



19
28

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ECUACIONES DE ESTADO NO
EMPIRICAS EN SUPERFICIES FLUIDAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CRISTOBAL BENJAMIN AVIÑA GUERRERO



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

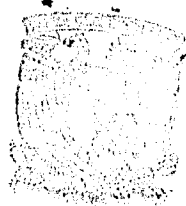


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.



EXAMENES
NACIONALES
QUÍMICA

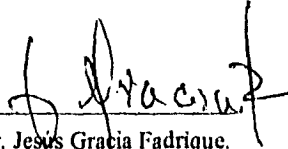
JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

- PRESIDENTE:** Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE.
VOCAL: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.
SECRETARIO: Prof. MARÍA EUGENIA COSTAS BASÍN.
1er. SUPLENTE: Prof. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA.
2do. SUPLENTE: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:


Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:


Cristóbal Benjamín Aviña Guerrero.

Dedicatorias y Agradecimientos

A Dios antes que nadie, por haberme permitido finalizar con bien esta etapa tan importante en mi vida.

A mis Padres, Sara Guerrero y Cristóbal Aviña, por su ejemplo de constancia, esfuerzo, apoyo y sacrificio, los cuales ahora empiezan a dar frutos. A pesar de todas las dificultades, siempre salimos adelante.

A mis hermanos Andrés y Laura, porque quiero que algún día sientan también la felicidad de lograr metas importantes en su vida; gracias por su apoyo y los momentos incomparables que hemos vivido.

A mis amigos y compañeros de la Facultad de Química, famosos y no famosos también, sin ustedes nada de esto sería posible, en especial, Enrique T. y L. Diego, por el gran equipo que fuimos durante 4 años.

A mis compañeros del Laboratorio de Termofísica: Amparo, Paty, Ma. Elena, Lupita, Marcia, Ricardo, Javier, Erich, Isidro, por todo, mil gracias.

Al Dr. Jesús Gracia F., por sus ideas, sugerencias, conocimiento y por haber tenido la paciencia y el empuje para que este trabajo se lograra.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Universidad del Pueblo y mi Alma Mater.

A Fundación U.N.A.M., por el apoyo económico.

A todas aquellas personas que de alguna forma han invertido su tiempo y esfuerzo en mi formación, esta es una prueba de que no los han desperdiciado, en especial Toño, Ubaldo, Néstor, Amaury y el Profesor Juan Carlos Flores Partida, quien por su consejo fue que escogí esta difícil pero fascinante carrera.

Contenido

	Página
Introducción.	I
Nomenclatura.	IV
Capítulo 1 Fisicoquímica de Superficies.	
1.1) Tensión Superficial.	1
1.1.1) <i>Tensión Superficial de Líquidos Puros.</i>	
1.1.2) <i>Variación de la Tensión Superficial con la Temperatura.</i>	
1.2) Tensión Superficial de Disoluciones.	3
1.3) Presión Superficial.	3
1.4) Medición de la Tensión Superficial.	4
1.4.1) <i>Métodos basados en el rompimiento de la superficie.</i>	
1.4.2) <i>Métodos basados en la forma.</i>	
1.4.3) <i>Métodos basados en tubos capilares.</i>	
1.5) Agentes Tensoactivos.	9
1.6) Concentración micelar crítica (C.M.C.).	9
1.7) Potenciales termodinámicos con presencia de superficies.	10
1.7.1) <i>Energía interna.</i>	
1.7.2) <i>Energía libre de Helmholtz.</i>	
1.7.3) <i>Entalpía.</i>	
1.7.3) <i>Energía libre de Gibbs.</i>	
1.8) Ecuación de Gibbs-Duhem.	13
1.9) Ecuación de adsorción de Gibbs.	14
1.10) Variación de la entropía superficial con la temperatura.	16
Capítulo 2. Ecuaciones de Estado de Superficie.	
2.0) Introducción.	18
2.1) Gas Ideal Bidimensional.	18

2.2) Ecuaciones de Estado No-Ideales Tipo Bidimensionales.	19
2.3) Relación π/x a dilución infinita.	20
2.4) Potencial Químico de Superficie.	21
2.4.1) <i>Potencial químico en referencia a Ley de Raoult.</i>	
2.4.2) <i>Potencial químico en función de θ.</i>	
2.5) Energía estándar de micelización.	27
2.6) Ecuaciones de estado no empíricas de superficie.	28
2.6.1) <i>Ecuaciones de estado en sistemas ideales tipo Raoult.</i>	
2.6.2) <i>Ecuación de estado de Volmer.</i>	
2.6.3) <i>Ecuación de estado de Szyszkowski-Langmuir.</i>	
2.6.4) <i>Variación de la tensión superficial con la concentración. Tensión superficial en exceso.</i>	
2.7) Nueva medida de asociación.	41
Capítulo 3	
Resultados y Análisis.	
3.1) Procedimiento de cálculo.	45
3.2) Sistemas Ideales Tipo Raoult.	47
3.3) Sistemas Agua + n-Alcoholes.	52
3.4) Sistemas Agua + Isómeros del Butanol.	62
3.5) Sistema Agua + 2-Butoxietanol.	70
3.6) Sistemas Agua + Nonil Fenol Etoxilados.	76
3.7) Sistemas no-Acuosos.	85
Anexo	99
Capítulo 4	
Conclusiones	126
Bibliografía	128

Introducción

Uno de los principales objetivos de la Fisicoquímica de Superficies es la obtención de propiedades termodinámicas que permitan la descripción de los fenómenos que ocurren en las fronteras entre fases (en particular, para fines de este trabajo, fases fluidas), estableciendo la composición estructura y orientación de las moléculas. Son estas fronteras, -conocidas como interfases-, de donde se puede extraer información termodinámica básica que cobra mayor importancia cuando ocurren cambios en el área y la energía de superficie. Cuando se ha alcanzado la saturación superficial, la formación de agregados moleculares en el seno o bulto de una disolución representa la alternativa energética para el sistema. Este comportamiento, común en tensoactivos formales de uso industrial, no es del todo claro cuando hablamos de compuestos con bajo peso molecular. Para obtener esta información, es común recurrir a las ecuaciones de estado de superficie, que, al igual que las ecuaciones de estado usadas en gases, relacionan propiedades medibles para obtener otras propiedades que son útiles en aplicaciones prácticas. En los gases, las propiedades medibles son presión, temperatura y volumen; en el caso de las superficies o interfases, son la tensión interfacial o superficial, composición y temperatura.

Este trabajo tiene como objetivo mostrar bajo las representaciones de diferentes ecuaciones de estado bidimensionales que no contengan parámetros empíricos, datos de tensión superficial en función de la composición y la temperatura de familias de compuestos homólogos para obtener información termodinámica tal como concentración de asociación, energía estándar de adsorción y de micelización, etc., relacionándolo con otras propiedades tales como solubilidad, forma molecular, etc., analizando las semejanzas y desviaciones respecto de los resultados experimentales que se reportan en la literatura, bien sea de las mismas fuentes de donde se extrajeron dichos datos u otras, así como la topología general que presenten. La información así obtenida, ofrecerá un punto de vista más claro de los fenómenos y estructuras superficiales con el empleo de un nuevo modelo de asociación molecular.

Los sistemas seleccionados para estudio, son del tipo acuoso y no-acuoso, los primeros en modalidades de agregación molecular evidente y casos donde el anfífilo posee un volumen molar similar al del agua. Las ecuaciones no-empíricas aplicadas corresponden a los modelos ideal, de Volmer y Langmuir en sus versiones monocapa y multicapa, como novedad de expresión en términos de la concentración micelar crítica.

En el capítulo 1 se establecen los fenómenos y conceptos básicos en el estudio de la termodinámica de superficies, para después en el capítulo 2 desarrollar las ecuaciones que, aplicadas a los modelos mencionados, nos permitan determinar los parámetros de los cuales se extrae la información termodinámica requerida, que se presenta y se analiza en el capítulo 3; las conclusiones de este análisis están en el capítulo 4 y en el anexo se muestran los datos experimentales que se introdujeron en los diferentes modelos junto con su respectiva hoja de datos.

Nomenclatura:

Mayúsculas:

A	Area
A_0	Área Molecular Específica
Δ	Energía de Helmholtz
D	Diámetro
G	Energía de Gibbs
H	Entalpía
P	Presión
P^0	Presión de Vapor
Q	Calor
R	Constante Universal del Gas Ideal
R	Radio
S	Entropía
T	Temperatura Absoluta
T_c	Temperatura Crítica
U	Energía Interna
V	Volumen
W	Trabajo

Minúsculas:

b	Distancia
d	Diámetro
f	Factor de Corrección
g	Aceleración de la Gravedad
h, z	Altura
n_i	Número de Moles de la Especie i
p	Presión
r	Radio
t	Temperatura
v	Volumen Específico
w	Peso
x	Fracción mol

Simbolos Griegos:

β	Coefficiente de Reparto Bulto-Superficie
δ	Derivada Total
∂	Derivada Parcial
ϕ	Función de Asociación
Γ_i	Concentración o Exceso Superficial de la Especie i
Γ_s	Concentración Superficial de Saturación
λ	Area por Mol
μ	Potencial Químico
π	Presión Superficial
π^ϕ	Diferencia de Tensiones Superficiales entre 2 componentes
θ	Fracción de Espacios Ocupados
σ	Tensión Superficial
Σ	Suma

Superíndices:

(1)	Referida al Componente 1
0	Estándar o Componente Puro
b	Bulto o Lejos del Efecto de Paredes
s	Región Superficial o Interfacial

Subíndices:

i	Componente i.
c	Crítico.
0	Componente Puro
e	Ecuatorial
1, 2...	Componente 1, 2...
s	Saturación

Capítulo 1

Fisicoquímica de Superficies^{1,2,3}

1.1) Tensión Superficial (σ)

1.1.1) Tensión Superficial de Líquidos Puros.

Sean dos fases fluidas en contacto, la región que las delimita se conoce como interfase, la Fisicoquímica de superficies estudia los fenómenos que ocurren en estas interfases. Una propiedad de toda interfase es la tensión interfacial (caso de la interfase líquido-líquido) o superficial (en el caso de la interfase gas-líquido); en el caso de la interfase gas-líquido, la tensión superficial es una fuerza que actúa en dirección perpendicular sobre una línea de 1 cm. de longitud en la superficie del líquido, esta fuerza es el resultado de la tendencia a adquirir el estado de mínima energía, como lo hace una gota que adquiere la forma esférica, la cual corresponde a un estado de mínima área de superficie (estado de mínima energía). En efecto, una gota de cualquier líquido puro, en equilibrio con su vapor, y en ausencia de fuerzas externas adquiere espontáneamente la forma de una esfera, que corresponde a un estado de mínima relación superficie-volumen. El fenómeno de tensión superficial se debe a las fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del líquido, la resultante de todas esas fuerzas desemboca en una fuerza perpendicular a la superficie y hacia el seno del líquido, tal como se observa en la siguiente figura:

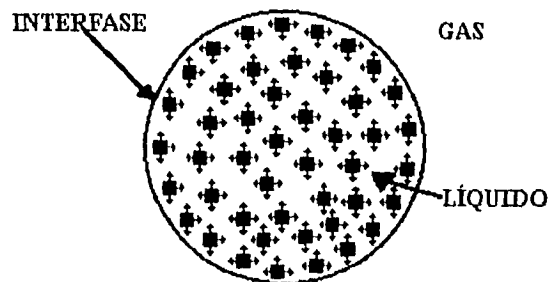


Figura 1.1: Fuerzas intermoleculares en la superficie y en el seno de un líquido.

Las moléculas superficiales están sujetas a una fuerza que las atrae normalmente hacia el interior de la superficie. La superficie, por lo tanto tiene un

estado de tensión lateral y de aquí resulta el efecto de tensión superficial. Para una superficie plana, la tensión superficial se define como la fuerza que actúa paralelamente a la superficie y en ángulo recto en una línea de longitud unitaria localizada en la superficie; desde otro punto de vista, se puede definir la tensión superficial como el trabajo necesario para aumentar en una unidad el área superficial. De aquí que las unidades de la tensión superficial sean ergio/cm² (sistema cgs), o por análisis dimensional (y comúnmente aceptado), también se puede representar por dina/cm. o bien, en sistema MKS, mN/m.

$$\sigma [=] \text{erg./cm.} \quad [=] \text{dina/cm.} \quad [=] \text{mN/m} \quad (1.1)$$

1.1.2) Variación de la Tensión Superficial con la Temperatura.

La tensión superficial (σ) disminuye con el aumento de la temperatura de un modo prácticamente lineal lejos del punto crítico, donde $\sigma=0$. Algunos de los modelos desarrollados para representar este comportamiento son los siguientes:

a) Modelo de Van der Waals.

Una de las ecuaciones más comunes para representar el cambio de la tensión superficial con respecto a la temperatura es la propuesta por Van der Waals⁴

$$\sigma = \sigma^0 (1 - T / T_c)^n \quad (1.2)$$

Para predecir el valor de tensión superficial por medio de la ecuación (1.2), se debe contar con una referencia a una temperatura de la tensión superficial (σ^0) así como datos de temperatura crítica (T_c); n se conoce como exponente crítico. Van der Waals predijo un valor de $n=3/2$ e investigadores posteriores como Guggenheim⁵ propusieron $n=11/9$, un valor muy cercano para la mayoría de los líquidos.

b) Modelo de Eötvös.

Otra de las ecuaciones que han tratado de representar este comportamiento es atribuida a Eötvös (1886).

$$\sigma v^{2/3} = k(T_c - T) \quad (1.3)$$

Donde v es el volumen molar. Según la ecuación (1.3), al acercarse la temperatura al punto crítico, la tensión superficial tiende a cero. sin embargo la interfase se vuelve difusa y es difícil establecerlo, de aquí que Ramsay y Shields reemplazaron T_c por $(T_c - 6)$; de cualquier forma la constante k es aproximadamente la misma para la mayoría de los líquidos y tiene un valor de 2.1 erg./K.

1.2) Tensión Superficial de Disoluciones.

La adición de segundos componentes a un líquido puro, generalmente produce cambios en la tensión superficial, a saber pueden aumentarla o disminuirla (lo más común), o en pocos casos no la afectan significativamente.

Estos comportamientos se identifican claramente cuando se trata del caso acuoso: Si la tensión superficial aumenta, se trata generalmente de disoluciones de electrolitos fuertes. Para las disoluciones de electrolitos débiles, se halla un tenue abatimiento de la tensión superficial o no apreciable, la tensión superficial permanece prácticamente constante.

Finalmente, el comportamiento más común es el abatimiento de la tensión superficial con respecto a la concentración de soluto. Los compuestos que producen estos cambios se denominan tensoactivos, debido precisamente a esta capacidad de abatir la tensión superficial en un disolvente. Compuestos con estas propiedades corresponden a alcoholes, sustancias de alto peso molecular y tensoactivos formales de uso industrial.

1.3) Presión Superficial (π).

La presión superficial se define como el abatimiento en la tensión superficial que se produce al agregar un soluto (tensoactivo) a un líquido, y se puede entender como una presión bidimensional debido a la presión de una monocapa en expansión que se opone a la contracción normal de la interfase.

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (1.4)$$

Donde π =presión superficial; σ_0 =Tensión superficial del disolvente puro.
 σ =Tensión superficial de la disolución.

1.4) Medición de la Tensión Superficial.

La necesidad de precisión y exactitud en datos de tensión superficial, ha promovido el desarrollo de más y mejores métodos para medir la tensión superficial, pues se trata de la propiedad más importante en la Fisicoquímica de superficies; en este trabajo, se ha tratado de seleccionar de la literatura datos que posean calidad en la medición, en particular, datos obtenidos por medio de métodos de forma que permitan observar buenas representaciones al aplicar ecuaciones de estado. Existen varios métodos para medir la tensión superficial, los cuales en forma general se clasifican en métodos basados en: a)Rompimiento de la superficie, b)Forma, y c)Fenómenos en tubos capilares, que se basan en la medición de alturas de líquido.

1.4.1) Métodos Basados en el Rompimiento de la Superficie.

Tensiómetro de Du-Noüy.

Este método se basa en la medición de la fuerza necesaria para levantar un anillo de alambre de Pt-Ir colocado en la superficie del líquido, el método requiere de correcciones posteriores a la medición ya que el anillo levanta un volumen de líquido; esta corrección se denomina corrección por volumen levantado y consiste en determinar un parámetro adimensional por el que se multiplica la lectura original.

Placa de Wilhelmy.

Este método es similar al anterior, sólo que en lugar de anillo se usa una placa metálica que cuelga de uno de los platillos de una balanza: al tratar de retirar la placa, se produce un cambio en el área de superficie del líquido, la cual está relacionada con la fuerza aplicada y por lo tanto, con la tensión superficial. Este método no requiere de correcciones posteriores.

1.4.2) Métodos Basados en la Forma.

Presión máxima de burbuja.

Este método está basado en la ecuación de Laplace:

$$RT \ln \frac{P_r}{P_0} = \frac{2\sigma V}{r} \quad (1.5)$$

Cuando se empieza a formar una burbuja en la punta de un tubo de radio r , su radio de curvatura es grande al principio, y disminuye al aumentar la adición de gas. Así, se necesitará mayor presión para producir este aumento de volumen; cuando la burbuja es semiesférica, la presión necesaria llegará a un valor máximo y el nuevo aumento de volumen hará que aumente el radio de curvatura. Como la presión necesaria para mantener la burbuja disminuye al aumentar el volumen, todo aumento de presión por encima de ΔP producirá un crecimiento indefinido y desprendimiento de la burbuja. Así, habrá cierta presión crítica $P_{m\acute{a}x}$, necesaria para que se forme y se desprenda la burbuja. Esta presión máxima será mayor que ΔP por ρgh , o presión hidrostática del líquido a la profundidad h a que se encuentra la burbuja

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh \quad (1.6)$$

Donde ρ =Densidad del líquido; r =Radio del tubo; h =altura a que se encuentra la burbuja; g =aceleración de la gravedad.

Método de volumen o pesada de gota.

Este es un método un poco más exacto que el anterior, de hecho es el más conveniente para la mayoría de los laboratorios ya sea para medir tensión interfacial o superficial. El método consiste en formar gotas del líquido en uno de los extremos de un tubo, permitiéndolas caer libremente en un recipiente hasta que se ha recolectado lo suficiente para determinar el peso de cada gota. Una de las primeras expresiones para determinar el peso de las gotas fue propuesta por Tate(1864):

$$W = 2\pi r\sigma \quad (1.7)$$

La ecuación (1.7) se basa en el argumento de que la máxima fuerza para soportar el peso de cada gota está dado por la circunferencia de la boquilla veces la tensión superficial. Sin embargo este peso es menor al real, ya que una parte de la gota (hasta 40%) no cae, sino que permanece remanente en la boquilla, de aquí que Harkins y Brown propusieron el uso de un factor de corrección f

$$W = 2\pi r\sigma f \quad (1.8)$$

Donde f es una función del radio del tubo, la constante del capilar y del volumen de la gota.

Método de la gota pendiente⁶.

Este método fue introducido por Worthington (1889) y Feguson (1912), y consiste en suspender una gota del líquido en una boquilla y se registra el perfil; a partir de las dimensiones de la gota y de parámetros de forma adimensionales, se estima la tensión superficial o interfacial. El tratamiento matemático más usado para este método fue sugerido por Andreas, Hauser y Tucker⁷: En la intersección de la superficie con el eje de revolución los radios de curvatura son iguales, entonces la diferencia de presiones está dada por la ecuación (1.9):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{b} - \rho g z \quad (1.9)$$

Igualando esta expresión con la ecuación de Young-Laplace obtenemos

$$\sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] = \frac{2\sigma}{b} - \rho g z \quad (1.10)$$

Sustituyendo los radios de curvatura en su forma diferencial se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$Z'' + \frac{Z'}{X} [1 + (Z')^2] = [2 - \beta Z] [1 + (Z')^2]^{3/2} \quad (1.11)$$

$$\text{Donde: } \beta = \frac{\rho g b^2}{\sigma}; \quad X = \frac{x}{b}; \quad Z = \frac{z}{b}; \quad Z' = \frac{\partial z}{\partial x}; \quad Z'' = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

El parámetro β describe la forma de la superficie, mientras que se puede definir otro parámetro S , relacionado con el tamaño de la gota

$$S = \frac{d_e}{d_s} \quad (1.12)$$

Donde d_e es el diámetro ecuatorial de la gota y d_s es un diámetro medido a una distancia igual al diámetro ecuatorial desde el ápice (fig 1.2).

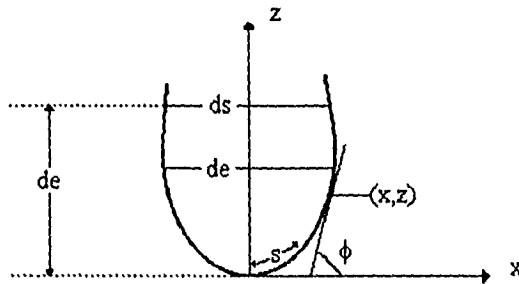


Figura 1.2. Variables Geométricas en el Método de Gota Pendiente.

Una tercera cantidad función de la forma es la relación d_e/b , el diámetro ecuatorial al radio de curvatura en el ápice. Así, es posible definir:

$$H = \beta \left[\frac{d_e}{b} \right]^2 \quad (1.13)$$

Que es función de S , reorganizando la expresión de β :

$$\sigma = \frac{\rho g b^2}{\beta} = \frac{\rho g d_c^2}{\beta (d_c / b)^2} = \frac{\rho g d_c^2}{H} \quad (1.14)$$

De esta manera se construyen tablas de S contra 1/H para poder determinar la tensión superficial

1.4.3) Métodos Basados en Tubos Capilares.

Ascenso capilar.

Este es el método clásico para la determinación de la tensión superficial; un líquido que moja las paredes del capilar se elevará, mientras que uno que no moja, caerá: Si el capilar es de forma circular en su sección transversal, entonces la diferencia de presión en la interfase está dada por la ecuación de Young-Laplace

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.15)$$

Donde σ es la tensión superficial del líquido y r es el radio del capilar. La diferencia de presiones debe ser también igual a la caída de presión hidrostática en la columna de líquido del capilar, esto está dado por la ecuación (1.16)

$$\Delta P = \Delta \rho g h \quad (1.16)$$

Donde $\Delta \rho$ es la diferencia de densidades entre las fases líquido y gas. Igualando las ecuaciones (1.15), (1.16) y en términos de σ

$$\sigma = \frac{rgh\Delta\rho}{2} \quad (1.17)$$

Todos los métodos explicados, no miden la tensión superficial en estricto equilibrio Líquido-Vapor, ya que existe en el sistema aire, tanto en la fase vapor

como disuelto en el líquido, de aquí que se han desarrollado sistemas como el de triple capilar, en el cual, antes de realizar la medición, se extrae el aire; a pesar de esta precaución, se ha observado que las diferencias no son significativas, y por lo tanto, los métodos convencionales resultan suficientes para la mayoría de las necesidades.

1.5) Agentes Tensoactivos.

En general, se conoce como agente tensoactivo (o anfífilo) todo material capaz de abatir la tensión superficial de un disolvente de manera brusca, esto es debido a que el tensoactivo se concentra en la superficie por la tendencia natural del sistema a alcanzar el estado de mínima energía. Los tensoactivos formales poseen características propias tales como la formación de micelas a ciertas concentraciones y alcanzan el valor de presión superficial máximo a concentraciones menores al 0.1% en peso y se clasifican de manera general en aniónicos, catiónicos, no-iónicos y anfófilos de acuerdo a su estructura química.

1.6) Concentración Micelar Crítica (C.M.C.).

Una disolución acuosa de estearato de sodio, a bajas concentraciones, contiene iones de sodio y estearato individuales dispersados a través de la disolución de la misma forma que una disolución de cualquier sal iónica ordinaria. A cierta concentración definida, los iones estearato se agregan en "racimos" llamados *micelas*, se dice entonces que se ha alcanzado la *concentración micelar crítica c.m.c.*, o concentración de asociación molecular. La micela es aproximadamente esférica y las cadenas hidrocarbonadas se encuentran en el interior, dejando los grupos polares $-COO^-$ sobre la superficie exterior estabilizando la micela en la disolución acuosa. La c.m.c. produce cambios muy marcados en las propiedades de las disoluciones como los son tensión superficial, conductividad eléctrica, presión osmótica, debido a lo cual es fácilmente detectable.

1.7) Potenciales Termodinámicos con Presencia de Superficies.

1.7.1) Energía Interna (U).

Sea un sistema cerrado que se compone de dos fases α y β en equilibrio, por lo tanto, también la interfase que las delimita.

De acuerdo con la Termodinámica clásica, para un sistema cerrado un cambio diferencial en la energía interna está dado por la ecuación (1.18):

$$U = \delta Q + \delta W \quad (1.18)$$

Donde Q es calor y W es trabajo. Como se trata de un sistema cerrado, los cambios diferenciales son reversibles, y por lo tanto, si T representa la temperatura absoluta del sistema, S la entropía, V el volumen y p la presión:

$$Q = T\delta S \quad (1.19) \quad W = -p\delta V \quad (1.20)$$

Sustituyendo (1.19) y (1.20) en la ecuación (1.18), queda:

$$U = T\delta S - p\delta V \quad (1.21)$$

Si ahora consideramos que el sistema es abierto y multicomponente:

$$U = T\delta S - p\delta V + \sum_i \mu_i \delta n_i \quad (1.22)$$

Donde μ_i representa el potencial químico del componente i y n_i el número de moles de dicho componente. Ahora bien, el trabajo desarrollado por el sistema puede cambiar el volumen de las fases así como el área de la interfase, por lo tanto, se debe considerar un término adicional:

$$W = -p\delta V + \sigma\delta A \quad (1.23)$$

Donde A es el área de la interfase, y el término $\sigma\delta A$ el trabajo de superficie. Entonces, la ecuación (1.22) es como

$$U = T\delta S - p\delta V + \sigma\delta A + \sum_i \mu_i \delta n_i \quad (1.24)$$

De la Ec.(1.24), la expresión termodinámica de la tensión superficial como función de la energía interna es:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (1.25)$$

1.7.2) Energía Libre de Helmholtz (A).

La energía libre de Helmholtz se define como:

$$A = U - TS \quad (1.26)$$

La diferencial completa de la energía libre de Helmholtz es:

$$A = \delta U - T\delta S - S\delta T \quad (1.27)$$

Si sustituimos en (1.27) la ecuación (1.24), obtenemos:

$$A = -S\delta T - p\delta V + \sigma\delta A + \sum_i \mu_i \delta n_i \quad (1.28)$$

Entonces podemos expresar la tensión superficial en función de la energía libre de Helmholtz como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} \quad (1.29)$$

1.7.3) Entalpía (H).

La Entalpía, por definición es:

$$H = U + pV \quad (1.30)$$

La diferencial completa de la Entalpía es:

$$H = \delta U + p\delta V + V\delta p \quad (1.31)$$

Si la ecuación (1.31) la combinamos con (1.24), obtenemos:

$$H = T\delta S + V\delta p + \sigma\delta A + \sum_i \mu\delta n_i \quad (1.32)$$

Entonces la tensión superficial en función de la Entalpía es:

$$\sigma = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S, p, n_i} \quad (1.33)$$

1.7.4) Energía Libre de Gibbs (G).

La definición de energía libre de Gibbs, es:

$$G = U + pV - TS \quad (1.34)$$

La diferencial completa de la Energía de Gibbs es:

$$G = \delta U + p\delta V + V\delta p - T\delta S - S\delta T \quad (1.35)$$

Si combinamos (1.35) con la ecuación (1.24), obtenemos:

$$G = V\delta p - S\delta T + \sigma\delta A + \sum \mu_i \delta n_i \quad (1.36)$$

Entonces podemos expresar la tensión superficial en función de la energía libre de Gibbs como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n_i} \quad (1.37)$$

1.8) Ecuación de Gibbs-Duhem

Consideremos una fase que forma parte de un sistema heterogéneo, como un sistema abierto homogéneo. Aplicando la ecuación (1.24) para superficies:

$$U^s = T\delta S^s - p\delta V^s + \sigma\delta A + \sum \mu_i^s \delta n_i^s \quad (1.38)$$

Este potencial es función únicamente de propiedades extensivas, por lo tanto podemos usar su forma integral:

$$U^s = TS^s - pV^s + \sigma A + \sum \mu_i^s n_i^s \quad (1.39)$$

Podemos diferenciar la ecuación (1.39) obteniendo

$$U^s = T\delta S^s + S^s\delta T - p\delta V^s - V^s\delta p + \sigma\delta A + A\delta\sigma + \sum \mu_i^s \delta n_i^s + \sum n_i^s \delta \mu_i^s \quad (1.40)$$

para igualar el resultado con la ecuación fundamental -Ec.(1.24)- aplicada a superficies, obtenemos:

$$S^s \delta T - V^s \delta p + A \delta \sigma + \sum n_i^s \delta \mu_i^s = 0 \quad (1.41)$$

Que es la ecuación de Gibbs-Duhem considerando superficies y es fundamental en la termodinámica de superficies.

1.9) Ecuación de Adsorción de Gibbs

Uno de los principales objetivos de la química de superficies es determinar la cantidad de material que se adsorbe en la interfase y la comparación de las propiedades de superficie con las del bulto.

La ecuación de adsorción de Gibbs relaciona las concentraciones superficiales con las del bulto y con la tensión superficial. En los sistemas donde se puede medir tanto σ como n_j , la ecuación de adsorción de Gibbs es útil para determinar parámetros como concentración superficial, área superficial, energía estándar de adsorción y otros parámetros termodinámicos de superficie.

A pesar de que la interfase posee un espesor de algunos diámetros moleculares, para fines de este trabajo se tomará en cuenta la convención de Gibbs, la cual establece a la interfase solamente como un plano geométrico de separación entre dos fases, y por lo tanto con volumen cero, entonces la ecuación (1.41) toma la forma:

$$S^s \delta T + A \delta \sigma + \sum n_i^s \delta \mu_i^s = 0 \quad (1.42)$$

A temperatura constante:

$$A \delta \sigma + \sum n_i^s \delta \mu_i^s = 0 \quad (1.43)$$

Dividiendo por el área de la interfase se obtiene:

$$\sigma + \sum \frac{n_i^s}{A} \delta\mu_i^s = 0 \quad (1.44)$$

El término n_i^s/A representa la concentración superficial del componente i y se representa como Γ_i , entonces esta última expresión se escribe como:

$$-\delta\sigma = \sum \Gamma_i \delta\mu_i^s \quad (1.45)$$

que es la expresión general de la ecuación de adsorción de Gibbs. Si consideramos un sistema binario, esta ecuación toma la forma:

$$-\delta\sigma = \Gamma_1 \delta\mu_1^s + \Gamma_2 \delta\mu_2^s \quad (1.46)$$

Si el componente 1 es el disolvente, la convención de Gibbs indica que $\Gamma_1=0$, y se puede expresar la adsorción relativa:

$$-\delta\sigma = \Gamma_2^{(1)} \delta\mu_2^s \quad (1.47)$$

pero además, por la termodinámica clásica se tiene que en la región de idealidad, el potencial químico de una especie en una mezcla en el seno de la disolución es:

$$\mu_2^b = \mu_2^{b^0} + RT \ln x_2 \quad (1.48)$$

donde $\mu_2^{b^0}$ es el potencial químico estándar del componente dos y x_2 es su fracción mol, el superíndice b indica que se refiere al bulto o seno de la disolución. En el equilibrio, este potencial será igual al potencial del mismo componente en la superficie, $\mu_2^b = \mu_2^s$, entonces:

$$\mu_2^s = RT \Delta n x_2 \quad (1.49)$$

y la ecuación de adsorción queda:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta \ln x_2} \right) \quad (1.50)$$

En términos de la presión superficial:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\delta\pi}{\delta \ln x_2} \right) \quad (1.51)$$

ó

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\delta\pi}{\delta x_2} \right) \quad (1.52)$$

Que es la ecuación de adsorción de Gibbs en su forma más práctica. Obsérvese que se pudo haber llegado a esta misma ecuación partiendo de cualquiera de los potenciales termodinámicos usando la ecuación de Gibbs-Duhem.

1.10) Variación de la Entropía Superficial con la Temperatura

Retomando la ecuación (1.42):

$$S' \delta T + A \delta \sigma + \sum n^i \delta \mu_i = 0 \quad (1.42)$$

Si la referimos a un componente puro, el término $n_i \delta \mu_i = 0$, y la ecuación toma la forma:

$$S' \delta T + A \delta \sigma = 0 \quad (1.53)$$

Rearreglando:

$$\frac{\delta\sigma}{\delta T} = -\frac{S^s}{A} \quad (1.54)$$

Es decir, la variación de la tensión superficial con respecto a la temperatura, corresponde a la entropía por unidad de área, es decir, estamos relacionando propiedades medibles como son la temperatura y la tensión superficial con una propiedad termodinámica como la entropía, he aquí la importancia de contar con correlaciones como las ecuaciones (1.2) y (1.3) que expresen de una manera confiable la variación de la tensión superficial con la temperatura.

Capítulo 2

Ecuaciones de Estado de Superficie¹

2.0) Introducción².

Un sistema se encuentra en un estado o condición definidos cuando todas sus propiedades tienen valores definidos determinados por el estado del sistema. Así, el estado del sistema se describe especificando los valores de algunas o de todas sus propiedades. La *ecuación de estado* de un sistema es la relación matemática que relaciona esas propiedades, en un gas son masa, presión, volumen, y temperatura. Cuando hablamos de una interfase o superficie, existen también funciones que relacionan propiedades superficiales como presión superficial, área superficial, para obtener otros parámetros que son útiles en las aplicaciones de la Química de superficies.

2.1) Gas Ideal Bidimensional.

En la región a dilución infinita, las interacciones soluto-soluto no son significativas (i.e. aplica la Ley de Henry o de Raoult). En esta región, la variación de la tensión superficial con la concentración es lineal:

$$\sigma = \sigma^0 - b \cdot x_2 \quad (2.1)$$

ó

$$\pi = b \cdot x_2 \quad (2.2)$$

Por la ecuación de adsorción de Gibbs tenemos:

$$\frac{\delta\pi}{\delta x_2} = \frac{\Gamma_2 RT}{x_2} \quad (2.3)$$

A dilución infinita, la variación de la presión superficial con respecto a la composición es constante -Ec.(2.2)-, así que la ecuación (2.3) es como:

$$b \cdot x_2 = \Gamma_2^{(1)} RT \longrightarrow \pi = \Gamma_2^{(1)} RT \quad (2.4)$$

Por definición $\Gamma_2^{(1)} = 1/A$, entonces

$$\pi \lambda = kT \quad ; \quad \pi A = RT \quad (2.5)$$

Donde λ y A representan área por molécula y por mol respectivamente. La ecuación (2.5) es análoga a la Ley del Gas Ideal $pV=RT$. En disoluciones diluidas la película de soluto adsorbido obedece esta ecuación de estado bidimensional tipo gas ideal.

2.2) Ecuaciones de Estado No-Ideales Tipo Bidimensionales

Las desviaciones de la ecuación del gas ideal bidimensional se pueden observar usando la Ec.(2.5), trazando $\pi A/RT$ vs π , análogamente al caso de un gas trazando pV/RT vs p : por ejemplo, para una serie de n-alcoholes, se encuentra que las desviaciones son mayores conforme se incrementa la presión superficial, sin embargo, a valores bajos de π , se tiende a alcanzar el valor límite de $\pi A/RT$, en la unidad. Se han propuesto varias ecuaciones de estado para los gases no ideales bidimensionales, generalmente por analogía con los gases normales. Volmer y Manhart adicionaron una corrección por covolumen a la ley del gas ideal:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (2.6)$$

Donde A_0 representa el área excluida por mol y proporciona una medida de las fuerzas cohesivas en analogía al parámetro v_0 de la ecuación de Van der Waals para gases. A valores altos de π , se puede recurrir también a la ecuación de Amagat para gases a alta presión, la forma en dos dimensiones es:

$$\pi(A - A_0) = qRT \quad (2.7)$$

Donde q da una medida de las fuerzas cohesivas, rearreglando la ecuación (2.7) a su forma lineal:

$$\pi A / RT = (A_0 / RT)\pi + q \quad (2.8)$$

Se puede usar también una versión bidimensional de la ecuación de Van der Waals:

$$(\pi + a / A^2)(A - A_0) = RT \quad (2.9)$$

2.3) Relación π/x en la Región a Dilución Infinita.

De la ecuación de adsorción de Gibbs -Ec.(1.52)-, en términos de la fracción de espacios ocupados θ :

$$\theta = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_s} = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{\delta\pi}{\delta x} \right)_T \quad (2.10)$$

A dilución infinita, la relación $\delta\pi/\delta x$ es constante, entonces podemos definir una constante β , como un coeficiente de reparto entre la superficie y el bulto

$$\beta = \frac{1}{\Gamma_s RT} \left(\frac{\delta\pi}{\delta x} \right)_T \quad (2.11)$$

De donde:

$$\theta = \beta x \quad (2.12)$$

Que es la ecuación general que relaciona la concentración de bulto y de superficie.

De la ecuación de estado del gas ideal bidimensional:

$$\pi A = RT \quad \text{ó} \quad \pi = RT\Gamma_2^{(1)} \quad (2.13)$$

Por definición $\theta = \Gamma_2/\Gamma_s$, donde θ es la fracción de la superficie que se encuentra ocupada por una monocapa, entonces la Ec.(2.13) toma la forma:

$$\pi = \Gamma_s RT\theta \quad (2.14)$$

Pero la relación universal entre concentración de bulto y de superficie es $\theta = \beta x$, entonces:

$$\pi = \Gamma_s RT\beta x \quad \text{ó} \quad \pi = \Gamma_s RT \quad (2.15)$$

Las ecuaciones (2.15) tienen la forma $y=mx$; cualquier ecuación de estado de superficie, en la región de dilución infinita debe llevarnos invariablemente a recuperar la expresión del gas ideal bidimensional. Rearreglando la ecuación (2.15), tenemos que:

$$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT\beta \quad (2.16)$$

2.4) Potencial Químico de Superficie.

De acuerdo con la ecuación general de adsorción de Gibbs -Ec(1.45)-, tenemos que en términos de la tensión superficial, o su equivalente en presión superficial:

$$-\delta\sigma = \sum \Gamma_i \delta\mu_i \quad ; \quad \pi = \sum \Gamma_i \delta\mu_i \quad (2.17)$$

Además

$$\pi A = RT \quad \text{ó} \quad \frac{\pi}{\Gamma_2^{(1)}} = RT \quad (2.18)$$

Por la convención de Gibbs, tenemos que $\Gamma_1=0$, es decir, estamos tomando como referencia al disolvente para poder evaluar la concentración de superficie. Bajo esta convención, la concentración superficial del soluto o tensoactivo está nominada por $\Gamma_2^{(1)}$ y la ecuación de adsorción en términos de la presión superficial es:

$$\pi = \Gamma_2^{(1)} \cdot \delta\mu \quad (2.19)$$

ó

$$\mu_i^s = \frac{\delta\pi}{\Gamma_2^{(1)}} \quad (2.20)$$

Pero además tenemos por la ecuación del gas ideal bidimensional que $\Gamma_2^{(1)} = \pi / RT$, por lo tanto la ecuación toma la forma:

$$\mu_i^s = RT \frac{\delta\pi}{\pi} \quad (2.21)$$

Integrando el lado izquierdo desde el potencial químico de referencia $\mu_i^{s^0}$ hasta μ_i^s , y para el término derecho desde la presión de referencia π_0 hasta π

$$\mu_i^s = \mu_i^{s^0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (2.22)$$

Esta última ecuación representa al potencial químico de la especie i en la superficie en la región ideal, la ecuación (2.22) es similar a la conocida en la termodinámica clásica cuando se habla del bulto, sólo que en lugar de

concentraciones o actividades, el potencial químico de superficie está en función de la presión superficial.

Este potencial químico de superficie, en el equilibrio, debe ser igual al potencial químico del mismo componente que se encuentre en el seno de la disolución (bulto):

$$\mu_i^s = \mu_i^b \quad (2.23)$$

Donde el superíndice b indica bulto o lejos del efecto de paredes.

El potencial químico de una especie en disolución, en la región de idealidad es como:

$$\mu_i^b = \mu_i^{b^0} + RT \ln x_2 \quad (2.24)$$

Por la condición descrita de equilibrio, podemos comparar (2.22) y (2.24):

$$\mu_i^{b^0} + RT \ln x_2 = \mu_i^{s^0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (2.25)$$

Sea $\pi_0=1$ un estado de referencia de superficie, la ecuación (2.25) queda:

$$\mu_i^{b^0} - \mu_i^{s^0} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \quad (2.26)$$

La diferencia de potenciales químicos estándar se puede interpretar como un gradiente que provoca una transferencia de masa, y es un cambio de energía estándar de Gibbs, de acuerdo con este criterio, podemos escribir:

$$\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \quad (2.27)$$

El lado derecho de la ecuación (2.26) siempre será positivo, para que el lado izquierdo sea también positivo, se necesita cumplir que $\mu_i^{b^0} - \mu_i^{s^0} > 0$, lo cual implicaría que la transferencia de masa es de la superficie hacia el bulto, lo cual experimentalmente se ha visto que no ocurre, el tensoactivo tiende a formar primero la monocapa en la superficie, es decir, hay una transferencia de masa del bulto a la superficie, para que este proceso sea termodinámicamente espontáneo, se debe cumplir lo contrario, entonces:

$$-(\mu_i^{s^0} - \mu_i^{b^0}) = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2.28)$$

ó

$$-\Delta G^0 = RT \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} \quad (2.29)$$

El ΔG^0 es entonces, la energía estándar de adsorción.

2.4.1) Potencial Químico en Referencia a Ley de Raoult.

En el caso de 2 componentes que forman mezclas ideales, la presión superficial obedece la ecuación (2.30)

$$\pi = \pi^\phi x \quad (2.30)$$

Donde π^ϕ representa la diferencia de las tensiones superficiales de los componentes puros

$$\pi^\phi = \sigma_1^0 - \sigma_2^0 \quad (2.31)$$

Esto implica que para toda x entre cero y uno, la diferencia de tensiones superficiales de los componentes puros está dada por:

$$\pi^{\phi} = \pi / x \quad (2.32)$$

Si tomamos la Ec.(2.32) como estado de referencia y sustituimos la Ec.(2.15) en la Ec.(2.22) se obtiene

$$\mu_i^s = \mu_i^{s^{\circ}} + RT \ln \frac{\Gamma_s RT \beta x}{\pi_0} \quad (2.33)$$

Este potencial químico de superficie debe ser, en el equilibrio, igual al del bulto, sea $\pi_0=1$, entonces, comparando con (2.24)

$$\mu_i^{s^{\circ}} + RT \ln(x_2) = \mu_i^{s^{\circ}} + RT \ln(\Gamma_s RT \beta x_2) \quad (2.34)$$

Rearreglando como se hizo en las ecuaciones (2.28) y (2.29)

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln(\Gamma_s RT \beta) \quad (2.35)$$

Aquí, hemos llegado a una expresión que relaciona la energía estándar de adsorción con parámetros de concentración en la superficie (Γ_s) y coeficientes de reparto bulto-superficie (β), si comparamos (2.35) con (2.29), podemos escribir:

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \ln(\Gamma_s RT \beta) \quad (2.36)$$

Esta ecuación será de utilidad más adelante.

2.4.2) Potencial Químico en Función de θ .

Sea θ la fracción de espacios ocupados en la superficie, es decir la fracción superficial que ha sido ocupada por la monocapa.

Si escribimos el potencial químico en función de este parámetro

$$\mu_i^s = \mu_i^{s^0} + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad ; \quad \theta < 1 \quad (2.37)$$

Donde se ha escogido el estado de referencia $\theta=1/2$, pues con este valor se recupera el potencial químico estándar.

Nuestro interés está en ver que ocurre en la región de idealidad, es decir concentraciones pequeñas de tensoactivos, lo cual implica también valores pequeños de θ , tenemos que

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{\theta}{1-\theta} = \theta \quad (2.38)$$

Entonces el potencial químico de superficie toma la forma

$$\mu_i^s = \mu_i^{s^0} + RT \ln(\theta)_{x_i \rightarrow 0} \quad (2.39)$$

Comparando la Ec.(2.39) con el potencial químico del bulto -Ec.(2.24)-:

$$\mu_i^{b^0} + RT \ln(x_2) = \mu_i^{s^0} + RT \ln(\theta)_{x_i \rightarrow 0} \quad (2.40)$$

Se obtiene:

$$-(\mu_i^{s^0} - \mu_i^{b^0}) = RT \ln \left(\frac{\theta}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (2.41)$$

Pero la relación universal es $\theta = \beta x$, entonces

$$-(\mu_i^{s^0} - \mu_i^{b^0}) = -\Delta G^0 = RT \ln \beta \quad (2.42)$$

Si comparamos esta expresión con la Ec.(2.27), se observa que el coeficiente de reparto bulto superficie β tiene que ver con la energía estándar de adsorción en la región de dilución infinita.

2.5) Energía Estándar de Micelización.

La micelización es el proceso mediante el cual, las moléculas de anfífilo se agregan en "racimos" llamados micelas cuando se ha llegado a la concentración micelar crítica; en 2.4), se obtuvo una expresión para calcular el ΔG^0 de adsorción considerando un equilibrio entre las moléculas de la superficie y las del bulto; ahora, consideraremos un equilibrio entre las moléculas que están formando agregados y las que no, los potenciales químicos son como:

$$\mu^s = \mu^{s^0} + RT \ln \pi_s \quad (2.43)$$

$$\mu^b = \mu^{b^0} + RT \ln x_{c.m.c.} \quad (2.44)$$

Donde μ^s y μ^b representan los potenciales químicos de superficie (moléculas adsorbidas) y de bulto (moléculas en el seno de la disolución) respectivamente, π_s es la presión de saturación y $x_{c.m.c.}$ es la fracción mol de anfífilo en la concentración micelar crítica. En el equilibrio, ambos potenciales son iguales y la diferencia de potenciales químicos estándar es la energía de micelización

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln \frac{\pi_s}{x_{c.m.c.}} \quad (2.45)$$

Las fracciones mol en la región de la c.m.c. en tensoactivos formales son del orden de 10^{-5} a 10^{-7} , por lo que el término $\ln \pi_s$ no es significativo, entonces la ecuación (2.45) toma la forma

$$\Delta G_{mc}^0 = -RT \ln x_{mc} \quad (2.46)$$

2.6) Ecuaciones de Estado no Empíricas de Superficie.

2.6.1) Ecuaciones de Estado en Sistemas Ideales Tipo Raoult.

De la Ec. de adsorción de Gibbs, la concentración de superficie tiene un máximo en el momento en que se ha saturado la superficie:

$$\left(\frac{\delta \pi}{\delta \ln x} \right)_{máx} = \Gamma_{máx} RT \quad (2.47)$$

Si el sistema es ideal (tipo Raoult), la presión superficial viajará entre los valores de la tensión superficial de los componentes puros como $\pi = \pi^{\phi} x$, de donde $d\pi/dx = \pi^{\phi}$, entonces multiplicando por x en ambos lados de la ecuación:

$$x \frac{\delta \pi}{\delta x} = \pi^{\phi} x = \frac{\delta \pi}{\delta \ln x} \quad (2.48)$$

Entonces podemos escribir:

$$\left(\frac{\delta \pi}{\delta \ln x} \right)_{máx} = (\pi^{\phi} x)_{máx} \quad (2.49)$$

Para que el lado derecho de la ecuación sea máximo, x debe ser 1, es decir $(\pi^{\phi} x)_{máx} = \pi^{\phi}$, sustituyendo esto en la Ec.(2.47):

$$\pi^{\phi} = \Gamma_{máx} RT \quad (2.50)$$

Como $\pi = \pi^{\phi} x$ y $\Gamma_{máx} = \Gamma_s$, entonces resulta que

$$\pi = \Gamma_s RTx \quad (2.51)$$

Lo cual implica de acuerdo a la Ec.(2.15) que $\beta=1$.

2.6.2) Ecuación de Estado de Volmer

La ecuación de estado de Volmer, en su forma común es

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (2.52)$$

Donde π representa la presión superficial, A es el área superficial, A_0 es el área específica de la molécula, R es la constante universal del gas ideal y T es la temperatura absoluta. Por definición:

$$A = \frac{1}{\Gamma_2^{(1)}} \quad \text{y} \quad A_0 = \frac{1}{\Gamma_s} \quad (2.53)$$

Entonces:

$$\pi \left[\frac{1}{\Gamma_2^{(1)}} - \frac{1}{\Gamma_s} \right] = RT \quad (2.54)$$

$$\frac{1}{\Gamma_2^{(1)}} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (2.55)$$

Sustituyendo la ecuación de adsorción de Gibbs -Ec.(1.52)- se obtiene:

$$\frac{RT}{x_2} \frac{\delta\pi}{\delta x_2} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (2.56)$$

Dividiendo entre RT:

$$\frac{\delta x_2}{x_2} = \frac{\delta \pi}{\pi} + \frac{\delta \pi}{\Gamma_s RT} \quad (2.57)$$

La Ec.(2.57) se puede escribir como:

$$\ln(x_2) = \delta \ln(\pi) + \frac{\delta \pi}{\Gamma_s RT} \quad (2.58)$$

ó

$$\ln \frac{\pi}{x_2} = - \frac{\delta \pi}{\Gamma_s RT} \quad (2.59)$$

Integrando (2.59) desde la región a dilución infinita hasta un valor determinado de π y de π/x , esto es:

$$\int_{\left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x_2 \rightarrow 0}}^{\left(\frac{\pi}{x_2}\right)} \delta \ln \frac{\pi}{x_2} = - \frac{1}{\Gamma_s RT} \int_0^{\pi} \delta \pi \quad (2.60)$$

Se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right) = \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (2.61)$$

Usando la Ec.(2.36), la Ec.(2.61) toma la forma:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x_2}\right) = \ln(\Gamma_s RT\beta) - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (2.62)$$

Que es la forma lineal de la ecuación de Volmer, y es la más útil para poder obtener los parámetros de superficie β y Γ_s , la ecuación anterior es la de una línea recta con pendiente $-1/\Gamma_s RT$ y ordenada al origen $\ln(\Gamma_s RT\beta)$. El comportamiento típico que debe presentar una disolución acuosa de tensoactivo bajo esta representación, es el siguiente:

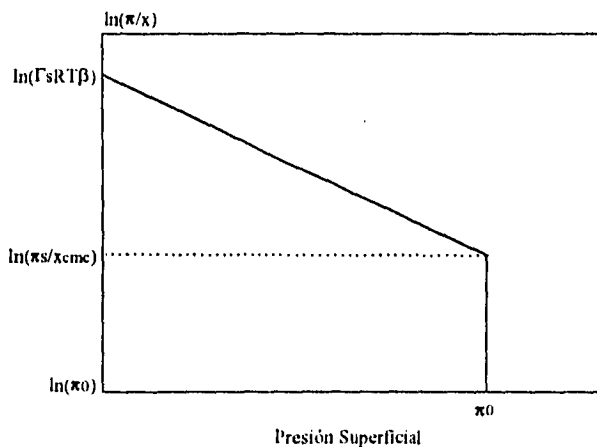


Figura 2.1. Representación de Volmer para un sistema tensoactivo-agua.

Cuando un sistema de este tipo cumple con la Ec.(2.62), el comportamiento es lineal en la relación π/x vs. π hasta antes de la c.m.c. si es que la presenta. La relación π/x es altamente sensible a las fluctuaciones experimentales y de aquí, que pueda ser empleada como prueba de consistencia en la región lineal. Cuando la Ec.(2.62) es empleada con datos presión-composición con la presencia de c.m.c., el comportamiento lineal se interrumpe en la c.m.c. y la función se “desploma” en los valores de la presión de saturación. Existen entonces dos comportamientos bien marcados en esta representación: El primero, lineal, el cual corresponde a la región anterior a la c.m.c., en este rango de concentración se establece la competencia entre la superficie y el bulto, o formación de agregados moleculares (micelas) y la solubilidad. Posteriormente, se llega a un valor de presión superficial constante, en este punto, se ha llegado a la c.m.c., la superficie se ha saturado de anfífilo y se han

empezado a formar agregados moleculares. De estas regiones, la que nos interesa es la lineal, ya que como se dijo representa la forma como se va cubriendo la superficie de una monocapa de tensoactivo, este es el objetivo de la química de superficies: establecer la cantidad de material que sale del bulto; entonces, para calcular los parámetros de superficie bajo esta representación, debemos desechar los datos donde ya no se aprecie un significativo abatimiento de la tensión superficial (o bien aumento de la presión superficial).

El comportamiento mostrado en la fig.2.1 corresponde a un sistema tensoactivo-agua; en algunos sistemas no acuosos, en lugar de obtenerse una línea con pendiente negativa, se obtiene una con pendiente positiva:

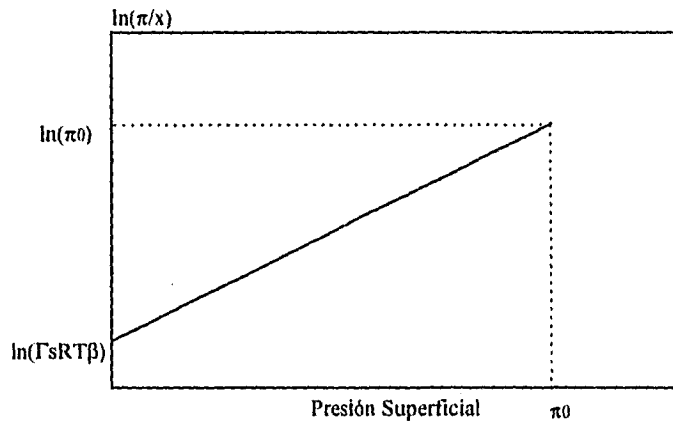


Figura 2.2. Representación de Volmer para un sistema con tensión superficial de exceso positiva

La anterior gráfica corresponde a un sistema n-alcohol/n-alcohol, el cual tiene la particularidad de presentar desviaciones del caso ideal con signo positivo, es decir, lo contrario al caso anterior de la disolución de tensoactivo. Por supuesto, el caso ideal tiene la forma de una línea recta con pendiente cero.

2.6.3) Ecuación de Estado de Szyszkowski-Langmuir

Se puede establecer un modelo que nos ayude a describir las regiones superficiales partiendo de la ecuación de adsorción de Langmuir. Las principales suposiciones que se establecieron para su desarrollo son: 1) No hay interacciones

moleculares del soluto ni del disolvente; 2) No se forman multicapas y 3) Todos los sitios activos son igualmente probables.

Una de las maneras de desarrollar el modelo, es basándose en dos hechos: Existe una cinética (rapidez) de adsorción y una de desorción:

$$v_{ad} = k_1 x_2 (1 - \theta) \quad ; \quad v_{de} = k_2 \theta \quad (2.63)$$

Donde θ es la fracción de espacio ocupado en la superficie, k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de adsorción y desorción respectivamente y x_2 es la fracción mol del adsorbato. En el equilibrio, ambas velocidades son iguales, entonces:

$$k_1 x_2 (1 - \theta) = k_2 \theta \quad (2.64)$$

$$\frac{k_1}{k_2} x_2 = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.65)$$

Por definición, $k_1/k_2 = \beta$,

$$\beta x_2 = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.66)$$

ó bien, en términos de β :

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (2.67)$$

Esta es la ecuación de estado de Langmuir, sin embargo, el interés está en obtener una forma de la ecuación tal que relacione la presión superficial de la disolución con la concentración en la interfase del adsorbato y con los parámetros de superficie Γ_s y β . A continuación se demostrará que esta ecuación de Langmuir es equivalente a la ecuación de estado de Szyszkowski, que la contiene implícitamente:

$$\pi = A \ln(1 + Bx_2) \quad (2.68)$$

Langmuir demostró que $A = \Gamma_s RT$ y $B = \beta$, sustituyendo esto en la Ec.(2.68) y derivándola con respecto a x_2 a temperatura constante:

$$\left(\frac{\delta \pi}{\delta x_2} \right)_T = \Gamma_s RT \frac{\beta}{1 + \beta x_2} \quad (2.69)$$

Sustituyendo esto último en la Ecuación de Adsorción de Gibbs -Ec.(1.52)-, se obtiene:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{x_2}{RT} \Gamma_s RT \frac{\beta}{1 + \beta x_2} \quad (2.70)$$

Simplificando y en términos de $\theta = \Gamma_2^{(1)} / \Gamma_s$:

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (2.71)$$

Con lo cual queda demostrado que la ecuación de Szyszkowski contiene implícitamente a la ecuación de Langmuir para monocapas, por esto, dicha ecuación se conoce como *Ecuación de Estado de Szyszkowski-Langmuir*. En este trabajo se ha utilizado también una modificación de dicha ecuación, la cual fue desarrollada por J. Gracia⁹, en su trabajo de doctorado y está hecha para aplicarse en sistemas de multicapa, en particular, cuando $\theta \leq 1$:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left(\frac{1 - x_2 + \beta x_2}{1 - x_2} \right) \quad (2.72)$$

O bien

$$\pi = \Gamma_s RT \ln \left(1 + \beta \frac{x_2}{1-x_2} \right) \quad (2.73)$$

Esta función presenta la ventaja de que se puede obtener toda la información termodinámica del sistema:

A valores intermedios de x_2 (o simplemente x), la ecuación (2.72), como caso particular, toma la forma:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (2.74)$$

El límite de (2.74) cuando x tiende a cero es:

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (2.75)$$

Por lo tanto:

$$\left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT \beta \quad (2.76)$$

Anteriormente, se obtuvo una expresión para calcular el ΔG estándar de adsorción en términos del cociente π/x a dilución infinita -Ec. (2.29)-, sin embargo, calcular experimentalmente dicho cociente, es complicado: En lugar de ello podemos sustituir la Ec.(2.76) en la Ec. (2.29), ya que los parámetros Γ_s y β se pueden calcular fácilmente por medio de un ajuste de datos experimentales con la Ec.(2.72) o la (2.73).

De la ecuación de adsorción de Gibbs -Ec. (1.52)-, en términos de θ , se tiene que

$$\theta = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{\delta \pi}{\delta x} \right) \quad (2.77)$$

Tomando la derivada de π con respecto a x de la ec.(2.72), y sustituyendo en (2.77):

$$\theta = \frac{\beta x}{(1-x)(1-x+\beta x)} \quad (2.78)$$

Esta última relación es la isoterma de adsorción de BET, que es usada en sistemas con adsorción en multicapa. A diferencia de la ecuación tradicional de Szyszkowski-Langmuir -Ec.(2.68)-, que se aplica exclusivamente como modelo para monocapa ($\theta < 1$), por lo tanto, la ecuación multicapa contiene el modelo de BET. La representación gráfica tiene la forma

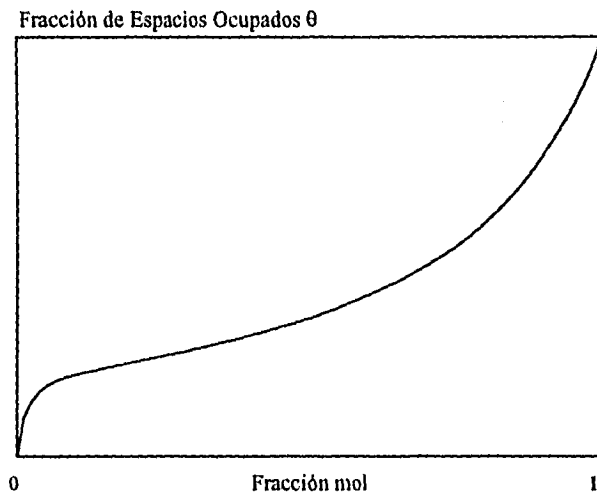


Fig 2.3. Representación Gráfica de la Isoterma de Adsorción de BET.

La ecuación (2.72) tiene la ventaja de tener disolución analítica para el caso en que $\theta=1$, a diferencia de la ecuación monocapa, la cual no está definida en este punto. Cuando se ha completado la primera monocapa, se ha llegado a la c.m.c., y por lo tanto θ toma el valor de 1, entonces, de la Ec. (2.78), se puede deducir fácilmente que

$$\beta = \frac{(1 - x_{c.m.c.})^2}{x_{c.m.c.}^2} \quad (2.79)$$

O bien en términos de β

$$x_{c.m.c.} = \frac{1}{\sqrt{\beta} + 1} \quad (2.80)$$

Sustituyendo la Ec.(2.79) en la Ec. (2.73):

$$\pi_s = \Gamma_s RT \ln \left(1 + \frac{(1 - x_{c.m.c.})^2}{x_{c.m.c.}^2} \frac{x_{c.m.c.}}{1 - x_{c.m.c.}} \right) \quad (2.81)$$

$$\pi_s = \Gamma_s RT \ln \left(1 + \frac{1 - x_{c.m.c.}}{x_{c.m.c.}} \right) \quad (2.82)$$

Entonces, de la ecuación (2.82), en la presión de saturación:

$$\pi_s = -\Gamma_s RT \ln x_{c.m.c.} \quad (2.83)$$

De la ecuación (2.46), la energía estándar de micelización es:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln x_{c.m.c.} \quad (2.46)$$

Entonces la Ec.(2.72) contiene también implícitamente la expresión general de la energía estándar de micelización, por lo tanto, la Ec. (2.72) nos da la información termodinámica completa acerca de sistemas multicapa.

El comportamiento de una disolución acuosa de tensoactivo bajo la representación de este modelo es el siguiente

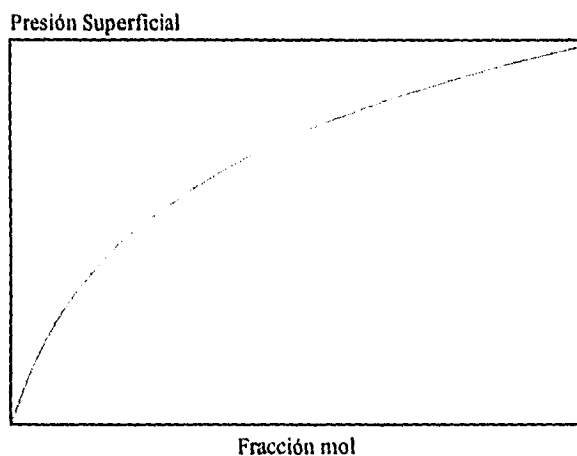


Figura 2.4. Representación de Langmuir para un sistema Tensoactivo-Agua

En el caso de los sistemas que presentan desviaciones positivas del caso ideal, la representación tiene la forma

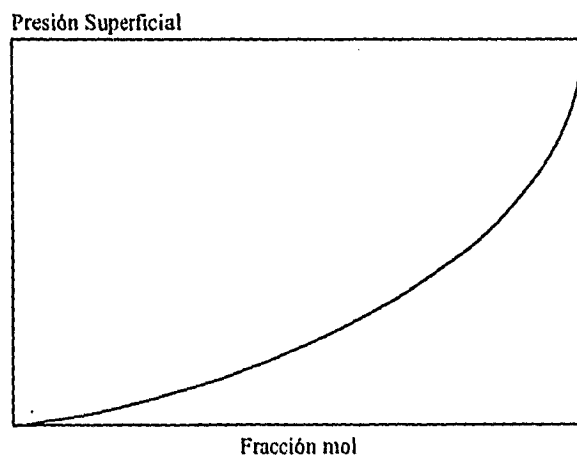


Fig. 2.5. Representación de Langmuir para sistemas con desviaciones positivas.

2.6.4) *Variación de la Tensión Superficial con la Concentración.*
Tensión Superficial en Exceso.

Al comparar el caso del abatimiento de la tensión superficial en disoluciones acuosas de tensoactivos con otro tipo de sistemas, se destaca la forma como esto ocurre con respecto al caso ideal: En el caso de una mezcla tipo gas ideal bidimensional, la tensión superficial varía en forma de línea recta entre los valores de tensión superficial de los componentes puros de acuerdo a la Ley de Raoult (Fig.2.6).

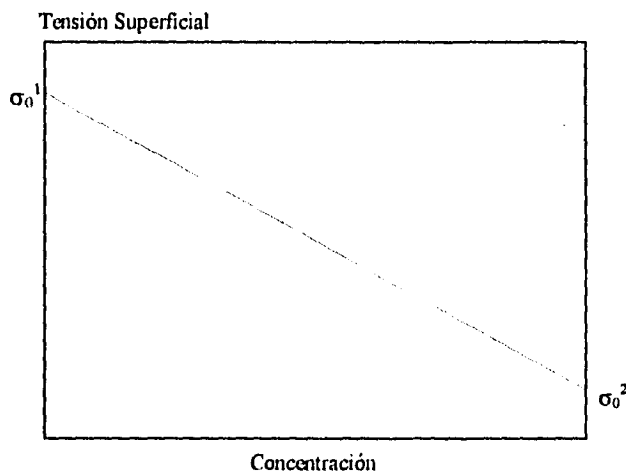


Figura 2.6. Tensión superficial en una mezcla tipo gas ideal bidimensional.

Existen dos tipos de desviaciones del caso ideal (Raoult): positivas y negativas. En el caso de disoluciones acuosas de tensoactivos, n-alcoholes, etc., las desviaciones son negativas, mientras que para la mayoría de los sistemas no acuosos, como lo son mezclas de alcoholes, las desviaciones son positivas (Fig.2.7):

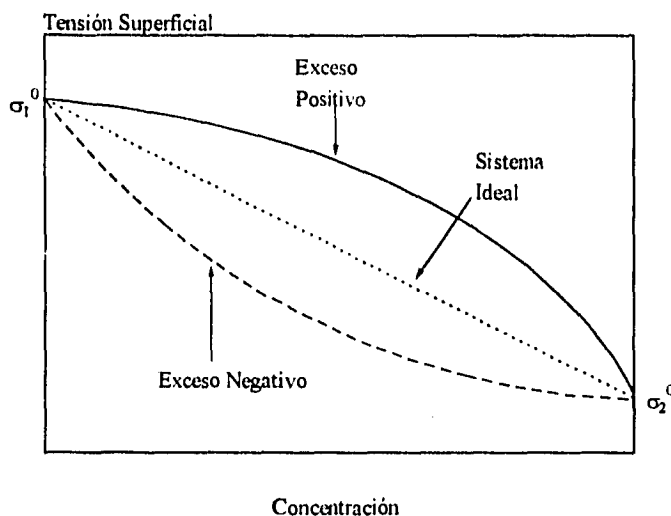


Figura 2.7. Desviaciones del caso ideal (Raoult).

El caso de exceso negativo es el más estudiado, ya que es este el comportamiento común de los tensoactivos formales. La Física de superficies ha desarrollado modelos que describen la relación entre las propiedades de superficie y de bullo para este tipo de sistemas. Al aplicar estos modelos a los sistemas donde existe exceso positivo, se obtienen resultados totalmente distintos a los comunes, lo cual hace difícil su descripción en términos de la Fisicoquímica de superficies. En este trabajo se han aplicado otro tipo de modelos que ofrecen resultados análogos para ambos tipos de sistemas, es decir, se puede describir a los sistemas con desviaciones positivas de manera que también se puedan relacionar los fenómenos de superficie con los del bullo, en particular, el fenómeno de asociación molecular. Los sistemas a los cuales se han aplicado dichos modelos corresponden básicamente a los del tipo no-acuoso, en particular, mezclas de n-alcoholes, así como sistemas que no presentan asociación en forma de c.m.c. (caso de mezclas n-alcohol/agua) de los cuales se cuenta con datos de tensión superficial en todo el rango de composición y sólo se limitan por propiedades de solubilidad en el caso de alcoholes con cadena carbonada larga. Estos sistemas mostraron una forma de asociación molecular al aplicar un nuevo modelo basado en la representación típica de Volmer.

2.7) Nueva Medida de Asociación¹⁰.

Este modelo es un indicador de asociación termodinámico y es una alternativa a los modelos tradicionales tipo monocapa, ya que proporciona mayor contenido de información en relación a las propiedades bulto-superficie, en particular la región de saturación y/o asociación. El modelo está basado en la ecuación de Volmer, que es una ecuación de estado superficial, donde las desviaciones de la idealidad son provocadas exclusivamente por efectos del área de exclusión.

Retomando la ecuación de Volmer en su forma lineal (Ec. 2.62).

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln(\Gamma_s RT\beta) - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (2.62)$$

Se explicó que en el caso de sistemas que presentan c.m.c., la función presenta un comportamiento lineal hasta antes de ésta y posteriormente ocurre un cambio de régimen debido a la formación de agregados moleculares en el valor de la presión de saturación. Cuando la presión superficial de la mezcla, toca la tensión superficial del componente adsorbido, la presión superficial de saturación π_s es igual a la diferencia de tensiones superficiales entre los componentes puros π_0 . (Fig. 2.8)

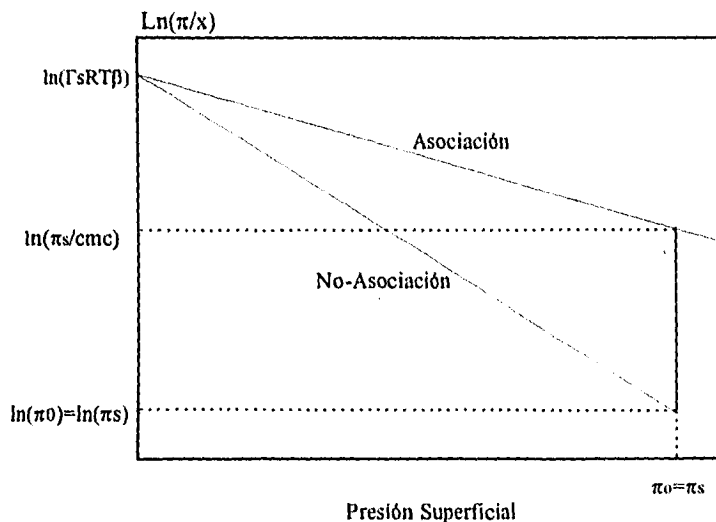


Fig. 2.8. Comparación entre modelos de Asociación y de No-Asociación.

La figura (2.8) muestra estos comportamientos, el típico en disoluciones con la presencia de anfífilos y sistemas hipotéticos que no presentan asociación.

Ahora bien, si los sistemas con asociación molecular presentan un cambio de régimen en la c.m.c. bajo esta representación, sistemas hipotéticos sin asociación carecen de este cambio y la función viajará de acuerdo a la Ec.(2.62) en todo el intervalo comprendido entre $0 \leq \pi \leq \pi_0$. Por lo tanto, podemos definir a la función de no-asociación como:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln(\Gamma_s RT\beta) - \left[\frac{\ln(\Gamma_s RT\beta) - \ln(\pi_0)}{\pi_0} \right] \pi \quad (2.84)$$

Esta función hipotética parte del mismo comportamiento a dilución infinita como lo hace el sistema real, pero no presenta cambio de pendiente. Es, en esencia, el mismo sistema original donde se ha cancelado la presencia de asociación.

En analogía a la capacidad calorífica molar aparente de asociación, podemos definir una energía estándar de adsorción aparente restando al comportamiento a dilución infinita dado por la Ec.(2.62) aquel dado por la Ec.(2.84).

$$\phi_{asoc} = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{exp} - \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{no-asoc.} \quad (2.85)$$

La forma de la Ec.(2.85) es similar a las formas obtenidas para la capacidad calorífica molar aparente de asociación: inicia la función en cero, ya que el comportamiento es el mismo a dilución infinita, adquiere un máximo en la concentración de asociación y posteriormente decae a cero en la presión de saturación. Gráficamente, este comportamiento se representa en la figura 2.9:

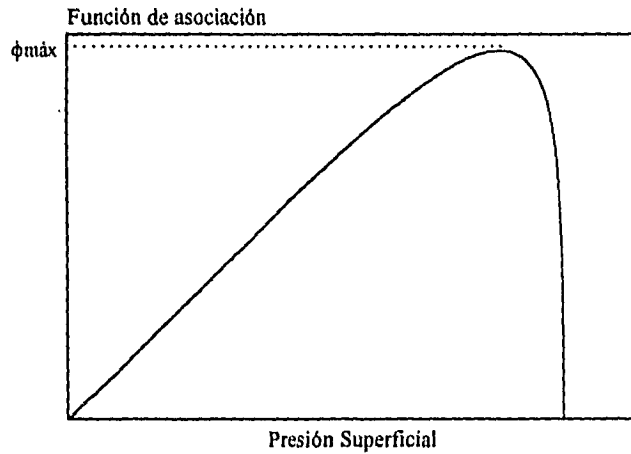


Fig. 2.9. Medida de Asociación

El comportamiento mostrado en la figura (2.9), corresponde al caso típico en el cual el sistema obedece primero al modelo de Volmer (antes que ocurra asociación molecular), para posteriormente desplomarse ya que no existe más variación de la tensión ó presión superficial a pesar de continuar agregando material a la mezcla (Valor de π_0), en este trabajo se mostrará el significado de esta función de acuerdo principalmente a la magnitud del máximo que presenta la gráfica: De acuerdo a la Ec.(2.23), los potenciales químicos de superficie y de bulo deben ser iguales en el equilibrio, si aplicamos esta afirmación en la concentración de asociación:

$$\mu^{0b} + RT \ln x_{c.m.c.} = \mu^{0s} + RT \ln \pi_s \quad (2.86)$$

Rearreglando:

$$\mu^{0s} - \mu^{0b} = RT \ln x_{c.m.c.} - RT \ln \pi_s \quad (2.87)$$

La diferencia de potenciales químicos estándar, es una diferencia de energía estándar de micelización puesto que nos estamos refiriendo a la región de la asociación molecular, entonces, podemos escribir:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln \left(\frac{x_{c.m.c.}}{\pi_s} \right) \quad (2.88)$$

En la Ec.(2.46), escribimos también una relación para calcular la energía estándar de micelización, se trata de la misma Ec.(2.88), bajo la consideración de que el logaritmo de la presión de saturación no es tan significativo como el término del logaritmo de la c.m.c., tal y como se puede observar en la Ec.(2.87).

Ahora bien, de la Figura 2.6, tomemos la diferencia entre las funciones de asociación y de No Asociación que corresponde al máximo de la Figura(2.9) ($\phi_{máx}$):

$$\phi_{máx} = \ln \left(\frac{\pi_s}{x_{c.m.c.}} \right) - \ln \pi_s \quad (2.89)$$

Considerando que el término de logaritmo de la presión de saturación no es significativo comparado con el de logaritmo de la c.m.c., y multiplicando por RT, obtenemos:

$$RT \phi_{máx} = -RT \ln x_{c.m.c.} \quad (2.90)$$

Entonces podemos concluir que el máximo de la función de la Figura (2.9) multiplicado por RT, corresponde a la menos energía estándar de micelización:

$$\Delta G_{mic}^0 = -RT \phi_{máx} \quad (2.91)$$

En el siguiente capítulo, se muestra el procedimiento de cálculo usado, los resultados obtenidos y su análisis con base en lo descrito en este capítulo para los datos de tensión superficial contra composición de todas las series de familias homólogas halladas en tesis, artículos, libros, etc.

Capítulo 3

Resultados y Análisis

3.1) Procedimiento de cálculo.

Se aplicó mediante una hoja de cálculo (Origin 3.0 para Windows) los modelos correspondientes a las ecuaciones (2.62), (2.72) y (2.85) en todos los casos, excepto donde se indique; los parámetros que se obtienen directamente de los ajustes son como:

Modelo de Volmer-Ec.(2.62)-: Se ajusta a una línea recta, donde la ordenada al origen (A) es $\ln(\Gamma sRT\beta)$ y la pendiente (B) es $-1/\Gamma sRT$

Modelos de Langmuir (monocapa y multicapa)-Ecs. (2.68) y (2.72)-: Se ajusta a un modelo del tipo $y=P1/n(1+P2X)$, donde X puede ser fracción mol (x) ó relación mol $\{x/(1-x)\}$ respectivamente, $P1=\Gamma sRT$ y $P2=\beta$.

Medida de asociación -Ec.(2.85)-: El parámetro a analizar es la magnitud del máximo.

En el modelo de Volmer, la regresión lineal es efectuada mediante un método lineal de mínimos cuadrados usando la ecuación:

$$y = A + Bx \quad (3.A)$$

Obteniéndose como resultado los parámetros de ordenada al origen (A) y su desviación estándar, pendiente (B) y su desviación estándar, coeficiente de correlación (R), probabilidad de que R es cero (P), número de datos (N) y la desviación estándar del ajuste, definida por

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2}{N - 2}} \quad (3.B)$$

Donde y_i son los datos o variable dependiente y $f(x_i)$ es la función de ajuste evaluada en x_i .

El método que usa la hoja de cálculo para ajustar la ecuación de Langmuir es el correspondiente al algoritmo de ajuste no-lineal de curvas basado en mínimos cuadrados de Marquardt-Levenberg, el cual crea la curva de ajuste por modificación sucesiva de los parámetros incógnita. Este es un método iterativo, en que la hoja de cálculo dibuja una curva, verifica que tan bien se ajusta a los datos, modifica los parámetros, dibuja una nueva curva, etc., hasta que se ha logrado el mejor ajuste; se usó una tolerancia de 0.05, este valor determina el criterio de finalización para el proceso de iteración: cuando el cambio relativo de χ^2 entre dos iteraciones es menor que la tolerancia, se ha llegado al fin del ajuste. El cambio relativo en χ^2 se define como

$$\Delta^r \chi^2 = \frac{|\chi_i^2 - \chi_{i-1}^2|}{\chi_i^2 + \chi_{i-1}^2} \quad (3.C)$$

Siendo χ^2 como

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (f(x_i) - y_i)^2}{N - n} \quad (3.D)$$

Donde x_i y y_i son datos de la tabla de valores, $f()$ es la función de ajuste, N es el número de datos, n es el número de parámetros y $N-n$ son los grados de libertad.

Los resultados que arroja este ajuste corresponden a los parámetros P1 y P2 con sus respectivas desviaciones estándar, y el valor de χ^2 .

En este capítulo se muestran en tablas los resultados obtenidos para cada familia de homólogos, seguidos del análisis con base en lo establecido en el capítulo 2, y las gráficas correspondientes a cada sistema, las cuales consisten casi siempre en las representaciones tensión superficial vs composición (σ vs x), presión superficial vs composición o representación de Langmuir (π vs x), representación de Volmer ($\ln(\pi/x)$ vs π) y medida de asociación (ϕ vs π). En el anexo se encuentran las tablas de datos experimentales y las hojas de cálculo completas para todos los sistemas.

Se comienza por analizar los sistemas más sencillos (tipo Raoult) correspondientes a mezclas de n -alcanos, para después analizar sistemas acuosos de n -alcoholes y tensoactivos formales, dejando al final sistemas del tipo n -alcohol+ n -alcohol, los cuales de acuerdo a los resultados obtenidos, merecieron especial atención.

3.2) Sistemas Ideales Tipo Raoult:

n-Hexano+n-Hexadecano
n-Nonano+n-Hexadecano
n-Dodecano+n-Hexadecano.

Los datos de tensión superficial en función de la composición y la temperatura fueron tomados de la Tesis de Licenciatura de Ma.C.J. Puig¹¹ y fueron medidos a las temperaturas de 20, 30, 40, y 50°C en todo el intervalo de composiciones.

Resultados:

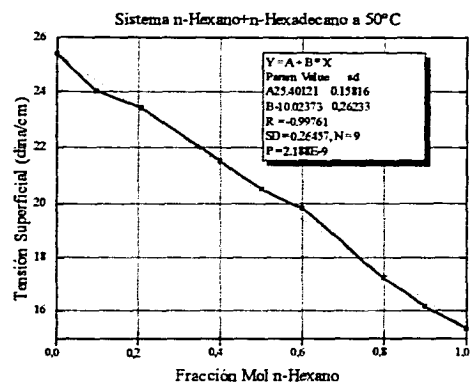
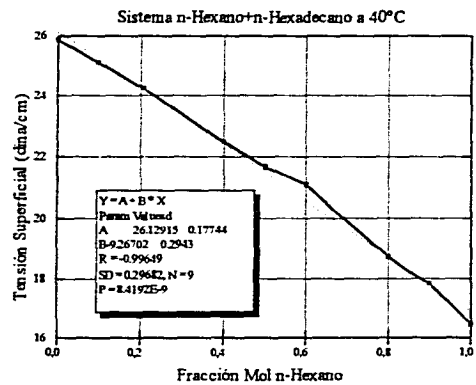
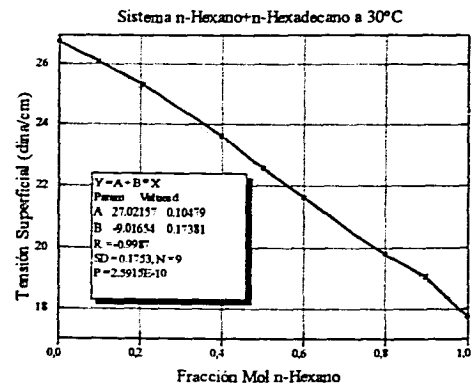
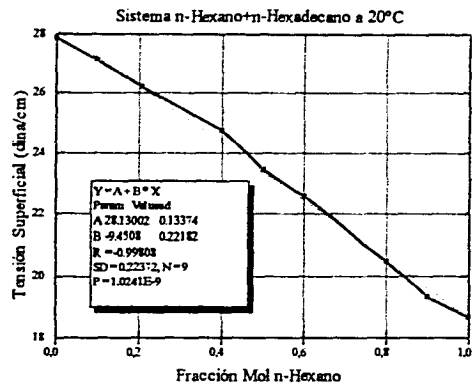
Sistema n-Hexano+n-Hexadecano			
Temperatura °C	Presión Sat. π_s (dina/cm.)	Γ_s mol/cm ²	Área/molécula Å ² /moléc.
20	9.18	$3.7665 \cdot 10^{-10}$	44.0876
30	9.02	$3.5788 \cdot 10^{-10}$	46.4002
40	9.44	$3.6258 \cdot 10^{-10}$	45.7983
50	10.06	$3.7444 \cdot 10^{-10}$	44.3481

Sistema n-Nonano+n-Hexadecano			
Temperatura °C	Presión Sat. π_s (dina/cm.)	Γ_s mol/cm ²	Área/molécula Å ² /moléc.
20	4.63	$1.8996 \cdot 10^{-10}$	87.4134
30	4.00	$1.5870 \cdot 10^{-10}$	104.6325
40	4.38	$1.6823 \cdot 10^{-10}$	98.7069
50	4.89	$1.8200 \cdot 10^{-10}$	91.2356

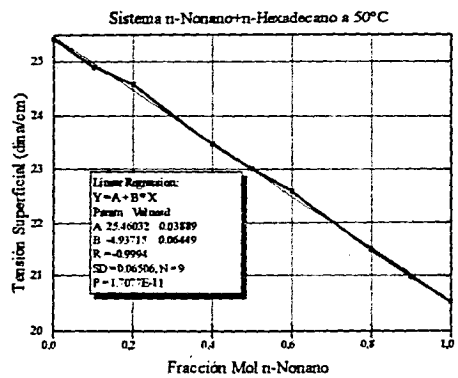
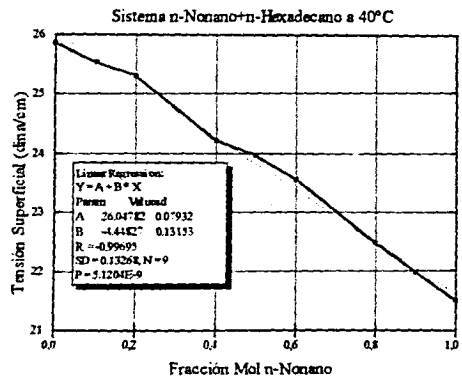
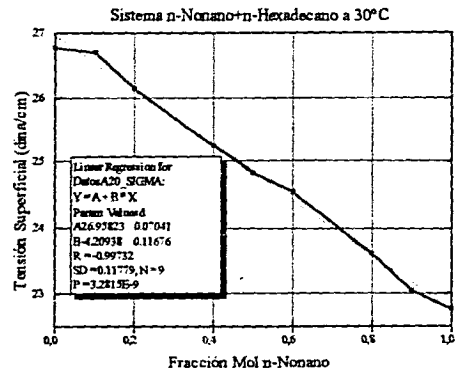
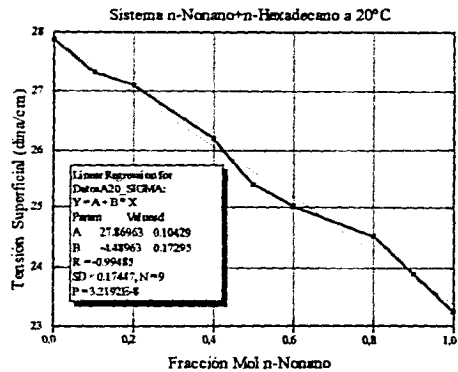
Sistema n-Dodecano+n-Hexadecano			
Temperatura °C	Presión Sat. π_s (dina/cm.)	Γ_s mol/cm ²	Área/molécula Å ² /moléc.
20	1.77	$7.2622 \cdot 10^{-11}$	228.6577
30	1.75	$6.9433 \cdot 10^{-11}$	239.1601
40	2.12	$8.1427 \cdot 10^{-11}$	203.9322
50	2.08	$7.7419 \cdot 10^{-11}$	214.4915

Los datos de tensión superficial en función de la composición y la temperatura para estos sistemas se pueden consultar en las tablas 1, 2 y 3 del anexo. Estos sistemas pertenecen al tipo ideal (Raoult), donde la tensión y presión superficial viajan linealmente en todo el ámbito de composiciones entre los valores de tensión superficial de los componentes puros, lo cual se puede verificar en la serie de gráficas que se presentan más adelante (figuras 3.2.1 a 3.2.12), por esta razón no se representaron con ecuaciones de estado.

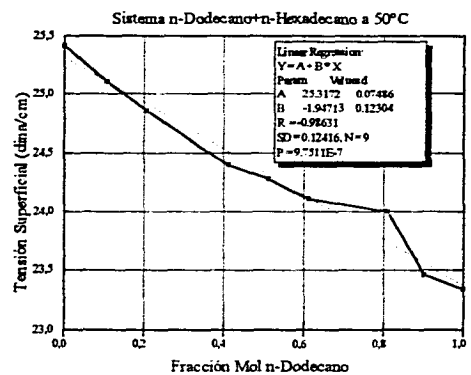
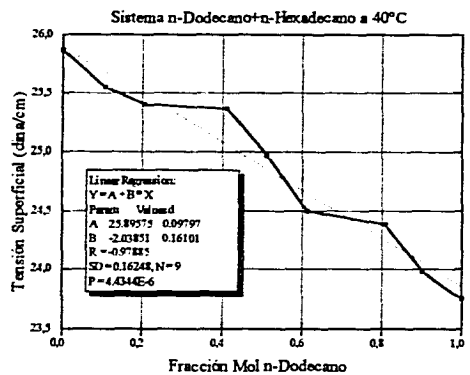
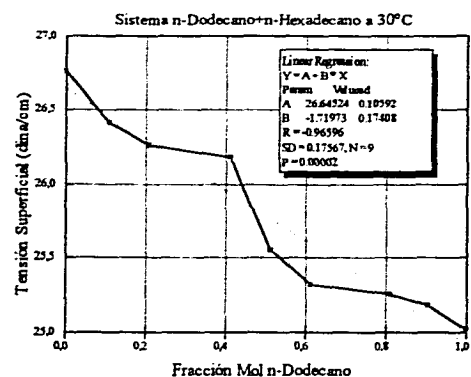
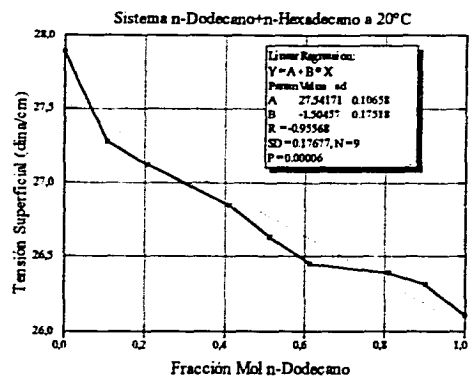
En el capítulo 2 se discutió el comportamiento de los sistemas ideales tipo Raoult, se demostró que el parámetro β tiene magnitud unitaria y cómo se calcula el valor de concentración superficial -Ecs. (2.50) y (2.51)-, por esta razón en las tablas anteriores sólo se muestra el valor de Γ_s . El valor de este parámetro es prácticamente constante a pesar de la variación de la temperatura, esto es más claro en el caso del sistema n-Hexano+n-Hexadecano; en los otros dos casos se puede considerar que las diferencias no son significativas si comparamos la magnitud de los resultados. El comportamiento ideal de estos casos se debe a que al agregar el componente que abate la tensión superficial, la molécula es tan semejante a la del disolvente (n-Hexadecano en todos los casos) que no produce una adsorción significativa, lo cual se refleja en la curva de tensión contra composición.



Figuras 3.2.1-3.2.4 correspondientes al Sistema n-Hexano+n-Hexadecano



Figuras 3.2.5-3.2.8 correspondientes al sistema n-Nonano+n-Hexadecano



Figuras 3.2.9-3.2.12 correspondientes al sistema n-Dodecano+n-Hexadecano

3.3) Sistemas: Agua + *n-Alcoholes:*
Metanol²
Etanol¹³
***n*-Butanol¹⁴**
***n*-Pentanol¹²**

Resultados:

<i>Ecuación de Volmer</i>							
Alcohol	Temp. °C	$\Gamma_s(*10^{10})$ mol/cm ²	Área por molécula Å ² /molec	β	$\Gamma_sRT\beta$	$\phi_{m\acute{a}x}$	x_{asoc} como $f(\phi_{m\acute{a}x})$ Ec.(2.89)
C ₁	30	8.1857	20.2829	32.24	678	0.28	0.755
C ₂	25	6.542	25.3791	186.7	3026	0.865	0.421
<i>n</i> -C ₄	25	9.99	16.6196	712.73	17561	3.67	0.025
<i>n</i> -C ₅	30	8.154	20.3618	3930.5	80742	4.66	0.00946

<i>Ec. de Langmuir</i>						
<i>(Ec Multicapa)</i>						
Alcohol	Temp. °C	$\Gamma_s(*10^{10})$ mol/cm ²	Área por molécula Å ² /cm ²	β	$\Gamma_sRT\beta$	x_{asoc} como $f(\beta)$ Ec.(2.80)
*C ₁	30	5.06	32.8122	53.214	665	0.12056
C ₂	25	4.588	36.1879	208.76	2374	0.06473
<i>n</i> -C ₄	25	6.036	27.5066	1164.3	17420	0.02847
<i>n</i> -C ₅	30	5.463	30.3917	4961.8	68323	0.01400

*Ecuación tipo monocapa

Análisis de Resultados.

La primera observación es la diferencia de valores obtenidos en los parámetros de superficie β y Γ_s de los dos modelos, a pesar de esto, el límite a dilución infinita $\Gamma_s RT \beta$ es similar para ambos modelos. La diferencia puede explicarse como sigue: si escribimos los modelos de Volmer y Langmuir (monocapa) en términos de la fracción de espacios ocupados θ :

$$\pi = \Gamma_s RT \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3.1)$$

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1-\theta) \quad (3.2)$$

Cuando θ tiende a cero, ambas ecuaciones toman la forma:

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad (3.3)$$

Lo cual explica la congruencia en los resultados del límite a dilución infinita $\Gamma_s RT \beta$, sin embargo, a valores moderados de θ , la diferencia se puede explicar si expresamos el término que contiene a θ como una serie infinita:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \theta + \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^3}{3} + \dots \quad (3.4)$$

$$-\ln(1-\theta) = \theta + \theta^2 + \theta^3 + \dots \quad (3.5)$$

De aquí podemos esperar que la magnitud de los parámetros calculados por el modelo de Langmuir sea mayor, lo cual es justamente lo que ocurre.

Concentración Máxima de Superficie como Área por molécula ($A=1/\Gamma_s$):

En principio, por lo menos para los n-alcoholes, se espera obtener valores similares, puesto que el área proyectada por la molécula sobre la superficie corresponde al área transversal, es decir viendo la molécula a través de su eje

longitudinal, esto se puede apreciar en el caso sobre todo del Metanol y el n-Pentanol, sin embargo el valor del área para el Etanol es significativamente mayor que el del Metanol, y menor en el caso del 1-butanol, las diferencias pueden explicarse tomando en cuenta que la temperatura de los sistemas es diferente.

Coefficiente de Reparto Bulto-Superficie (β):

Este parámetro presenta una clara tendencia a aumentar su magnitud conforme se incrementa la cadena hidrocarbonada, esto se debe principalmente a que precisamente a este hecho, la molécula se parece cada vez más a la de un tensoactivo formal, por lo tanto este parámetro toma valores similares a los conocidos para este tipo de compuestos, sobre todo en el caso del n-Pentanol.

Límite a dilución infinita ($\Gamma_3RT\beta$):

Primero, comparemos los resultados de ambos modelos con los valores de la literatura¹⁵:

Compuesto	Temperatura	Literatura	Volmer	Langmuir
	°C			
C ₁	30	430	678	665
C ₂	25	1342	3026	2374
n-C ₄	25	12330	17561	17420
n-C ₅	30	35100	80742	68323

Los valores obtenidos en este trabajo resultaron mayores que los reportados en la referencia, se intentó calcular nuevamente el límite a dilución infinita tomando sólo los primeros puntos en la representación π vs. x y ajustándolos a una línea recta, la pendiente de este ajuste corresponde al valor de $(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$, sin embargo, no se tuvo éxito, pues se obtuvo siempre un valor inferior. Sólo como resultado extra se muestra la relación de resultados entre este trabajo y la literatura:

Compuesto	$(\Gamma sRT\beta)_{Volmer} \div (\Gamma sRT\beta)_{lit}$	$(\Gamma sRT\beta)_{Langmuir} \div (\Gamma sRT\beta)_{lit}$
C ₁	1.577	1.546
C ₂	2.255	1.769
n-C ₄	1.428	1.416
n-C ₅	2.300	1.946

Máximo de la Medida de Asociación (ϕ):

La tendencia de este parámetro es aumentar su magnitud conforme es mayor la longitud de la cadena hidrocarbonada, esto es debido a que la molécula de alcohol se parece cada vez más a un tensoactivo formal, la parte hidrófila es la misma siempre (grupo funcional -OH), pero la parte hidrófoba (grupos funcionales -CH₂- y -CH₃) crece e influye cada vez más en el comportamiento de la actividad superficial del compuesto.

Análisis de sistemas:

Sistema: Agua/Metanol a 30°C

El Metanol es totalmente soluble en agua en cualquier proporción, de aquí que se cuente con datos de tensión superficial en todo el ámbito de composiciones, estos datos se pueden consultar en la tabla 4 del anexo. De acuerdo a lo observado en la gráfica de tensión superficial, el Metanol abate moderadamente la tensión superficial con respecto a la concentración (figura 3.3.1). Las desviaciones con respecto al caso ideal (Raoult) son negativas para todos los casos de alcoholes en agua que se presentan.

La gráfica de presión superficial (figura 3.3.2), contiene la representación tipo Langmuir π vs x , y los resultados del ajuste de los datos con el modelo de la Ec.(2.68), donde P1 y P2 corresponden a los parámetros A y B respectivamente, se usó este modelo en lugar de la Ec.(2.73), ya que esta última no está definida en el valor de $x=1$.

La figura 3.3.3 corresponde a la representación con el modelo de Volmer $\ln(\pi/x)$ vs. π (línea continua) con el cual no se aprecia forma alguna de asociación molecular, la línea semicontinua corresponde al ajuste por regresión lineal de los datos y la línea punteada a la función hipotética de no asociación de la Ec.(2.84). De

esta última línea podemos apreciar que cruza a la línea del modelo de Volmer, lo cual dará como resultado un comportamiento extraño en la representación dada por la medida de asociación ϕ (figura 3.3.4), donde los datos tienen primero valores negativos y después positivos. El valor máximo de esta función está alrededor de 0.26 en $\pi=33$ dina/cm.

Sistema Agua/Etanol a 25°C

A igual que en el caso del Metanol, el Etanol es totalmente miscible con el agua, por lo que también se cuenta con datos de tensión superficial en todo el ámbito de concentraciones (Tabla 5). El abatimiento de esta propiedad es más marcado que en el caso del Metanol, podemos observar en la figura 3.3.5 que a una misma concentración (por ejemplo 0.2), se ha producido un mayor descenso en el caso con Etanol a pesar de que estos dos alcoholes poseen tensiones superficiales similares (21-22 dina/cm).

En las figuras 3.3.6 y 3.3.7, se presentan los ajustes a los modelos de Langmuir y Volmer respectivamente, no se tomaron en cuenta todos los puntos para realizar tales ajustes, el criterio para seleccionar los datos que se introdujeron en los modelos fue tomar los puntos que bajo la representación de Volmer se ajustaran mejor a una línea recta, finalmente se tomaron los cuatro primeros puntos (la ordenada al origen es resultado del ajuste), pues se considera que los demás representan alguna forma de asociación molecular.

En la figura 3.3.8, se presenta la medida de asociación, bajo la cual el sistema presenta la topología de un sistema tensoactivo-agua. El máximo se obtiene cuando $\pi=39$ dina/cm. y es 0.83.

Sistema Agua/1-Butanol a 25°C

En este caso ya no se cuenta con datos en todo el ámbito de composiciones, debido a que este alcohol no es totalmente miscible en agua. De acuerdo con los datos de la tabla 6, el límite de solubilidad se halla alrededor de 7% en peso de 1-Butanol^{14,17}.

El abatimiento de la tensión superficial es mucho más marcado que en los 2 casos anteriores, a concentraciones menores al 2% en fracción mol, la tensión superficial está por debajo de 30 dina/cm (figura 3.3.9).

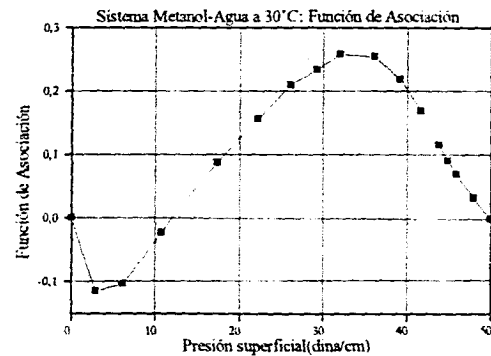
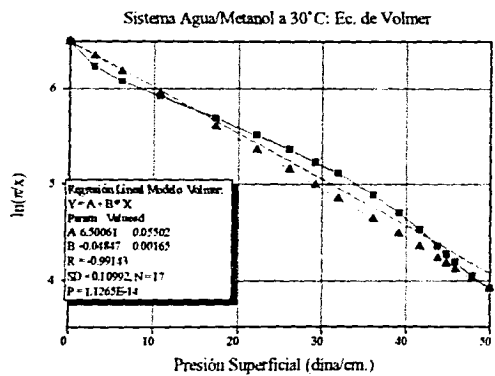
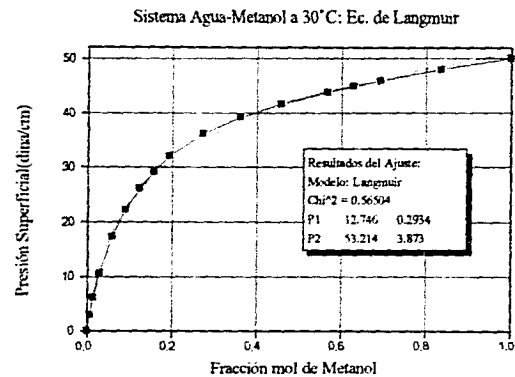
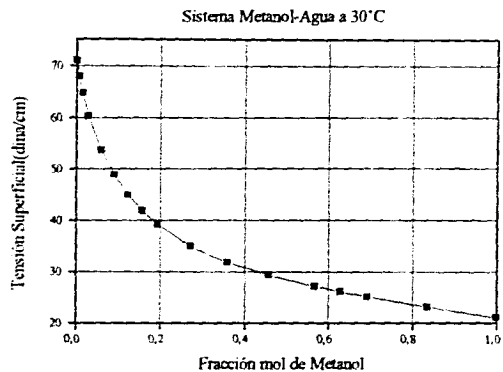
En la figura 3.3.10, se muestra la representación π vs. x , en este caso se usó como modelo la Ec.(2.73) y se introdujeron en ella todos los puntos experimentales excepto el valor del 1-Butanol puro.(línea punteada). Los parámetros de superficie obtenidos son de una magnitud que es comparable con los de un tensoactivo formal a diferencia de los casos del Metanol y del Etanol.

La figura 3.3.11 presenta los datos con el modelo de Volmer, todos los datos seleccionados ajustan bien en este modelo, lo que da idea de su calidad, ya que este modelo es muy sensible a los errores experimentales.

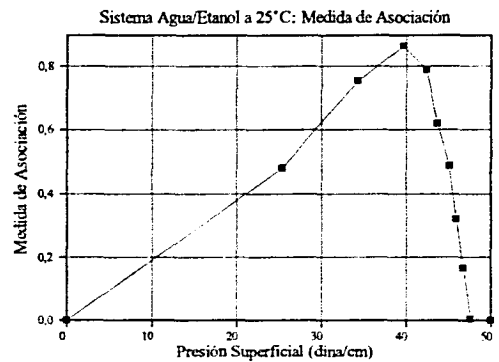
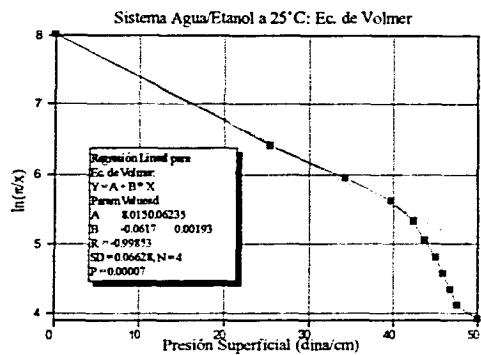
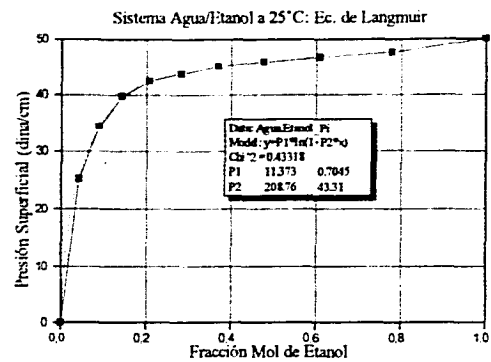
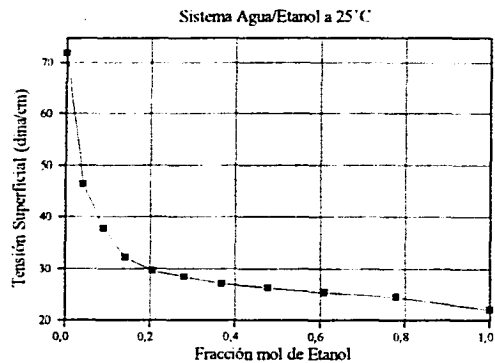
En la figura 3.3.12, se muestra la medida de asociación del sistema, los datos tienen la topología bien definida, tal como se presentó en la Figura 2.7, esta es la forma que presentan unos buenos datos experimentales al ser mostrados con esta representación. La magnitud del máximo de la gráfica es mucho mayor con respecto a los dos casos anteriores, lo cual indica que podemos pensar en una forma más marcada de asociación molecular, pues la forma de la molécula de 1-Butanol es más parecida a la de un tensoactivo formal.

Sistema Agua/n-Pentanol

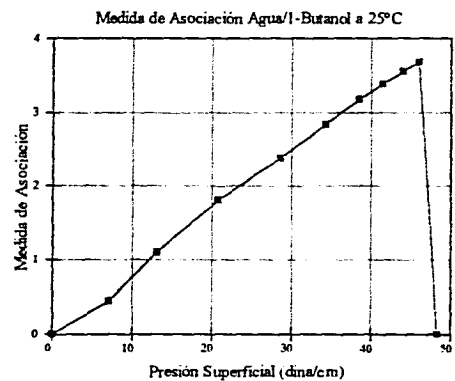
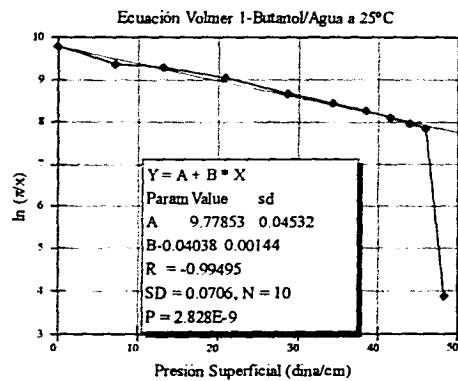
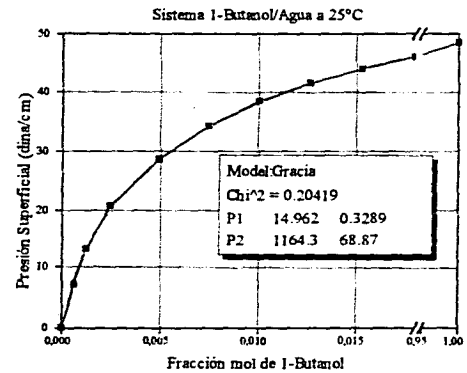
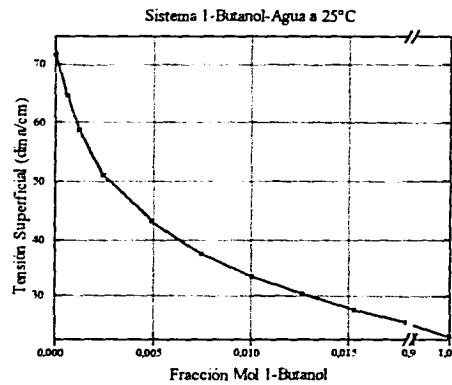
De los casos presentados de la familia de n-alcoholes, este es el que más se asemeja a un sistema típico tensoactivo-agua: a bajas concentraciones (menos del 0.5% en fracción mol) se obtiene un considerable abatimiento en la tensión superficial del disolvente (figura 3.3.13), además de la magnitud de los parámetros de superficie obtenidos, que efectivamente, tienen valores que son propios de ese tipo de sistemas. Nuevamente se introdujeron todos los datos en los modelos de ajuste excepto el correspondiente al n-Pentanol puro, tal y como se aprecia en las gráficas de Langmuir y Volmer. Por otro lado, en las figuras 3.3.15 y 3.3.16 (gráficas de Volmer y medida de asociación respectivamente), debe destacarse la calidad de los datos experimentales, obsérvese que en la representación de Volmer todos los puntos seleccionados ajustan a una línea recta, y en la representación de la medida de asociación, la topología es la esperada: una línea recta antes del máximo de la función y posteriormente un decaimiento brusco hasta el valor de π_0 .



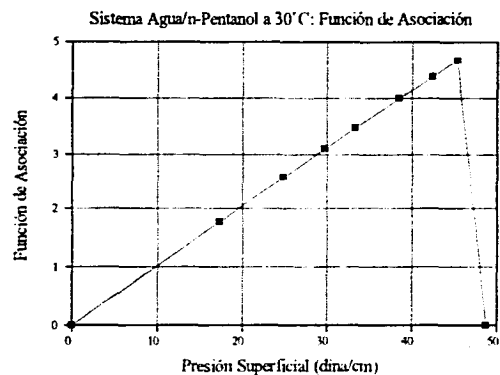
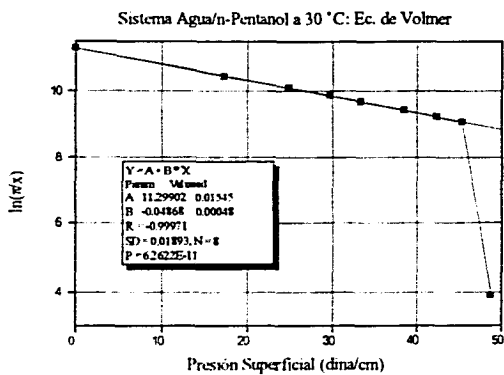
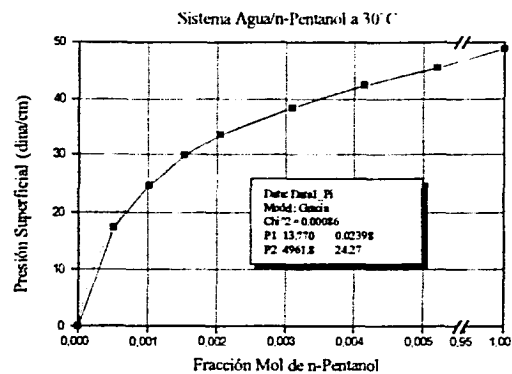
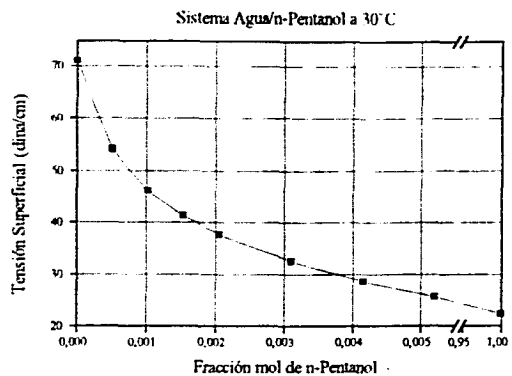
Figuras 3.3.1-3.3.4 correspondientes al sistema Agua+Metanol



Figuras 3.3.5-3.3.8 correspondientes al sistemas Agua+Etanol



Figuras 3.3.9-3.3.12 correspondientes al sistemas Agua+1-Butanol



Figuras 3.3.13-3.316 correspondientes al sistema Agua+n-Pentanol

3.4) Sistemas: Agua + Isómeros del Butanol a 25°C.¹⁷
n-Butanol
i-Butanol
s-Butanol
t-Butanol

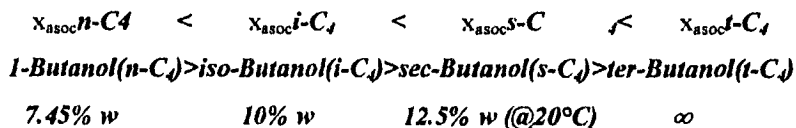
Resultados:

<i>Ecuación de Volmer</i>							
Alcohol	Temp. °C	$\Gamma_s(*10^{10})$ mol/cm ²	Área por molécula Å ² /molec	β	$\Gamma_sRT\beta$	$\phi_{m\acute{a}x}$	x_{asoc} como $f(\phi_{m\acute{a}x})$ Ec.(2.89)
n-C ₄	25	9.99	16.6196	712.73	17650	3.67	0.0254
i-C ₄	25	9.22	18.0076	837.12	19132	3.37	0.0344
s-C ₄	25	8.51	19.5100	669.9	14131	2.72	0.0659
t-C ₄	25	6.772	24.5171	941.67	15807	1.75	0.1738

<i>Ec. de Langmuir</i>						
(Ecuación tipo multicapa)						
Alcohol	Temp. °C	$\Gamma_s(*10^{10})$ mol/cm ²	Área por molécula Å ² /cm ²	β	$\Gamma_sRT\beta$	x_{asoc} como $f(\beta)$ Ec.(2.80)
n-C ₄	25	6.036	27.5066	1164.3	17420	0.02847
i-C ₄	25	5.656	29.3547	1330.9	18659	0.02668
s-C ₄	25	5.419	30.6385	950.58	12769	0.03142
t-C ₄	25	4.282	38.7739	1384.1	14691	0.02618

Análisis de la serie homóloga.

Los datos para estos cuatro sistemas fueron obtenidos de la misma fuente¹⁶, medidos a la temperatura de 25°C y en un rango de concentraciones de entre 0.25% a 7% en peso (0.061% a 1.8% en fracción mol) del alcohol. Al analizar la serie de isómeros, se observa una mayor actividad superficial conforme el componente es menos soluble. Esto se puede corroborar en las tablas de datos 6, 8, 9 y 10 del anexo y gráficas de tensión superficial contra composición (figuras 3.4.1, 5, 9 y 13); el compuesto menos soluble es el 1-Butanol que, efectivamente, tiene una mayor capacidad de abatimiento de la tensión superficial, el orden de actividad y concentración de asociación para la serie completa es como:



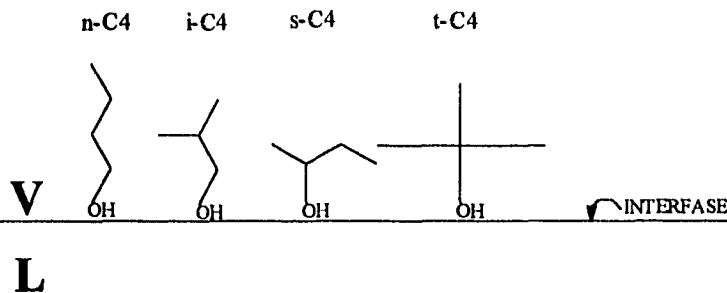
Se muestra también los límites de solubilidad a 25°C en % en peso de cada alcohol en agua¹⁷. En la serie de tablas y gráficas correspondientes a esta familia se debe destacar la calidad de los datos experimentales sobre todo al presentarlos bajo el modelo de Volmer y la medida de asociación ϕ (figuras 3.4.3, 7, 11, 15 y 3.4.4, 8, 12, 16): los datos introducidos en la ecuación de Volmer se ajustan a una línea recta a pesar de la sensibilidad del modelo a los errores experimentales. También para la medida de asociación, los datos hasta antes del máximo presentan la forma de una línea recta para después desplomarse hasta el valor de $\ln(\pi_0)$, es decir, presentan la topología esperada.

Análisis de Resultados.

Del análisis de la relación entre solubilidad y actividad superficial, se espera obtener una cierta congruencia en la tendencia de los resultados de los parámetros de ajuste tanto para la representación de Volmer como para la de Langmuir y en la magnitud del máximo de la medida de asociación.

Concentración de superficie (Γ_s) como Área por molécula ($1/\Gamma_s$):

El 1-Butanol es el compuesto con menor área, esto es debido a que el grupo -OH (parte hidrofílica) es el que permanece más cerca de la interfase, "eclipsando" los átomos de carbono de la molécula. De este modo es como también se puede explicar por qué el ter-Butanol posee la mayor área, y los otros dos isómeros áreas intermedias, esto se puede representar mediante el siguiente esquema:



Esquema de la Adsorción de Moléculas de Isómeros del Butanol en la Interfase L-V.

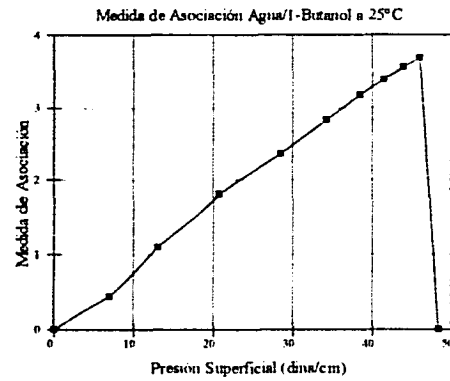
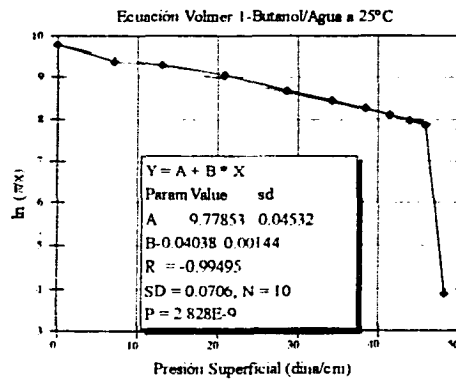
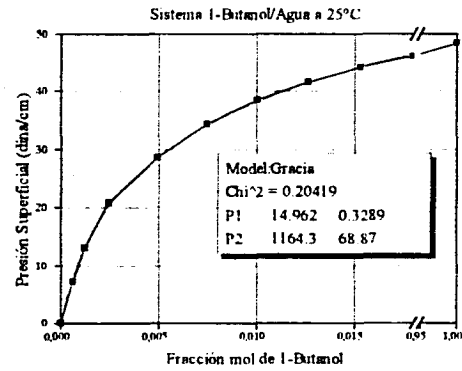
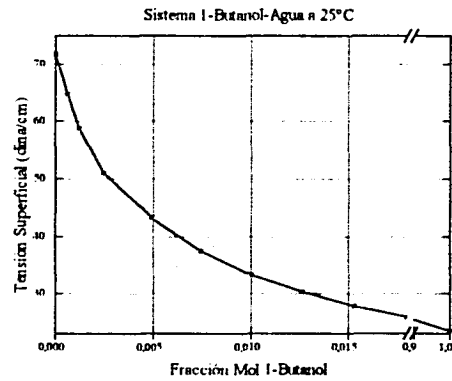
Aunque la figura anterior no está a escala, si se recuerda los ángulos de enlace del carbono en la hibridación sp^3 , longitudes de enlace, etc., es fácil deducir cuál de las moléculas proyectará mayor o menor área sobre la superficie.

Coficiente de reparto Bulto-Superficie (β):

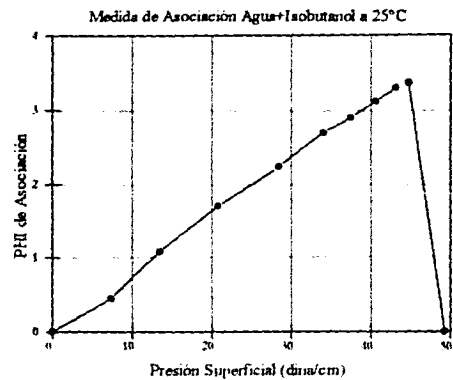
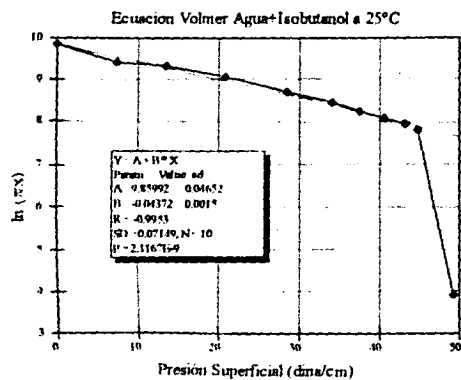
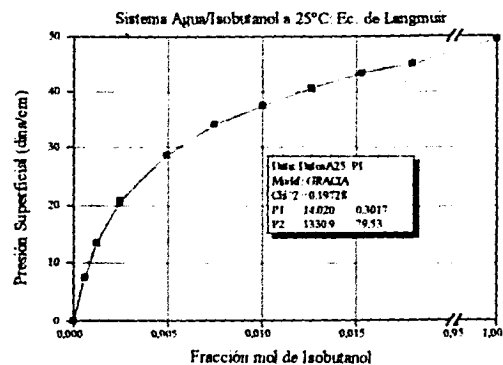
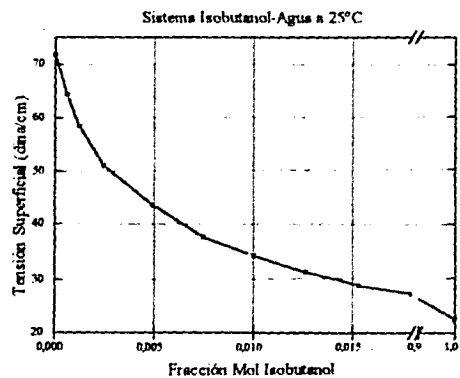
Este parámetro no presenta regularidad o periodicidad alguna, pero de acuerdo a los valores obtenidos, podemos decir que los valores obtenidos para este parámetro son similares, en otras palabras, las diferencias no son significativas, basta con observar las diferencias obtenidas en el caso de los n-alcoholes para darnos una idea de lo que representa una diferencia significativa en un valor del parámetro β de un sistema a otro. En este parámetro, no es posible observar la competencia entre solubilidad y actividad superficial.

Máximo de la medida de asociación ($\phi_{m\acute{a}x}$):

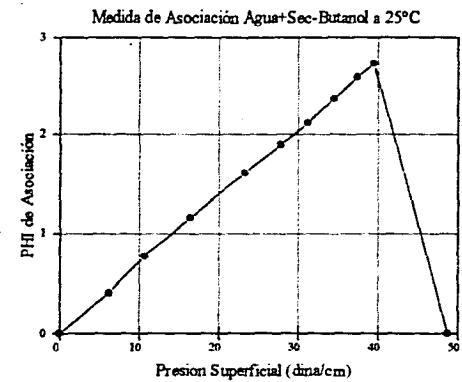
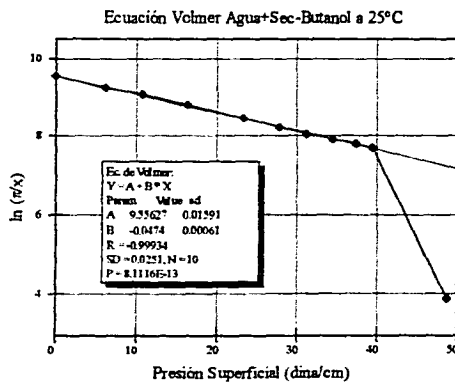
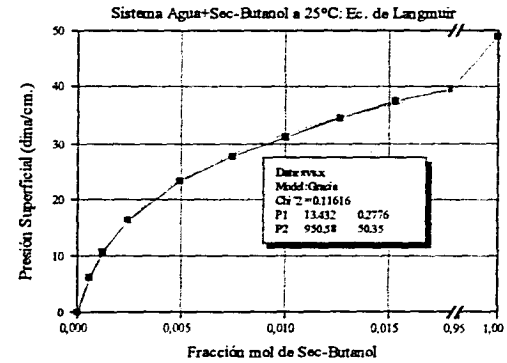
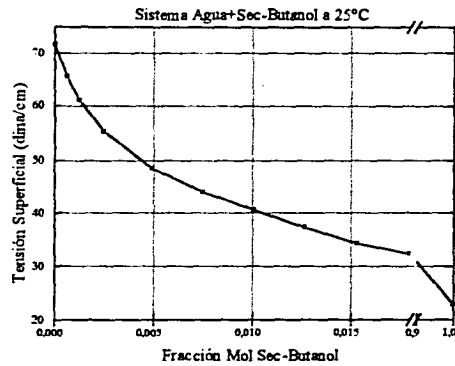
La tendencia de $\phi_{m\acute{a}x}$ es decaer en la misma forma que disminuye la actividad superficial, la cual es también función de la solubilidad del isómero, en efecto, el 1-Butanol, es el más insoluble, y por lo tanto tiene mayor actividad superficial, lo cual se refleja también en la magnitud del máximo de la medida de asociación. Igualmente en el caso de los otros isómeros, la altura del máximo es función de la solubilidad y por lo tanto de su actividad superficial. En la serie de tablas 6, 8, 9, y 10 del anexo y las figuras 3.4.1 a 3.4.16, se muestran las distintas representaciones para estos isómeros.



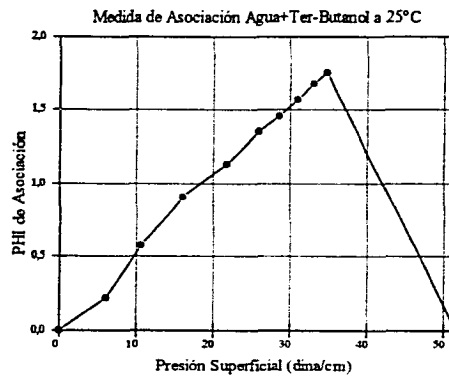
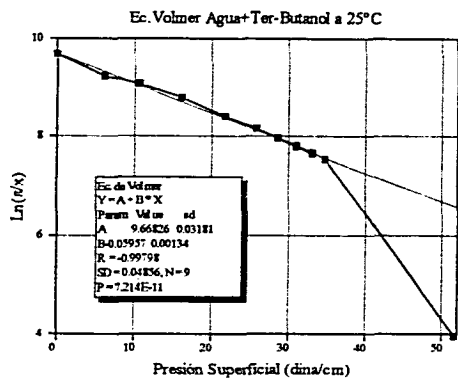
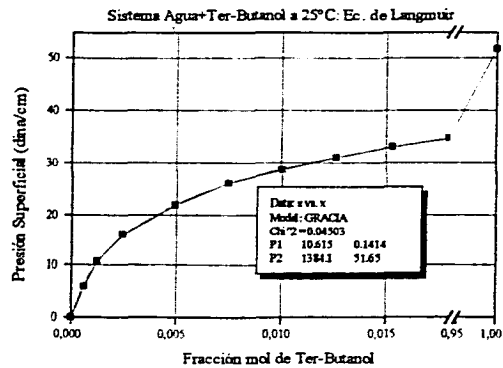
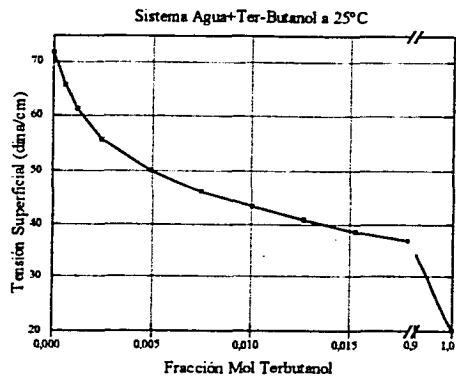
Figuras 3.4.1-3.4.4 correspondientes al sistemas Agua+I-Butanol



Figuras 3.4.5-3.4.8 correspondientes al sistemas Agua+iso-Butanol



Figuras 3.4.9-3.4.12 correspondientes al sistemas Agua+sec-Butanol



Figuras 3.4.13-3.4.16 correspondientes al sistemas Agua+ter-Butanol

3.5) Sistema Agua+2-ButoxiEtanol a 4, 25 y 48°C

Los datos de Tensión Superficial contra composición para el sistema binario Agua + 2-ButoxiEtanol fueron tomados de la Tesis de Licenciatura de F. Elizalde¹⁸.

En las tablas 11 a 13 del anexo se presentan los datos experimentales de tensión superficial para el sistema Agua+2-ButoxiEtanol a 4, 25 y 48°C, al final de esta sección están las figuras 3.5.1 a 3.5.12 correspondientes a las distintas representaciones del sistema. A continuación se presentan los resultados de los ajustes realizados por el modelo de Volmer y de Langmuir.

Resultados:

<i>Ecuación de Volmer</i>						
Temperatura °C	$\Gamma_s RT\beta$	$\Gamma_s (*10^{16})$ mol/cm ²	Área por molécula Å ² /molec	β	$\phi_{máx}$	$x_{asoc. como}$ $f(\phi_{máx})$ Ec.(2.89)
4	18,766	7.232	22.95	1126.15	3,564	0.02833
25	52,362	5.999	27.67	3521.32	3.927	0.01969
48	173,729	3.734	44.46	17426.7	3.897	0.02030

<i>Ecuación de Langmuir</i>					
<i>(Ec. multicapa)</i>					
Temperatura °C	$\Gamma_s RT\beta$	$\Gamma_s (*10^{16})$ mol/cm ²	Área por molécula Å ² /molec	β	$x_{asoc. como}$ $f(\beta)$ Ec.(2.80)
4	16,589	4.757	34.89	1513.5	0.02506
25	40,569	4.225	39.29	3873.7	0.01581
48	60,734	3.433	48.35	6626.1	0.01214

Análisis de Resultados.

El 2-Butoxietanol no es considerado un tensoactivo formal, aunque si bien produce abatimientos moderados de tensión superficial; en las gráficas de tensión superficial contra composición, se aprecia que a concentraciones del orden de 0.1% en mol de 2-Butoxietanol, se ha logrado un importante descenso en la tensión superficial, esta capacidad aumenta con la temperatura, debido a que se rompen los puentes de hidrógeno de la parte hidrofílica de la molécula, disminuyendo la nube de solvatación que le permita mantenerse en el seno de la disolución, lo que facilita su movimiento hacia la superficie, esto quiere decir que el aumento en temperatura acentúa la actividad superficial del compuesto.

Limite a dilución infinita ($\Gamma_s RT\beta$).

La tendencia es aumentar, lo cual concuerda con el argumento anterior, si transformamos estos resultados en energía estándar de adsorción:

Temperatura °C	ΔG^*_a (cal/mol)	
	Volmer	Langmuir (multicapa)
4	5419	5351
25	6438	6287
48	7700	7646

Los resultados muestran congruencia entre ambos modelos y la energía de adsorción aumenta con la temperatura, puesto que se promueve la transferencia de masa del bulto a la superficie.

Concentración Máxima de Superficie como Área por Molécula.

La tendencia de este resultado es aumentar conforme se incrementa la temperatura, esto es debido a que aumenta la energía cinética (vibración) molecular y las fuerzas de repulsión intermoleculares, provocando un aparente aumento del área molecular.

Coefficiente de Reparto β .

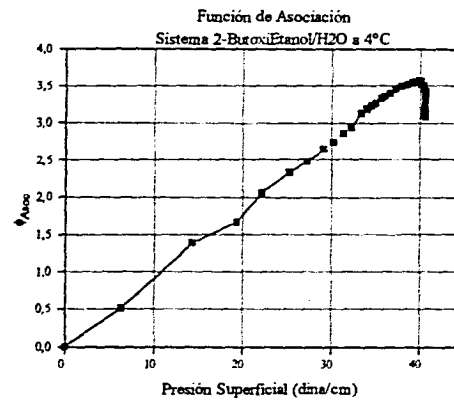
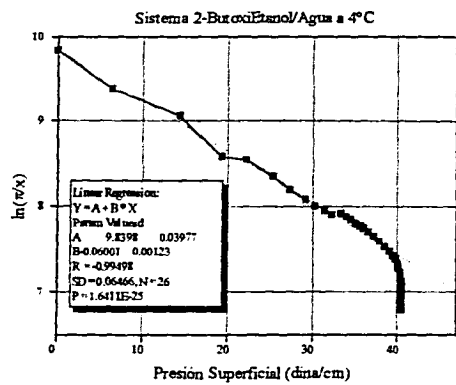
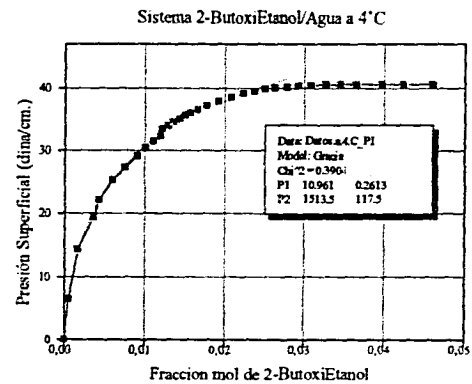
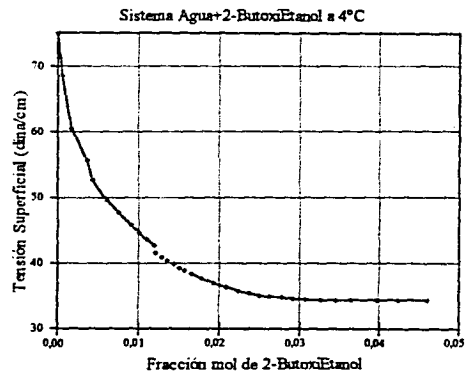
Este parámetro también crece, dado que el incremento de la temperatura hace que el material presente mayor actividad superficial.

Concentración de Asociación.

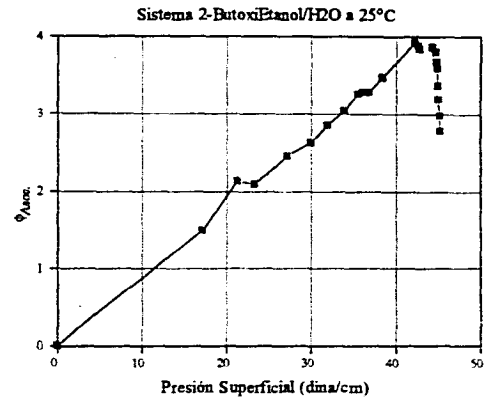
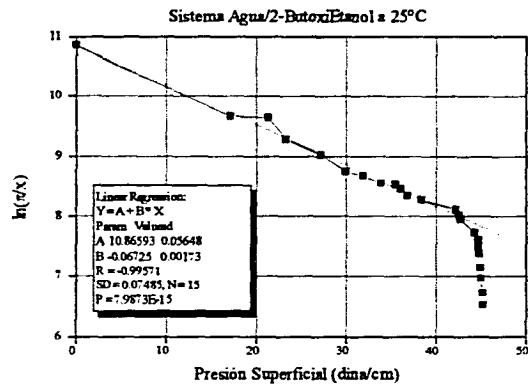
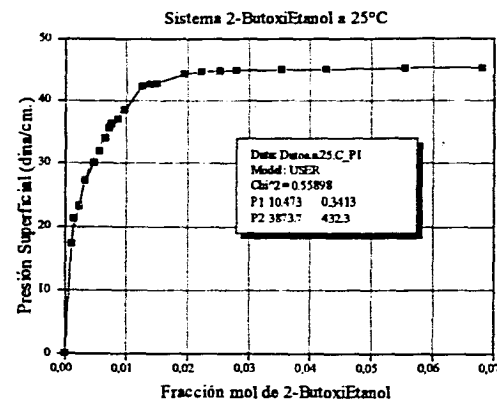
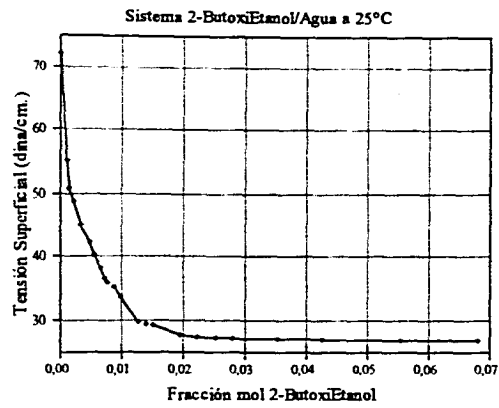
Si comparamos los resultados obtenidos por medio de estos modelos con los experimentales

Temperatura °C	$x_{c.m.c.}$ Elizalde	$x_{c.m.c.}$ Volmer	$x_{c.m.c.}$ Langmuir
4	0.0286	0.02833	0.02506
25	0.0163	0.01969	0.01581
48	0.0122	0.02030	0.01214

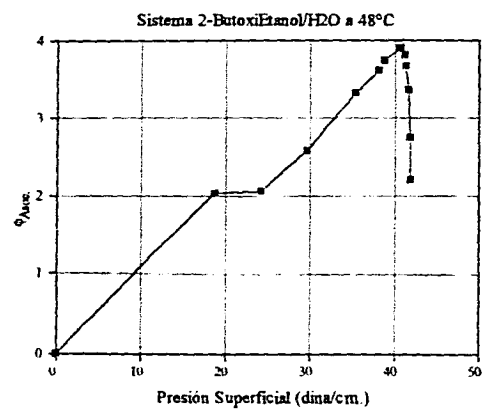
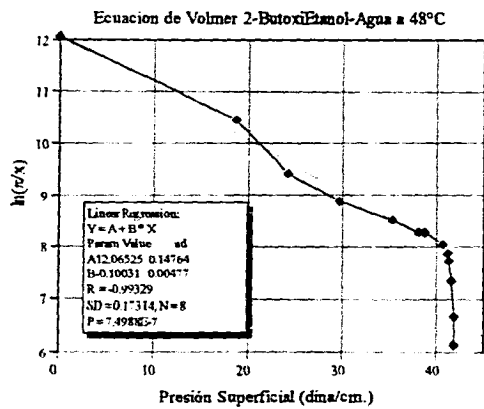
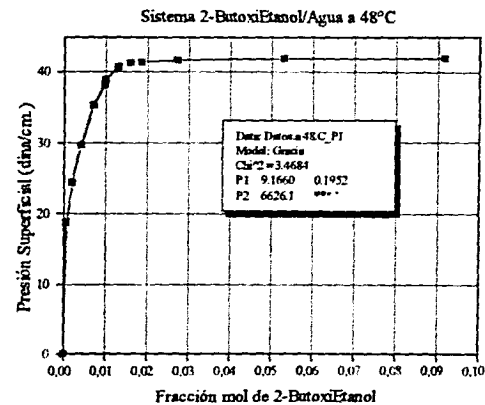
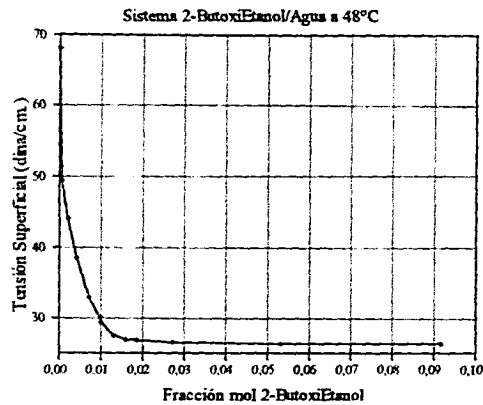
El valor experimental reportado por Elizalde, fue calculado directamente de una gráfica π vs. $\ln x$, obsérvese la congruencia de los resultados de este trabajo con los reportados por Elizalde, excepto en el caso de $T=48^\circ\text{C}$ del modelo de Volmer, donde la sensibilidad de la función ha resaltado. Igualmente, la tendencia del valor de la concentración de asociación, corresponde con el aumento de la actividad superficial respecto a la temperatura: al promover la migración del material hacia la superficie de un modo más favorecido termodinámicamente, se alcanza la concentración de asociación con menores cantidades de anfífilo conforme se incrementa la temperatura.



Figuras 3.5.1-3.5.4 correspondientes al sistema Agua+2-ButoxiEtanol a 4°C



Figuras 3.5.5-3.5.8 correspondientes al sistema Agua+2-ButoxiEtanol a 25°C



Figuras 3.5.9-3.5.12 correspondientes al sistema Agua+2-ButoxiEtanol a 48°C

3.6) Sistemas: Agua + Nonil Fenol Etoxilados a Temperatura Ambiente Promedio de 22°C

Los datos de presión superficial contra composición para el sistema Agua + Nonil Fenol Etoxilado (NFE) fueron tomados de la Tesis de Licenciatura de A. Barragán y D. Vale¹⁹. Este trabajo presenta los casos de los Nonil Fenoles con 6, 9, 10, 30 y 40 moles de Óxido de Etileno (OE) a una temperatura ambiente promedio de 22°C. Las tablas 14 a 18 del anexo muestran los datos experimentales de presión contra composición para los NonilFenoles con 6, 9, 10, 30 y 40 moles de OE, y al final del análisis se encuentran las gráficas correspondientes a estos sistemas. A continuación se presentan los resultados obtenidos usando las representaciones de Volmer y Langmuir (multicapa), y la medida de asociación:

Resultados:

<i>Ecuación de Volmer</i>						
Compuesto	$\Gamma_s RT\beta$ (*10 ⁻⁹)	Γ_s (*10 ¹⁰) mol/cm ²	Área por molécula Å ² /molec	β (*10 ⁻⁸)	$\phi_{m\acute{a}x}$	$x_{asoc. como}$ $f(\phi_{m\acute{a}x})$ (*10 ⁷) Ec.(2.89)
NFE-6	2.072	5.485	30.26	1.539	14.16	7.086
NFE-9	2.118	4.739	35.02	1.821	13.95	8.742
NFE-10	1.932	4.786	34.68	1.645	14.04	7.989
NFE-30	2.398	3.304	50.24	2.958	12.90	24.98
NFE-40	3.606	2.974	55.82	4.941	13.51	13.57

<i>Ecuación de Langmuir</i> (Ec. multicapa)					
Compuesto	$\Gamma_s RT\beta$ (*10 ⁻⁹)	Γ_s (*10 ¹⁰) mol/cm ²	Área por molécula Å ² /molec	β (*10 ⁻⁸)	$x_{asoc. como}$ $f(\beta)$ (*10 ⁵) Ec.(2.80)
NFE-6	1.852	3.707	44.78	2.036	7.00
NFE-9	1.503	3.505	47.36	1.747	7.56
NFE-10	1.439	3.495	47.50	1.679	7.72
NFE-30	1.625	2.505	66.27	2.644	6.15
NFE-40	2.456	2.244	73.97	4.461	4.73

Análisis de Resultados:

El nonil fenol etoxilado es un tensoactivo formal de uso industrial, su molécula presenta una porción hidrófoba que corresponde a la cadena carbonada de moléculas $-\text{CH}_2-$ y una porción hidrofílica formada por moléculas de óxido de etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. De las gráficas de tensión y presión superficial contra composición, en general podemos hacer las siguientes observaciones: a concentraciones de 10^{-7} , se ha logrado un importante abatimiento de la tensión superficial, lo cual es una característica común de los tensoactivos formales, por otro lado, la presión de saturación disminuye con el número de OE, esto está en función del tamaño de la molécula, que al ser más grande, no permite adsorber más moléculas que en el caso de moléculas más pequeñas, resultando en una presión de saturación menor.

En las gráficas de la representación de Volmer (figuras 3.6.2, 3.6.5, 3.6.8, 3.6.11 y 3.6.14), se observa que los datos se ajustan al modelo a pesar de su sensibilidad. Al igual que en las otras familias homólogas, sólo se introdujeron en la ecuación aquellos datos de la región de antes de la c.m.c., la línea punteada corresponde al ajuste y en el recuadro se muestran los resultados.

Límite a Dilución Infinita ($\Gamma_s RT\beta$).

Contrariamente a lo esperado, no hay una diferencia significativa en el valor de este parámetro tanto para el modelo de Volmer como para el de Langmuir, el límite a dilución infinita para este compuesto en agua es independiente del número de moles de OE de la molécula de NFE, escribiendo en términos de la energía estándar de adsorción:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = -RT \ln (\Gamma_s RT\beta / \pi_r) \quad (3.6)$$

con el estado de referencia $\pi_r = 1$ dina/cm.

Compuesto	ΔG_{ads}° (cal/mol)	
	Volmer	Langmuir multicapa
NFE-6	12,582	12,516
NFE-9	12,595	12,393
NFE-10	12,541	12,368
NFE-30	12,668	12,439
NFE-40	12,907	12,682

Las diferencias son del orden de 15 a 200 cal/mol, por lo tanto, no son significativas.

Concentración Máxima de Superficie (Γ_s) como Área por Molécula.

Aquí se observa una tendencia en ambos modelos: el incremento en número de OE, se traduce en un aumento del área por molécula. Otra de las causas de este aumento, es debida a la nube de solvatación que producen las moléculas de OE, en efecto, la cadena etoxilada crece, y atrae mayor número de moléculas de disolvente que forman puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno del OE. En el caso de los NFE-9 y NFE-10, para el modelo de Volmer, se observa una discrepancia que se puede explicar si tomamos en cuenta que ambas moléculas son semejantes y los errores experimentales se reflejaron en este resultado dada la sensibilidad de la ecuación.

Coficiente de Reparto Bulto-Superficie (β).

En los resultados obtenidos por el modelo de Volmer, la tendencia es aumentar conforme se incrementa el número de OE, los tres primeros resultados tienen valores similares, dado que las moléculas son parecidas, y en los otros dos, son mayores pues la molécula ya es considerablemente diferente. En el caso de los resultados obtenidos por Langmuir hay algunas discrepancias, aunque estos valores son similares a los reportados en el trabajo original, se puede decir que los errores experimentales influyeron de forma más marcada.

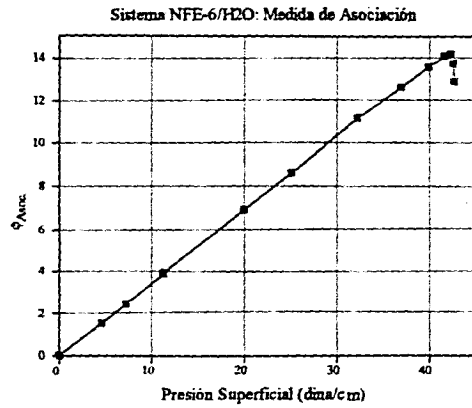
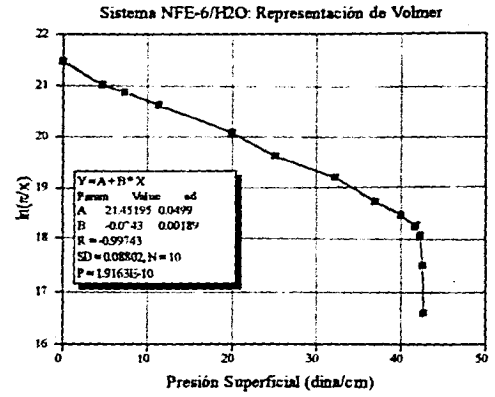
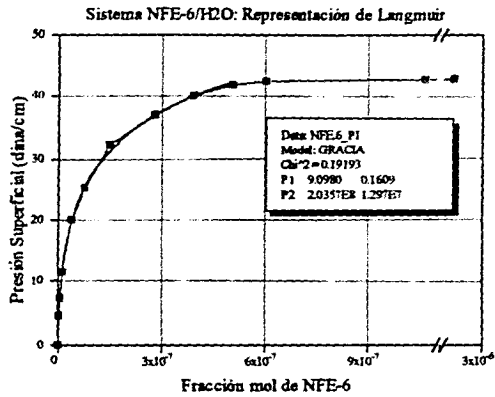
Máximo de la Medida de Asociación ($\phi_{máx}$).

Este resultado sólo se muestra para el modelo de Volmer, dado que está basado en él según lo descrito en el capítulo 2. Si observamos solamente la magnitud del máximo, la diferencia no es significativa, pero si tomamos en cuenta que se trata de una escala logarítmica, lo es. Entonces es mejor analizar el resultado siguiente: c.m.c. como función de $\phi_{máx}$, donde se pueden observar las diferencias. La tendencia es (tomando en cuenta los errores experimentales) aumentar con el número de moles de OE, donde disminuye la actividad del tensoactivo, si comparamos estos resultados con los reportados en el trabajo de Barragán-Vale

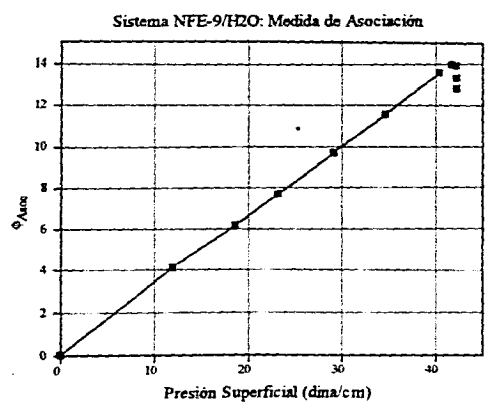
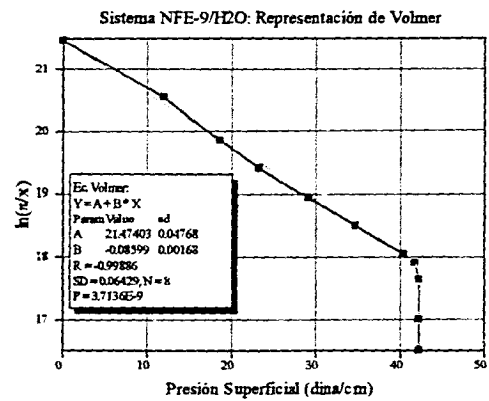
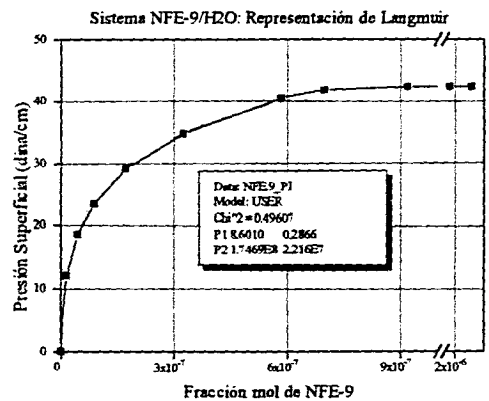
Compuesto	Barragán-Vale	Este trabajo
	$x_{cmc} (*10^7)$	$x_{cmc} (*10^7)$ Ec. 2.80
NFE-6	5.25	7.086
NFE-9	6.68	8.742
NFE-10	6.48	7.989
NFE-30	16.2	24.98
NFE-40	93.8	13.57

En éste ámbito de alta dilución, es difícil exigir precisión en la evaluación de la c.m.c. Los resultados experimentales de Barragán y Vale difieren en un orden de 10^{-7} con respecto a los calculados en este trabajo.

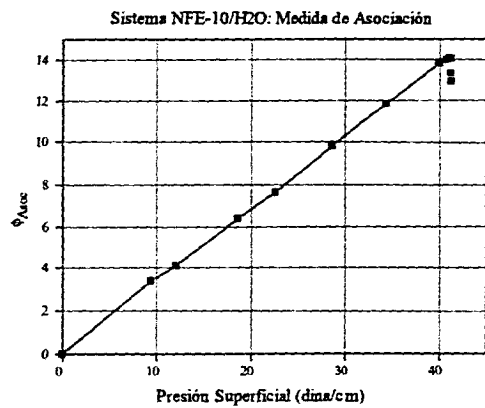
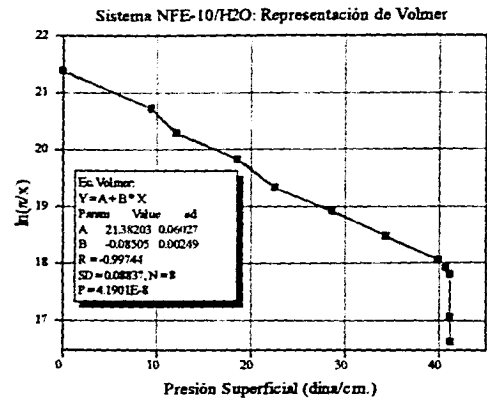
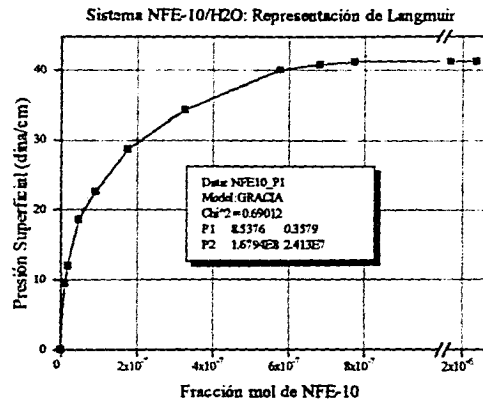
**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



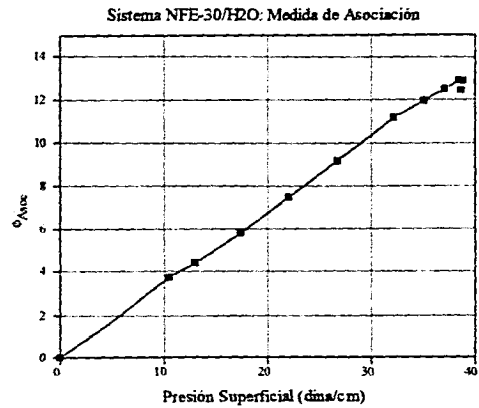
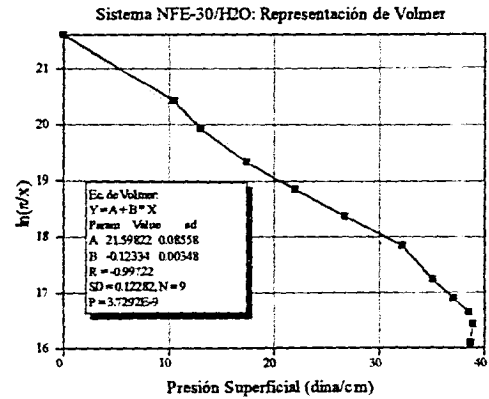
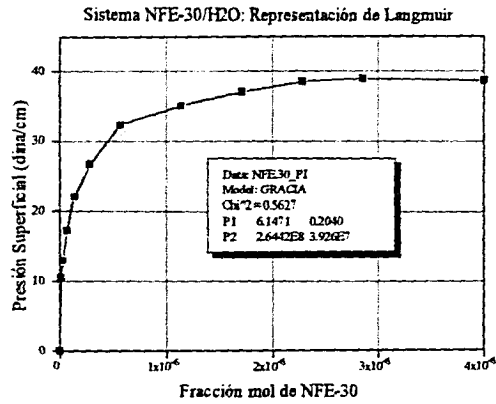
Figuras 3.6.1-3.6.3 correspondientes al sistema Agua+NFE-6



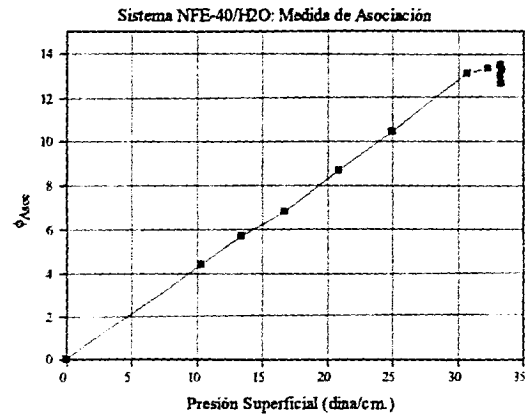
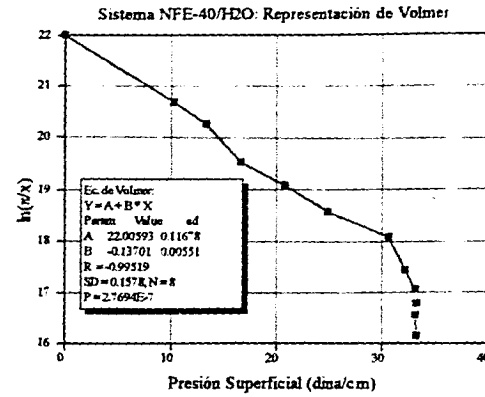
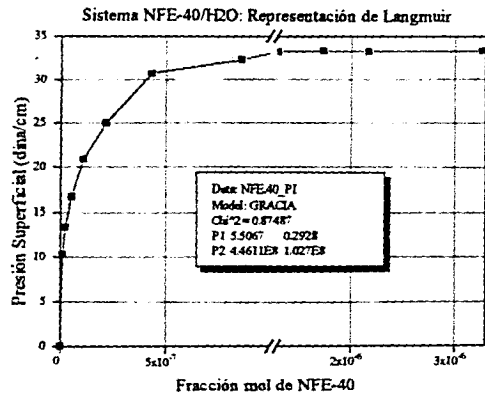
Figuras 3.6.4-3.6.6 correspondientes al sistema Agua+NFE-9



Figuras 3.6.7-3.6.9 correspondientes al sistema Agua+NFE-10



Figuras 3.6.10-3.6.12 correspondientes al sistema Agua+NFE-30



Figuras 3.6.13-3.6.15 correspondientes al sistema Agua+NFE-40

3.7) Sistemas No Acuosos a 25°C:

n-Decanol + n-Alcoholes:

Etanol

n-Propanol

i-Propanol

n-Butanol

i-Butanol

s-Butanol

t-Butanol

Análisis de Resultados.

Estos sistemas, a pesar de producir abatimientos moderados de tensión superficial, presentan un comportamiento fuera de lo común, aún desde la representación de tensión superficial en función de la composición; por consecuencia, el comportamiento se refleja en otras representaciones, sobre todo, al emplear modelos de adsorción tradicionales.

Al describir los sistemas por medio de una gráfica σ vs. x , presentan desviaciones positivas respecto del caso ideal (Raoult) en todo el ámbito de composiciones, que es contrario a lo observado en la mayoría de los sistemas tradicionales (capítulo 2, sección 2.5.4, figuras 2.6 y 2.7). Al agregar el componente 2 al disolvente con tensión superficial σ_1^0 , se produce un descenso en la tensión superficial de magnitud menor a la que se obtendría si el sistema fuese ideal.

De acuerdo a la ecuación de adsorción de Gibbs, la cantidad de material que se halla en la superficie es función de la variación de la tensión superficial con respecto a la composición:

$$\Gamma_2 = \frac{-x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_T$$

donde:

$$\left(\frac{d\sigma}{dx} \right) < 0$$
(3.7)

A bajas concentraciones del componente 2, $d\sigma/dx$ tiene valores cercanos a cero, y conforme la composición se acerca al componente puro 2, toma valores mayores, y alcanza un máximo en $x=1$, es decir:

$$\left(\frac{d\sigma}{dx}\right) = \text{máx} \Leftrightarrow x_2 = 1 \quad (3.8)$$

Desde este punto de vista, la concentración de superficie siempre crecerá con la composición, y entonces la concentración máxima de superficie Γ_s se logra:

$$\Gamma_s = (\Gamma_s)_{\text{máx}} \Leftrightarrow x_2 = 1 \quad (3.9)$$

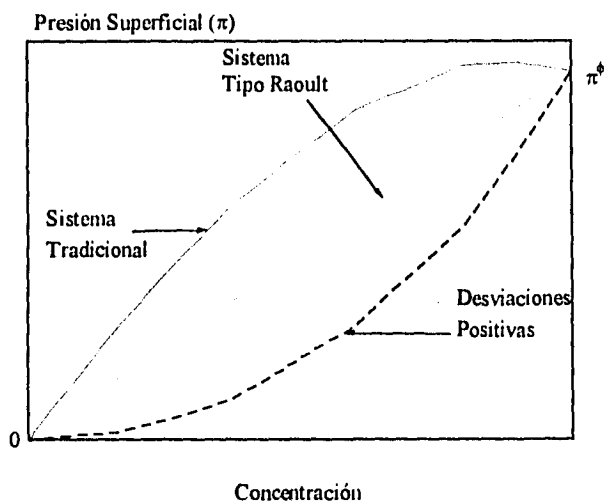
En el caso de estos sistemas alcohol-alcohol, el componente 2 tiene mayor presión de vapor que el disolvente (n-Decanol),

Alcohol	$P^0 @ 25^\circ\text{C}$ (mmHg)
n-C ₁₀	$9 \cdot 10^{-3}$
C ₂	59.75
n-C ₃	20.81
i-C ₃	45.08
n-C ₄	6.16
i-C ₄	10.44
s-C ₄	18.27
t-C ₄	0.16

Es esta razón por la cual el soluto tiende a irse a la superficie, donde más que producirse un fenómeno de adsorción, se están sustituyendo las moléculas del disolvente por las del soluto o "anfífilo".

Representación por Langmuir.

Este tipo de sistemas, no pueden ser representados por este modelo: si graficamos datos experimentales de diferentes sistemas en esta representación, obtendremos tres tipos de trazos:



De acuerdo con esta figura:

Sistema Tradicional	$d^2\pi/dx^2 < 0$
Sistema Ideal	$d^2\pi/dx^2 = 0$
Desviaciones Positivas	$d^2\pi/dx^2 > 0$

Si tomamos la segunda derivada de la ecuación de Langmuir con respecto a x

$$\pi = \Gamma, RT/n(1 + \beta x) \quad (3.10)$$

$$\frac{d\pi}{dx} = \frac{\Gamma, RT\beta}{1 + \beta x} \quad (3.11)$$

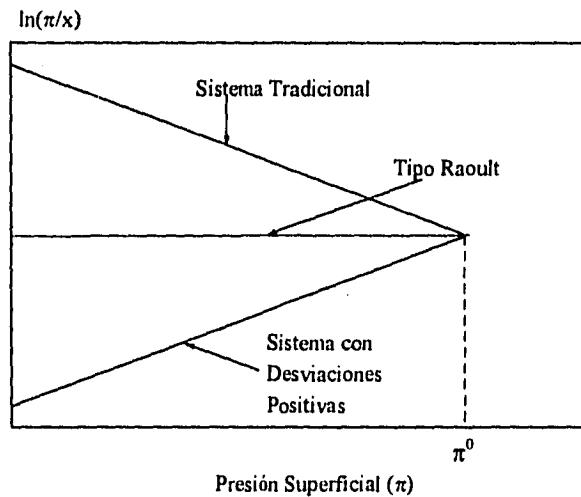
$$\frac{d^2\pi}{dx^2} = \frac{-\Gamma, RT\beta^2}{(1 + \beta x)^2} \quad (3.12)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2\pi}{dx^2} < 0 \tag{3.13}$$

Entonces, el modelo o los modelos de tipo Langmuir, sólo son aplicables a sistemas cuya segunda derivada de π con respecto a x sea negativa.

Representación por Volmer.

En el caso de la ecuación de Volmer, sucede algo similar.



De la figura, se tiene:

Sistema Tradicional ($\sigma^{ex} < 0$) $\frac{d \ln \frac{\pi}{x}}{d\pi} < 0$

Tipo Raoult ($\sigma^{ex} = 0$) $\frac{d \ln \frac{\pi}{x}}{d\pi} = 0$

$$\text{Desviaciones Positivas } (\sigma^{\text{ex}} > 0) \quad \frac{d \ln \frac{\pi}{x}}{d\pi} > 0$$

La ecuación de Volmer en su forma lineal es como:

$$\ln \frac{\pi}{x} = \ln(\Gamma, RT\beta) - \frac{\pi}{\Gamma, RT} \quad (3.14)$$

Entonces:

$$\frac{d \ln \frac{\pi}{x}}{d\pi} = -\frac{1}{\Gamma, RT} \Rightarrow \frac{d \ln \frac{\pi}{x}}{d\pi} < 0 \quad (3.15)$$

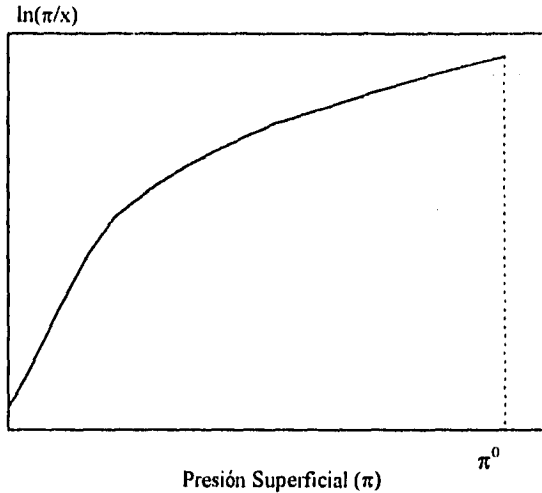
Por lo tanto el modelo de Volmer sólo puede aplicarse a sistemas con $\sigma^{\text{ex}} < 0$; podríamos pensar en una modificación en la cual los efectos de área fueran cooperativos y no disipativos:

$$\pi(A + A_s) = RT \quad (3.17)$$

ó

$$\ln \frac{\pi}{x} = \ln(\Gamma, RT\beta) + \frac{\pi}{\Gamma, RT} \quad (3.16)$$

Esta es una alternativa para explicar este tipo de comportamiento, al menos para sistemas que presentan linealidad, pues otra característica peculiar de estos sistemas, al mostrarlos bajo la representación de Volmer, es que la mayoría de ellos, presentan curvatura:



Esto podría indicar que la ecuación de estado tipo Volmer que representa a los datos, tiene la forma:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{\pi \rightarrow 0} + A\pi + B\pi^2 + \dots \quad (3.18)$$

Donde A, B, etc., son parámetros a determinar por medio de ajustes, y por lo tanto, empíricos.

Hasta aquí, hemos demostrado que, sistemas que presentan desviaciones positivas del caso ideal en su representación σ vs. x , no son soportados por modelos no empíricos tradicionales de adsorción. Sin embargo, se aplicó a estos sistemas la medida de asociación desarrollada en 2.5.5 con las ecuaciones (2.62), (2.84) y (2.85), usando una ordenada al origen calculada por medio de una regresión polinomial. Las gráficas de $\phi_{A_{soc}}$ (Figuras 3.7.4, 3.7.8, 3.7.12 y 3.7.16), muestran que existe alguna forma de asociación en algunos de estos sistemas, pues se observa un máximo, aunque esta aseveración está por demostrarse dados los argumentos aquí explicados sobre la validez de aplicar el modelo de Volmer a este tipo de sistemas.

Si aplicamos la nueva ecuación tipo Volmer $\pi(A+A_0)=RT$ a la ecuación general de adsorción de Gibbs -Ec.(1.50)- obtenemos

$$RT \frac{d\pi}{\pi} - \frac{d\pi}{\Gamma_s} = d\mu_2^s \quad (3.19)$$

Integrando desde una presión de referencia π_R y un potencial químico estándar μ_2^{s0} hasta un valor determinado de π y μ_2^s :

$$\mu_2^s = \mu_2^{s0} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_R} - \frac{1}{\Gamma_s} (\pi - \pi_R) \quad (3.20)$$

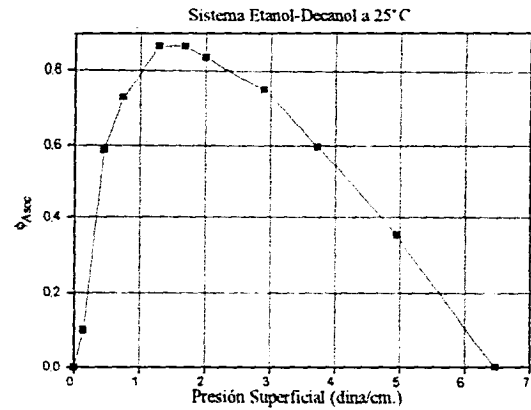
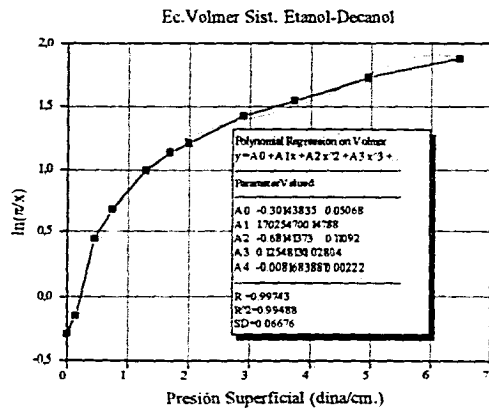
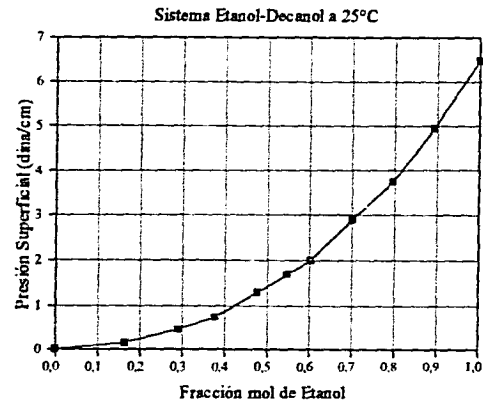
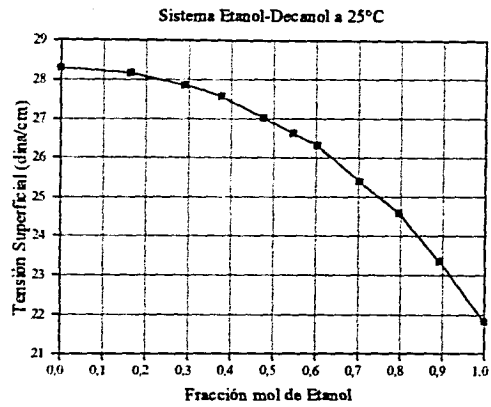
Comparando con el potencial químico de bulto:

$$\mu_2^s = \mu_2^{s0} + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (3.21)$$

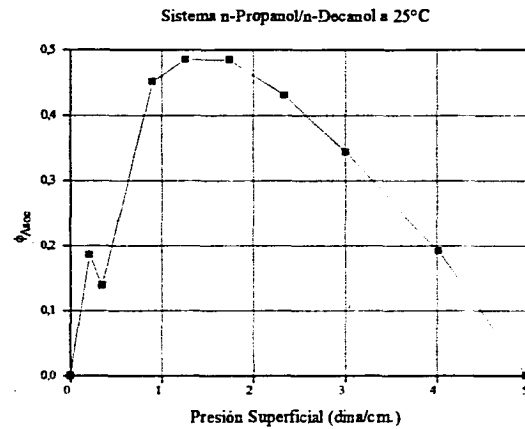
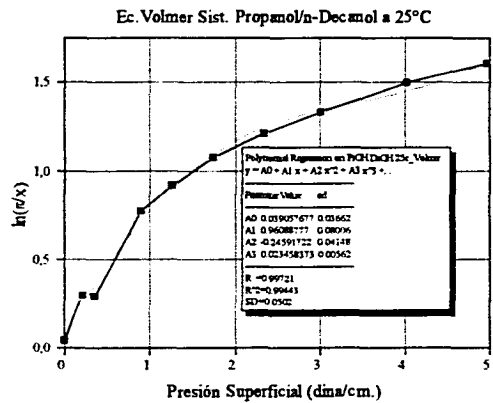
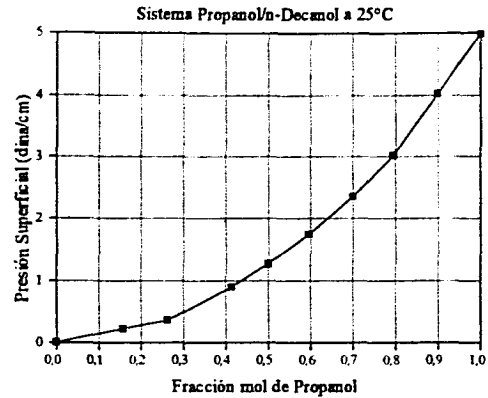
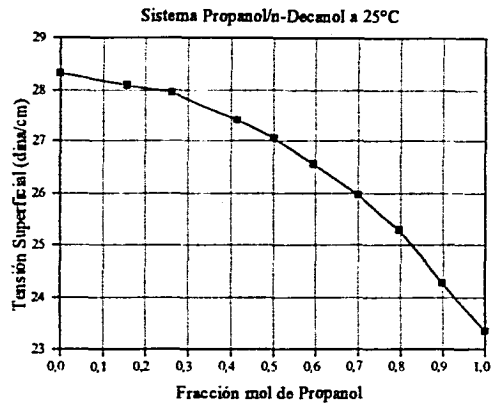
El resultado es:

$$\Delta G^s = RT \ln \frac{\pi}{x_2} - RT \ln \pi_R - \frac{1}{\Gamma_s} (\pi - \pi_R) - RT \ln \gamma_2 \quad (3.22)$$

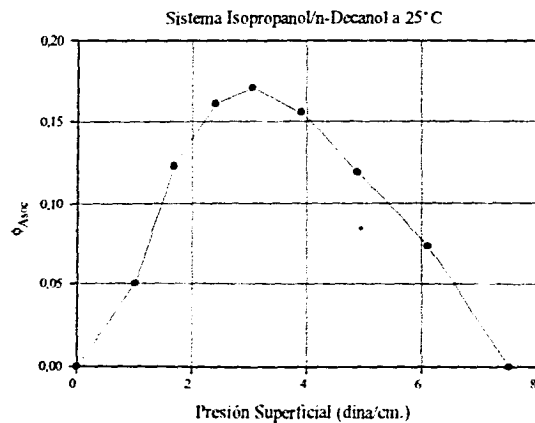
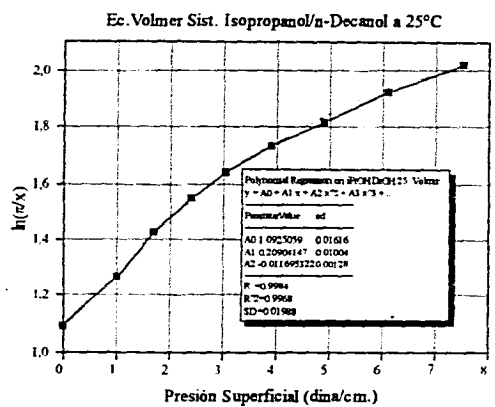
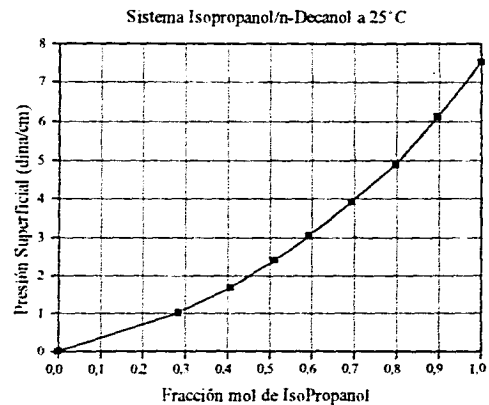
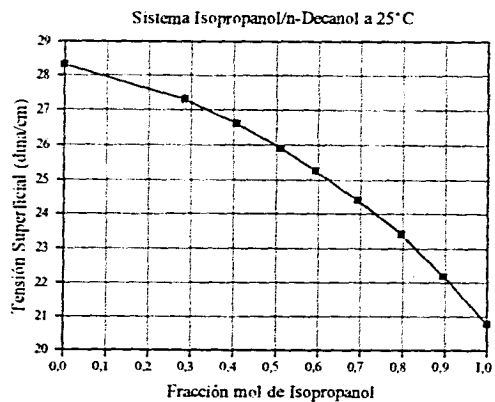
Se toma como estado de referencia la diferencia de tensiones superficiales de los componentes puros π^0 , puesto que en este valor, la función es cero ya que se ha agotado la "adsorción" del soluto. Si graficamos los dos primeros términos vs. π , las desviaciones tendrán que ver con el coeficiente de actividad γ_2 , el valor de Γ_s se obtiene de la pendiente a dilución infinita en la representación de Volmer, de acuerdo a lo establecido por la ecuación (2.62), el cálculo de este coeficiente de actividad rebasa el alcance de este trabajo.



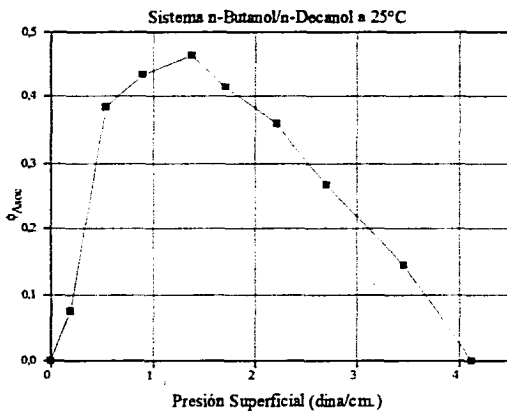
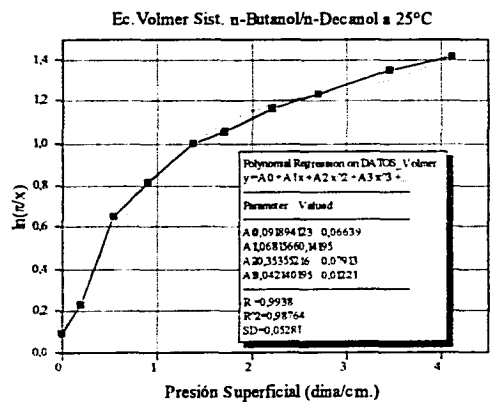
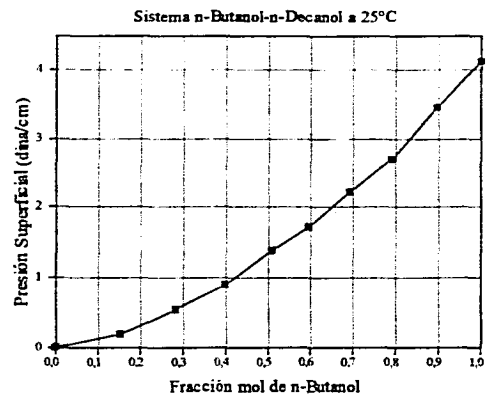
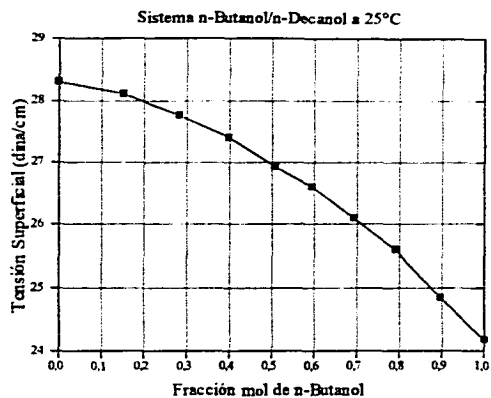
Figuras 3.7.1-3.7.4 correspondientes al sistema n-Decanol+Etanol



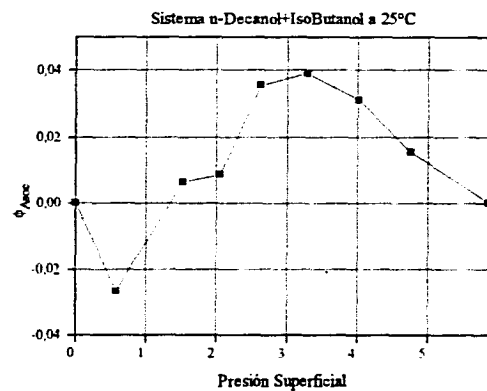
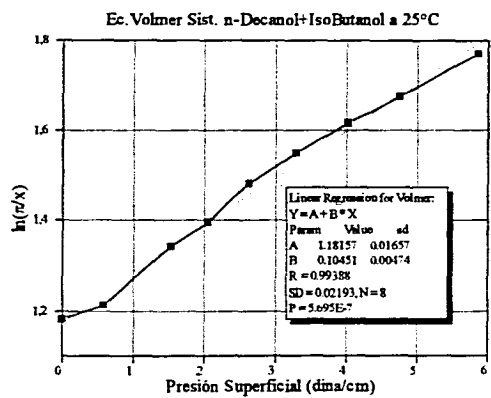
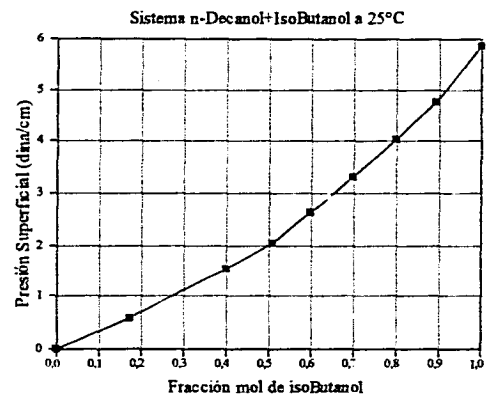
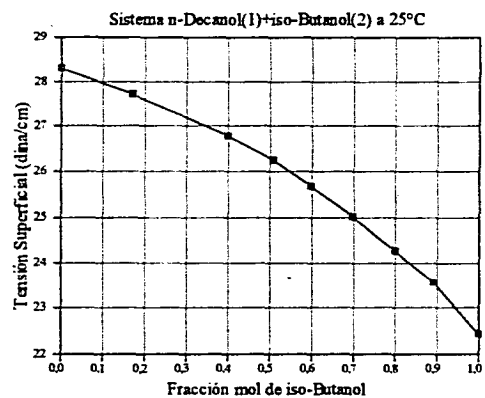
Figuras 3.7.5-3.7.8 correspondientes al sistema n-Decanol+n-Propanol



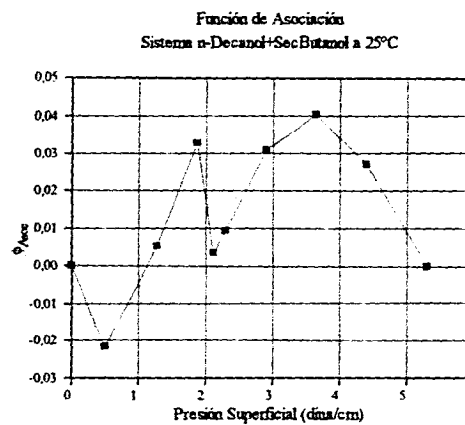
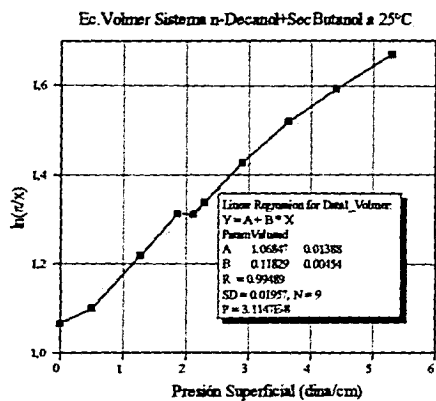
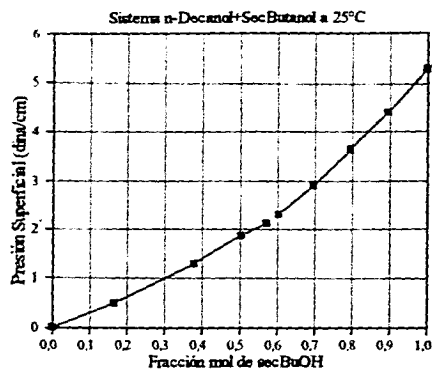
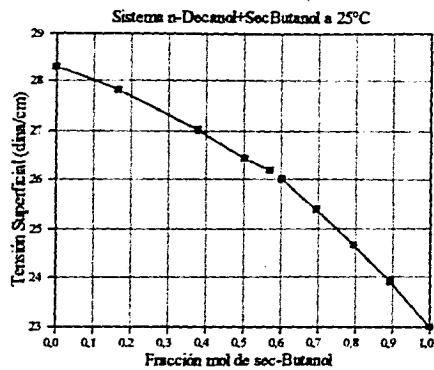
Figuras 3.7.9-3.7.12 correspondientes al sistema n-Decanol+iso-Propanol



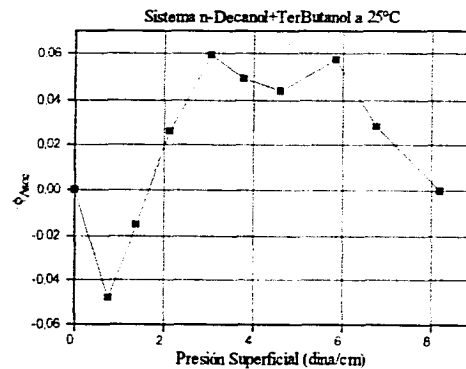
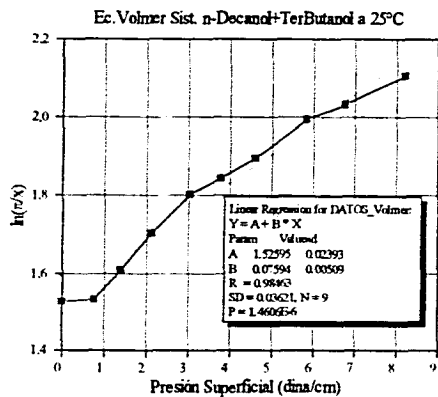
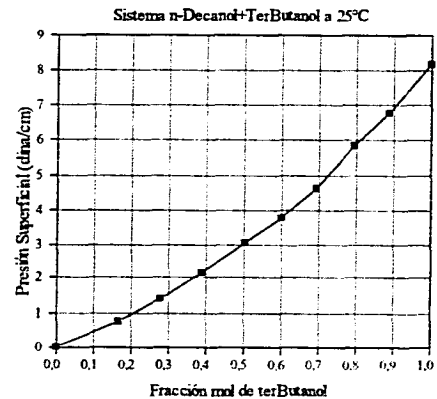
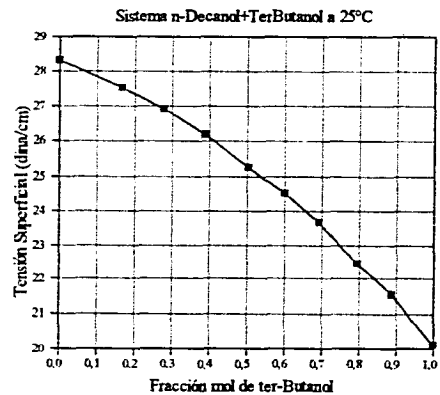
Figuras 3.7.13-3.7.16 correspondientes al sistema n-Decanol+n-Butanol



Figuras 3.7.17-3.7.20 correspondientes al sistema n-Decanol+iso-Butanol



Figuras 3.7.21-3.7.24 correspondientes al sistema n-Decanol+sec-Butanol



Figuras 3.7.25-3.7.28 correspondientes al sistema n-Decanol+ter-Butanol

ANEXO

Tabla 1

Fracción mol de n-Hexano	Tensión Superficial(dina/cm.)			
	T=20°C	T=30°C	T=40°C	T=50°C
0.0000	27.88	26.77	25.87	25.42
0.0978	27.12	26.09	25.10	24.02
0.2064	26.21	25.32	24.25	23.44
0.3999	24.75	23.60	22.49	21.51
0.5010	23.49	22.61	21.66	20.51
0.6006	22.60	21.59	21.12	19.83
0.7995	20.51	19.82	18.68	17.22
0.8992	19.34	19.03	17.82	16.15
1.0000	18.70	17.75	16.43	15.36

Sistema n-Hexadecano+n-Hexano

Tabla 2

Fracción mol de n-Nonano	Tensión Superficial(dina/cm.)			
	T=20°C	T=30°C	T=40°C	T=50°C
0.0000	27.88	26.77	25.87	25.42
0.1024	27.33	26.69	25.55	24.89
0.2009	27.10	26.15	25.30	24.57
0.4011	26.20	25.25	24.21	23.46
0.4999	25.39	24.82	23.97	23.00
0.6008	25.01	24.55	23.54	22.59
0.7997	24.54	23.62	22.49	21.47
0.9004	23.90	23.04	21.97	20.97
1.0000	23.25	22.77	21.49	20.53

Sistema n-Hexadecano+n-Nonano

Tabla 3

Fracción mol de n-Dodecano	Tensión Superficial(dina/cm.)			
	T=20°C	T=30°C	T=40°C	T=50°C
0.0000	27.88	26.77	25.87	25.42
0.1075	27.27	26.41	25.55	25.11
0.2071	27.12	26.26	25.40	24.85
0.4112	26.85	26.18	25.36	24.40
0.5124	26.63	25.55	24.97	24.28
0.6122	26.45	25.32	24.50	24.11
0.8096	26.39	25.26	24.38	24.00
0.9030	26.31	25.19	23.98	23.46
1.0000	26.11	25.02	23.75	23.34

Sistema n-Hexadecano+n-Dodecano

Tabla 4

	W(Y) % peso Metanol	A(Y) Fracción Peso Metanol	X(Y) Fracción mol Metanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	0	71.03	0	6.5	6.5	0
2	1.011	0.01011	0.00571	68.12	2.91	6.23331	6.34935	-0.11604
3	2.5	0.025	0.01422	64.845	6.185	6.07537	6.1798	-0.10443
4	4.997	0.04997	0.02874	60.294	10.736	5.92319	5.9442	-0.02101
5	9.994	0.09994	0.05879	53.661	17.369	5.68853	5.60081	0.08771
6	15	0.15	0.0903	48.817	22.213	5.50528	5.35004	0.15524
7	20	0.2	0.12329	44.894	26.136	5.35655	5.14695	0.2096
8	25	0.25	0.15789	41.809	29.221	5.22071	4.98724	0.23348
9	29.98	0.2998	0.1941	39.071	31.959	5.10386	4.84549	0.25836
10	39.98	0.3998	0.27256	34.936	36.094	4.88602	4.63143	0.25459
11	50	0.5	0.36	31.843	39.187	4.69	4.4713	0.21869
12	60	0.6	0.45763	29.371	41.659	4.51122	4.34333	0.16789
13	70	0.7	0.56757	27.209	43.821	4.34651	4.2314	0.11511
14	75	0.75	0.62791	26.173	44.857	4.26884	4.17777	0.09107
15	80.03	0.8003	0.69271	25.154	45.876	4.19309	4.12502	0.06807
16	90.01	0.9001	0.8352	23.1	47.93	4.04982	4.01868	0.03114
17	100	1	1	21.037	49.993	3.91188	3.91188	2.9956E-6

Sistema Agua+Metanol

Tabla 5

H2O.EtOH.25C: Pg 1,1

	W Fracción Peso Etanol	X(Y) Fracción mol Etanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	72	0	8,015	8,015	0
2	0,1	0,04167	46,6	25,4	6,4128	5,93069	0,48212
3	0,2	0,08911	37,7	34,3	5,95304	5,20036	0,75269
4	0,3	0,14362	32,3	39,7	5,62196	4,75723	0,86472
5	0,4	0,2069	29,6	42,4	5,32268	4,53567	0,78701
6	0,5	0,28125	28,3	43,7	5,04586	4,429	0,61686
7	0,6	0,36986	26,9	45,1	4,8035	4,31411	0,48939
8	0,7	0,47727	26,1	45,9	4,56613	4,24846	0,31767
9	0,8	0,61017	25,2	46,8	4,3399	4,17461	0,16529
10	0,9	0,77885	24,4	47,6	4,11277	4,10896	0,00381
11	1	1	22	50	3,91202	3,91202	0,0054E-6

Sistema Agua+Etanol

Tabla 6

H2O.BuOH.25C: Pg 1,1

	W Fracción Peso n-BuOH	X(Y) Fracción mol n-BuOH	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PLX.(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHIASOC(Y) Medida de Asociación
1	0	0	71,8	0	9,77853	9,77853	0
2	0,0025	0,00061	64,7	7,1	9,36336	8,91318	0,45018
3	0,005	0,00122	58,7	13,1	9,28083	8,18189	1,09894
4	0,01	0,00245	51	20,8	9,04622	7,24341	1,80281
5	0,02	0,00494	43,2	28,6	8,66387	6,29274	2,37113
6	0,03	0,00747	37,5	34,3	8,43243	5,59802	2,83441
7	0,04	0,01003	33,3	38,5	8,25249	5,08612	3,16637
8	0,05	0,01264	30,3	41,5	8,09655	4,72048	3,37607
9	0,06	0,01529	27,8	44	7,96483	4,41578	3,54905
10	0,07	0,01798	25,8	46	7,84717	4,17201	3,67515
11	1	1	23,4	48,4	3,8795	3,8795	-1,8628E-7

Sistema Agua+n-Butanol

Tabla 7

H2O.nPeOH.30C: Pg 1,1

	A % peso n-Pentanol	W Fracción Peso n-Pentanol	X(Y) Fracción mol n-Pentanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	0	71,03	0	11,29845	11,29845	0
2	0,25	0,0025	0,00051	53,712	17,318	10,42989	8,66451	1,76537
3	0,5	0,005	0,00103	46,157	24,873	10,09678	7,51546	2,58133
4	0,75	0,0075	0,00154	41,247	29,783	9,86947	6,76868	3,10079
5	1	0,01	0,00206	37,631	33,399	9,69437	6,21872	3,47566
6	1,5	0,015	0,0031	32,504	38,526	9,4277	5,43894	3,98876
7	2	0,02	0,00415	28,667	42,363	9,23092	4,85536	4,37556
8	2,498	0,02498	0,0052	25,726	45,304	9,07166	4,40806	4,66361
9	100	1	1	22,296	48,734	3,88638	3,88638	3,0616E-6

Sistema Agua+n-Pentanol

Tabla 6

H2O.BuOH.25C: Pg 1,1

	W Fracción Peso n-BuOH	X(Y) Fracción mol n-BuOH	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PI.X(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHIASOC(Y) Medida de Asociación
1	0	0	71,8	0	9,77853	9,77853	0
2	0,0025	0,00061	64,7	7,1	9,36336	8,91318	0,45018
3	0,005	0,00122	58,7	13,1	9,28083	8,18189	1,09894
4	0,01	0,00245	51	20,8	9,04622	7,24341	1,80281
5	0,02	0,00494	43,2	28,6	8,66387	6,29274	2,37113
6	0,03	0,00747	37,5	34,3	8,43243	5,59802	2,83441
7	0,04	0,01003	33,3	38,5	8,25249	5,08612	3,16637
8	0,05	0,01264	30,3	41,5	8,09655	4,72048	3,37607
9	0,06	0,01529	27,8	44	7,96483	4,41578	3,54905
10	0,07	0,01798	25,8	46	7,84717	4,17201	3,67515
11	1	1	23,4	48,4	3,8795	3,8795	-1,8628E-7

Sistema Agua+n-Butanol

Tabla 8

iBuOH.H2O.25C: Pg 1,1

	W Fracción Peso i-BuOH	X(Y) Fracción mol i-BuOH	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PI.X.(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHIASOC(Y) Medida de Asociación
1	0	0	71,8	0	9,85992	9,85992	0
2	0,0025	0,00061	64,4	7,4	9,40474	8,96629	0,43846
3	0,005	0,00122	58,3	13,5	9,31091	8,22964	1,08127
4	0,01	0,00245	51	20,8	9,04622	7,34808	1,69814
5	0,02	0,00494	43,3	28,5	8,66037	6,41822	2,24215
6	0,03	0,00747	37,7	34,1	8,42658	5,74196	2,68463
7	0,04	0,01003	34,3	37,5	8,22617	5,33137	2,8948
8	0,05	0,01264	31,2	40,6	8,07462	4,95701	3,11761
9	0,06	0,01529	28,6	43,2	7,94648	4,64303	3,30345
10	0,07	0,01798	27	44,8	7,82073	4,44981	3,37092
11	1	1	22,44	49,36	3,89914	3,89914	3,796E-7

Sistema Agua+iso-Butanol

Tabla 9

H2O.sBuOH.25C: Pg 1,1

	W Fracción Peso s-BuOH	X(Y) Fracción mol s-BuOH	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PLX.(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHIASOC(Y) Medida de Asociación
1	0	0	71,8	0	9,55627	9,55627	0
2	0,0025	0,00061	65,6	6,2	9,22781	8,83609	0,39173
3	0,005	0,00122	61,1	10,7	9,07846	8,31337	0,76509
4	0,01	0,00245	55,4	16,4	8,80855	7,65127	1,15728
5	0,02	0,00494	48,5	23,3	8,45892	6,84977	1,60914
6	0,03	0,00747	44	27,8	8,22232	6,32706	1,89526
7	0,04	0,01003	40,6	31,2	8,04225	5,93212	2,11013
8	0,05	0,01264	37,3	34,5	7,91181	5,5488	2,36301
9	0,06	0,01529	34,4	37,4	7,80231	5,21194	2,59037
10	0,07	0,01798	32,3	39,5	7,69483	4,96801	2,72682
11	1	1	23	48,8	3,88773	3,88773	3,1286E-7

Sistema Agua+sec-Butanol

Tabla 10

H2O.tBuOH.25C: Pg 1,1

	W Fracción Peso t-BuOH	X(Y) Fracción Mol t-BuOH	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PIX.(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHIASOC(Y) Medida de Asociación
1	0	0	71,8	0	9,66826	9,66826	0
2	0,0025	0,00061	65,7	6,1	9,21155	8,99288	0,21867
3	0,005	0,00122	61,2	10,6	9,06907	8,49465	0,57442
4	0,01	0,00245	55,7	16,1	8,79009	7,8857	0,90438
5	0,02	0,00494	50	21,8	8,39238	7,25461	1,13776
6	0,03	0,00747	45,9	25,9	8,15153	6,80067	1,35086
7	0,04	0,01003	43,2	28,6	7,95524	6,50173	1,45351
8	0,05	0,01264	40,8	31	7,80484	6,23601	1,56883
9	0,06	0,01529	38,7	33,1	7,68017	6,0035	1,67667
10	0,07	0,01798	37	34,8	7,56814	5,81528	1,75286
11	1	1	20,11	51,69	3,94526	3,94526	4,3392E-6

Sistema Agua+ter-Butanol

Datos.a.4.C: Pg 1,1

Tabla 11

	X(Y) Fracción mol 2-RE	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PLX. ln(pi/x)	NOASOC Función Hipotética	PHIASOC Medida de Asociación
1	0	74,9	0	9,8398	9,8398	0
2	0,00054	68,5	6,4	9,38395	8,87253	0,51142
3	0,00169	60,55	14,35	9,04915	7,67101	1,37814
4	0,00364	55,55	19,35	8,57929	6,91533	1,66396
5	0,00433	52,72	22,18	8,54253	6,48762	2,05492
6	0,00606	49,57	25,33	8,33738	6,01154	2,32584
7	0,00759	47,62	27,28	8,18774	5,71682	2,47091
8	0,00909	45,75	29,15	8,07304	5,4342	2,63883
9	0,01012	44,65	30,25	8,00274	5,26795	2,73479
10	0,01109	43,52	31,38	7,94788	5,09717	2,85071
11	0,01197	42,65	32,25	7,89887	4,96568	2,93319
12	0,01217	41,55	33,35	7,91584	4,79943	3,11641
13	0,01296	40,9	34	7,87225	4,70119	3,17105
14	0,01357	40,37	34,53	7,84172	4,62109	3,22063
15	0,01438	39,87	35,03	7,79812	4,54552	3,2526
16	0,01505	39,25	35,65	7,77013	4,45182	3,31831
17	0,0157	38,87	36,03	7,73845	4,39439	3,34406
18	0,01662	38,3	36,6	7,6972	4,30824	3,38895
19	0,01785	37,65	37,25	7,6434	4,21	3,4334
20	0,01928	36,95	37,95	7,58496	4,10421	3,48075
21	0,02085	36,35	38,55	7,52236	4,01353	3,50883
22	0,02237	35,75	39,15	7,46743	3,92285	3,54459
23	0,02378	35,35	39,55	7,41648	3,86239	3,55408
24	0,02505	35	39,9	7,37326	3,80949	3,56376
25	0,02632	34,8	40,1	7,3288	3,77927	3,54953
26	0,02786	34,75	40,15	7,27319	3,77171	3,50147
27	0,02927	34,5	40,4	7,23002	3,73393	3,49609
28	0,03079	34,45	40,45	7,18063	3,72637	3,45426
29	0,03266	34,32	40,58	7,12488	3,70672	3,41816
30	0,03452	34,3	40,6	7,06998	3,7037	3,36628
31	0,03648	34,3	40,6	7,01476	3,7037	3,31106
32	0,03971	34,3	40,6	6,92992	3,7037	3,22622
33	0,04241	34,3	40,6	6,86414	3,7037	3,16044
34	0,04604	34,3	40,6	6,78201	3,7037	3,07831

Anexo
pag. 111

Sistema Agua+2-Butoxietanol a 4°C

Tabla 12

Datos.a.25.C: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol 2-BE	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.PI.X ln(pi/x)	NOASOC Función Hipotética	PHIASOC Medida de Asociación
1	0	72,1	0	10,86593	10,86593	0
2	0,0011	54,98	17,12	9,65451	8,15968	1,49483
3	0,0014	50,8	21,3	9,62999	7,49893	2,13106
4	0,00219	48,8	23,3	9,27094	7,18278	2,08816
5	0,00329	44,93	27,17	9,0202	6,57103	2,44917
6	0,00478	42,1	30	8,74535	6,12367	2,62167
7	0,00547	40,2	31,9	8,672	5,82333	2,84867
8	0,00655	38,2	33,9	8,55171	5,50718	3,04452
9	0,0072	36,6	35,5	8,53099	5,25426	3,27672
10	0,00763	36	36,1	8,46144	5,15942	3,30202
11	0,00872	35,3	36,8	8,34821	5,04876	3,29944
12	0,00974	33,7	38,4	8,27926	4,79584	3,48342
13	0,01264	29,85	42,25	8,11449	4,18725	3,92724
14	0,014	29,5	42,6	8,02055	4,13193	3,88862
15	0,01508	29,35	42,75	7,94969	4,10822	3,84147
16	0,01945	27,8	44,3	7,73089	3,8632	3,86769
17	0,02225	27,4	44,7	7,60539	3,79997	3,80542
18	0,02522	27,35	44,75	7,48121	3,79207	3,68914
19	0,02793	27,25	44,85	7,38138	3,77626	3,60512
20	0,03535	27,15	44,95	7,14801	3,76045	3,38756
21	0,04263	27,1	45	6,96186	3,75255	3,20931
22	0,05543	26,9	45,2	6,70373	3,72093	2,9828
23	0,068	26,9	45,2	6,49934	3,72093	2,77841

Sistema Agua+2-Butoxietanol a 25°C

Tabla 13

Datos.a.48.C: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol 2-BE	SIGMA(Y) Tensión Superficial dina/cm	PI(X) Tensión Superficial dina/cm	LN.PI.X. ln(pi/x)	NOASOC Función Hipotética	PHIASOC Medida de Asociación
1	0	68,22	0	12,06525	12,06525	0
2	0,00054	49,5	18,72	10,45353	8,4222	2,03134
3	0,00198	44	24,22	9,41184	7,35186	2,05998
4	0,00415	38,55	29,67	8,87478	6,29124	2,58354
5	0,00709	32,9	35,32	8,51352	5,19171	3,32181
6	0,00978	30,1	38,12	8,26815	4,64681	3,62134
7	0,00995	29,45	38,77	8,26783	4,52032	3,74751
8	0,01301	27,55	40,67	8,04753	4,15056	3,89697
9	0,01598	27	41,22	7,85534	4,04353	3,81181
10	0,01865	26,9	41,32	7,70326	4,02407	3,67919
11	0,0273	26,6	41,62	7,32945	3,96568	3,36377
12	0,05302	26,36	41,86	6,67142	3,91898	2,75244
13	0,0917	26,33	41,89	6,12428	3,91314	2,21114

Sistema Agua+2-Butoxietanol a 48°C

Tabla 14

NFE.6: Pg 1, 1

	X(Y) Fracción Mol NFE-6	PI(X) Presión Superficial dina/cm	LN.pi.x.(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	21,452	21,452	0
2	3,46E-9	4,62	21,01239	19,53713	1,47526
3	6,25E-9	7,26	20,87306	18,44293	2,43014
4	1,23E-8	11,32	20,64024	16,76016	3,88007
5	3,85E-8	20,01	20,06884	13,15839	6,91045
6	7,61E-8	25,14	19,61568	11,03215	8,58353
7	1,48E-7	32,27	19,20019	8,07695	11,12324
8	2,8E-7	36,94	18,69777	6,14136	12,55641
9	3,92E-7	39,98	18,44038	4,88137	13,55902
10	5,06E-7	41,72	18,22771	4,16018	14,06753
11	6,03E-7	42,33	18,06684	3,90736	14,15949
12	1,066E-6	42,6	17,50345	3,79545	13,708
13	2,635E-6	42,7	16,60083	3,754	12,84683

Sistema Agua+NFE-6

Tabla 15

NFE.9: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol NFE-9	PI(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	21,474	21,474	0
2	1,43E-8	11,97	20,54541	16,45074	4,09467
3	4,52E-8	18,62	19,83641	13,66003	6,17637
4	8,91E-8	23,23	19,37895	11,72543	7,65352
5	1,73E-7	29,13	18,94174	9,24947	9,69228
6	3,26E-7	34,67	18,48224	6,92458	11,55766
7	5,85E-7	40,4	18,05048	4,51996	13,53052
8	6,99E-7	41,74	17,90507	3,95762	13,94745
9	9,2E-7	42,22	17,64179	3,75619	13,8856
10	1,749E-6	42,25	17,00007	3,7436	13,25647
11	2,855E-6	42,25	16,51004	3,7436	12,76644

Sistema Agua+NFE-9

Tabla 16

NFE10: Pg 1,1

	X(Y) Fracción Mol NFE-10	PI(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	21,38333	21,38333	0
2	9,41E-9	9,39	20,72114	17,3614	3,35974
3	1,87E-8	12,08	20,28629	16,20922	4,07707
4	4,63E-8	18,59	19,81075	13,42086	6,38989
5	9,09E-8	22,59	19,33101	11,70757	7,62344
6	1,75E-7	28,65	18,91363	9,11195	9,80168
7	3,27E-7	34,35	18,46991	6,67053	11,79938
8	5,77E-7	39,98	18,0538	4,25908	13,79472
9	6,81E-7	40,75	17,90716	3,92928	13,97788
10	7,74E-7	41,18	17,78965	3,7451	14,04455
11	1,612E-6	41,2	17,05647	3,73653	13,31994
12	2,439E-6	41,24	16,64333	3,7194	12,92393

Sistema Agua+NFE-10

Tabla 17

NFE.30: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol NFE-30	PI(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	21,598	21,598	0
2	1,43E-8	10,5	20,41438	16,72862	3,68576
3	2,86E-8	13,01	19,93558	15,56461	4,37097
4	7,15E-8	17,41	19,31061	13,52411	5,78651
5	1,43E-7	22,04	18,85328	11,37694	7,47634
6	2,86E-7	26,76	18,35418	9,18804	9,16614
7	5,71E-7	32,18	17,84722	6,67451	11,17271
8	1,143E-6	35,11	17,24034	5,31573	11,92461
9	1,715E-6	37,09	16,88944	4,3975	12,49194
10	2,286E-6	38,51	16,63962	3,73898	12,90065
11	2,858E-6	38,9	16,42638	3,55811	12,86827
12	4,004E-6	38,69	16,0838	3,6555	12,4283

Sistema Agua+NFE-30

Tabla 18

NFE.40: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol NFE-40	PI(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NOASOC(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	0	22,00593	22,00593	0
2	1,08E-8	10,31	20,67683	16,27076	4,40608
3	2,16E-8	13,41	20,24657	14,54631	5,70026
4	5,42E-8	16,68	19,5448	12,7273	6,81749
5	1,08E-7	20,86	19,07897	10,40208	8,67689
6	2,17E-7	24,95	18,56024	8,12693	10,43332
7	4,33E-7	30,67	18,07581	4,94505	13,13077
8	8,66E-7	32,21	17,43166	4,08839	13,34327
9	1,299E-6	33,19	17,05616	3,54324	13,51293
10	1,732E-6	33,31	16,77209	3,47649	13,29561
11	2,165E-6	33,19	16,54534	3,54324	13,0021
12	3,263E-6	33,26	16,13722	3,5043	12,63292

Sistema Agua+NFE-40

Tabla 19

EtOH.DeOH.25C: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol Etanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	-0,30144	-0,30144	0
2	0,1637	28,16	0,14	-0,15639	-0,25451	0,09812
3	0,2905	27,85	0,45	0,43764	-0,15061	0,58825
4	0,3773	27,56	0,74	0,67361	-0,05341	0,72702
5	0,4778	27,01	1,29	0,99321	0,13094	0,86226
6	0,5474	26,61	1,69	1,1273	0,26502	0,86229
7	0,6025	26,3	2	1,19981	0,36892	0,83089
8	0,7021	25,4	2,9	1,41839	0,67058	0,74781
9	0,796	24,57	3,73	1,54456	0,94878	0,59578
10	0,8944	23,35	4,95	1,71099	1,35771	0,35328
11	1	21,83	6,47	1,86718	1,86718	3,8915E-6

Sistema n-Decanol+Etanol

Tabla 20

PrOH.DeOH.25C: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol n-Propanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	0,03905	0,03905	0
2	0,1569	28,09	0,21	0,2915	0,10515	0,18635
3	0,2624	27,95	0,35	0,28806	0,14922	0,13885
4	0,415	27,4	0,9	0,77412	0,32234	0,45178
5	0,5015	27,04	1,26	0,92126	0,43565	0,48561
6	0,5958	26,56	1,74	1,07174	0,58674	0,485
7	0,7004	25,96	2,34	1,20625	0,77559	0,43066
8	0,7964	25,29	3,01	1,32959	0,98649	0,34311
9	0,9003	24,28	4,02	1,49631	1,3044	0,19191
10	1	23,33	4,97	1,60342	1,60342	1,5989E-7

Sistema n-Decanol+n-Propanol

Tabla 21

iPrOH.DeOH.25: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol Iso-Propanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	1,09251	1,09251	0
2	0,2846	27,29	1,01	1,26662	1,21675	0,04987
3	0,407	26,61	1,69	1,42367	1,3004	0,12327
4	0,5117	25,89	2,41	1,54964	1,38897	0,16067
5	0,593	25,25	3,05	1,6377	1,4677	0,17
6	0,6929	24,4	3,9	1,72785	1,57226	0,15559
7	0,7973	23,41	4,89	1,81372	1,69404	0,11967
8	0,8974	22,19	6,11	1,91818	1,84412	0,07406
9	1	20,78	7,52	2,01757	2,01757	3,862E-6

Sistema n-Decanol+iso-Propanol

Tabla 22

BuOH.DeOH.25C: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol n-Butanol	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	Phi(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	0,09189	0,09189	0
2	0,1513	28,11	0,19	0,22776	0,15295	0,07481
3	0,2824	27,76	0,54	0,64824	0,26542	0,38283
4	0,3982	27,4	0,9	0,81544	0,3811	0,43434
5	0,5079	26,92	1,38	0,99955	0,53535	0,4642
6	0,5952	26,59	1,71	1,05535	0,6414	0,41395
7	0,6927	26,09	2,21	1,16015	0,80207	0,35808
8	0,7913	25,6	2,7	1,22733	0,95953	0,2678
9	0,898	24,84	3,46	1,34885	1,20376	0,14509
10	1	24,18	4,12	1,41585	1,41585	1,1634E-6

Sistema n-Decanol+n-Butanol

Tabla 23

DeOH.iBuOH.: Pg 1,1

	X(Y) Feacción mol i-BuOH	Sigma(Y) Tensión Superf. dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NOASOC Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	1,18157	1,18157	0
2	0,1724	27,72	0,58	1,21321	1,23963	-0,02642
3	0,4003	26,77	1,53	1,34081	1,33472	0,00609
4	0,508	26,25	2,05	1,39511	1,38677	0,00834
5	0,5985	25,67	2,63	1,48031	1,44483	0,03548
6	0,6984	25,01	3,29	1,54985	1,5109	0,03896
7	0,7995	24,28	4,02	1,61505	1,58397	0,03108
8	0,8929	23,54	4,76	1,67353	1,65804	0,01549
9	1	22,44	5,86	1,76815	1,76815	3,9641E-7

Sistema n-Decanol+iso-Butanol

Tabla 24

SecBuOH.DeOH.: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol s-BuOH	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	1,06847	1,06847	0
2	0,1659	27,8	0,5	1,10322	1,125	-0,02178
3	0,3785	27,02	1,28	1,2184	1,21319	0,00521
4	0,5032	26,43	1,87	1,31271	1,2799	0,03281
5	0,5711	26,18	2,12	1,31161	1,30817	0,00344
6	0,6036	26	2,3	1,33775	1,32852	0,00924
7	0,6959	25,4	2,9	1,42726	1,39636	0,0309
8	0,7958	24,66	3,64	1,52039	1,48002	0,04037
9	0,8947	23,9	4,4	1,59287	1,56595	0,02692
10	1	23	5,3	1,66771	1,66771	3,1794E-6

Sistema n-Decanol+sec-Butanol

Tabla 25

DeOH.TerBuOH.: Pg 1,1

	X(Y) Fracción mol t-BuOH	Sigma(Y) Tensión Superficial dina/cm	Pi(X) Presión Superficial dina/cm	Volmer(Y) ln(pi/x)	NoAsoc(Y) Función Hipotética	PHI(Y) Medida de Asociación
1	0	28,3	0	1,526	1,526	0
2	0,1664	27,53	0,77	1,532	1,58024	-0,04824
3	0,2782	26,91	1,39	1,60872	1,62391	-0,01519
4	0,3883	26,17	2,13	1,7021	1,67604	0,02606
5	0,5041	25,25	3,05	1,80012	1,74084	0,05928
6	0,6006	24,51	3,79	1,84219	1,79297	0,04922
7	0,6932	23,69	4,61	1,89466	1,85073	0,04393
8	0,7946	22,46	5,84	1,99465	1,93737	0,05727
9	0,8875	21,54	6,76	2,03037	2,00218	0,02819
10	1	20,11	8,19	2,10291	2,10291	3,8979E-6

Sistema n-Decanol+ter-Butanol

Capítulo 4

Conclusiones

Los parámetros de superficie calculados por medio de las ecuaciones de Volmer y Langmuir (en particular β y Γ_s), mostraron semejanza en su magnitud, por lo que dichos modelos pueden ser usados indistintamente para evaluar estos datos superficiales.

El cálculo de concentraciones de asociación (o en su caso c.m.c.) mediante el modelo de asociación y mediante la ecuación de multicapa de Langmuir (ecuaciones 2.80 y 2.89) para los casos de 2-Butoxietanol y Nonilfenol etoxilado (éste último sólo con el modelo de asociación) fue congruente con los resultados reportados en los trabajos originales, por lo que puede ser una alternativa para la evaluación de este parámetro en sistemas con materiales que posean estructura de tensoactivo formal. Para el caso de los alcoholes en agua, los resultados obtenidos con estas ecuaciones deben ser verificados experimentalmente dada la falta de datos en la región del límite de solubilidad para estos sistemas. En los sistemas no acuosos, la ecuación (2.85) revela alguna forma de asociación molecular, sin embargo esto puede ser cuestionado dados los argumentos mostrados en el análisis de resultados.

Sistemas Ideales Tipo Raoult: n-Hexadecano+n-Hexano, n-Nonano y n-Dodecano a 20, 30, 40 y 50°C.

Estos sistemas obedecen la Ley de Raoult en todo el ámbito de composiciones, tal como se aprecia en las gráficas de tensión superficial contra composición (figuras 3.2.1 a 3.2.12). Los valores de área por molécula y de presión de saturación son similares e independientes de la temperatura.

Sistemas Agua+n-Alcoholes (Metanol a 30°C, Etanol a 25°C, n-Butanol a 25°C y n-Pentanol a 30°C).

Existe un aumento de la actividad superficial conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada, este orden de actividad se refleja en los demás resultados, generando una tendencia en la mayoría de ellos. Los datos de mayor calidad corresponden a los alcoholes n-Butanol y n-Pentanol, lo cual se puede comprobar en las representaciones de Volmer y de ϕ_{asoc} (figuras 3.3.11, 3.3.12, 3.3.15 y 3.3.16).

Sistemas Agua+Isómeros del Butanol a 25°C (n-Butanol, Iso-Butanol, Sec-Butanol y Ter-Butanol).

La actividad superficial y la concentración de asociación aumenta conforme la molécula es menos ramificada, lo cual corresponde con el orden de insolubilidad: mayor insolubilidad, mayor actividad superficial. Los datos resultaron ser de alta calidad, obsérvese las gráficas de Volmer y de la medida de asociación (figuras 3.4.3, 3.3.4, 3.4.7, 3.4.8, 3.4.11, 3.4.12, 3.4.15 y 3.4.16).

Sistema Agua+2-Butoxietanol a 4, 25 y 48°C.

La actividad superficial aumenta con la temperatura (β y $\Gamma_sRT\beta$), esto resulta también en una descenso de la concentración de asociación y un aumento en el área por molécula. Los datos de mayor calidad resultaron ser a 4°C, disminuyendo ésta con el incremento de temperatura según se observa en las gráficas de medida de asociación (figuras 3.5.4, 3.5.8, y 3.5.12). Las ecuaciones (2.80) y (2.89) resultaron confiables para el cálculo de la concentración de asociación, de acuerdo a lo reportado por F. Elizalde en el trabajo original.

Sistema Agua+NFE con 6, 9, 10, 30 y 40 Moles de Óxido de Etileno a Temperatura Ambiente Promedio de 22°C.

Contrariamente a lo esperado, la actividad superficial del material no aumentó con el número de moles de OE. Los modelos de adsorción usados (Volmer y Langmuir) arrojaron resultados similares al presentarlos en términos de energía estándar de adsorción (Pág. 118). La ecuación (2.89) resultó confiable para el cálculo de la concentración de asociación sólo en magnitud, de acuerdo a lo reportado por A. Barragán y D. Vale. La calidad de los datos experimentales es buena en todos los casos.

Sistemas No-Acuosos, n-Decanol+Alcoholes a 25°C (Etanol, n-Propanol, Iso-Propanol, n-Butanol, Iso-Butanol, Sec-Butanol y Terbutanol).

Las desviaciones de estos sistemas con respecto al caso ideal son positivas. Debido a lo anterior, estos sistemas presentaron comportamientos atípicos en todas las representaciones excepto el modelo de asociación (ecuación 2.85): sistemas sin asociación aparente muestran, con el uso de este modelo, la presencia de agregados moleculares, mientras que modelos tradicionales de adsorción no pueden ser aplicados en este tipo de sistemas.

Bibliografía:

- {1} Adamson, A.W. "*Physical Chemistry of Surfaces*", Third Edition, John Wiley & Sons, Nueva York, (1976).
- {2} Becher, P. "*Emulsions Theory and Practice*", Reinhold Publishing, Nueva York, (1957).
- {3} Toral, M.T., "*Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*", Ediciones Urmo, España, (1973).
- {4} J.D. Van der Waals, *Journal of Physical Chemistry*, **13**, 657, (1894).
- {5} E.A. Guggenheim, *Journal of Chemical Physics*, **13**, 253, (1945).
- {6} Gracia, J., "*Cinética de Adsorción Superficial (Sistema Solución Acuosa de n-Decanol-Aire Saturado)*", Tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas (Fisicoquímica), U.N.A.M., Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, (1979).
- {7} J.M. Andreas et al. Hauser, W.B. Tucker, *Journal of Physical Chemistry*, **42**, 1001, (1938).
- {8} Castellan, G.W., "*Fisicoquímica*" 2da. Edición, Adison-Wesley Iberoamericana, México, (1987).
- {9} Gracia, J. "*Transiciones de Mojado y Espumas Transitorias*", Tesis para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias Químicas (Fisicoquímica), U.N.A.M., Facultad de Química, (1990).
- {10} Gracia, J., Elizalde, F., "*Energía Libre de Adsorción Aparente. Una Nueva Medida de Asociación Bullo-Superficie.*" *Memorias del V Coloquio de Termodinámica*, (1990).
- {11} Puig Osorio, M.C.J., "*Determinación de la Tensión Superficial Para Mezclas de n-Alcanos.*", Tesis de Licenciatura (Química Industrial), Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Puebla, Pue, (1986).

- {12} **J. Livignston, R. Morgan, M. Neidle.** "*The Weight of a Falling Drop and the Laws of Tate XVIII. The Drop Weights, Surface Tensions and Capillary Constants of Aqueous Solutions of Ethyl, Methyl and Amyl Alcohols, and of Acetic and Formic Acids.*" Journal of American Chemical Society, Vol.35, (1913), pp.1856.
- {13} **R.C. Ernst, C.H. Watkins, H.H. Ruwe.** "*The Physical Properties of the Ternary System Ethyl Alcohol-Glycerin-Water.*" Journal of Physical Chemistry, Vol.40, No.5, pp.627.
- {14}
- {15} **J.H. Clint, J.M. Corkill, J.F. Goodman, J.R. Tate.** "*Adsorption of n-Alkanols at the Air-Aqueous Solution Interface.*" Hydrophobic Surfaces, Kendall Award Symposium, (1960).
- {16}
- {17} **Riddick & Bunger,** "*Organic Solvents*".
- {18} **Elizalde, F.** "*Propiedades de Superficie y Estabilidad de Espumas en las Vecindades de Punto Crítico Inferior: Sistema Agua+2Butoxietanol.*" Tesis de Licenciatura (Química), U.N.A.M., Facultad de Química, (1994).
- {19} **A.M. Barragán V., D.E. Vale E.** "*Nonil Fenol Etoxilado, Propiedades Superficiales y de Bulto.*" Tesis de Licenciatura (Ingeniería Química), U.N.A.M., Facultad de Química, (1988).
- {20} **G.C. Benson, V.T. Lam,** "*Surface Tensions of Binary Liquid Systems II. Mixtures of Alcohols.*" Journal of Colloid & Interface Science, Vol.38, No.2, pp.294, (1972).
- {21} **V.T. Lam, H.D. Pflug, Sakio Murakami, G.C. Benson.** "*Excess Enthalpies, Volumes and Surface Tensions of Isomeric Butanol-n-decanol Mixtures.*" Journal of Chemical & Engineering Data, Vol.18, No.1, pp.63, (1973).