

76  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**MEDICION DE LA TENSION SUPERFICIAL EN  
SISTEMAS POLIETER LINEAL + ALCANO LINEAL  
EN LAS CERCANIAS DEL PUNTO CRITICO**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**LUZ MIREYA MOYA NUÑEZ**

México, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



## **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
RESUMEN	
CAPITULO I INTRODUCCION	1
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	3
a) Propiedades químicas de las substancias empleadas.	3
b) Curva de coexistencia líquido -líquido.	5
b.1) Aspectos generales	5
b.2) Construcción de la curva de coexistencia.	8
c) Tensión superficial	12
c.1) Calibración del Tensiómetro	13
c.2) Determinación de la Tensión Superficial	15
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	21
a) Curva de Coexistencia	21
b) Tensión Superficial	24
CAPITULO IV SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO	45
APENDICE A CURVAS DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO	48

APENDICE B	TABLAS DE TENSION SUPERFICIAL VS FRACCION MOL DE ETANOL+AGUA.	49
APENDICE C	TABLAS DE TENSION SUPERFICIAL VS FRACCION MOL PARA POLIETER LINEAL+ ALCANO LINEAL.	51
BIBLIOGRAFIA		60

## RESUMEN

En este trabajo se reportan las tensiones superficiales como función de la concentración para las siguientes mezclas poliéter lineal + n-alcano: 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (tetraglima) + n-decano a 20.6, 23, 25 y 40°C y + n-hexano a 25°C y 2,5,8,11-tetraoxadodecano (triglima) + n-pentadecano a 21.5, 23, 25 y 40°C. Además, se determinaron las curvas de coexistencia líquido-líquido para tetraglima + n-decano y triglima + n-pentadecano. Las temperaturas críticas de solubilidad superior (TCSS) fueron localizadas en (TCSS, fracción mol de glima) (19.8, 0.4) y (20.6, 0.6) respectivamente. A temperaturas cercanas a la TCSS, las isothermas tensión-composición muestran una zona donde la tensión es prácticamente constante con composición. A estas temperaturas, las isothermas muestran un punto de inflexión ( $(\delta\gamma/\delta x)_T = 0$ ) a una composición cercana a la composición crítica de la mezcla. Este punto de inflexión desaparece a temperaturas alejadas de la TCSS (40°C para tetraglima + n-decano y triglima + n-pentadecano) y para el sistema tetraglima + n-hexano donde la temperatura de medición (25°C) se encuentra muy alejada de su TCSS. Para la mezcla tetraglima + n-decano se observa, a composiciones alejadas de la crítica, un posible cruzamiento de isothermas como predice la teoría de Widom. Los resultados son consistentes con la existencia de no-aleatoriedad en el bulto de la solución que, como se ha reportado en la literatura, produce efectos drásticos en el comportamiento de algunas propiedades de bulto tales como la capacidad calorífica de exceso.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

En los últimos años se han reportado varios estudios experimentales y teóricos sobre diversas propiedades de bulto de mezclas del tipo poliéter lineal (glima) + n-alcano [1]. Estas propiedades incluyen a la capacidad calorífica de exceso ( $C_p^E$ ), el volúmen de exceso ( $V^E$ ), la energía libre de exceso ( $G^E$ ) y la entalpia de exceso ( $H^E$ ). El interés en estas mezclas deriva principalmente de que su uso permite estudiar el efecto que la variación del tamaño relativo de los componentes tiene sobre las propiedades de las mezclas sin variar el tipo de interacción entre ellos. Además, para algunas de estas mezclas, la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) es cercana a la temperatura ambiente de tal manera que es posible medir las propiedades en las cercanías de este punto crítico sin que ello implique grandes dificultades experimentales. De entre todas estas propiedades, las  $C_p^E$  para este tipo de mezclas muestra un comportamiento particularmente interesante: las  $C_p^E$  presentan, en su representación vs concentración una forma W es decir, muestran dos regiones de curvatura positiva separadas por una de curvatura negativa [1,2]. Con la ayuda de mediciones de dispersión de luz y el uso de un modelo mecánico-estadístico, se ha logrado demostrar que las  $C_p^E$  en forma W están causadas por la existencia de fluctuaciones de concentración de largo alcance (no-aleatoriedad) en el bulto de la solución que, en última instancia, son producidas por la cercanía de la TCSS. Dado que la

capacidad calorífica en exceso es una propiedad muy sensible a cambios de estructura u organización en el bulto de la solución [3] se ha observado que puede detectar dichas fluctuaciones a temperaturas muy por encima de la TCSS.

La presencia de estructuras u organizaciones en el bulto de una solución, por ejemplo micelas, se refleja en el comportamiento de propiedades de superficie como la tensión superficial. Dado que es posible pensar que la no-aleatoriedad que causa la  $C_p^E$  en forma W es una forma (débil) de organización, es interesante estudiar como y con que intensidad se traduce ésta en la superficie. Por ello, en este trabajo se reportan las tensiones superficiales de varias mezclas poliéter + n-alcano en las cercanías de la TCSS como función de la temperatura y la composición. Con objeto de conocer las TCSS de estas mezclas, se determinaron sus curvas de coexistencia líquido-líquido. Los resultados muestran que en las cercanías de la TCSS, la tensión superficial tiene un comportamiento que resulta consistente con la existencia de no-aleatoriedad en el bulto de la solución.

Este trabajo se ha dividido en varios Capítulos. En el Capítulo II se describen con todo detalle las técnicas experimentales empleadas para determinar las curvas de coexistencia líquido-líquido y las tensiones superficiales. En el Capítulo III se presentan y discuten los resultados obtenidos. El Capítulo IV propone tres posibles proyectos a futuro que surgen del trabajo que aquí se presenta. Finalmente, los Apéndices A, B y C contienen los datos experimentales.

## CAPITULO II.

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### a) PROPIEDADES QUIMICAS DE LAS SUBSTANCIAS EMPLEADAS.

Los poliéteres lineales son compuestos con estructura  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_x\text{CH}_3$ . Son totalmente solubles en agua y en hidrocarburos de bajo peso molecular. Tienen baja toxicidad y se utilizan como solventes en reacciones químicas [4]. En este trabajo se utilizaron los siguientes poliéteres:

i) 2,5,8,11- tetraoxadodecano (triethylenglicoldimetiléter,  $x=3$ ). Conocido comunmente como triglima. Es una sustancia líquida a temperatura ambiente, de peso molecular  $M=178.22$  g/mol, punto de ebullición p.eb. =  $216^\circ\text{C}$ , punto de fusión p.f. =  $-45^\circ\text{C}$ , densidad  $\rho^{20^\circ\text{C}}=0.990$  g/cm<sup>3</sup> e índice de refracción  $n^{20^\circ\text{C}}=1.4233$  [4]. El análisis cromatográfico de esta sustancia en una columna capilar Carbowax reveló -sin tomar en cuenta el contenido de agua- una pureza de 99.4%.

ii) 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano. (tetraethylenglicoldimetiléter  $x=4$ ). Conocido comunmente como tetraglima. Sustancia líquida a temperatura ambiente, de peso molecular  $M=222.277$  g/mol, punto de ebullición p.eb. =  $127^\circ\text{C}$ , densidad  $\rho^{20^\circ\text{C}}=1.0087$  g/cm<sup>3</sup>, e índice de refracción  $n^{20^\circ\text{C}}=1.4233$  [4]. El análisis cromatográfico de esta sustancia en una columna capilar Carbowax a las mismas condiciones que la triglima reveló -sin tomar en cuenta el contenido de agua- una pureza de 98.5% .

La triglima y tetraglima son sustancias sumamente higroscópicas y dado que la presencia de agua afecta notablemente

la curva de coexistencia líquido-líquido y probablemente a la tensión superficial, en este trabajo ambas glimas fueron deshidratadas mediante el uso de tamiz molecular de 3 Å (en contacto con el poliéter por 24 horas), seguido de filtración. Este procedimiento se repitió varias veces, dejando al poliéter en contacto con tamiz fresco y en atmósfera de nitrógeno. Análisis cromatográficos para el caso de la tetraglima indicaron que la concentración de agua fué menor a 0.004% .

Los alcanos utilizados fueron:

iii) n-decano (Aldrich Chem.Co. ), líquido a temperatura ambiente, de peso molecular  $M=142.29$  g/mol, punto de ebullición p.eb. =  $174^{\circ}\text{C}$ , punto de fusión p.f. =  $-30^{\circ}\text{C}$ , densidad  $\rho^{20^{\circ}\text{C}}=0.730$  g/cm<sup>3</sup>, e índice de refracción  $n^{20^{\circ}\text{C}}=1.4110$ .

iv) n-pentadecano (Aldrich Chemical Co.), líquido a temperatura ambiente de peso molecular  $M=212.42$  g/mol, punto de ebullición p.eb. =  $270^{\circ}\text{C}$ , punto de fusión p.f. =  $9.9^{\circ}\text{C}$ , densidad  $\rho^{20^{\circ}\text{C}}=0.769$  g/cm<sup>3</sup> e índice de refracción  $n^{20^{\circ}\text{C}}=1.4317$ .

v) n-hexano (Aldrich Chemical Co.) con pureza nominal mínima de 99% , líquido a temperatura ambiente, de peso molecular  $M= 86.16$  g/mol, punto de ebullición p.eb. =  $69^{\circ}\text{C}$ , punto de fusión p.f. =  $-95^{\circ}\text{C}$ , densidad  $\rho^{20^{\circ}\text{C}}= 0.659$  g/cm<sup>3</sup>, e índice de refracción  $n^{20^{\circ}\text{C}}= 1.3749$ .

Los n-alcanos se utilizaron sin purificación adicional. Su análisis cromatográfico en una Columna capilar de Metilsilicón reveló una pureza de 99.306 y 99.847% para el n-decano y el n-pentadecano respectivamente.

## b) CURVA DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.

### b.1) ASPECTOS GENERALES.

La solubilidad se define como la capacidad de dos o más sustancias para formar espontáneamente, unas con otras y sin reacción química, una dispersión molecular homogénea. Los líquidos que son parcialmente miscibles forman soluciones alejadas del comportamiento ideal. La forma más común de representar la solubilidad entre éstos es mediante un diagrama temperatura  $T$  vs composición a presión constante (fig 1). Este tipo de diagramas se conoce como curva de coexistencia líquido-líquido del sistema. En general, al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de un componente en el otro [5] hasta que las curvas de solubilidad se unen a la *temperatura superior de consolución*, denominada también *temperatura crítica de solubilidad superior TCSS*. A la temperatura crítica de solubilidad superior le corresponde la composición crítica  $x_c$ . En la fig 2a, a  $T > TCSS$  el agua y el fenol son completamente miscibles. Cualquier punto dentro de la curva de coexistencia, es el estado del sistema que consta de dos fases líquidas en equilibrio: una con composición  $L_1$ , y otra con composición  $L_2$ . Los sistemas estudiados en este trabajo (poliéteres + n-alcános) presentan una temperatura crítica de solubilidad superior *TCSS*.

Existen sistemas en los cuales la solubilidad aumenta con la disminución de la temperatura. En estos sistemas se observa una temperatura inferior de consolución o *temperatura crítica de*

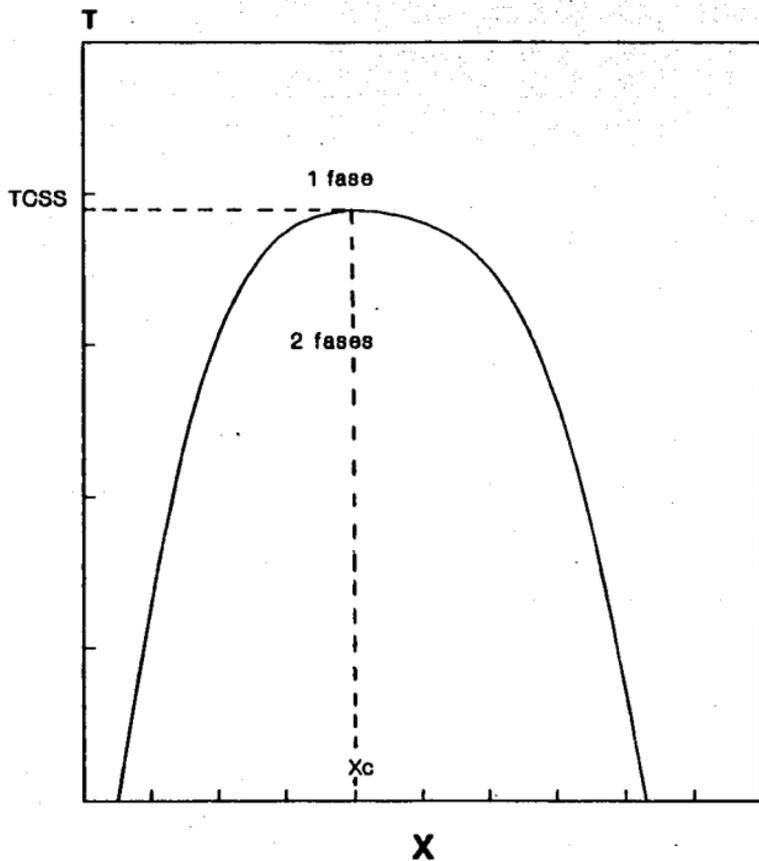


Fig. 1.- Diagrama temperatura (T) vs composición (x) a presión constante para un sistema binario.

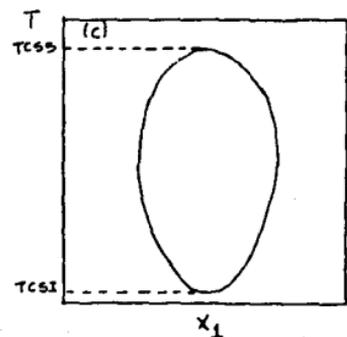
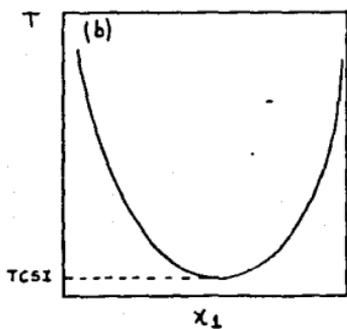
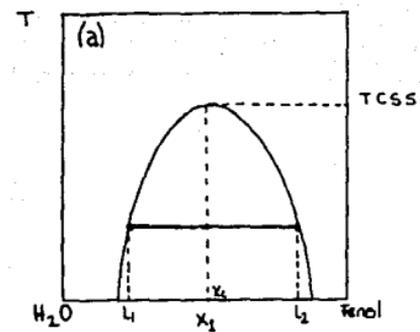


Fig.2.- Curvas de coexistencia para: (a) Fenol (1) + Agua (2), (b) Trietilamina (1) + Agua (2) y (c) Nicotina (1) (2) tomadas de la Ref [5].

solubilidad inferior (TCSI), como es el caso del sistema trietilamina-agua (fig.2b). Algunas mezclas presentan ambas temperaturas de consolución; un ejemplo de ello es el sistema agua-nicotina cuyo diagrama se muestra en la fig.2c.

#### b.2) CONSTRUCCION DE LA CURVA DE COEXISTENCIA.

La curva de coexistencia líquido-líquido puede determinarse siguiendo de los métodos que en 1882 Alexejew [6] clasificó según el tipo de determinación en analítico y sintético.

El método analítico es aquél en el que la composición de las fases en equilibrio se determina por análisis químico a una temperatura y presión dadas. En este método la mezcla se coloca a una temperatura fija hasta lograr el equilibrio de fases, se toma una muestra de cada fase y se determina su composición (por ejemplo, por cromatografía). Este procedimiento se repite para diferentes temperaturas hasta generar la curva de coexistencia completa. En general, el método analítico es muy eficaz lejos de la TCSS. El método sintético consiste en variar la temperatura a presión constante de una mezcla de composición conocida y constante hasta alcanzar el cambio de una a dos fases o viceversa. Este procedimiento se repite para diferentes concentraciones hasta generar la curva de coexistencia completa. En general, el método sintético es particularmente adecuado en las cercanías de la TCSS.

Los diagramas T vs composición para los sistemas estudiados en este trabajo fueron determinados usando el método sintético.

La fig. 3 es una representación del equipo utilizado en la construcción de la curva de coexistencia. En este equipo, una fuente LASER He-Ne de 4 mW Uniphase (modelo 1201-1) se alinea con una fotocelda Spectra Physics (modelo 385); la potencia del haz es determinada con un medidor de potencia Spectra Physics (modelo 404). El haz de luz atraviesa una celda con chaqueta cuyo interior contiene la solución a medir - la cual se mantiene en agitación constante durante toda la medición -. En la chaqueta de la celda se encuentra el medio de regulación térmica, cuya temperatura se controla mediante un baño termostático Cole Parmer (modelo 1268-14). La temperatura de la solución se registra usando un termómetro digital Cole Parmer (modelo 8502-20). La preparación de las soluciones se realizó por pesada en una balanza analítica Mettler (modelo PM400) de precisión  $\pm 0.001$  g. Esta preparación se realizó con extremo cuidado para evitar pérdidas por evaporación. Los volúmenes de cada componente que es necesario adicionar para obtener la primera composición (en fracción mol) deseada se estimaron utilizando las expresiones:

$$V_1 = V_t / [1 + (x_2 \rho_1 M_2 / x_1 \rho_2 M_1)] \quad (1)$$

$$V_2 = V_t - V_1 \quad (2)$$

donde  $M_1$  y  $M_2$  son los pesos moleculares,  $\rho_1$  y  $\rho_2$  las densidades y  $x_1$  y  $x_2$  las fracciones mol de cada componente. Las siguientes composiciones se obtuvieron adicionando pesos conocidos de uno de

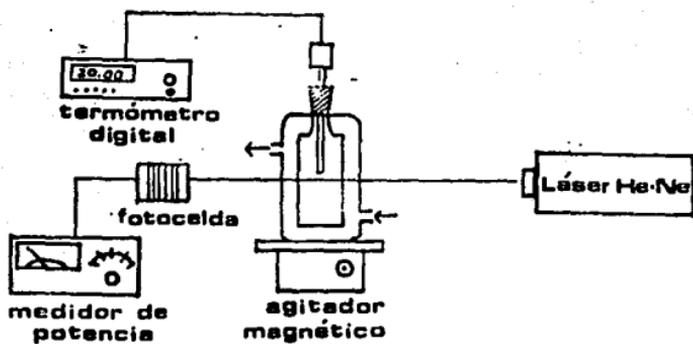


Fig. 3.- Equipo experimental utilizado en la determinación de las curvas de coexistencia líquido-líquido.

los dos componentes puros. La precisión en las fracciones mol calculadas es de  $\pm 0.001$ .

El equipo utilizado en la fig. 3 permite la determinación de la temperatura  $T'$  a la cual, para una composición dada, existe equilibrio de fases. Las lecturas de  $T'$  se registran cuando la solución cambia de dos fases a una sola y viceversa. En el primer caso, en la zona de dos fases el medidor de potencia registra una lectura mínima y constante ya que la dispersión del haz es prácticamente total. Al aumentar la temperatura se registra un aumento en la potencia que llega a ser máxima al alcanzar la zona de una fase, donde la dispersión del haz de luz es mínima. En el segundo caso, al decrecer la temperatura la solución pasa de una fase a dos fases, y la variación de la potencia registrada es inversa a lo descrito anteriormente, es decir se pasa de registrar una potencia máxima a una mínima. La fig. 4 ilustra, para un caso típico, la variación de la potencia del haz de luz con la temperatura. El proceso de pasar de una fase a dos fases y viceversa se repite en varias ocasiones, tomándose el promedio de los valores de  $T'$  obtenidos como el correcto. Se estima que la precisión en la determinación  $T'$  es de  $\pm 0.02$ .

#### c) TENSION SUPERFICIAL.

La determinación de la Tensión Superficial en la intercara líquido/aire puede realizarse usando varios métodos: ascenso y descenso capilar, método de la gota pendiente, método del anillo [7] etc. Cada uno de ellos tiene cualidades y limitaciones a

POTENCIA

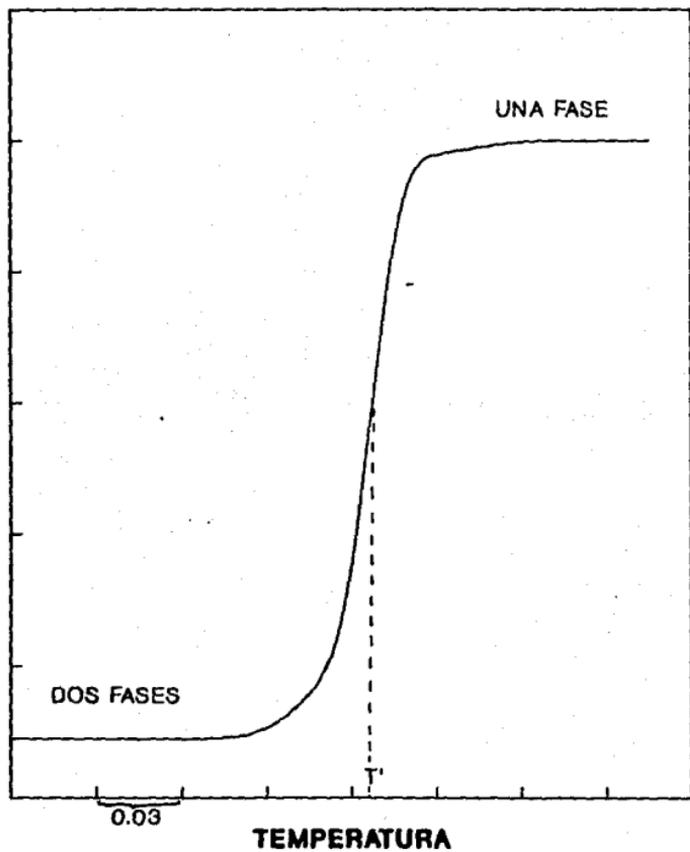


Fig. 4.- Variación de la potencia del haz de luz con temperatura.

tomar en cuenta para su elección. De entre estas alternativas se eligió el método del anillo que, en términos generales, consiste en medir la fuerza necesaria para separar una horquilla o anillo de platino de la superficie líquida. Esta fuerza puede relacionarse con la tensión superficial mediante los factores de corrección de Harkins y Jordan [8] como se detallará más adelante. En este trabajo se utilizó un tensiómetro tipo Du Nouy (CENCO 70535).

#### c.1) CALIBRACION DEL TENSIOMETRO.

La fig.5 muestra, esquemáticamente, el tensiómetro utilizado en este trabajo. Como cualquier instrumento que use el método del anillo, este aparato es en realidad una balanza de torsión y su precisión depende de la torsión del llamado alambre de torsión ((a) en la fig. 5). Este graduado como vernier con un intervalo de medición de 0.1 a 90 dinas/cm. Antes de efectuar la calibración del instrumento es necesario colocar el tensiómetro según la Norma ASTM [9] en un soporte exento de vibraciones y nivelado. Cuando el anillo ((b) en la fig. 5) -que debe estar libre de dobleces e irregularidades y ser perfectamente circular- se coloque en el tensiómetro, deberá estar paralelo a la superficie del líquido a medir. La calibración consiste en colocar el anillo en el brazo del tensiómetro y a continuación girar el brazo de torsión ((c) en la fig 5) hasta que la aguja ((d) en la fig.5) que indica la posición del brazo coincida con la marca de equilibrio. Una vez logrado esto, se fija la escala

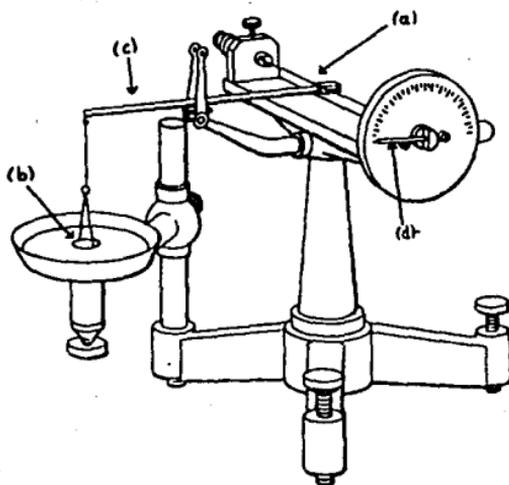


Fig. 5.- Esquema del tensiómetro Du Nouy utilizado en este trabajo. (a) alambre de torsión; (b) anillo; (c) brazo de torsión y (d) aguja indicadora de la posición del brazo de torsión.

graduada con el indicador de torsión en el cero de la escala. Con objeto de verificar esta calibración, se coloca en el tensiómetro el anillo con un pequeño peso  $m$  (entre 500 y 800 mg) y la lectura que indique el tensiómetro ( $P$  en dinas/cm) debe coincidir con la calculada por medio de

$$m = 2PL/g \quad (3)$$

donde  $g$  es el valor de la gravedad ( $977.9416 \text{ cm/s}^2$  en la Ciudad de México) y  $L$  es la circunferencia media del anillo empleado (proporcionado por el fabricante). Este procedimiento se repite hasta que el valor de  $m$  calculado con la ecuación (3) coincida con el empleado. De lo contrario es necesario variar la torsión del alambre de torsión y reiniciar el procedimiento descrito.

#### c.2) DETERMINACION DE LA TENSION SUPERFICIAL.

El equipo experimental completo que se utilizó en este trabajo se esquematiza en la fig.6 .El anillo utilizado es de Pt-Ir (CENCO 70535) con circunferencia media  $2\pi R=6.00 \text{ cm.}$  y relación de radios  $R/r= 54.5$  donde  $r$  es la mitad del espesor del anillo. La celda consiste en un envase de vidrio de doble pared que permite la circulación del medio de regulación térmica -que en este caso fue agua - y en cuyo interior se coloca la mezcla a estudiar. La temperatura se controló por medio de un baño termostático Cole Parmer (1268-14). La celda tiene un diámetro de 6.5 cm. para asegurar que el ángulo de contacto entre el anillo y la superficie sea cero. Dado que la tensión superficial es sumamente sensible a la presencia de impurezas, la celda fue

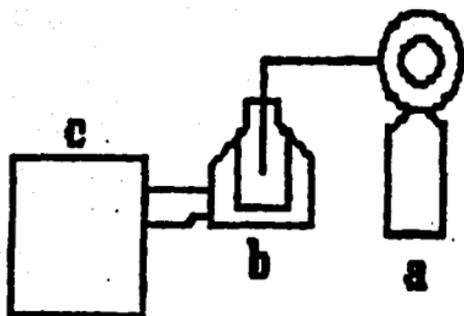


Fig. 6.- Equipo experimental completo para las mediciones de tensión superficial. a) Tensiómetro. b) celda. c) Baño térmico.

lavada con mezcla crómica y enjuagada posteriormente con agua destilada después de cada 10-12 determinaciones. Para limpiar el anillo, lo cual se hizo después de cada determinación, se utilizaron dos solventes ( acetona y agua destilada ). El anillo se lavó con cada uno de estos solventes y se calentó al rojo vivo en la parte reductora de una flama. La preparación de las soluciones se realizó por pesada en una balanza analítica Mettler (modelo AT250) de precisión  $\pm 0.0001$ . Para cada mezcla binaria se realizaron al menos dos corridas experimentales cada una de las cuales se inició en uno de los componentes puros. Adicionando pesos conocidos del otro componente, estimados vía las ecuaciones ( 1 ) y ( 2 ), se logró preparar soluciones de distintas composiciones en la celda de medición. Las concentraciones finales de cada una de estas corridas fueron calculadas por diferencia de pesos y se sobreponen en la región central de composición. La continuidad o concordancia de los datos en esta región se utilizó como uno de los criterios de verificación de la técnica experimental empleada. El error en las fracciones mol calculadas es de  $\pm 0.0005$ .

Para cada componente puro y composición de la mezcla binaria el valor de P leído en el tensiómetro debe ser corregido utilizando un factor de corrección empírico f, que toma en cuenta el volumen del líquido elevado y el hecho de que el diámetro del alambre que constituye el anillo no es cero sino  $2r$  (ver fig.7 ). La masa levantada por el anillo se obtiene de la ecuación ( 3 ) como



Fig. 7.- Anillo del Tensiómetro Du Nouy.  $2R$  es el diámetro del anillo y  $2r$  es el espesor del alambre del anillo.

$$m = 4\pi RP / g \quad ( 4 )$$

que, utilizando la densidad de la solución (o componente puro), proporciona el volúmen elevado por el anillo:

$$v = m/\rho \quad ( 5 )$$

Con los valores de  $v$  y  $R$  (proporcionado por el fabricante) se obtiene de la razón  $R^3/v$  que junto con el cociente  $R/r$  (proporcionado por el fabricante) permite leer el factor de corrección  $f$  de las tablas publicadas para este efecto por Harkins y Jordan [8]. De esta manera, la tensión superficial corregida  $\gamma$  se obtiene de

$$\gamma = Pf \quad ( 6 )$$

A través de experimentos para verificar reproducibilidad, se estima que el error en  $\gamma$  es  $\pm 0.1$  dinas/cm.

El procedimiento de corrección de  $P$  a  $\gamma$  implica, como indica la ecuación ( 5 ), el conocimiento de las densidades de los componentes puros y las mezclas. Para los tres sistemas binarios estudiados en este trabajo, existen reportados en la literatura [10] los volúmenes de exceso  $V^E$  a 25°C utilizando la ecuación de Redlich-Kister

$$V^E = x_1x_2 \sum a_i ( x_1-x_2 )^{i-1} \quad ( 7 )$$

de la cual puede obtenerse la densidad a cualquier composición como

$$\rho = x_1M_1 + x_2M_2/(x_1M_1/\rho_1 + x_2M_2/\rho_2 + V^E) \quad (8)$$

Para las mezclas binarias que en este trabajo se estudiaron a temperaturas distintas de 25°C, la corrección de P a  $\gamma$  se realizó utilizando las densidades a 25°C. Utilizando los valores de los coeficientes de expansión  $\alpha$  de los poliéteres y n-alcanos [11] y considerando que el coeficiente de expansión de las soluciones  $\alpha = x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2$ , la variación de densidad con temperatura ( $d\rho/dT$ ) es del orden de  $-1 \times 10^{-3}$ . Esto implica que las densidades a T = 25°C difieren de las densidades a 25°C en un valor máximo de 0.01 g/cm<sup>3</sup> (cuando T = 40°C); esta variación en la densidad tiene un efecto despreciable en el factor f de tal manera que el error cometido por el hecho de usar las densidades a 25°C ( $\pm 0.02$  dinas/cm) es menor que el error experimental en la determinación de  $\gamma$ .

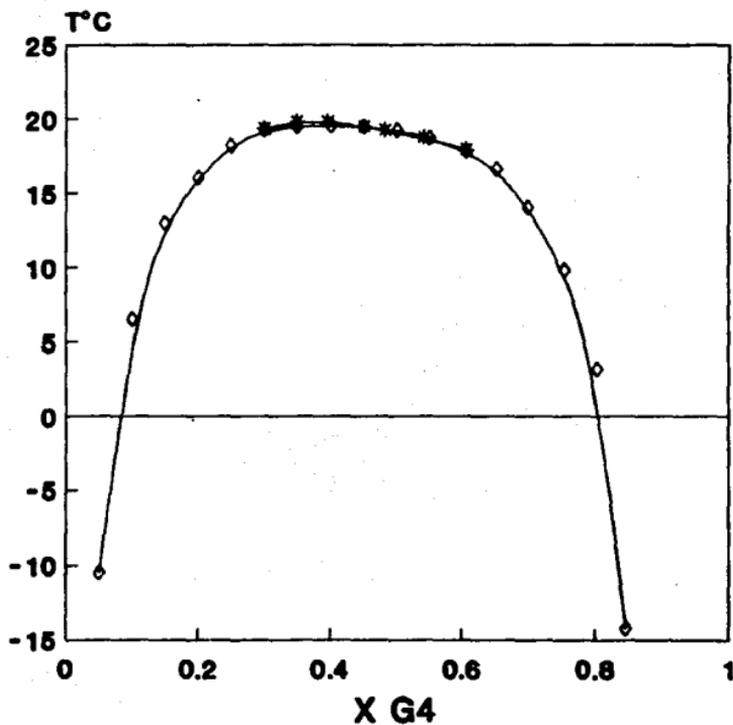
### CAPITULO III.

#### RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo se reportan y discuten los resultados experimentales de la curva de coexistencia y la tensión superficial para las mezclas estudiadas en este trabajo: Tetraglima (G4) + n-decano (n-C10) y n-hexano (n-C6), y Triglima (G3) + n-pentadecano (n-C15).

##### a) CURVA DE COEXISTENCIA.

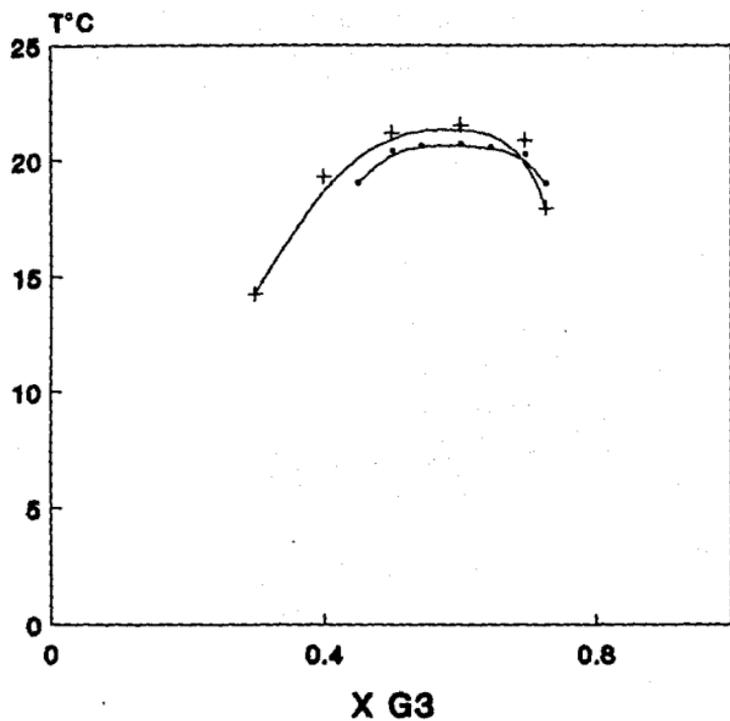
Para obtener las curvas de coexistencia se procedió según la técnica descrita en el capítulo II, con lo cual se obtuvieron las temperaturas críticas de solubilidad superior (TCSS) y las concentraciones críticas. La fig. 8 muestra la curva de coexistencia para G4 + n-C10 obtenida en este trabajo junto con la reportada en la literatura [12] empleando la misma técnica experimental utilizada aquí. Se observa que ambos conjuntos de datos concuerdan satisfactoriamente. La fig. 9 muestra los resultados para G3 + n-C15, de nuevo en comparación con los de la literatura [12]. Se observa que la TCSS obtenida en este trabajo es menor que la reportada en la literatura. Se sabe que la adición de una pequeña cantidad de un tercer componente (impureza) a una mezcla binaria desplaza la TCSS. En estos sistemas, dado que las glimas son sumamente higroscópicas, la impureza más importante es el agua. En la ref. [ 12 ] se demostró, con el sistema G4 + n-C10, que la presencia de agua desplaza la TCSS de esta mezcla hacia valores mayores. Considerando esta información y que en este trabajo la triglima



**Curva de coexistencia**

**\* Este trabajo    ◊ Literatura**

**Fig 8.-** Curva de coexistencia para el sistema tetralina (G4) + n-decano (n/C10). Datos experimentales obtenidos en este trabajo y datos de la literatura. (Ref. [12]).



**Curva de coexistencia**

—●— Este trabajo      —+— Literatura

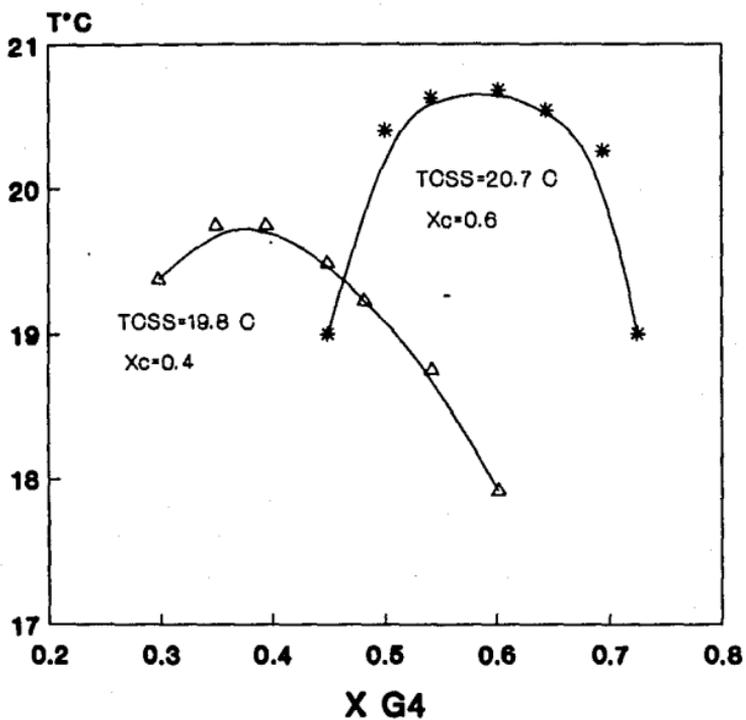
Fig. 9.- Curva de coexistencia para el sistema Triglyma (G3) + n-pentadecano (n-C15). Datos experimentales obtenidos en este trabajo y datos de la literatura.

fué deshidratada como se indicó en la sección (a) del Capítulo II (mientras que la triglima en la Ref. [ 12 ] no lo fué) puede concluirse que la curva de coexistencia correcta en la fig.9 es la de menor TCSS.

La fig.10 compara las curvas de coexistencia para G4 + n-C10 y G3 + n-C15. La curva para G4 + n-C10 está desplazada hacia bajas concentraciones de la glima, con lo cual la concentración crítica  $x_c$  ocurre a alta concentración del componente de menor tamaño ( n-decano ). Por simple observación de la fig.10, para esta mezcla la TCSS  $\approx 19.8^\circ\text{C}$  y  $x_c \approx 0.4$ . Para el sistema G3 + n-C15 la curva de coexistencia está desplazada hacia altas concentraciones de la glima. De nuevo, la concentración crítica  $x_c$  ocurre a alta concentración del componente de menor tamaño, que en este caso es G3. Para esta mezcla la TCSS  $\approx 20.7^\circ\text{C}$  y  $x_c \approx 0.6$ . Los resultados experimentales T-x obtenidos en este trabajo para estos dos sistemas se encuentran reportados en el Apéndice A.

#### b) TENSION SUPERFICIAL.

Para estimar la confiabilidad de la técnica y el equipo utilizado, se procedió a determinar la tensión superficial del sistema Etanol + Agua a temperaturas (25 y  $30^\circ\text{C}$ ) parecidas a las de trabajo en los sistemas aquí estudiados. Las figuras 11 y 12 presentan estos resultados en función de la fracción mol de etanol junto con los reportados en la literatura [ 13, 14]. Estos fueron determinados utilizando el método de la gota pendiente con



### Curva de Coexistencia

—\* G3+nC15    —△ G4+nC10

Fig.10.- Curva de coexistencia para los sistemas: Triglina (G3) + n-pentadecano (n-C15) y Tetraglina (G4) + n-decano (n-C10) determinadas en este trabajo.

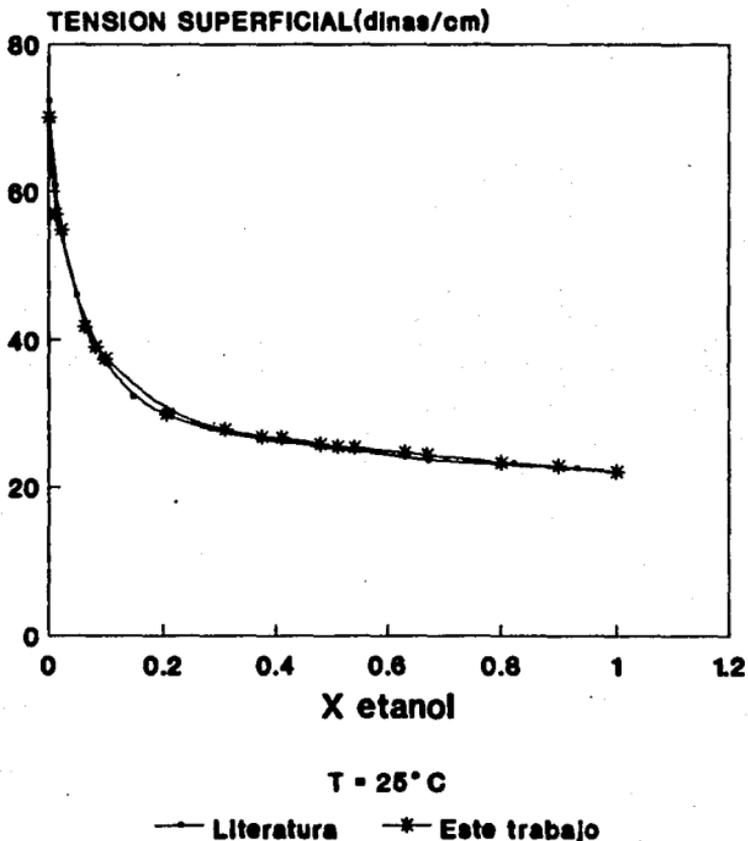
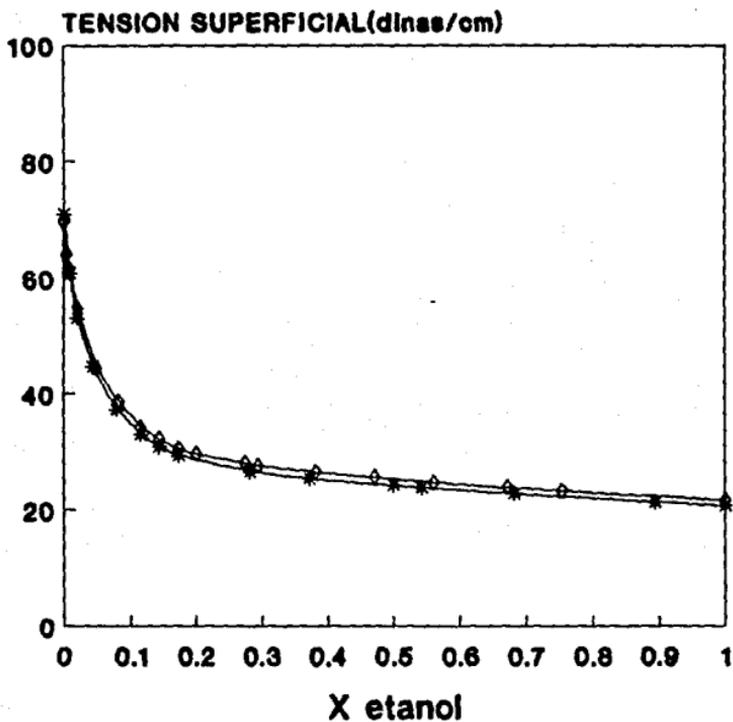


Fig 11.- Tensión superficial vs composición en fracción mol de etanol para el sistema Etanol + Agua. a 25°C. Datos experimentales obtenidos en este trabajo y datos de la literatura (Ref. [13]).



**T = 30° C.**

\*— Literatura      ◇— Este trabajo

**Fig 12.-** Tensión superficial vs composición en fracción mol de etanol para el sistema Etanol + Agua a 30°C. Datos experimentales obtenidos en este trabajo y datos de la literatura (Ref [14]).

una precisión de  $\pm 0.2$  dinas/cm. Los resultados experimentales para Etanol + Agua obtenidas en este trabajo se presentan en el Apéndice B. En las figuras 11 y 12 se observa que las tensiones superficiales obtenidas aquí concuerdan satisfactoriamente con las reportadas en la literatura.

Dado los resultados de las curvas de coexistencia líquido líquido mostradas en la fig.9 y el hecho de que uno de los objetivos de este trabajo es el de estudiar el comportamiento de la tensión superficial en las cercanías de la TCSS, las temperaturas de trabajo que se eligieron para las mezclas en estudio fueron: para G4 + n-C<sub>10</sub>, 20.6, 23, 25 y 40°C y para G3 + n-C<sub>15</sub>, 21.5, 23, 25 y 40°C. Adicionalmente, se determinó la mezcla G4 + n-C<sub>6</sub> a 25°C. La tabla I contiene las tensiones superficiales para los líquidos puros obtenidas en este trabajo y las reportadas en la literatura [15]. Las máximas diferencias que se observan son atribuibles al hecho de que las tensiones superficiales reportadas en la literatura fueron determinadas por el método capilar cuya precisión es mayor que la del método del anillo utilizado en este trabajo. Los resultados experimentales tensión-composición obtenidos en este trabajo se reportan en el Apéndice C. Las figuras 13 y 14 muestran las tensiones superficiales para G4 + n-C<sub>10</sub> y G3 + n-C<sub>15</sub> a las temperaturas mencionadas anteriormente. En ambos casos, la variación de la tensión superficial con temperatura sigue el comportamiento usual, es decir a medida que la temperatura decrece la tensión superficial aumenta. A temperatura constante, la variación de la

Tabla I.- Tensiones superficiales para los líquidos puros (en dinas/cm) a distintas temperaturas ( en °C ). Entre paréntesis se indican los valores de la literatura.

T / Liq	G3	G4	n-C6	n-C10	n-C15
20.6	---	34.2 (33.85 <sup>a</sup> )	---	23.8 (23.77 <sup>a</sup> )	---
21.5	32.6	---	---	---	27.5 (26.94 <sup>a</sup> )
23.0	32.4	34.0 (33.61 <sup>a</sup> )	---	23.7 (23.55 <sup>a</sup> )	27.3 (26.81 <sup>a</sup> )
25.0	32.1	33.8 (33.41 <sup>a</sup> )	17.4 (17.88 <sup>a</sup> )	23.5 (23.37 <sup>b</sup> )	27.0 (26.73 <sup>a</sup> )
40.0	30.3	31.4 (31.88 <sup>a</sup> )	---	22.3 (21.99 <sup>a</sup> )	25.6 (25.35 <sup>a</sup> )

<sup>a</sup>Ref. [15a]; <sup>b</sup>Ref. [15b].

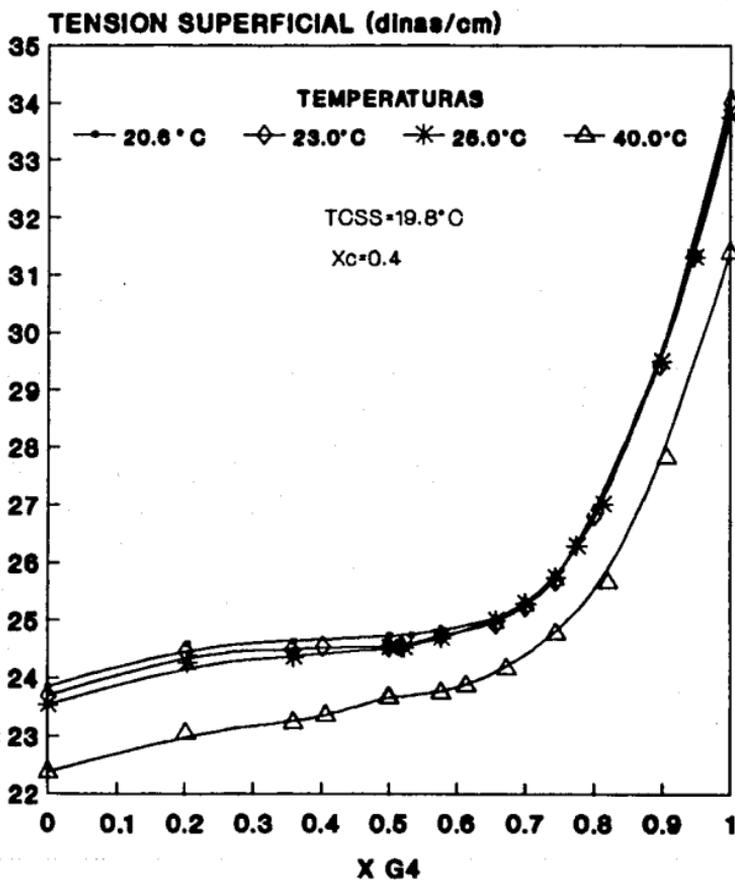


Fig 13.- Tensión superficial vs fracción mol de tetraglima a 20.6, 23, 25 y 40°C.

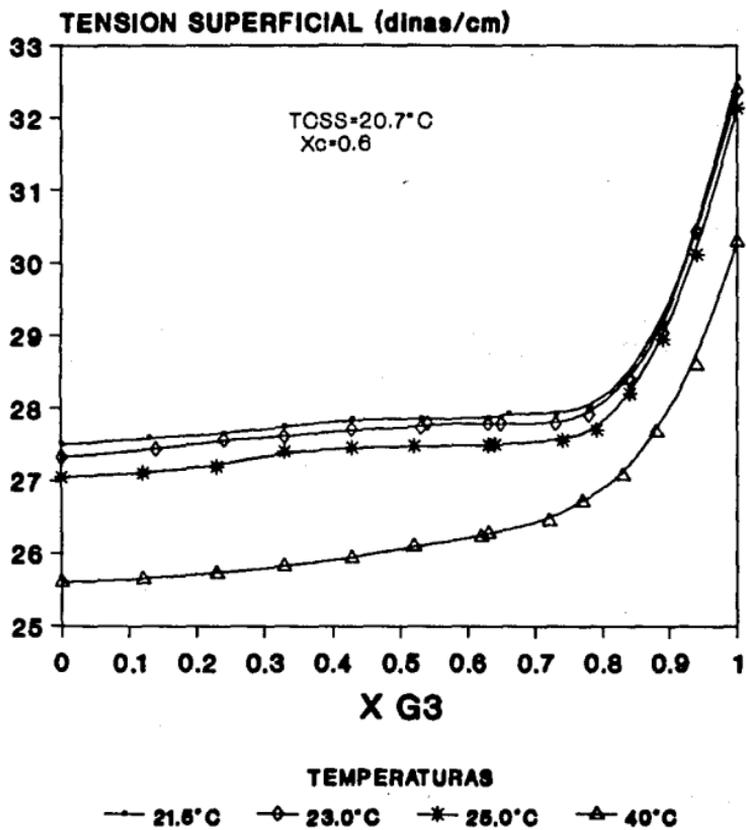
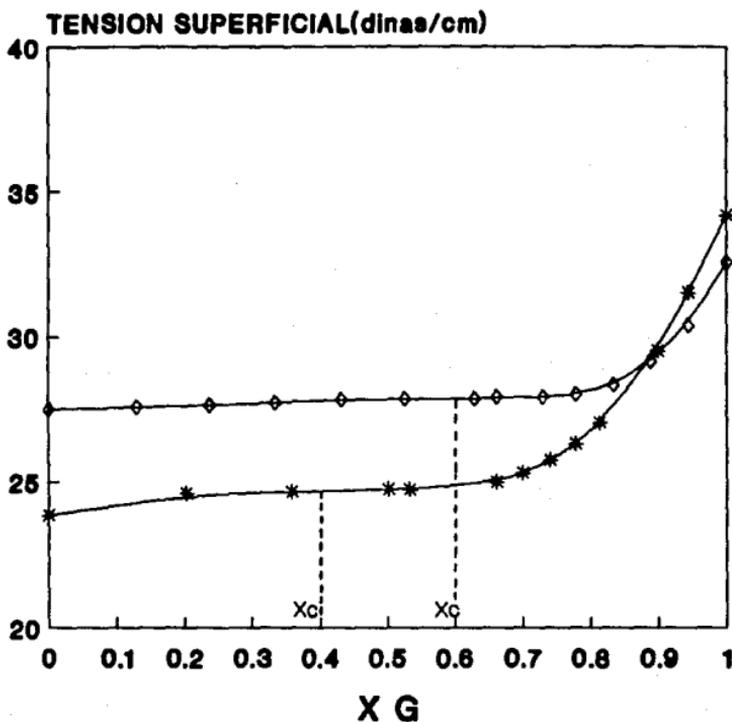


Fig 14.- Tensión superficial vs fracción mol de triglyma a 21.5, 23, 25 y 40°C.

tensión superficial con concentración es distinta según esta temperatura sea ó no cercana a la TCSS de la mezcla. Para temperaturas alejadas (40°C en las figuras 13 y 14), la tensión superficial decrece continuamente con el incremento en la concentración de n-alcano. En cambio para temperaturas cercanas a la TCSS, se observa que existe un intervalo de concentraciones para el cual la tensión superficial prácticamente no varía, dentro del error experimental, con la concentración. En este intervalo de concentración existe un punto de inflexión es decir, una composición a la cual  $\partial\gamma/\partial x=0$ ; la figura 15 muestra que esta composición es cercana a la concentración crítica de la mezcla. Según la termodinámica, la variación de la tensión superficial con la concentración está dada por:

$$(\partial\gamma/\partial x) = -\Gamma(\partial\mu/\partial x)_T \quad (9)$$

donde  $\Gamma$  y  $\mu$  son la presión superficial y el potencial químico respectivamente. En el punto crítico (TCSS,  $x_c$ ),  $(\partial\mu/\partial x)=0$  y por lo tanto  $(\partial\gamma/\partial x)_T=0$  en este punto. Los resultados en las figs 13 y 14 muestran que de hecho existe una composición tal que  $\partial\gamma/\partial x=0$  a temperaturas por arriba de la TCSS. Resultados semejantes han sido encontrados para otras mezclas: ciclohexano + anilina [23], sodio +  $\text{NH}_3$  [17], ácido isobutírico + agua [18, 19], nitroetano + 3-metilpentano [19], acetona + n-hexadecano [20] y varias mezclas del tipo fluorocarbono + hidrocarburo [21]. El hecho de que exista un punto de inflexión en la isoterma tensión-composición a



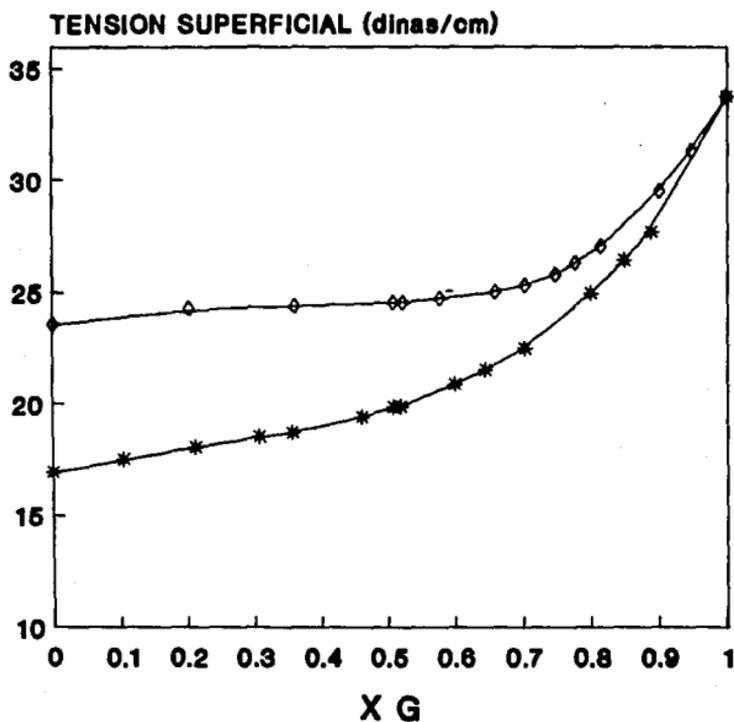
**SISTEMA**

◇ G3 + n-C15 21.5°C      \* G4 + n-C10 20.6°C

Fig 15.- Tensión superficial vs fracción mol de glicina para los sistemas triglicina (G3) + n-pentadecano (n-C15) a 21.5°C y tetraglicina (G4) + n-decano (n-C10) a 20.6°C.

$T > TCSS$  es predicho por la teoría de Widom para la tensión superficial en las cercanías del punto crítico [22]. Esta teoría, sin embargo, no indica la extensión del rango de temperatura donde debe encontrarse un punto de inflexión en las isoterms. Experimentalmente, se ha encontrado que este intervalo puede llegar a ser de al menos  $12^\circ$  [23] para la mezcla ciclohexano + anilina; dado que no existen mediciones para  $T > TCSS + 12$  no es posible afirmar que este rango de temperatura no se extienda aún más. Para los sistemas estudiados en este trabajo, las figs 13 y 14 indican que el punto de inflexión en la isoterma tensión-composición sigue existiendo  $5^\circ$  por arriba de las TCSS. Estas mismas figuras muestran que de seguir aumentándose la temperatura se llega a una isoterma en el cual el punto de inflexión desaparece. Así, para  $G4 + n-C_{10}$  y  $G3 + n-C_{15}$  a  $40^\circ C$ ,  $\partial\gamma/\partial x$  decrece continuamente con el incremento en la concentración de n-alcano siendo esta la variación típica a temperaturas muy alejadas de la TCSS. La influencia de la cercanía del punto crítico sobre la forma de la isoterma tensión-composición está ilustrada, de nuevo, en la figura 16 donde se muestran las tensiones a  $25^\circ C$  para  $G4 + n-C_{10}$  y  $G4 + n-C_6$ ; a  $25^\circ C$ , mientras que la primera mezcla se encuentra solo  $5^\circ C$  por arriba de su TCSS, la segunda se encuentra muy lejos (la TCSS para  $G4 + n-C_6$  es menor a  $0^\circ C$ ) y en consecuencia el comportamiento de  $\partial\gamma/\partial x$  es radicalmente distinto.

Una de las características más relevantes de cualquier punto crítico, como por ejemplo la TCSS, es que en su vecindad las



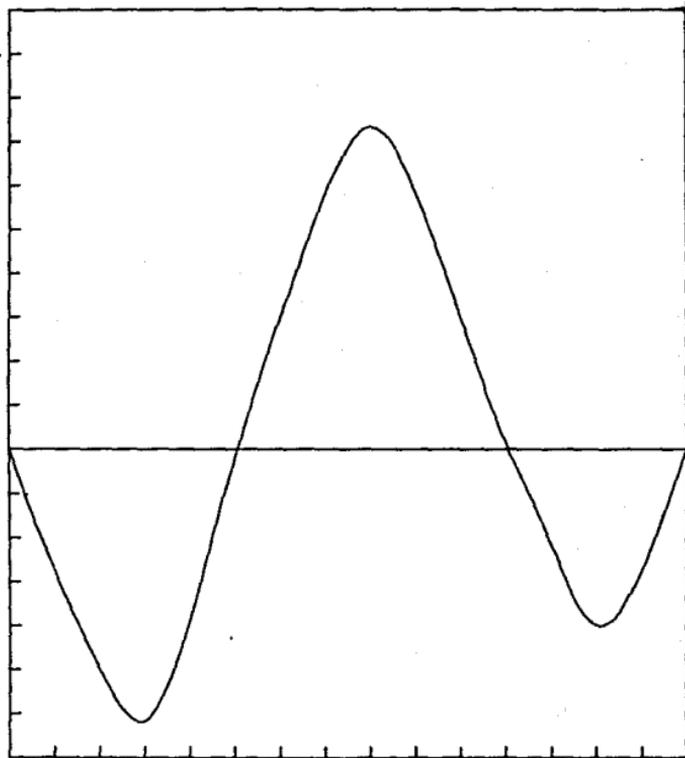
T = 25 C

\* Tetraglima + n-hexano      ◇ Tetraglima + n-decano

Fig 16.- Tensión superficial vs fracción mol de tetraglima para los sistemas tetraglima + n-hexano y tetraglima + n-decano a 25°C.

fluctuaciones de concentración local en el bulto de la solución son muy marcadas. Estas fluctuaciones tienen efectos drásticos sobre el comportamiento en distintas propiedades termodinámicas es decir, a medida que el sistema se acerca al punto crítico variando, por ejemplo temperatura, el valor de algunas propiedades diverge. La sensibilidad con la que diversas propiedades reaccionan a la existencia de fluctuaciones de concentración es distinta. Por ejemplo, como se mencionó en el Capítulo I, la capacidad calorífica es capaz de detectar [24] dichas fluctuaciones a temperaturas muy por encima de la TCSS (para algunos sistemas, desde 50-60 grados). En esta propiedad, las fluctuaciones o no-aleatoriedad del bulto de la solución se pueden apreciar claramente en la capacidad calorífica de exceso  $C_p^E$  que, como se ilustra esquemáticamente en la figura 17, presenta dos zonas de curvatura positiva separadas por una de curvatura negativa (a esta variación se le conoce con el nombre de  $C_p^E$  en forma W). Las  $C_p^E$  de las mezclas bajo estudio en este trabajo presentan el comportamiento mostrado en esta figura [24]. A través del uso de un modelo mecánico-estadístico y de mediciones de dispersión de luz [25], se ha propuesto la siguiente imagen microscópica de lo que ocurre en el bulto de la solución a medida que el sistema se acerca a la TCSS: las fluctuaciones de concentración producen estructuras locales (no-aleatoriedad) cuya existencia incrementa la capacidad calorífica de la solución y empuja la  $C_p^E$ , que normalmente es negativa, hacia valores positivos.

CP E



X

Fig 17.- Capacidad calorífica de exceso ( $C_p^E$ ) vs composición (x) para una mezcla en las cercanías de la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS).

Como se ha señalado anteriormente, la zona de planaridad en las isotermas tensión-composición que se observa en las figuras 13 y 14 está asociada a la cercanía al punto crítico de la mezcla. Es claro entonces que esta cercanía a la TCSS produce no-aleatoriedad en el bulto de la solución mientras que en su superficie se manifiesta a través de la cancelación de la variación de la tensión con composición. Es interesante, por lo tanto, preguntarse si la planaridad en las curvas tensión-composición es necesariamente un reflejo de la no-aleatoriedad en el bulto de la solución o, en otras palabras, si es posible conciliar la imagen microscópica de lo que ocurre en el bulto con lo que se observa en la superficie. Con objeto de contestar esta pregunta, es ilustrativo hacer una analogía entre el comportamiento de las isotermas tensión-composición en los sistemas bajo estudio y en un sistema típico tensoactivo-agua (fig.18). En este último, a medida que la concentración de tensoactivo aumenta, la tensión superficial de la solución decrece drásticamente hasta llegar a una concentración a partir de la cual la tensión permanece constante, es decir,  $\partial\gamma/\partial x = 0$ . A esta concentración se le conoce como concentración micelar crítica (CMC) e indica el punto a partir del cual la superficie está saturada de tensoactivo y en el bulto de la solución se encuentran organizaciones (no-aleatoriedad) conocidas como micelas. Microscópicamente, el fenómeno de la micelización se visualiza como el resultado de las enormes diferencias entre las fuerzas intermoleculares entre los distintos pares presentes en

## TENSION SUPERFICIAL

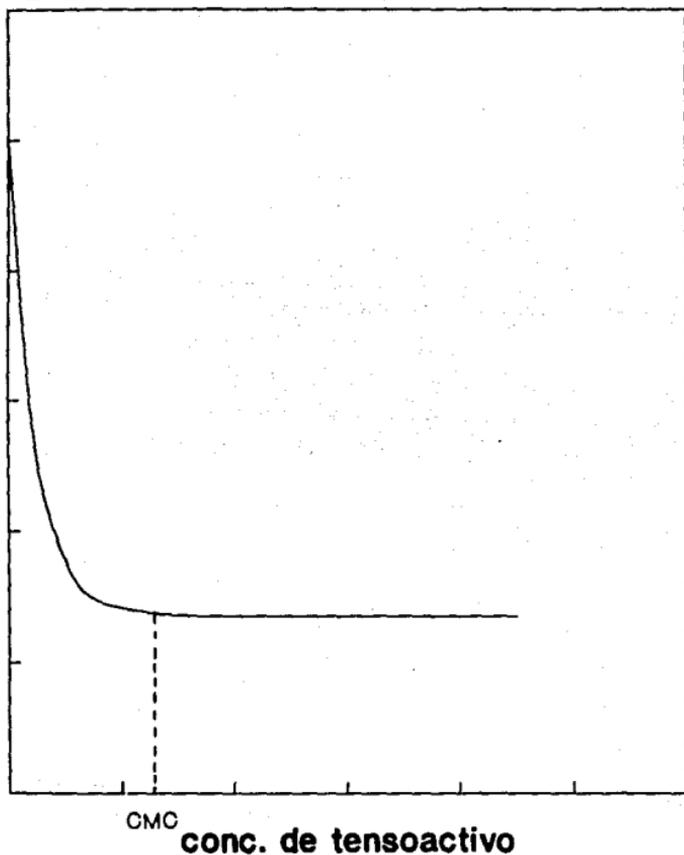


Fig 18.- Tensión superficial vs concentración de tensoactivo  
para un sistema típico tensoactivo + Agua.

la solución (tensoactivo-tensoactivo, tensoactivo-agua y agua-agua); estas diferencias producen que las moléculas de tensoactivo prefieran, energéticamente hablando, escapar a la superficie de la solución y, cuando ésta ya está saturada de ellas, se organicen en el bulto minimizando su contacto con las de agua. Es claro, entonces, que para estos sistemas lejos del punto crítico existe una correspondencia entre la planaridad en la isoterma tensión-composición y la existencia de no-aleatoriedad o formación de estructuras en el bulto. En analogía con esta situación, es posible pensar que la correlación planaridad/no-aleatoriedad es también válida en los sistemas glicol + n-alcano. En este caso, como indican las figs 13 y 14, el n-alcano juega el papel de tensoactivo escapando rápidamente a la superficie y saturándola (prácticamente) mientras que en el bulto se forman pequeñas regiones o "islas" ricas en cada uno de los componentes minimizando de esta manera las interacciones glicol-alcano que son, energéticamente, las menos favorables. Esta forma de organización o no-aleatoriedad es desde luego mucho menos marcada que las micelas pero no por ello menos importante. De hecho, a medida que la temperatura se reduce a la TCSS esta no-aleatoriedad se torna macroscópica al separarse la mezcla en dos fases. Es importante recalcar que mientras la correlación planaridad/no-aleatoriedad en el caso de mezclas tensoactivo-agua está causada por las enormes diferencias entre las distintas fuerzas intermoleculares presentes en la solución, para el caso de glicol + n-alcano esta correlación es el resultado de la

cercanía al punto crítico.

Otro aspecto interesante de los resultados que se presentan en este trabajo es el hecho de que para la mezcla G4 + n-C<sub>10</sub> en la fig.13 los valores de la tensión superficial son prácticamente idénticos a tres de las temperaturas utilizadas (20.6, 23 y 25°C) en el intervalo de fracción mol de glima 0.6 a 0.9. Dentro del error experimental en la medición de las tensiones no es posible distinguir cual isoterma está por arriba de otra. La teoría de Widom [22] predice que a lo largo de una trayectoria de composición constante e igual a la composición crítica, la tensión superficial puede incrementarse con la temperatura cuando el sistema se encuentra cerca de la TCSS. A este cruzamiento de isotermas se le conoce en la literatura como "cross over" y se ilustra en la fig.19. El número de mezclas en que hasta el momento se ha encontrado experimentalmente el cruzamiento de isotermas es muy reducido: acetona + n-hexadecano [20] y anilina +n-hexano [16]. En todas ellas, la concentración crítica de la mezcla no se encuentra dentro de la zona de concentración en la cual se observa el cruzamiento de isotermas es decir, en este respecto, la teoría de Widom no es adecuada. Los resultados en la fig.13, a saber I) que las isotermas son indistinguibles a temperaturas cerca de la TCSS y II) que el cruzamiento ocurre a concentraciones alejadas de la concentración crítica, indican que es posible que en este sistema se presente un cruzamiento de isotermas. Explorar esta posibilidad, realizando mediciones de tensión con mayor precisión, es una de las sugerencias para

## Tension superficial

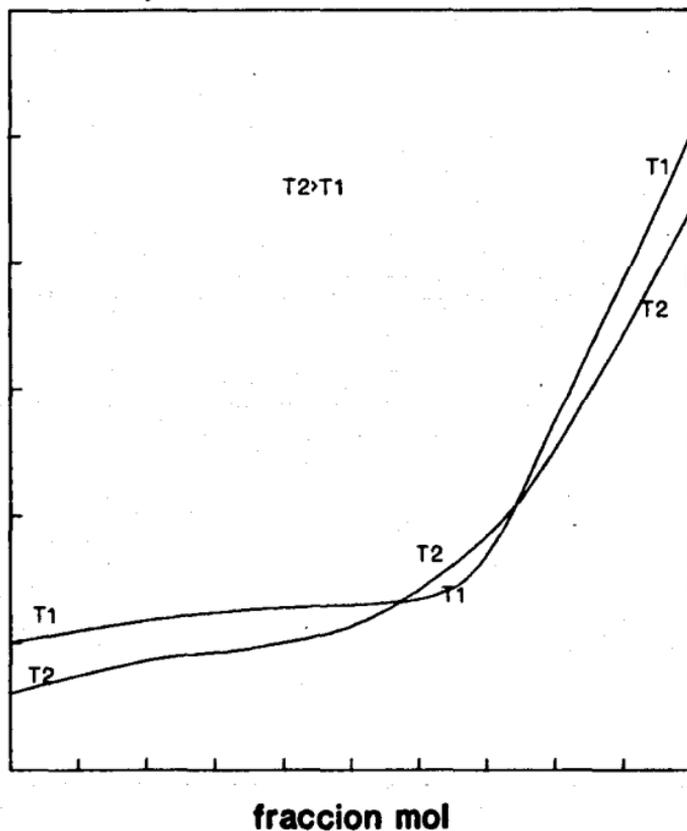


Fig 19.- Cruzamiento de isoterma predicho por la teoria de Widom [22] para un sistema cerca de su TCSS.

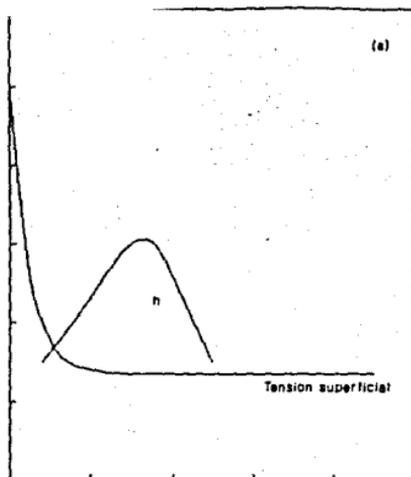
trabajo futuro que se presentan en el Capítulo IV.

## CAPITULO IV

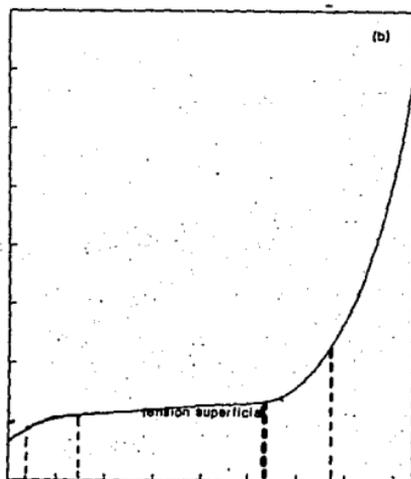
### SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO

1. La teoría de Widom [22] para la tensión superficial en las cercanías del punto crítico es, como pudo apreciarse en el Capítulo III, rica en predicciones cualitativas. Sin embargo, a nivel cuantitativo es muy difícil de utilizar debido al desconocimiento de los diversos parámetros que forman parte de ella. Existen otros modelos, como el de Sánchez-Poser [26] y el de Prigogine-Marechal [27], que son menos sofisticados pero más fáciles de aplicar. De entre estos dos modelos, el de Prigogine-Marechal presenta varias ventajas: a) a pesar de no haber sido desarrollado para ser satisfactorio en la región cercana a un punto crítico, es capaz de predecir cruzamiento de isoterms [28], b) es capaz de predecir zonas de planaridad en las isoterms tensión-composición [28,29] y c) su aplicación solo requiere de conocer un parámetro que puede ser ajustado a datos de calor de mezclado. Dado que para las mezclas estudiadas existen datos de calor de mezclado [30], se sugiere aplicar la teoría de Prigogine-Marechal a éstas con objeto de investigar si este modelo: 1) es capaz de reproducir cuantitativamente las características más relevantes (cruzamiento de isoterms y planaridad) de los resultados experimentales y 2) puede indicar en que tipo de mezclas es más probable que se presente el fenómeno de cruzamiento de isoterms.

2. Recientemente se han reportado las tensiones superficiales y la estabilidad de espumas para la mezcla 2-butoxietanol + agua [31]. El comportamiento de la tensión superficial es semejante al de un sistema tensoactivo-agua a pesar de que el butoxietanol no es un tensoactivo declarado. Se observó que a la concentración a partir de la cual la tensión superficial permanece constante, la estabilidad de espumas es máxima. Este comportamiento se muestra esquemáticamente en la fig 20a y fué asociado a la presencia de agregados de 2-butoxietanol (no-aleatoriedad) en el bulto de la solución. Dada esta información, resulta interesante preguntarse si la no-aleatoriedad en los sistemas estudiados en este trabajo produce también un máximo en la estabilidad de espuma. Para ello, se sugiere medir la estabilidad de la espuma de G4 + n-C10 a 25°C en las dos zonas de concentración indicadas en la fig. 20b.
  
3. El hecho de que las isotermas de tensión -composición para el sistema G4 + n-C10 sean indistinguibles en  $0.6 < x_{C4} < 0.9$  (ver fig.13) sugiere que, de hacerse las mediciones con mayor precisión, es posible que esta mezcla presente el fenómeno de cruzamiento de isotermas. Se propone estas mediciones con: a) un control de temperatura más preciso y b) un tensiómetro de mayor precisión ( método de la gota o método de ascensión capilar ).



X 2-butoxi etanol



X Glima

Fig 20.- (a) Tensión superficial y estabilidad de espumas (h) para 2-butoxi etanol + Agua tomada de la Ref. [31]; (b) Zonas en las cuales se sugiere medir h para una mezcla poliéter lineal (Glima) + alcano lineal.

APENDICE A.

CURVAS DE COEXISTENCIA LIQUIDO-LIQUIDO.

Triglima + n-pentadecano.

xg	T°C
0.450	19.00
0.500	20.40
0.542	20.62
0.601	20.68
0.644	20.54
0.694	20.26
0.725	19.00
$\delta x < 0.001$	$\delta T < 0.02$

Tetraglima + n-decano

xg	T(°C)
0.298	19.38
0.348	19.80
0.395	19.80
0.450	19.49
0.482	19.23
0.542	18.75
0.606	17.92
$\delta x < 0.001$	$\delta T < 0.02$

APENDICE B  
TENSION SUPERFICIAL ( $\gamma$ ) vs FRACCION MOL.

Sistema Etanol-Agua.  
T = 25°C.

X <sub>et-OH</sub>	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	62.9
0.005	55.9
0.010	57.0
0.015	56.6
0.020	54.9
0.063	41.5
0.082	39.1
0.100	37.4
0.207	29.9
0.310	27.8
0.375	26.8
0.410	26.8
0.478	25.9
0.510	25.5
0.539	25.4
0.628	24.7
0.668	24.4
0.802	23.3
0.896	22.9
1.000	22.1
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Etanol-Agua.

T = 30°C.

$x_{et-OH}$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	69.7
0.005	64.2
0.008	61.6
0.019	54.9
0.049	44.5
0.081	38.7
0.119	34.2
0.148	32.2
0.181	30.4
0.200	29.5
0.273	28.1
0.296	27.5
0.379	26.5
0.470	25.6
0.559	24.7
0.672	23.8
0.753	23.3
1.000	21.6
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

APENDICE C.

TENSION SUPERFICIAL ( $\gamma$ ) VS FRACCION MOL.

Triglyma + n-pentadecano.

T = 21.5°C

xg	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	27.5
0.130	27.6
0.238	27.6
0.335	27.7
0.432	27.9
0.526	27.9
0.629	27.9
0.662	27.9
0.729	27.9
0.778	28.0
0.834	28.4
0.888	29.2
0.943	30.4
1.000	32.6
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Triglicina + n-pentadecano.

T = 23°C

$x_c$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	27.3
0.137	27.4
0.239	27.6
0.330	27.6
0.432	27.7
0.525	27.7
0.536	27.8
0.632	27.8
0.648	27.8
0.730	27.8
0.781	27.9
0.839	28.4
0.890	29.0
0.944	30.4
1.000	32.4
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Triglima + n-pentadecano

T = 25°C

$x_c$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	27.0
0.122	27.1
0.233	27.2
0.329	27.4
0.428	27.5
0.523	27.5
0.632	27.5
0.638	27.5
0.738	27.6
0.788	27.7
0.840	28.2
0.889	28.9
0.941	30.2
1.000	32.1
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Triglima + n-pentadecano.

T = 40°C

$x_0$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	25.6
0.123	25.7
0.231	25.7
0.327	25.8
0.428	25.9
0.521	26.1
0.616	26.2
0.625	26.3
0.723	26.5
0.773	26.7
0.829	27.1
0.883	27.7
0.939	28.6
1.000	30.3
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

## Tetraglima + n-decano

T = 20.6°C

x <sub>g</sub>	γ (dinas/cm)
0.000	23.9
0.203	24.6
0.358	24.6
0.502	24.8
0.533	24.8
0.660	25.0
0.700	25.3
0.740	25.8
0.775	26.3
0.813	27.0
0.899	29.5
0.947	31.5
1.000	34.2
δx < 0.001	δγ < 0.1

Tetraglima + n-decano.

T = 23.0°C.

$x_c$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	23.7
0.201	24.5
0.356	24.5
0.402	24.5
0.499	24.5
0.519	24.6
0.576	24.8
0.657	25.0
0.700	25.3
0.745	25.7
0.807	26.8
0.897	29.5
0.946	31.4
1.000	34.0
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Tetraglima + n-decano.

T = 25°C.

$x_c$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	23.5
0.203	24.3
0.359	24.4
0.500	24.5
0.522	24.5
0.577	24.7
0.657	25.0
0.700	25.3
0.745	25.8
0.775	26.3
0.813	27.0
0.899	29.5
0.948	31.3
1.000	33.8
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Sistema Tetragliza + n-decano.

T = 40°C.

$x_G$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	22.4
0.201	23.1
0.358	23.2
0.407	23.4
0.499	23.7
0.500	23.7
0.575	23.8
0.613	23.9
0.673	24.2
0.745	24.8
0.820	25.7
0.906	27.9
1.000	31.4
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

Sistema Tetraglima + n-hexano.

T = 25°C.

$x_c$	$\gamma$ (dinas/cm)
0.000	17.4
0.105	17.5
0.212	18.1
0.355	18.5
0.459	18.7
0.465	19.4
0.507	19.8
0.517	19.9
0.599	20.9
0.643	21.5
0.701	22.4
0.798	24.9
0.848	26.4
0.889	27.7
1.000	33.8
$\delta x < 0.001$	$\delta \gamma < 0.1$

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] Kehlalan, H.V. et al. *Fluid Phase Equill.*, 46, 131 ( 1989 ); b) Trejo, L.M., Costas, M. y Patterson, D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, en prensa. (1991).
- [2] Grolhier, J.- P.E; Inglese, A. y Wilhela, E. *J. Chem. Thermodyn.* 16, 67 (1984).
- [3] Costas, M. y Patterson, D. *Thermochim. Acta* 120 161 (1987).
- [4] a) Budauri, S. "The Merck Index" 10th ed. Merck & Co, Inc. Rahway, N. Y. USA (1989); b) Grayson, M. y Eckroth, D. "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd. ed. Vol. 9, 11, 18. John Wiley & sons. N.Y., USA (1980).
- [5] Castellan, W., *Fisicoquímica.*, 1era. ed. en español., Fondo Educativo Interamericano., (1982).
- [6] Alexejew, W. *Parkt Che.* 25,518 (1882).
- [7] Shaw, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry.* 2nd. Edition 1970.
- [8] Harkins, W. y Jordan, H. *J. Am. Soc.* 52,1751 (1930).
- [9] Norma ASTM D 971-50.
- [10] Trejo, L.M., Costas, M. y Patterson, D., *Int. Data Series A.* Vol 1 , pag 9-50 (1991).
- [11] León, J. *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Química. UNAM. (1991)
- [12] Allende, A. *Tesis de Licenciatura.* Facultad de Química. UNAM. (1991).
- [13] Bircumshaw, L. *J. Chem. Soc.* 121, 887 (1922).
- [14] Livingston, M. y Neidle, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 35, 1856 (1913).

- [15] a) Jasper, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol 1, No. 4 (1972).  
 b) Riddick y Runger. *Techniques of Chemistry*. Vol II 3er Edition.
- [16] Cambell A. N., Kartzmark, E.M., Anand S.C., Cheng Y., Dzikowski H.P. y Skrynyk S.M., *Com. J. Chem.*, 46, 2399 (1968).
- [17] Sienko M.J., *en solutions Métal-Ammoniac: Propriétés Physico-Chimiques, Colloque Weyl* (Lille, 1963) pp 23-40.
- [18] Antonow G.M., *J. Chim. Phys.*, 5, 364 (1907).
- [19] Khosla M.P. y Widom B., *J. Colloid Int. Sci.*, 76, 375 (1980).
- [20] McLure I.A. y Edmonds B., *J. Chem. Phys.*, 70, (8), 3999 (1979).
- [21] McLure I.A., Edmonds B. y Lal M., *Nature*, 241, 71 (1973).
- [22] Widom B., *J. Chem. Phys.*, 67 (3), 872 (1977).
- [23] Bikerman J.J., *Surface Chemistry Theory and Applications*, p. 69 (1958).
- [24] Trejo L.M., *Tesis de Maestría*, Facultad de Química. UNAM (1990).
- [25] Rubio R.G., Cáceres M., Masegosa R.M., Andreolli-Ball L., Costas M. y Patterson D., *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 93, 48(1989).
- [26] Poser C.I. y Sánchez I.C., *Macromolecules*, 14, 361 (1981).
- [27] Prigogine I. y Marechal J., *J. Colloid Sci.*, 7, 122 (1952).
- [28] Smith J., Mc Gill University. comunicación personal.
- [29] Slow K.S. y Patterson D., *J. Phys. Chem.*, 77, 356 (1973).
- [30] Treszczanowicz T., Benson G.C. y Lu B.C.Y., *J. Chem. Eng. Data*, 33, 379 (1988).

[31] Elizalde F., Gracia J. y Costas M., *J. Phys. Chem.*, 92, 3565 (1988).

• Bibliografía no consultada en la referencia original.