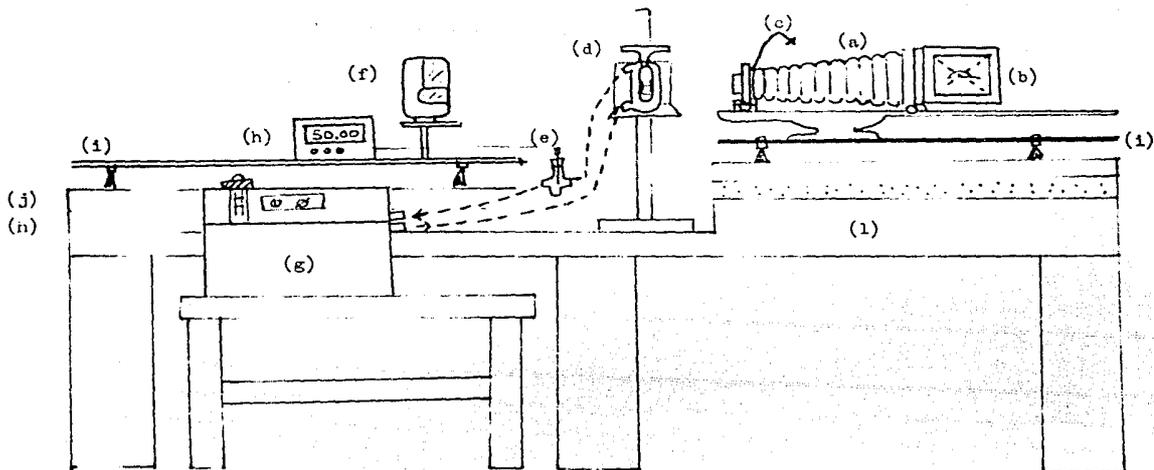
Una vez logradas las condiciones de composición y temperatura constante y asegurar condiciones de equilibrio, se procede a enfocar en la pantalla de la cámara la imagen de la triple interfase fluida: la región líquido rico en acetanitrilo (A) - líquido rico en ciclohexano (C) - vapor hasta lograr definir el perfil interfacial más angosta (fig 36).

Las condiciones óptimas para el registro fotográfico fueron: Lente $f = 12$ cm; tiempo de exposición $1/125$ seg, diafragma 96% cerrado y flash como fuente luminosa. El tiempo de revelado es función de la condición de los reactivos de revelado y del clima. Se mantuvo constante la distancia entre el lente y el sistema ($d = 15$ cm) de manera de tener una amplificación constante (2.88 diámetros). Esta medida se obtuvo de comparar las medidas precisas de un alfiler y de su imagen fotográfica al colocarlo junto al sistema.

Se procede al registro fotográfico en placas de vidrio de 5" y 3 1/2 " de alto contraste y estabilidad dimensional (negativas) : La reproducibilidad de las impresiones se siguió mediante prueba y error variando forma de

Fig 35 Montaje del equipo para el registro fotográfico:

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| (a) Cámara fotográfica | (g) Baño termostático |
| (b) Pantalla de la cámara | (h) Termómetro digital |
| (c) Disparador | (i) Rieles ópticos |
| (d) Celda | (j) Placas de grafito |
| (e) Termopozo | (k) Poliestireno (amortiguador) |
| (f) Flash eléctrico | (l) Banco de cemento |



iluminación, volumen de líquido suspendido e histéresis del ángulo de contacto. En ningún caso se hallan diferencias significativas que alteren las medidas.

Es importante notar que en la mayoría de los casos se halla un ángulo de contacto constante a únicamente media hora luego de mantener la temperatura constante.

Las placas de vidrio son reveladas al momento y se preparan para su lectura con un secado de al menos un día y evitar así, variaciones de humedad y desprendimiento de la película.

III.5. 5 Medición del ángulo de contacto.

Las placas negativas fueron leídas en un microscopio bidimensional (W. G. Pye) con precisión de hasta 10^{-4} cm. En cada región (L_1/L_2 , L_1/V , L_2/V), se registraron al menos siete puntos en las vecindades de la intersección, que se someten al mejor ajuste estadístico ($r \geq 0.995$) y con la intersección de las curvas es calculado el ángulo de contacto a partir de la relación de pendientes.

El ángulo de contacto medido es el mismo que reportan Schmidt y Moldover (fig 13). Presenta un ángulo por vértice (V_1 o V_2); dos ángulos por placa; (fig 34) cuyo valor estimado es leído directamente con un goniómetro.

La alineación, enfoque, iluminación, destinadas al registro fotográfico constituyen una fuente importante de error que puede originar diferencias en los ángulos leídos. (para diferentes placas a las mismas condiciones de composición y temperatura) de hasta 0.30° y 0.50° respecto a la separación y nivel del flash con el equipo; de 0.60° de acuerdo al

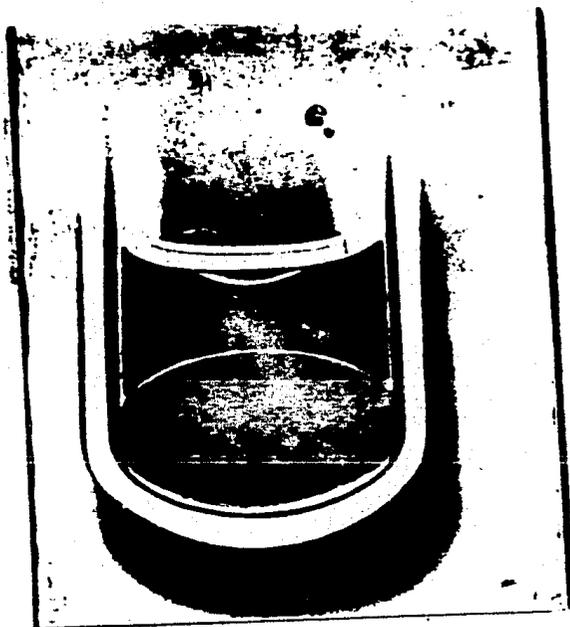


Fig 36 Registro Fotográfico del sistema

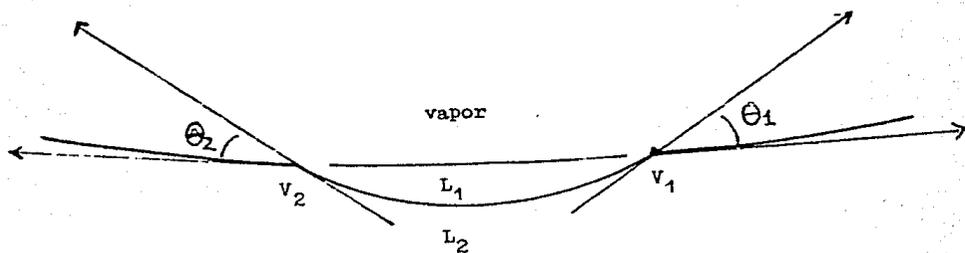


Fig 37 Angulos de contacto de la triple interfase
fluida, registrados fotográficamente
 L_1 = ciclohexano L_2 = acetonitrilo

tamaño de la gota pendiente y de 0.75° respecto al centrado y nivelado de la misma; todo esto a temperaturas menores a 60°C : A temperaturas cercanas a T_c la precisión aumenta, principalmente por la forma y tamaño de la gota que se reproduce mejor. Así, la ubicación de las mejores condiciones de trabajo redundan en una lectura más precisa del ángulo de contacto.

Los errores producto de la dificultad en la lectura de las placas se deben principalmente a la resolución fotográfica de los perfiles interfaciales y al error del operador; ambos disminuyen con la experiencia adquirida hasta obtener el mejor enfoque que genera perfiles más estrechos.

III. 5. 6 Datos Experimentales

Para una composición constante referida como fracción mol en ciclohexano ($X_c \pm 0.0002$) a cada temperatura de trabajo, se obtienen al menos dos placas cuando el control de temperaturas escala a lo más 0.05°C . El ángulo de contacto reportado (θ) es el valor medio de los ángulos leídos, que producen también su incertidumbre ($\Delta\theta$).

La temperatura reportada (T) es el valor medio de las lecturas efectuadas ($n \geq 20$) durante cada registro fotográfico. De estas lecturas se obtiene la incertidumbre (ΔT).

Los datos de composición, temperaturas y ángulos de contacto se registran en la Tabla 5, y se representan como θ vs T (fig 36). En el recuadro de ésta se amplifica la zona con ángulos $\theta < 13^\circ$ y temperaturas $T > 71.6^\circ\text{C}$.

Se anexan fotocopias de algunas negativos fotográficos en una secuencia desde 40°C hasta antes de la temperatura crítica de solubilidad (75.61°C)

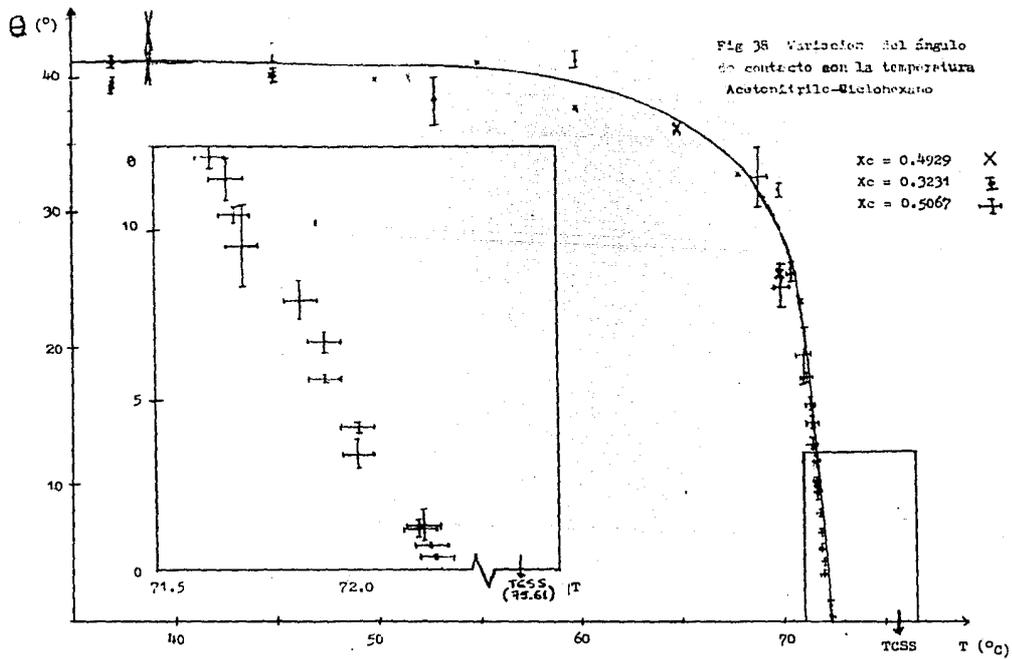
TABLA # 5

ANGULOS DE CONTACTO SISTEMA ACETONITRILLO - CICLOHEXANO

T (°C)	AT (± °C)	θ (Grados)	$\Delta\theta$ (± Grados)
$X_c = 0.3231$			
36.90	0.01	41.56	0.98
37.00	"	39.03	0.40
37.10	"	39.48	0.19
44.87	"	41.83	1.38
44.95	"	40.02	0.13
53.15	0.02	37.79	3.11
59.77	"	41.54	1.41
69.78	0.03	31.87	0.81
$X_c = 0.4929$			
39.84	0.01	40.71	1.28
39.91	"	43.60	1.61
44.92	"	40.62	3.10
49.86	0.02	39.46	0.12
54.90	"	41.38	0.20
60.04	"	37.97	0.59
65.00	0.03	36.68	0.78
68.00	"	33.30	0.38
70.00	0.04	25.72	0.84
71.00	"	23.73	1.00

TABLE # 5
(Continuación)

T (°C)	AT (± °C)	θ (Grados)	Δθ (± Grados)
Xc = 0.5067			
69.00	0.04	32.90	3.35
70.00	"	24.18	1.10
70.55	"	25.76	0.96
71.18	"	19.57	3.33
71.19	"	21.74	1.15
71.31	"	19.71	0.06
71.40	"	16.23	0.82
71.40	"	16.04	0.63
71.52	"	14.82	0.66
71.57	"	13.08	1.52
71.52	"	13.97	0.09
71.64	"	12.23	0.37
71.68	"	11.48	0.66
71.70	"	10.47	0.31
71.72	"	9.54	1.29
71.86	"	7.91	0.60
71.92	"	6.73	0.50
71.92	"	5.56	0.06
72.00	"	4.21	0.02
72.00	"	3.40	0.54
72.15	"	1.25	0.24
72.16	"	1.27	0.71
72.18	"	0.75	0.10
72.19	"	0.40	0.02





$T = 36.80^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.372$
 $\theta = 41.56^{\circ}$



$T = 37.10^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.323$
 $\theta = 39.48^{\circ}$



$T = 39.43^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.452$
 $\theta = 40.71^{\circ}$



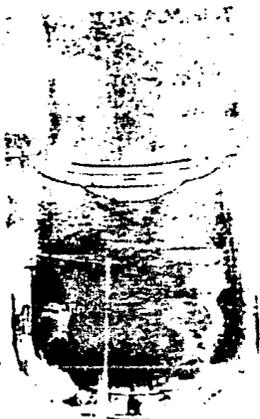
$T = 44.92^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.492$
 $\theta = 40.62^{\circ}$



$T = 44.95^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.323$
 $\theta = 40.02^{\circ}$



$T = 66.04^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.492$
 $\theta = 37.97^{\circ}$



$T = 62.00^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.403$
 $\theta = 33.33^{\circ}$



$T = 69.78^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.323$
 $\theta = 31.87^{\circ}$



$T = 70.00^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.492$
 $\theta = 25.72^{\circ}$



$T = 71.00^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.492$
 $\theta = 23.73^{\circ}$



$T = 71.31^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 19.71^{\circ}$



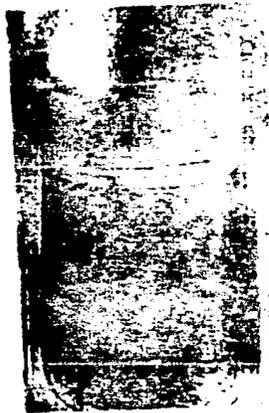
$T = 71.40^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 16.04^{\circ}$



$T = 71.57^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 13.87^{\circ}$



$T = 71.57^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 13.05^{\circ}$



$T = 71.67^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 12.23^{\circ}$



$T = 71.56^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 11.46^{\circ}$



$T = 71.72^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 9.54^{\circ}$



$T = 71.57^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 6.73^{\circ}$



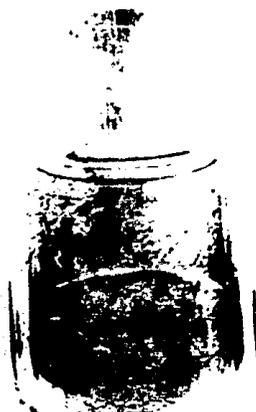
$T = 72.00^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.507$
 $\theta = 1.27^{\circ}$



$T = 72.16^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 1.27^{\circ}$



$T = 72.16^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 0.72^{\circ}$



$T = 72.19^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 0.40^{\circ}$



$T = 72.21^{\circ}\text{C}$ $X_c = 0.506$
 $\theta = 0^{\circ}$

indicando composición, temperatura y ángulo de contacto medio.

III. 5. 7. Análisis de datos.

A) Transición de mojado.

La transición de mojado parcial a mojado total ocurre a una temperatura característica que delimita los dos regímenes, Esta temperatura se conoce como temperatura de mojado (T_m) y ha sido obtenida del análisis lineal de los datos menores ángulos de contacto observados en una relación $\cos \theta$ vs T ($^{\circ}\text{C}$) (9).

La temperatura de mojado se obtuvo a partir de un ajuste lineal de los datos que poseen los menores ángulos de contacto θ vs T .

La bondad del ajuste fué seguida mediante el coeficiente de regresión.

Los últimos 17 puntos de la figura 38 ($\theta < 16^{\circ}$; $T > 71.40^{\circ}\text{C}$) muestran $r = 0.9957$ y una temperatura de mojado de $T_w = 72.21 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

A esta temperatura ocurre una transición de mojado parcial a total ; a 3.4°C de la temperatura crítica de solubilidad (fig 39).

El orden de esta transición puede obtenerse analizando la continuidad de las primeras derivadas de la energía libre de Gibbs, mas se ha preferido por comodidad analizar la continuidad que presente una gráfica de $\cos \theta$ vs el factor de cambio y hasta ahora se han obtenido discontinuidades en estas gráficas, es decir, transiciones de mojado de primer orden (6) (9).

En este trabajo el comportamiento θ vs T (fig 38) como el de $\cos \theta$ vs T (fig 40) presentan un desarrollo continuo, es decir, punto a punto no se encuentra un cambio brusco en la relación, así, el sistema presenta dentro de la resolución de muestra técnica ($T \pm 0.05^{\circ}\text{C}$; $\theta \pm 0.50^{\circ}$) una transición de mojado de segundo orden en la temperatura de mojado y es entonces el primer sistema reportado con esta conducta .

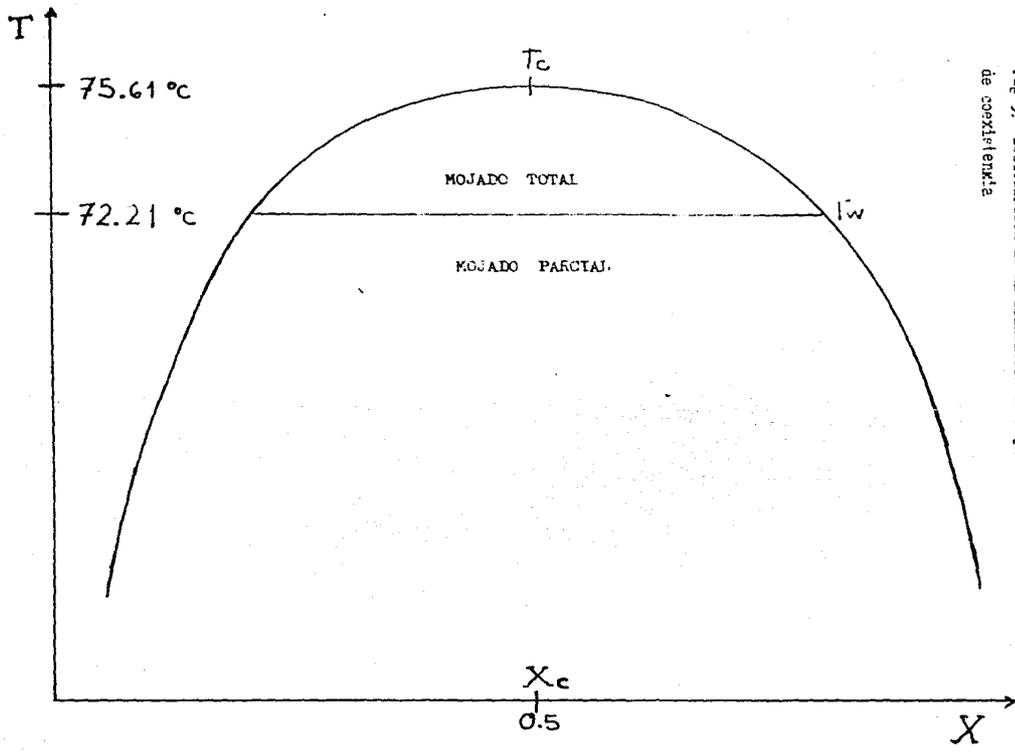
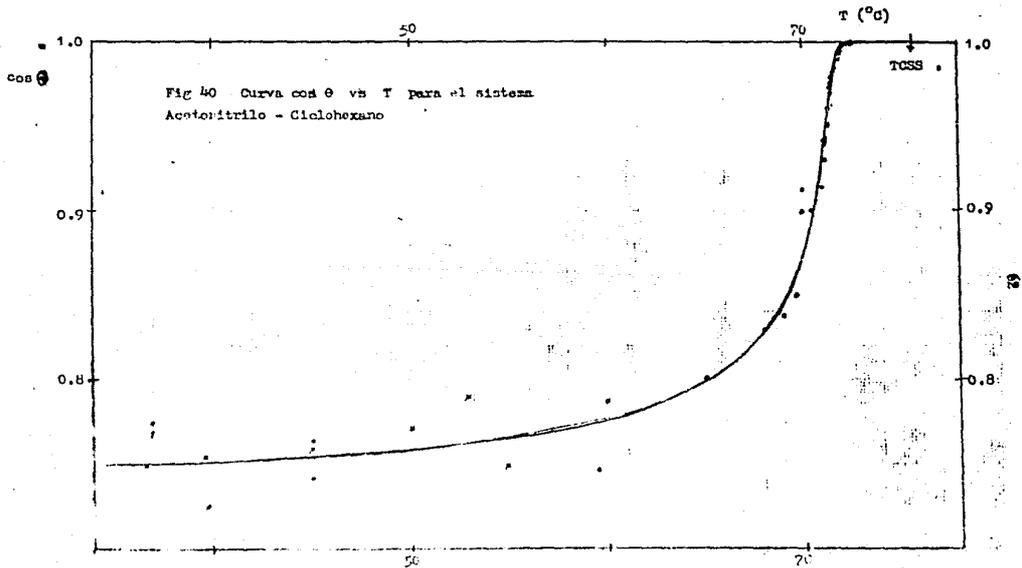


Fig. 39 Localización de la Transición de Mojado en la curva de coexistencia



b) Exponente de mojado.

En similitud a la forma de describir la curva de coexistencia por medio de un exponente crítico β , se puede describir la forma asintótica de la curva de θ vs T en las vecindades de T_w via un exponente de mojado en donde la relación $\theta = \Omega(T_w - T)^\omega$ se obtiene de elaborar el ajuste lineal de $\ln \theta$ vs $\ln(T_w - T)$ (fig 41)

De la gráfica de $\ln \theta$ vs $\ln(T_w - T)$ o bien de la representación logarítmica de θ vs T (fig 42) los valores seleccionados que ajustan una línea recta son aquellos que poseen $\theta < 20^\circ$ y $[T_w - T] < 1.0^\circ\text{C}$ ($n=18$). El ajuste fué $\ln \theta = 3.0107 + 0.9688 \ln(T_w - T)$ con $r = 0.9981$, o bien $\theta = 20.3016 (T_w - T)^{0.9688}$.

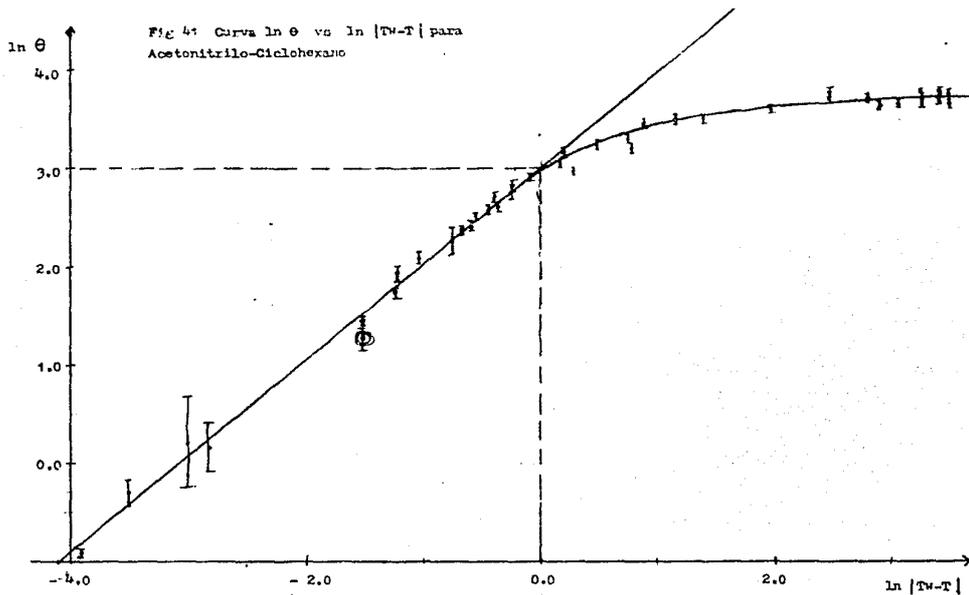
Del análisis estadístico (33) de estos datos se obtienen un intervalo de confianza para el coeficiente de regresión de la recta $\ln \theta$ vs $\ln(T_w - T)$, esto es, el exponente de mojado (ω). Fijando el nivel de confianza $\bar{y} = 0.99$ tenemos $\omega - 0.0436 \leq$ intervalo de confianza $\leq \omega + 0.0436$ el valor de $\omega = 0.9688 \pm 0.0436$

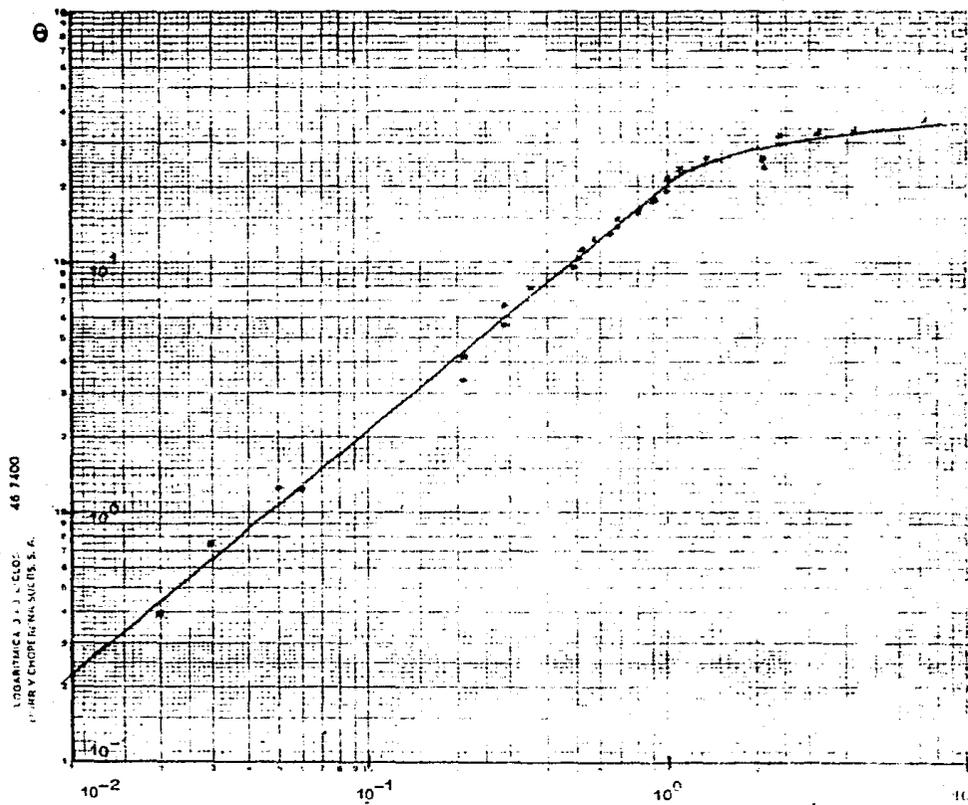
La relación final es: $\theta = 20.3016 (T_w - T)^{0.9688 \pm 0.0436}$

Este es el primer sistema al que se le ha medido experimentalmente un exponente de mojado (ω), el cual rige la conducta del ángulo de contacto en las cercanías de la temperatura de transición de mojado.

III. 5. 8 Discusiones de Resultados

La medición del ángulo de contacto de la triple interfase fluida - mediante el registro fotográfico del sistema bajo rigurosa control en temperatura, pureza y composición, seguido por lectura microscópica de la impresión y el mejor ajuste de las lecturas, ha probado ser un buen camino para seguir la transición de mojado, pues genera valores precisos y reproducibles dentro de la resolución experimental (temperatura -



Fig 42 Gráfica logarítmica θ vs $|T_n - T|$

$\pm 0.05^{\circ}\text{C}$; Angulo de Contacto $\pm 0.50^{\circ}$) y con menor incertidumbre el ángulo es menor ($T > 71.80^{\circ}\text{C}$; $\theta \pm 0.30^{\circ}$) pues su impresión y lectura es mejor.

Para el sistema acetonitrilo - ciclohexano; Vanigst al (12) reportan una transición de mojado a una temperatura treinta grados abajo del punto crítico, sin embargo su interpretación es confusa y parecen referirse al mojado con la pared.

El trabajo desarrollado en esta tesis se dirige a estudiar los regímenes de mojado que presenta un líquido mas denso (rico en ciclohexano) acumulado en la superficie líquido-vapor y que se agrupa en forma de gota pendiente con un ángulo de contacto característico. (fig. 36 y 37).

El intervalo de temperaturas recorrido fue de 40°C , arriba de la inversión en densidades y hasta 75.62°C , la temperatura crítica de solubilidad.

El estudio de este ángulo característico en función de la temperatura manifiesta que ocurre una transición del régimen de mojado parcial al de mojado total elevando temperaturas, cerca del punto crítico (3.4°C antes) a una temperatura de mojado $T_w = 72.21 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

La cantidad de datos experimentales con ángulos menores a 20° ($n = 17$) empleados para ubicar T_w , aseguran su confiabilidad.

Tanto la relación de θ vs T como la de $\cos \theta$ vs T señalan una variación continua de los valores experimentales con la temperatura y de aquí la transición es de segundo orden en la temperatura de transición de mojado (fig. 38 y 40).

Los calculos teoricos de Teletzke et al (15) y de Costas et al (16) predicen este tipo de orden en transiciones cerca del punto crítico, como lo presenta este sistema.

Chatterjee et al (13) aseguran que la capa de mojado es inestable para cierto diametro de la celda, mas su demostración experimental se efectuó pasando parte de la zona de una fase a la de dos fases y al no agitar uno esperaría que estos estados sean inestables termodinamicamente pues los coeficientes de difusión en líquidos son del orden de 10^{-6} .

Asegurando condiciones de equilibrio, ángulos de contacto menores a diez grados permanecen con un valor constante al menos durante seis horas, previa formación bajo agitación.

La producción de número importante de datos en las vecindades de la temperatura de transición ($n = 18$; $|T_w - T| < 1.0^\circ\text{C}$; $\theta(20^\circ)$) a la par con su precisión ($\Delta T \pm 0.05^\circ\text{C}$; $\Delta\theta \pm 0.48$) permitieron la evaluación del exponente que gobierna el comportamiento del ángulo de contacto respecto a la temperatura de mojado en la relación $\theta = 20.3016 (T_w - T)^{\omega}$ con $\omega = -0.9688 \pm 0.0436$. Es el primer exponente de mojado determinado experimentalmente y corrobora el valor esperado por Sullivan (34)

CAPITULO IV RESUMEN

"Transición de Superficie en el sistema Acetonitrilo-Ciclohexano"

Se determinó la curva de coexistencia líquido-líquido del sistema mediante un diseño desarrollado en esta investigación, variante instrumental al método sintético, que consiste en la adaptación de una fuente laser He-Ne para la cuantificación de la interfase líquido-líquido - - a través de mediciones de potencia luminosa transmitida. La precisión - obtenida es superior a los 0.01°C . Las constantes críticas obtenidas son : $T_c = 75.61 \pm 0.01^{\circ}\text{C}$; $X_c = 0.500 \pm 0.005$.

Los datos experimentales ($n=57$) se ajustan a la relación :
 $|X'' - X'| = A_1 t^{\beta} + A_2 t^{(\beta + 0.5)} + A_3 t^{(\beta + 1.0)}$. Donde
 $\beta = 0.325 \pm 0.005$, $A_1 = 1.6172 \pm 0.07$, $A_2 = 1.7629 \pm 0.19$ y $A_3 = -4.5649 \pm 0.23$. $t = (T_c - T)/T_c$, estos valores son válidos para toda T.

Los ángulos de contacto medidos en la triple interfase fluida respecto a la temperatura muestran la evidencia experimental de una transición de mojado parcial a mojado total con caracter de segundo orden.

La temperatura de transición obtenida corresponde a $T_w = 72.21 \pm 0.05^{\circ}\text{C}$ para $\theta = 0^{\circ}$; 3.4°C abajo de la T_c .

Los ángulos de contacto son consistentes con la relación:
 $\theta = \Omega (T_w - T)^{\omega}$ donde $\Omega = 20.39$ y $\omega = 0.9688 \pm 0.0436$ para $n = 18$;
 $|T_w - T| < 1^{\circ}\text{C}$ y $\theta < 20$.

Este es el cuarto sistema reportado en la literatura que presenta - transición de mojado y el primero que presenta transición de segundo - orden. De aquí, se obtuvo la primera determinación experimental del - exponente de mojado.

CAPITULO V CONCLUSIONES

Apoyando este estudio en los antecedentes teóricos y experimentales sobre el fenómeno de mojado, dentro de la precisión y resolución de nuestras técnicas y medidas, el sistema Acetonitrilo-Ciclohexano presenta :

i) Transición de Mojado Parcial A Mojado Total a una temperatura $T_w = 72.21 \pm 0.05$ °C , cercano 3.4° de la temperatura crítica de solubilidad . Es el quinto sistema experimental reportado con este fenómeno en fases fluidas.

ii) La Transición de Mojado es de segundo orden. Es el primer sistema reportado que presenta este caracter. El experimento corrobora los modelos teóricos de Teletzke et al (15) y Costas et al (16).

iii) El exponente de mojado (ω) que gobierna la relación $\theta = F (T_w - T)^\omega$ es de 0.9688 ± 0.0436 , en concordancia con el exponente esperado - por Sullivan ($\omega = 1$) (34).

CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA:

- (1) Young, T. ; Philos. Trans. 95 65 (1805)
- (2) Heady, R.B. & Cahn, J.W. ; J.Chem.Phys. 58 3 896-910 (1973)
- (3) Cahn, J.W. ; J. Chem. Phys. 66 8 3667-72 (1977)
- (4) Ebner, C. & Sann, W.F. ; Phys.Rev.Lett. 38 1486 (1977)
- (5) Widom, B. ; J.Chem.Phys. 62 1332 (1975) y 63 3878 (1978)
- (6) Holdover, M.R. & Cahn, J.W. ; Science 207 7 1073-75 (1980)
- (7) Pohl, D.W. & Golburg, W.I. ; Phys.Rev.Lett. 48 16 1111-14 (1982)
- (8) Hauge, E.H. & Schick, M. ; Phys. Rev. B 27 4288 (1983)
- (9) Schmitt, J.W. & Holdover, M.R. ; J.Chem.Phys. 72 1 379-87 (1983)
- (10) Cuerrero, C.A. ; Tesis de Maestría Fac. Química U.N.A.M. 1984
- (11) Ilañes, J.C. ; Tesis de Maestría Fac. Química U.N.A.M. 1984
- (12) Vani, V. ; Guha, S. ; Gopal, E.S.R. & Rao, M. ; Physics Letters 99A 9 441-44 (1983)
- (13) Chatterjee, S. ; Vani, V. ; Guha, S. & Gopal, E.S.R. ; J. Physique 46 1533-41 (1985)
- (14) Sullivan, P.E. ; J. Chem. Phys. 74 2604 (1981)
- (15) Teletzke, G.F. ; Sciven, L.E. & Davis, H.T. ; J. Chem. Phys. 78 1431 (1983)
- (16) Costas, M.E. ; Varea, C. & Robledo, A. ; Phys. Rev. Lett. 51 26 2394-97 (1985)
- (17) Van Konynenburg, P.H. & Scott, R.L. ; Phil. Trans. Soc. London Ser A 298 495 (1980)
- (18) Varea, C. ; Valderrama, A. & Robledo, A. ; J. Chem. Phys. 73 12 6265-71 (1980)
- (8 bis) Sigl, L. & Fenzl, W. ; Phys. Rev. Lett. 57 17 2191-94 (1986)

- (19) Vogel, A. "Textbook of Practical Organic Chemistry" 4th Ed 1978 Longman N.Y. USA pp 226-27
- (20) Riddick, J.A. & Bunger, W.B. Techniques of Chemistry Vol II "Organic Solvents" 3rd Ed 1970 Wiley Interscience N.Y. USA pp 77,78,399,400.
- (21) Riddick, J.A. op cit pp 592-94, 798-805.
- (22) Weissberger, A. (ed) Techniques of Chemistry Vol I Physical Methods of Chemistry 3rd Ed John Wiley & Sons. N.Y. USA pp 256
- (23) Alexew, W. ; J. Prakt. Chem. 25 518 (1882)
- (24) Hill, A.E. ; J. Amer. Chem. Soc. 45 1143 (1923)
- (25) Brown, C.W. ; Ind. & Eng. Chem. 18 12 739-41 (1946)
- (26) Viswanathan, B. ; Govindarajan, K & Gopal, E.S.R. ; Indian J. Pure Appl. Phys. 11 158 (1973)
- (27) Le Gillou & Zinn-Justin, J. ; Phys. Rev. B 21 3976-98 (1980)
- (28) Timmermans, J. "Physicochemical constants of Binary Systems" Vol I Interscience Pub. Inc. (1959) N.Y. USA pp 534.
- (29) Francis, A.W. ; Ind. & Eng. chem. 36 764, 1096 (1944)
- (30) Francis, A.W. "Critical Solution Temperature" . Adv. Chem: Series # 31 American Chemical Society ED. Washington, D.C.
- (31) Khosla, M.P. & Widom, B ; J. Colloid & Interface Sci. 76 2 375-92 (1980).
- (32) Pouchelon, A. ; Meunier, J. ; Langevin, D. & Cazabat, A.M. JJ Physique Lett. 41 10 239-42 (1980)
- (33) Kreyzig, E. "Introductory Mathematical Statistics" 1970 John Wiley & Sons N.y. USA pp 298-301.
- (34) Sullivan, D.E. & DeLoe, G.M. ; "Thermodynamics of Interfacial Phenomena" John Wiley N.Y. U.S. 1969, veuse translation ref(15)

Esta tesis formó parte del Proyecto de Investigación # 1419 de la D E P g de la Facultad de Química bajo el rubro "Equilibrio líquido - líquido y transición de mojado del sistema Ace: nitrilo -Ciclohexano" Departamento de Fisicoquímica, Investigación básica y como Director de Tesis Jesús Gracia Fadrique.

Es continuación del convenio con CONACyT "Propiedades Termodinámicas de Sistemas Multicomponentes" Clave PVT/QJ/NAL/81#1123

IF

If you can keep your head when all about you
Are losing theirs and blaming it on you,
If you can trust yourself when all men doubt you,
But make allowance for their doubting too;
If you can wait and not be tired by waiting,
Or being lied about, don't deal in lies,
Or being hated don't give way to hating,
And yet don't look too good, nor talk too wise:

If you can dream—and not make dreams your master;
If you can think—and not make thoughts your aim,
If you can meet with Triumph and Disaster
And treat those two imposters just the same;
If you can bear to hear the truth you've spoken
Twisted by knaves to make a trap for fools,
Or watch the things you gave your life to, broken,
And stoop and build'em up with worn-out tools:

If you can make one heap of all your winnings;
And risk it on one turn of pitch-and-toss,
And lose, and start again at your beginnings
And never breathe a word about your loss;
If you can force your heart and nerve and sinew
To serve your turn long after they are gone
And so hold on when there is nothing in you
Except the Will which says to them: "Hold on!"

If you can talk with crowds and keep your virtue,
Or walk with Kings—nor lose the common touch,
If neither foes nor loving friends can hurt you,
If all men count with you, but none too much;
If you can fill the unforgiving minute
With sixty seconds' worth of distance run,
Yours is the Earth and everything that's in it,
And—which is more—you'll be a Man, my son!

Rudyard Kipling.