



56
255
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE ESTRUCTURA EN
MEZCLAS TERNARIAS DEL TIPO
 $2BE + (xCiEj + H_2O)$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

MARIA EUGENIA VELAZQUEZ SANCHEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN.
VOCAL: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE.
SECRETARIO: DR. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.
1er. SUPLENTE: DR. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA.
2do. SUPLENTE: M. EN C. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
U.N.A.M.

ASESOR:


MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN.

SUSTENTANTE:


MARÍA EUGENIA VELÁZQUEZ SANCHEZ.

D E D I C A T O R I A.

Este trabajo te lo dedico principalmente a tí mamá, aquí si no te digo con todo mi cariño, sino con todo mi amor; aprovecho para agradecerte tu confianza y el cariño que siempre nos has dado. A tí papá, por tu esfuerzo de darnos una profesión y por hacernos responsables..

Con todo cariño al locochón de Roberto, al apasible de Alejandro, a Paty; con tu instinto maternal has sido aparte de mi hermana consentida, una de mis mejores amigas, al rezongón de Miguel y al secote de Jorge.

Con cariño a Ricardo, Alexis, Alejandra, Aceneth y David. A mis abuelos) en particular a mi abuela Fernanda y a todo el resto de mi familia.

A Irene, Eduardo y Lupita; vaya que además de ser nuevos miembros de la familia son buenos cuates.

A la sra. Carmelita, Joke y Win por su cariño.

A Rosa y Momy por su amistad.

A mis amigas Ana, Alejandrina, Ivonne, Sonia, Gina y Merit, gracias por todos los momentos agradables compartidos.

A Memo y Fer, mis ángeles guardianes.

A mis amigos Gastón, Dara, César, Vanessa, Vanesaa, Yuri, Kira, Juan Pablo, Alberto, Alejandro, Gerardo, Mónica, Mariana, Martha, Gema, Francisco, Lalo, Sergio, Martín, Erika y en fin a todo el resto de mi generación. Realmente me gustó mucho compartir con ustedes todo este tiempo estudiantil y matadil. Bueno y aunque no precisamente de mi generación, pero también quisiera mencionar a Diego, gracias por tu amistad y tu sencillez.

Con mucho cariño a Maarten, creo que te caracteriza tu sensatez y sinceridad, no cambies "lekker ding".

A mi amigo Roy, por tu sensibilidad y tu alegría contagiosa aún por e-mail.

A Miguel por toda tu paciencia, tu tiempo y a tu esfuerzo por proporcionar un lugar de trabajo con todos los recursos.

A Silvia la "Consejera Oficial del Laboratorio", gracias por tu amistad.

A Luis Miguel, Ernesto, Yamilet y en fin a todos mis compañeros del Laboratorio por ser buenos cuates.

A todos mis buenos maestros que contribuyeron a mi formación académica.

A la Universidad y en particular a esta Facultad de Química.

AGRADECIMIENTOS.

Al CONACYT; proyecto de Investigación E-3904, a la Fundación UNAM y al subprograma 127 de la Facultad de Química, por el apoyo económico proporcionado para la realización de este proyecto.

Al Jurado asignado, por su tiempo invertido en revisar esta tesis, así como por sus sugerencias y observaciones que ayudaron a darle una mejor estructura al presente trabajo.

A Miguel, por todas las oportunidades y el apoyo brindado.

A Luis Miguel por su asesoría técnica, sus sugerencias y por todos los favores.

A Memo y Juan por ayudarme con algunos detalles de esta tesis.

A Silvia, por darse tiempo para revisar adicionalmente este trabajo.

Al laboratorio de Química Inorgánica de esta Facultad y al Laboratorio de Propiedades del Transporte del Instituto de Física, por proporcionar parte del agua destilada utilizada en los inicios de este proyecto.

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN.....	1
1. ANTECEDENTES.....	3
1.1. Micelización.....	3
1.2 Volumen molar aparente y densidad.....	11
1.3. Compresibilidad isoentrópica y velocidad del sonido.....	12
2. METODOLOGÍA.....	16
2.1. Substancias: propiedades físicas.....	16
2.2. Técnicas experimentales.....	17
2.2.1. Preparación de soluciones.....	17
2.2.2. Medición de densidad y cálculo del volumen molar aparente.....	17
2.2.3. Medición de velocidad del sonido y cálculo de la compresibilidad isoentrópica.....	18
2.3. Comparación con otros trabajos y errores estimados.....	19
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	23
3.1. Mezcla binaria.....	23
3.2. Mezclas ternarias.....	30
3.2.1. Concentración de agregación.....	30
3.2.2. Propiedades a dilución infinita.....	31
3.2.3. Propiedades como función de la concentración de 2BE.....	34
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO.....	48
BIBLIOGRAFÍA.....	50
APENDICE A. Tablas de datos experimentales.....	53
APENDICE B: Coeficientes de los polinomios empleados en los ajustes.....	65
APENDICE C. Información adicional de reactividad y toxicidad.....	87

INTRODUCCIÓN.

La introducción de sustancias anfílicas o tensioactivos, es decir compuestos con una cadena o parte hidrofóbica y una cabeza polar a parte hidrofílica en agua, produce la formación de estructuras en solución conocidas como micelas. El comportamiento de las micelas ha sido estudiado exhaustivamente por muchos años. Recientemente, el interés en esta área se ha desplazado a contestar preguntas como: ¿cuál es el tamaño mínimo de un tensioactivo para que forme micelas? y ¿cómo se modifican estas estructuras si se introducen grupos químicos hidrofílicos en algunos sectores de la parte hidrofóbica del tensioactivo?. Una de las sustancias más estudiadas en este contexto es el 2-butoxietanol ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \approx 2\text{BE} \approx \text{C}_4\text{E}_1$) + agua. La pregunta planteada y que ha estado bajo discusión durante una década es ¿forma el sistema $2\text{BE} + \text{H}_2\text{O}$ micelas o no?. En ambientes acuosos las anfífilas pequeñas tienden a poseer patrones de agregación análogos a aquellos identificados en sistemas detergente+agua, y la forma en que estos patrones varían con la composición se ven reflejados por variaciones en las propiedades macroscópicas. Los compuestos de la familia C_iE_j son particularmente atractivos, puesto que abarcan desde el rango de las anfífilas simples (alcoholes), hasta el de los detergentes de masa molar alta⁽¹⁾. Los miembros de esta familia, cuyas valores de i y j son mayores o iguales a 6 y 3 respectivamente, son clasificados como detergentes no iónicos. La mayor parte de los estudios termodinámicos realizados, se han hecho con los miembros más pequeños de esta familia, aquellas con $i \leq 6$ y $j \leq 3$. Esto se debe a que las concentraciones premicelares son relativamente estrechas y por tanto las propiedades macroscópicas que presentan las especies con cadenas alcoxialquiladas largas, difieren muy poco a las que presenta el disolvente puro; otro motivo es que los costos de las sustancias puras con cadenas alcoxialquiladas grandes son mayores.

Investigaciones referentes a propiedades del sistema $2\text{BE} + \text{H}_2\text{O}$ fueron impulsadas por resultados obtenidos en la medición de capacidad calorífica molar aparente⁽²⁾. En particular las mezclas alcohólico-agua, donde a cadena hidrofóbica tiene al menos 4 átomos de carbono, muestran máximas mínimas en sus propiedades termodinámicas a concentraciones diluidas^(2,3). Hasta el momento este comportamiento

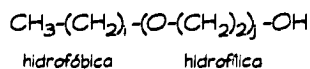
se ha atribuido a la formación de agregados o pseudamicelas de ZBE en el bulto de las disoluciones. Esta conclusión parece ser un acuerdo general en la literatura, habiéndose adaptado el nombre de agregados o pseudamicelas por dos razones: (1) el número de agregación de estas estructuras es mucha menor al encontrado con tensoactivos o detergentes y (2) la presencia de un átomo de oxígeno en la cadena del ZBE hace difícil pensar que, como en una micela clásica, toda la molécula este ubicada en el interior de la estructura con solo el grupo polar extremo en contacto con el agua. El comportamiento de estos agregados no está claramente sistematizada, y es por eso que en el presente trabajo se hace un estudio sistemático en mezclas ternarias del tipo $ZBE + (xC_1E_j + H_2O)$, de diferentes propiedades, tales como: la densidad, el volumen molar aparente, la velocidad del sonido y la compresibilidad isoentrópica de diferentes miembros de la familia C_1E_j . El objetivo principal de este trabajo entonces es el de estudiar el efecto que sobre la formación y propiedades de los agregados de ZBE tiene la incorporación a la solución de determinadas cantidades de otros compuestos de la misma familia química que el ZBE o C_4E_1 , es decir de alcoholes C_1E_j . Por tanto la hipótesis fundamental es que los agregados del ZBE se verán modificados, sin ser destruidos, por la incorporación de pequeñas cantidades de C_1E_j y que ello conducirá a tener un mejor conocimiento de su estructura y comportamiento en función de la estructura química del tercer componente C_1E_j .

Dado que el tema central de este trabajo gira en torno a la formación de agregados, en el capítulo 1 se da un panorama general del fenómeno de micelización; en este mismo capítulo se definen las propiedades medidas en este trabajo, es decir el volumen molar aparente y la compresibilidad isoentrópica. En el Capítulo 2 se describe la metodología experimental empleada, en el Capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos. El Apéndice A contiene las tablas de los datos experimentales a partir de los cuales se construyeron las gráficas que se presentan a partir del capítulo 2. El Apéndice B contiene los coeficientes de las ecuaciones empleadas en ajustes que fue necesario hacer para obtener algunas propiedades; las gráficas que se presentan en este Apéndice pretenden mostrar la bondad de los ajustes mencionados.

1. ANTECEDENTES.

1.1. Micellización.

Las moléculas que pueden tomar parte en el proceso de micelización se caracterizan por tener dos regiones en su estructura química. Una es una cadena hidrocarbonada, que es la región hidrofóbica de la molécula, y la otra es un grupo iónico o soluble en agua, región hidrofílica. Los compuestos utilizados en este trabajo son alcoholes que entran en la categoría de compuestos no iónicos y tienen la siguiente estructura:



Debido a la tendencia de estos compuestos a adsorberse en la superficie líquido-vapor, son llamados comúnmente agentes de superficie activa o tensioactivos; otro término que se emplea es el de anfífilos; la característica principal de estos compuestos es la de tener 2 zonas de diferente polaridad. Esta naturaleza dual es responsable de las propiedades de micelización, actividad superficial y solubilización.

Puesto que todos los sistemas estudiados son acuosos, es necesario hablar sobre la estructura del agua para comprender mejor el proceso de agregación que ocurre en los casos estudiados. El agua es un líquido altamente estructurado, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre sus moléculas; algunas de sus propiedades se explican con base en que ésta retiene su estructura tetraédrica coordinada correspondiente a su estado sólido⁽⁴⁾. Esta estructura se puede considerar como una mezcla de agregados de moléculas, donde cada molécula que se encuentra en el interior está ligada a otras cuatro, y las que se encuentran en la superficie del agregado pueden formar uno, dos o tres enlaces de hidrógeno (fig. 1.1.). La asociación entre una molécula de agua y sus vecinos es temporal y se encuentra cambiando continuamente debido a agitaciones térmicas; se sabe de cálculos teóricos⁽⁴⁾ que existe un promedio de 91 moléculas de agua por agregado a 0°C, mientras que a 70°C esta cifra decrece a 25; el comportamiento del agua se asemeja a la de los líquidos comunes conforme la temperatura aumenta.

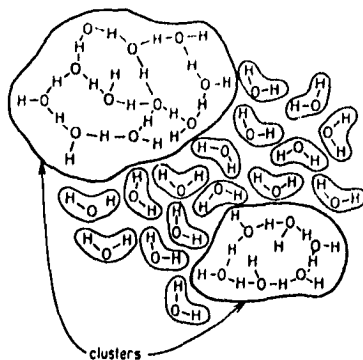


Figura 1.1.(4)

Los solutos afectan la estructura del agua. Cuando éstos son no polares el agua construye un tipo de Iceberg microscópico o clatrato alrededor del soluto. Estudios de la solubilidad en agua de hidrocarburos de cadena corta muestran que el cambio en entropía que acompaña al proceso de disolución es negativo⁽⁶⁾, lo cual indica un incremento en orden de las moléculas de agua alrededor del soluto.

Debido al continuo incremento en energía libre conforme se adiciona más y más soluto a la solución, se debe considerar la forma en que la energía libre puede reducirse. Una de estas es la adsorción en la interfase aire-líquido, con la parte hidrofóbica orientada hacia el aire, de modo que la alta energía interfacial cadena hidrocarbonada/agua se pierde. Otras son la dimerización, o la formación de agregados pequeños que contienen un número determinado de moléculas de soluto; ésta última es el caso usando el soluto 2BE o C_4E_1 .⁽²⁾

Como todos los sistemas tienden hacia un estado de mínima energía, la agregación de monómeros para formar micelas debe ser el resultado de un decremento en energía libre. Existen dos principales aproximaciones al análisis termodinámico del proceso de micelización⁽⁵⁾. El modelo de separación de fase y el modelo de acción de masas. En el primero se considera que las micelas forman una fase aparte en la cmc, mientras que en el segundo se considera que las micelas y los monómeros no asociados se encuentran en un equilibrio de asociación-disociación. A continuación se menciona con más detalle en que consiste el primer modelo.

1. ANTECEDENTES.

Para calcular los parámetros termodinámicos para el proceso de micelización se requiere la definición de estados estándar. El estado estándar hipotético para el tensoactivo en solución acuosa se toma como si fuera un monómero solvatado con propiedades de solución infinitamente diluida. Para el tensoactivo en su estado micelar, se considera a el estado micelar mismo como el estado estándar.

Si μ_s y μ_m son los potenciales químicos por mol del monómero no asociado y del monómero en la fase micelar, entonces:

$$\mu_s = \mu_m \quad (1.1.)$$

Para un anfífilo no iónico:

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s \quad (1.2.)$$

Si se asume que la concentración del monómero libre es baja, entonces la actividad del monómero puede reemplazarse por la fracción molar del monómero y la ecuación anterior se convierte en

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln x_s \quad (1.3.)$$

donde μ_s es el potencial químico del estado estándar.

Puesto que el compuesto en la fase micelar se encuentra en su estado estándar

$$\mu_m = \mu_m^\circ \quad (1.4.)$$

Si el ΔG_m es el cambio de energía libre estándar para la transferencia de una mol de anfífilo de la solución a la fase micelar, entonces

$$\Delta G_m^\circ = \mu_m^\circ - \mu_s^\circ \quad (1.5.)$$

$$= \mu_m - \mu_s + RT \ln x_s \quad (1.6.)$$

$$= RT \ln x_s \quad (1.7.)$$

Asumiendo que la concentración del tensoactivo libre en la presencia de la micela es constante e igual a el valor de la cmc, entonces

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln x_{cmc} \quad (1.8.)$$

donde x_{cmc} es la CMC (concentración micelar crítica) expresada como fracción molar; puesto que la concentración del monómero es pequeña, x_{cmc} se puede expresar como:

$$x_{cmc} = n_s / n_{H_2O} \quad (1.9.)$$

Sustituyendo (1.9.) en (1.8.) se tiene que

$$\Delta G_m^\circ = RT (\ln CMC - \ln w) \quad (1.10.)$$

donde $w = \text{mol}/\text{dm}^3$, que para el agua a 20°C vale 55.40 mol/dm³.

Si se le aplica la relación de Gibbs-Helmholtz a la ecuación (1.8.) se obtiene

$$\partial/\partial T (\Delta G_m^\circ/T)_p = -R (\partial \ln x_{cmc} / \partial T)_p = -\Delta H_m^\circ / T^2 \quad (1.11.)$$

De aquí que la entalpía de micelización por mol de monómero, ΔS_m , puede obtenerse de

$$\Delta S_m^\circ = (\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ)/T \quad (1.12)$$

Considerando los cambios que ocurren cuando un monómero se transfiere de un ambiente acuoso a una micela:

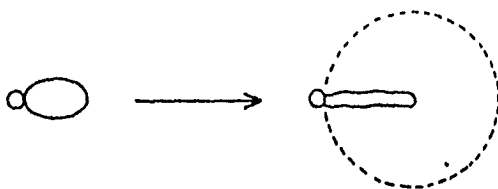


Figura 1.2.(6)

Al transferir un monómero a la micela, la alta energía interfacial cadena hidrocarbonada/agua se pierde, puesto que la cadena hidrofóbica está ahora en contacto con otras semejantes. Como Hartley señala⁽⁶⁾ no hay fuerzas repulsivas entre el agua y la cadena hidrocarbonada; más bien hay un reordenamiento entre las moléculas de agua y el soluto, por lo que éste tiende a contraerse en contacto con el agua. Tal tendencia puede disminuirse por la micelización, y también por la adsorción del tensoactivo en una interfase en la que el tensoactivo se encuentre con su parte hidrofóbica alejada del agua.

La transferencia de un monómero en la micela significa también que la estructura del agua alrededor de la parte hidrocarbonada se pierde; por lo tanto un estado ordenado se vuelve un estado desordenado, considerando lo que le sucede al agua, esto significa que hay un cambio en entropía positivo y un decremento en energía libre. La pérdida de la energía interfacial cadena hidrocarbonada/agua y la pérdida de la estructura del agua proveen fuerzas que conducen a la formación de micelas.

Para los tensoactivos no iónicos, no existen fuerzas eléctricas que se opongan a la formación de micelas, como sucede en el caso de los iónicos, por lo que éstos forman micelas a concentraciones más pequeñas. Las fuerzas que se oponen a la micelización en este tipo de compuestos provienen del cambio en solvatación de las cabezas polares, ó de efectos entrópicos.

1. ANTECEDENTES.

Se han hecho varios estudios de la velocidad de desintegración micelar, siguiendo el cambio espectrofotométrico en el caso del ioduro de dodecilpiridina, o siguiendo éste mismo por conductimetría. El tiempo de vida media de una micela es de aproximadamente 10 milisegundos para tensoactivos iónicos y catiónicos⁽⁶⁾. Es incorrecto pensar que las micelas son estructuras rígidas, debe considerarse que éstas son estructuras capaces de desintegrarse rápidamente, de ahí su rápida re-formación.

En cuanto a la estructura micelar de las micelas no iónicas, valores de viscosidad intrínseca para micelas esféricas⁽⁶⁾, así como estudios de autodifusión de tensoactivos no iónicos en agua⁽⁷⁾, muestran que ocurre una hidratación de las cadenas polioxetiladas, ésta se hace mayor conforme aumenta el tamaño de la cadena.

0.3 g/g de soluto para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_7\text{OH}$

0.7 g/g para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$

0.9 g/g para $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{21}\text{OH}$

El alto grado de hidratación para polioxetilenos se cree que se debe al arreglo de las cadenas polioxetiladas en la micela (fig. 1.3.). Esta estructura, que no es exactamente una esfera, provee espacio para atrapar moléculas de agua en la malla de cadenas polioxetiladas, así como la hidratación por la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los oxígenos de los éteres de las cadenas polioxetiladas.

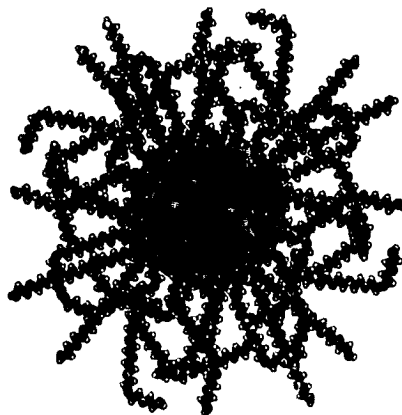


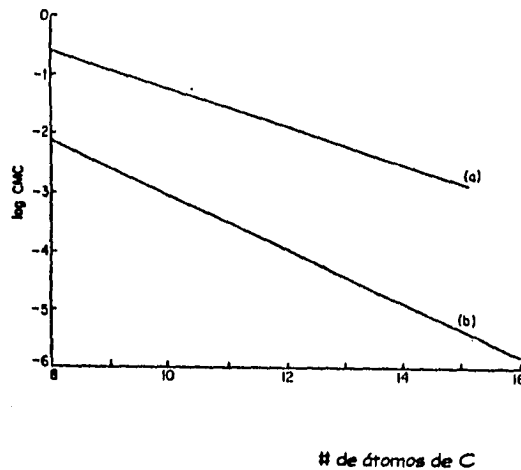
Figura 1.3.(7)

1. ANTECEDENTES.

El tamaño final de una micela se debe al balance de una serie de factores complicados. La mayor parte ya han sido mencionados; por ejemplo, la energía interfacial cadena hidrocarbonada/agua y la organización del agua alrededor de la cadena hidrocarbonada proveen fuerzas que conducen a la micelización, mientras que la pérdida de energía traslacional y los efectos eléctricos van en contra de ella. Una micela que contiene 100 monómeros tiene este tamaño particular porque, a este número de agregación, la energía libre del sistema es un mínimo.

Existen diversos factores que afectan el valor de la concentración micelar crítica: la longitud de la cadena hidrocarbonada, la naturaleza del grupo polar, la adición de aditivos, la modificación de la temperatura, etc. En los párrafos siguientes se mencionará con más detalle cada uno de estos factores.

Para los alcoholes si se representa el log de la cmc en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada manteniendo el tamaño del grupo polar constante se obtiene el siguiente:



- a) Alquil sulfatos de sodio y bromuros de alquiltrimetilamonio.
b) Hexaoxietilen monoalquil éteres.

Figura 1.4.(6)

1. ANTECEDENTES.

La cmc decrece conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada. El decremento de la energía libre interfacial de micelización es mayor para las cadenas más largas que para las cadenas cortas, y es posible que haya una mayor pérdida de la estructura del agua cuando se transfiere una molécula de mayor tamaño a una micela, que una pequeña. Ambos factores prmueven la micelización.

La cmc se relaciona con el número i de átomos de carbono en una cadena lineal como:

$$\log \text{cmc} = A - Bi \text{ (6)} \quad (1.13.)$$

donde A y B son constantes para series homólogas, regularmente toman el valor de 2 y 0.5 respectivamente.

Cuando se incrementa la longitud de la parte hidrofílica en los alcoxiálcoholes se produce un incremento en la cmc y un decremento en el tamaño de la micela, debido a que el monómero se vuelve más hidrofílico. El segundo efecto se puede deber además a factores relacionados con consideraciones geométricas del empaquetamiento de los monómeros en las micelas. La siguiente tabla muestra los cambios en el valor de la CMC, peso micelar y número de agregación, para diferentes alcoxiálcoholes con tamaño de grupo polar diferente:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$				
x	6	7	9	12
10^6 cmc ml/l	1.7	1.7	2.1	2.3
10^{-5} peso micelar	12.3	3.27	1.4	1.17
n	2430	590	220	150

Un aditivo puede solubilizarse en la fase micelar, dependiendo de su naturaleza; considerando la forma en que se encuentra el estado micelar, se pueden identificar 3 sitios de solubilización: el core micelar (altamente hidrofóbica), la superficie micelar (altamente hidrofílica) y la región comprendida entre las zonas mencionadas anteriormente. Se sabe⁽⁹⁾ que compuestas tales como los electrólitos inorgánicos fuertes (KCl), los compuestos no iónicos altamente polares (MeOH) y las ciclodextrinas no penetran las micelas; en cambio, aditivos no polares como los alcanos se solubilizan en el core y los aditivos polares, en donde entrarían los alcoxiálcoholes y los alcoholes de cadena larga, se solubilizan en la zona micelar

1. ANTECEDENTES.

intermedio. Existen complejos inorgánicos que se solubilizan en la superficie dependiendo de la complejidad de la molécula y de la naturaleza del tensioactivo.

En la figura 1.5. se muestra el efecto que tiene la temperatura sobre el cmc en alcoxi Alcoholes; como se puede observar conforme aumenta la T hay un decremento del cmc, debido a que ocurre un efecto de desolvatación del monómero tanto en la parte hidrofóbica como en la hidrofílica por lo que éstos se vuelven más hidrofóbicos.

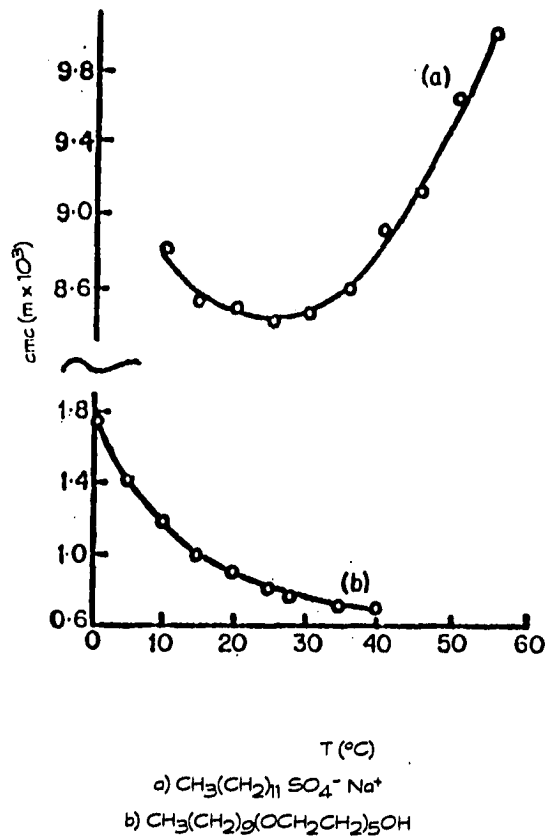


Figura 1.5.(6)

1.2. Volumen molar aparente y densidad.

Los volúmenes molares parciales han demostrado ser muy útiles en el estudio de interacciones moleculares e iónicas en solución. Los valores a solución infinita proveen información acerca de las interacciones soluto-disolvente y la dependencia con respecto a la concentración refleja las interacciones soluto-soluto⁽¹⁰⁾. La figura 1.6. muestra una gráfica de volúmenes específicos parciales en función de la concentración de ácido butírico en agua. El gran incremento en el volumen parcial específico del soluto al llegar a la micelización se debe a la expansión de la porción hidrocarbonada de la molécula al removerla de la alta fuerza compresiva que le aplicaba el agua. Para los tensoactivos no iónicos, la expansión al llegar a la micelización es mayor, mientras más grande es la cadena hidrocarbonada del tensoactivo.

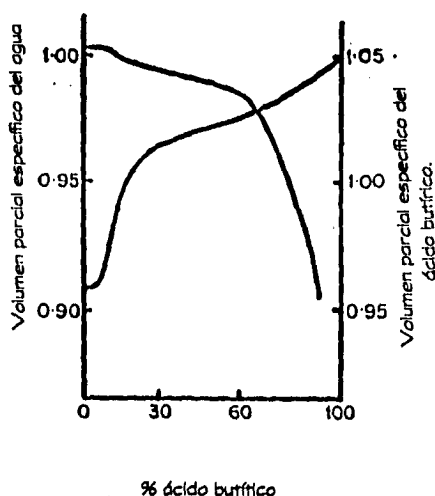


Figura 1.6.(6)

El volumen parcial molar de un soluto se define como:

$$V_2 = \left(\frac{\partial v}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \quad (1.14.)$$

sin embargo, en esta forma resulta prácticamente imposible determinar volúmenes molares parciales. En cambio, el volumen molar aparente está definida como:

$$\phi_v = (V - n_1 V_1) / n_2 \quad (1.15.)$$

donde n_1 y n_2 son el número de moles de disolvente y soluto respectivamente, y V_1 es el volumen molar del disolvente puro. La ecuación dos puede ser rearmada para dar:

$$\phi_v = (V_{sol} - x_1 V_1) / x_2 \quad (1.16.)$$

$$V_{sol} = M_{sol} / \rho_{sol} \quad (1.17.)$$

$$V_1 = M_1 / \rho_1 \quad (1.18.)$$

que es la forma conveniente en caso de trabajar con fracción mol, o bien

$$\phi_v = 1000(\rho_1 - \rho_2) / m\rho_1\rho_2 + M_1\rho_2 \quad (1.19.)$$

donde ρ_1 y ρ_2 son las densidades del disolvente y del soluto, m es la molalidad del soluto, y M_2 su masa molecular. El factor 1000 aparece cuando las densidades están dadas en g/cm^3 .

La relación entre el volumen molar aparente y el volumen molar parcial es:

$$V_2 = \phi_v + m^{1/2} / 2(\partial\phi_v / \partial m^{1/2}) = \phi_v + m(\partial\phi_v / \partial m) \quad (1.20.)$$

De la ecuación anterior se ve que el volumen molar aparente se vuelve igual al volumen molar parcial a dilución infinita.

La medida de densidad de soluciones de tensoactivos puede ser hecha precisamente, y generalmente muestra un cambio con la concentración cuando ocurre la cmc. La forma de obtener el valor de la cmc a partir de gráficas de densidad-concentración, es por medio del trazado de dos rectas de pendiente diferente que muestran el cambio, la intersección de éstas es el valor que toma la cmc. Esto se ilustró en el Apéndice B.

1.3. Compresibilidad isoentrópica y velocidad del sonido.

Compresibilidad isoentrópica.

Es útil identificar el lugar que ocupan las compresibilidades⁽¹⁾ en la jerarquía de las propiedades termodinámicas de mezclas de líquidos. Puesto que los procesos de mezclado se llevan a cabo bajo condiciones isotérmicas e isobóricas, el potencial a considerar es la energía libre de Gibbs. La energía de Gibbs molar de exceso, G^E , puede determinarse experimentalmente de datos de presión de vapor. Su dependencia en composición es generalmente suave y, desde el punto de vista de apreciación visual carece de interés. En cambio, se obtiene mayor información de las gráficas de primeras derivadas de la función de Gibbs. Los volúmenes molares de exceso, entalpías y entropías pueden exhibir un

1. ANTECEDENTES.

comportamiento interesante en función de la composición, originado por la forma de agregación molecular.

En el nivel de las segundas derivadas de la energía libre de Gibbs se encuentran: las capacidades caloríficas, la expansibilidad térmica, la compresibilidad isotérmica e isoentrópica. Estas propiedades parecen exhibir particularmente una dependencia interesante en función de la composición, por lo que han sido indicadores de la sensibilidad de los patrones moleculares de agregación al cambio en composición⁽¹⁾.

A continuación se muestra como coeficientes de respuesta como las compresibilidades y las capacidades caloríficas son efectivamente las segundas derivadas del potencial termodinámico energía libre de Gibbs. La expresión para el potencial termodinámico energía libre de Gibbs en su forma diferencial a composición constante, tenemos:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.21.)$$

$$(\partial G / \partial T)_p = -S \quad (1.22.)$$

$$(\partial G / \partial p)_T = V \quad (1.23.)$$

por definición

$$G = H - TS \quad (1.24.)$$

Sustituyendo (1.22.) en (1.24.) se obtiene

$$H = G - T(\partial G / \partial T)_p \quad (1.25.)$$

$$(\partial H / \partial T)_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p \quad (1.26.)$$

Usando (1.22.) y reorganizando

$$(\partial S / \partial T)_p = (\partial H / \partial T)_p / T = C_p / T \quad (1.27.)$$

Si ahora se diferencia (1.22.) con respecto a p a T constante y (1.23.) con respecto a T a p constante, tenemos:

$$(\partial(\partial G / \partial T)_p / \partial p)_T = -(\partial S / \partial p)_T \quad (1.28.)$$

$$(\partial(\partial G / \partial p)_T / \partial T)_p = (\partial V / \partial T)_p \quad (1.29.)$$

Puesto que G es una función exacta se debe cumplir que:

$$(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p \quad (1.30.)$$

Si ahora se hace una diferencia entre $(\partial V / \partial p)_T$ y $(\partial V / \partial p)_S$ en términos de derivadas conocidas, mediante el uso de la regla del cambio de variable mantenida constante se obtiene:

$$(\partial V / \partial p)_T - (\partial V / \partial p)_S = -(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_S \quad (1.31.)$$

y empleando el teorema de relación cíclica la expresión anterior queda como:

1. ANTECEDENTES.

$$(\partial V/\partial p)_T - (\partial V/\partial p)_S = (\partial V/\partial T)_p (\partial S/\partial p)_T / (\partial S/\partial T)_p \quad (1.32.)$$

Sustituyendo (1.27.) y (1.30.) en (1.32.) se tiene que

$$(\partial V/\partial p)_T - (\partial V/\partial p)_S = -T((\partial V/\partial T)_p)^2 / C_p \quad (1.33.)$$

Si se identifican términos recurriendo a las definiciones para los coeficientes α (expansividad térmica) y κ_T (compresibilidad isotérmica) y κ_S (compresibilidad isoentrópica), donde:

$$\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p \quad (1.34.)$$

$$\kappa_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T \quad (1.35.)$$

$$\kappa_S = -1/V(\partial V/\partial p)_S \quad (1.36.)$$

por lo que (1.33.) queda expresado como

$$\kappa_T - \kappa_S = T\alpha^2 V/C_p \quad (1.37.)$$

La ecuación anterior nos sirve para probar consistencia termodinámica una vez conocidas los coeficientes. De estos coeficientes el que resulta aparentemente no medible es la compresibilidad isoentrópica. A continuación se muestra como se puede determinar.

La ecuación fundamental para cualquier cambio de estado de una fase a composición constante es:

$$dU = TdS - pdV \quad (1.38.)$$

Combinando la ecuación (1.38.) con la definición de 2a. ley, se tiene:

$$TdS = Q + (W + pdV) \quad (1.39.)$$

De la ecuación anterior tenemos que cualquier cambio de estado que ocurre adiabática y reversiblemente es también isoentrópica ($Q=0$, $W=-pdV$, $dS=0$). Por lo que se puede llevar a cabo una expansión o compresión adiabática por medio de un aislamiento térmico y luego cambiando rápidamente la presión y reduciendo el volumen y la presión. Se puede llevar a cabo una compresión o expansión reversible cambiando la presión lentamente. Si el aislamiento térmico es lo suficientemente buena, entonces podemos llevar a cabo una expansión o compresión ambas adiabáticas e irreversibles, esto es isoentrópicas.

Sin embargo, existe un método práctico más sencillo para determinar la compresibilidad isoentrópica, que se ha utilizado mucho especialmente en líquidos; éste consiste en medir velocidades del sonido en una fase. En la ausencia de dispersión, la

1. ANTECEDENTES.

compresibilidad isoentrópica de un fluido está relacionada con la velocidad del sonido mediante la siguiente relación:

$$\kappa_s = 100/u^2\rho = \text{bar}^{-1} \quad (1.40.)$$

donde ρ es la densidad y u la velocidad del sonido. Tanto la compresibilidad isotérmica como la isoentrópica nos dan información muy útil sobre las interacciones soluto-disolvente y soluto-soluto, sin embargo resulta más fácil determinar la compresibilidad isoentrópica.

2. METODOLOGÍA

2.1. SUBSTANCIAS: Propiedades físicas.

Todos los alcohalcaholes, a excepción del C_2E_3 (Fluka) fueran obtenidos de Aldrich Chemical Company, sin ninguna purificación adicional, las purezas del C_4E_1 y del C_6E_2 se determinaran por cromatografía de gases.

Tabla 2.1. Propiedades físicas de los alcohalcaholes utilizadas.

	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	% de pureza
C_2E_1	76.095	0.96024*	99.9
C_2E_2	120.14848	1.0167*	99.0
C_2E_3	164.20164	1.026	95.0
C_4E_1	90.122	0.92520*	99.0
C_4E_2	134.175	0.9841*	99.0
C_4E_3	178.2285	1.020	98.0
C_6E_1	118.176	0.86777**	99.7
C_6E_2	162.229	0.967	99.0
C_6E_3	190.184	0.935	97.323
H ₂ O	18.01528	0.997047*	---

* Valores tomados de la referencia 13.

** Valor tomado de la referencia 2.

Información adicional acerca de la reactividad, toxicidad, propiedades físicas, manufactura y usos de algunos de los alcohalcaholes utilizados⁽¹⁴⁾, se dan en el Apéndice B.

2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.2.1. Preparación de soluciones.

Las soluciones se prepararon por pesada de forma independiente, para ello se empleó una balanza analítica marca Mettler, modelo AT-250, con precisión de $\pm 0.0001\text{g}$.

2.2.2. Medición de densidad y cálculo del volumen molar aparente.

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria SODEV, modelo O3D. El funcionamiento de este densímetro está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda, que consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilante depende de la densidad del fluido que contiene, según la ecuación:

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (2.1)$$

donde A y B son constantes del instrumento y τ es el periodo de vibración (inverso de la frecuencia).

La medición de densidades es relativa y se necesitan dos líquidos de referencia de densidad conocida para calcular las constantes A y B de la ecuación anterior. En este proyecto los líquidos de referencia fueron el agua y el 2BE, los valores de densidad tomados aparecen en la tabla 2.1. de este capítulo. La precisión de las densidades medidas es de 0.000003 g/cm^3 .

El volumen molar aparente (ϕ_v) se obtuvo de datos de densidad mediante:

$$\phi_v = (V_{sol} - x_1 V_1) / x_2 \quad (2.2)$$

El subíndice 1 representa al disolvente (H_2O), y el subíndice 2 al soluto (2BE).

$$V_{sol} = M_{sol} / \rho_{sol} \quad (2.3)$$

$$V_1 = M_1 / \rho_1 \quad (2.4)$$

$$M_{sol} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (2.5)$$

2. METODOLOGÍA

En el caso de las mezclas ternarias se debe considerar que el disolvente no es agua pura, sino agua + x_{ClEj} (agua^{*}), por lo que 2.2. queda expresada como:

$$\phi_v = (V_{sol} - x_1^* V_1^*) / x_2 \quad (2.6.)$$

ahora

$$V_1^* = M_1^* / \rho^* \quad (2.7)$$

$$M_1^* = x_{ClEj} M_{ClEj} + x_1 M_1 \quad (2.8.)$$

$$V_{sol} = M_{sol} / \rho_{sol} \quad (2.9.)$$

$$M_{sol} = x_1^* M_1^* + x_2 M_2 \quad (2.10.)$$

2.2.3. Medición de velocidad del sonido y cálculo de la compresibilidad isoentrópica.

La velocidad del sonido se midió con un analizador ultrasónico Nusonic modelo 6105, cuya funcionamiento está basado en una modificación del principio de resonancia. El sensor cuenta con un transductor electro-acústico (fig 2.1.) y un sensor, éstos forman una ruta por la que viaja el sonido a través del líquido a una longitud fija.

Por medio del transductor se envía un pulso de alta frecuencia a través del líquido, éste es reflejado hacia el transductor y de ahí la señal pasa al sistema electrónico del equipo donde es amplificada y desplegada en forma de frecuencia en un contador digital.

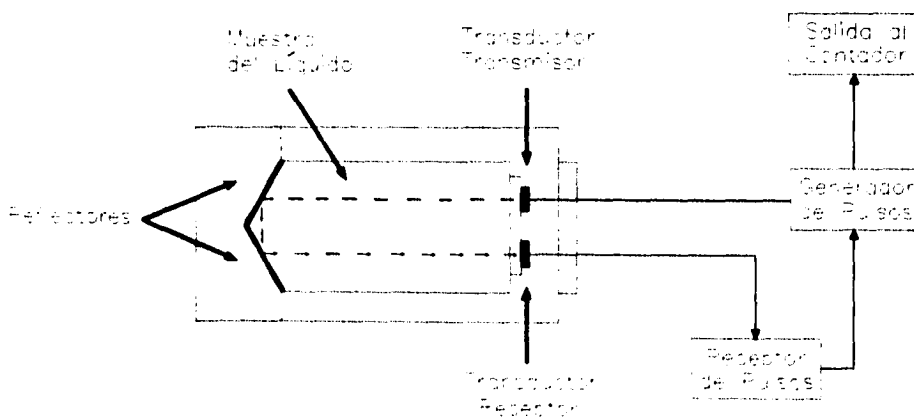


Figura 2.1.(15)

En una celda de vidrio con chaqueta conectada a un control de temperatura se colocan inicialmente 150 g de solución de agua ó agua*, que se hierve previamente para degasificarla y evitar que se formen burbujas, luego se adiciona el 2BE en pequeñas cantidades de masa conocida. Se sumerge el sensor y por medio del transductor se envía un pulso de alta frecuencia a través del líquido, éste es reflejado nuevamente hacia el transductor y de ahí la señal pasa al sistema electrónico del equipo donde es amplificada y desplegada en forma de frecuencia en un contador digital. Con este valor y la siguiente relación se obtiene la velocidad del sonido:

$$u = A(1 + \alpha T) / (7/f - B \times 10^{-6}) \quad (2.11)$$

donde $A = 0.082091$ m, $B = 2.86055$ m/seg, $\alpha = 16 \times 10^{-6}$ °C⁻¹, $T =$ temperatura en °C, $f =$ frecuencia en Hz⁽⁷⁾. La compresibilidad isoentrópica (κ_s), se obtuvo de datos de densidad y de velocidad del sonido con la ecuación (1.40.). Las densidades utilizadas para este cálculo se interpolaron de las curvas de ajuste mostradas en el Apéndice B.

2.3. Comparación con otros trabajos y errores estimados.

Como se puede observar en la figura 2.2. existe una diferencia entre los datos obtenidos en el Laboratorio de Termodinámica y los obtenidos por Lara⁽⁶⁾ y Verrai⁽¹³⁾, para la velocidad del sonido. Esta diferencia es no mayor al 1%, la variación con concentración es la misma y los máximos en ambos trabajos ocurren a $x_{2BE} = 0.016$. Tomando en cuenta que el la pureza del 2BE en los trabajos de Lara y el presente es la misma, puede concluirse que o bien (i) la pureza del agua (monodestilada en este trabajo y monodestilada y desionizada en el de Lara), provoca las diferencias observadas ó (ii) que alguno de los trabajos tiene un error sistemático. Las diferencias con respecto al trabajo de Verrai, podrían deberse a que este autor empleó un equipo de modelo más reciente al que se utilizó en este trabajo.

Velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

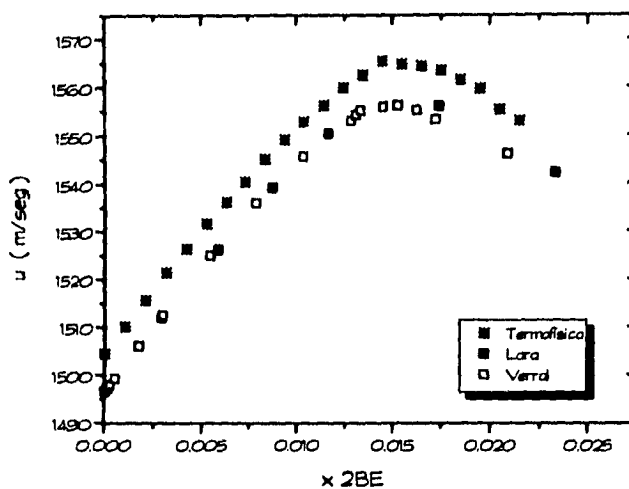


Figura 2.2.

En la figura 2.3. se ve que los resultados de ϕ_v , tanto a dilución infinita como los que se obtuvieran al variar concentración, difieren de los que se informan en la literatura⁽²⁾. Esta diferencia que, a primera vista, pudiese parecer grande es en realidad la consecuencia de una diferencia en densidades $\Delta\rho$ de aproximadamente 0.00006 g/cm³ (figura 2.4.). Esto puede apreciarse si se calcula el error probable en ϕ_v , mediante la diferenciación de la ecuación 1.19⁽¹⁰⁾, con respecto a m a ρ_{cte} (ec. 2.7.) y con respecto a ρ a m_{cte} (ec. 2.8.).

$$\text{Error estimada en } \phi_v = \left(\frac{M_2}{\rho_2} - \phi_v \right) \frac{\Delta m}{m} \quad (2.12.)$$

$$\text{Error estimada en } \phi_v = \left(\frac{1000}{m\rho_1} + \phi_v \right) \frac{\Delta\rho}{\rho_2} \quad (2.13.)$$

Volumen molar aparente de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25 °C.

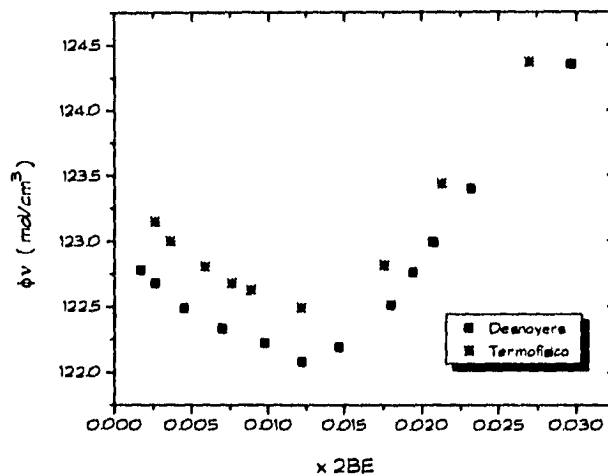


Figura 2.3.

Densidad de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25 °C.

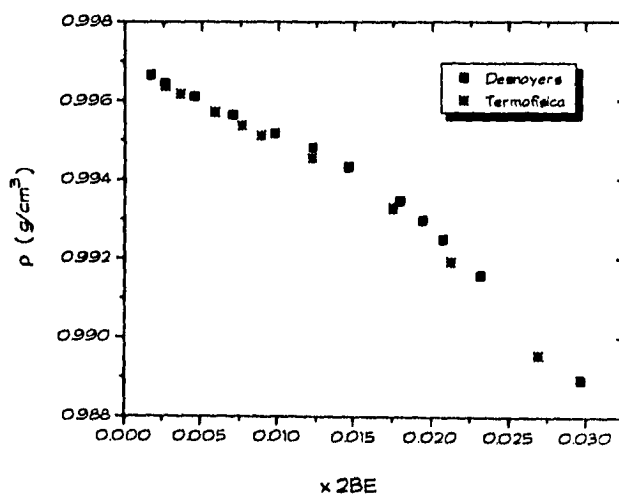


Figura 2.4.

2 METODOLOGÍA

En la Tabla 2.2. se muestran cálculos hechos con las ecuaciones 2.7. y 2.8. para diferentes valores de Δm y $\Delta \rho$. Los valores de $\Delta m = \pm 0.0001$ y $\Delta \rho = \pm 0.00001$ son los errores cometidos en la preparación de soluciones y en la medición de densidades; estos errores provocan cambios en ϕ_v muy pequeños (columnas 2 y 3 de la Tabla 2.2.). Para obtener la diferencia en que se observa en la figura 2.3. es necesario haber cometido un error en la medición de la densidad $\Delta \rho = \pm 0.00006$ (columna 5) lo cual es mayor al error real. Estimamos que los errores en las propiedades reportadas en este trabajo son:

Tabla 2.2. Cálculo de errores estimados en ϕ_v de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

x 2BE	m (g/kg)	$\Delta m = \pm 0.0001$	$\Delta \rho = \pm 0.00001$	$\Delta \rho = \pm 0.00006$
0.0027	0.1484	± 0.00521	± 0.069089	± 0.414533
0.0036	0.2027	± 0.00367	± 0.050901	± 0.305406
0.0059	0.3270	± 0.00214	± 0.032034	± 0.192204
0.0076	0.4262	± 0.00158	± 0.024875	± 0.149250
0.0089	0.4978	± 0.00132	± 0.021479	± 0.128874
0.0122	0.6854	± 0.00091	± 0.015945	± 0.095672
0.0176	0.9913	± 0.00066	± 0.011422	± 0.068534
0.0213	1.2066	± 0.00061	± 0.009624	± 0.057146
0.0270	1.5380	± 0.00055	± 0.007847	± 0.047083

Se estima que los errores en las propiedades reportadas en este trabajo son: $\pm 0.1 - 0.2$ m/seg en u , $\pm 6.5 \times 10^{-9}$ bar⁻¹ en κ_s , 0.00001 g/cm³ en ρ y 0.1 cm³/mol en ϕ_v .

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1. Mezcla binaria.

Antes de analizar lo que sucede cuando se adiciona un tercer componente al sistema binario 2BE + H₂O, se mencionarán los resultados obtenidos para el sistema 2BE + H₂O en propiedades tales como velocidad del sonido, compresibilidad isoentrópica, densidad y volumen molar aparente, así como la interpretación física que se ha dado en la literatura a la manera en la que estas propiedades varían al cambiar la composición. Todos los datos con los que se construyeron las gráficas de este capítulo se encuentran en el Apéndice A.

En la figura 3.1., se muestra el diagrama de fases del sistema binario 2BE + H₂O^(17,18,19), este sistema presenta una temperatura crítica de solubilidad inferior en 49.2°C a una $x_{2BE} = 0.052$; puede observarse también que aparece una línea de pseudotransición de fase que ha sido propuesta por autores como Koga, Desnoyers y Arrigo. El hecho de que se le llame pseudotransición de fase radica en el siguiente argumento⁽²⁰⁾: una transición de fase en un sólido es acompañada por cambios en propiedades como S y H, propiedades correspondientes a una segunda derivada de la función de Gibbs; a diferencia de los sólidos, los líquidos se caracterizan por la ausencia de orden a largo alcance, pero retienen orden a corto y mediano alcance, de modo que el cambio en el esquema de mezclado puede ser visto como una transición en la escala de estructura intermedia o local. En las soluciones de 2BE la transición en el esquema de mezclado es acompañada además por un cambio en el Cp, de modo que siempre que se hable de pseudotransición de fase se refiere estrictamente a una transición de tipo ordenamiento o asociación molecular en el bulbo de las soluciones. Es importante señalar que todo el estudio que aquí se presenta se realizó en la zona rica en agua, $0 \leq x_{2BE} < 0.035$; se siguió esta pauta porque de trabajos previos^(2,3,16,18,19) se sabe que los cambios más notables o interesantes en diferentes propiedades, ocurre justo en este intervalo de concentraciones, además de que se tiene la certeza de que el sistema está en una sola fase.

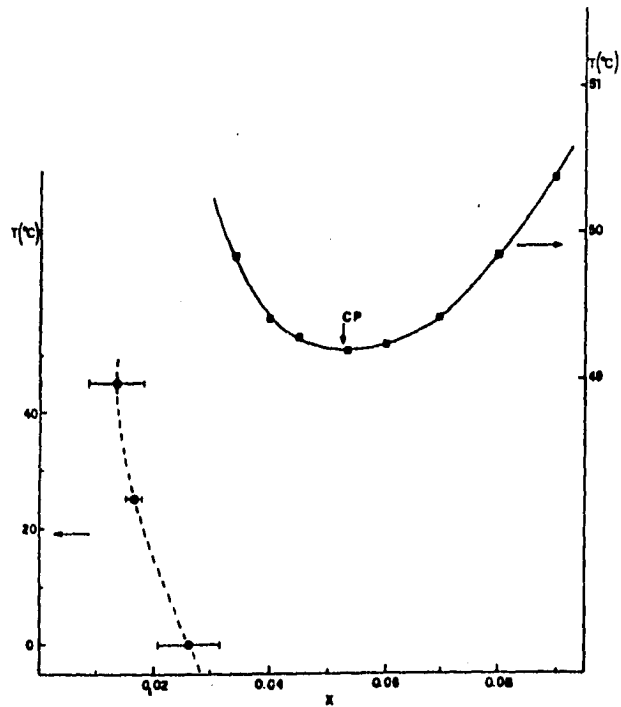


Figura 3.1.

Como se muestra en las siguientes figuras ocurre un máximo en la velocidad del sonido (figura 3.2), un mínimo en la compresibilidad isentrópica (figura 3.3) y en el volumen molar aparente (figura 3.4.) y un cambio de pendiente en la densidad (figura 3.5.), cuando se modifica la concentración de 2BE.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

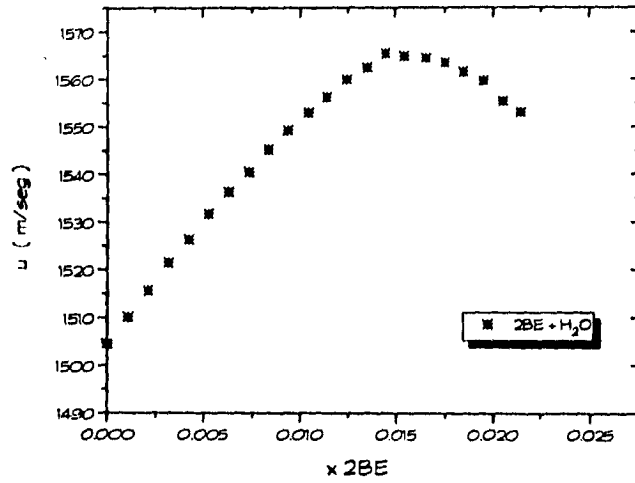


Figura 3.2.

Compresibilidad isoentrópica de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

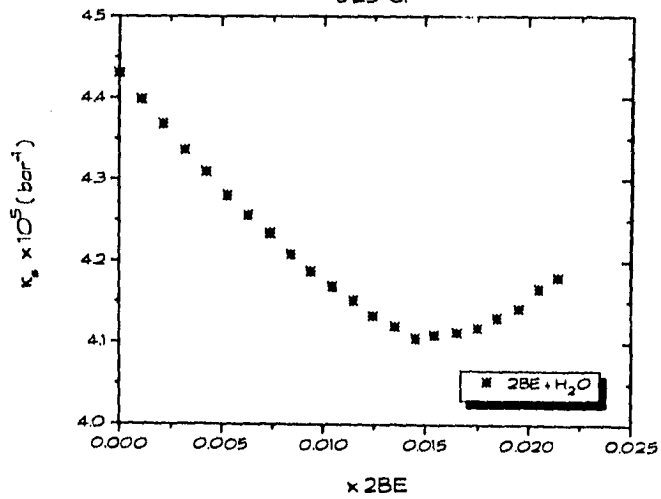


Figura 3.3.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Volumen molar aparente de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

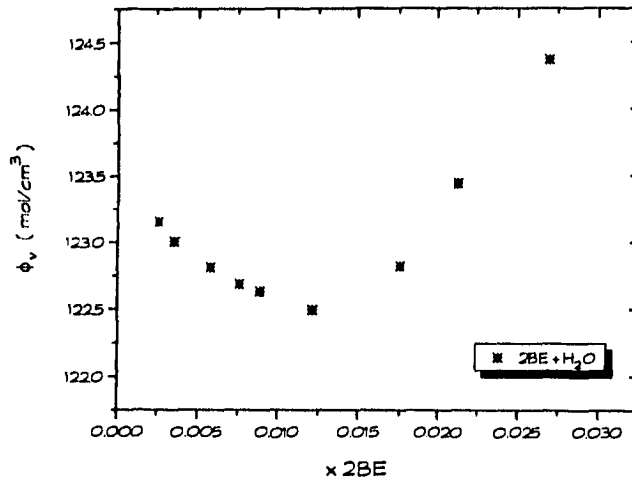


Figura 3.4.

Densidad de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

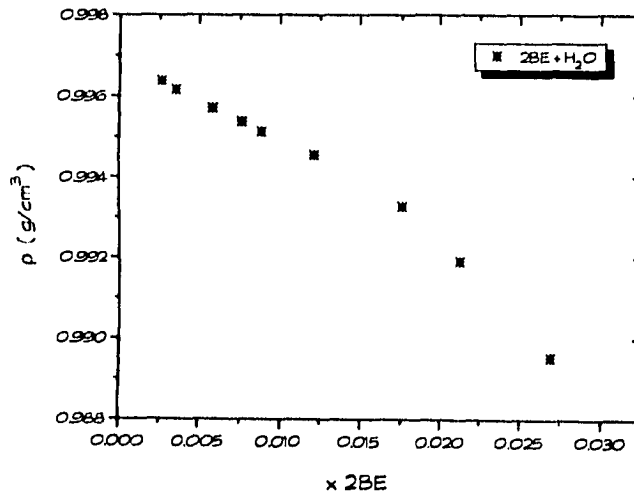
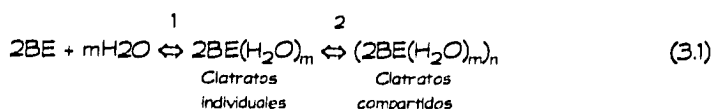


Figura 3.5.

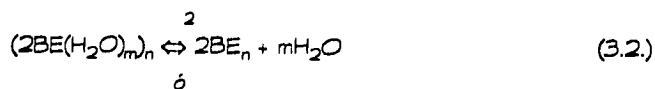
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Todos estos cambios pueden analizarse desde un punto de vista de reordenamiento o autoasociación en el bulto. Cuando se adiciona 2BE al H_2O , en vez de que haya un incremento de entropía en la estructura del agua hay un decremento, debido a que ésta se reordena en torno a los monómeros de soluto, en estructuras denominadas clatratos; regularmente estas estructuras están compuestas por un monómero rodeado de un número fijo de moléculas de agua, dependiendo de la naturaleza del soluto, es el número de moléculas de agua que rodean al soluto, por ejemplo para el terbutanol se sabe que se forman complejos $tB(H_2O)_2$ ⁽²¹⁾ y para el 2BE se estima que se forma un complejo $2BE(H_2O)_6$ ⁽²⁾. Sin embargo, conforme se incrementa la concentración de soluto, se llega a un punto tal, en que ya no hay agua disponible para asociarse en torno a el soluto, por lo que se presentan nuevos patrones de agregación, que van desde la formación de clatratos compartidos por 2 o más moléculas de soluto^(19,22) hasta la autoasociación misma del 2BE en pseudomicelas o agregados. La presencia de esta reestructuración en el bulto a una determinada concentración, $x_{2BE} = 0.016$, que sería la correspondiente a una cmc, (aunque tal vez para este sistema es más correcto llamarla cpc: concentración pseudomicelar crítica ó ca: concentración de agregación), se hace visible en las propiedades estudiadas al presentarse un máximo en velocidad del sonido, un mínimo en compresibilidad, así como un cambio de pendiente en la densidad. Lo anterior podría resumirse mediante los siguientes equilibrios:

Para la formación de clatratos:



Para la formación de pseudomicelas pueden considerarse dos opciones:



3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Mediciones del coeficiente de atenuación por técnicas de ultrasonido y dispersión de luz Brillouin⁽⁹⁾, muestran que el equilibrio 1 es rápido y que el 2 y el 3 son lentos. A 25°C y a concentraciones bajas de soluto $0 \leq x_{2BE} \leq 0.016$ predominaría el primer equilibrio, para un intervalo $0.016 \leq x_{2BE} \leq 0.021$ ocurren ambos equilibrios y por arriba de $x_{2BE} = 0.021$ predomina el equilibrio 2, alcanzando éste su valor máximo a una $x_{2BE} = 0.05$. Así que por debajo de 0.016 se tendrían dominios ricos en agua, en los que el 2BE se encuentra enclaustrado en forma de clatrato, entre 0.016 y 0.021 ambas estructuras coexisten y por arriba de 0.021, hasta 0.05; se tendrían dominios ricos en 2BE donde éste se encuentra predominantemente autoasociado en forma de pseudomicelas (figura 3.6.).

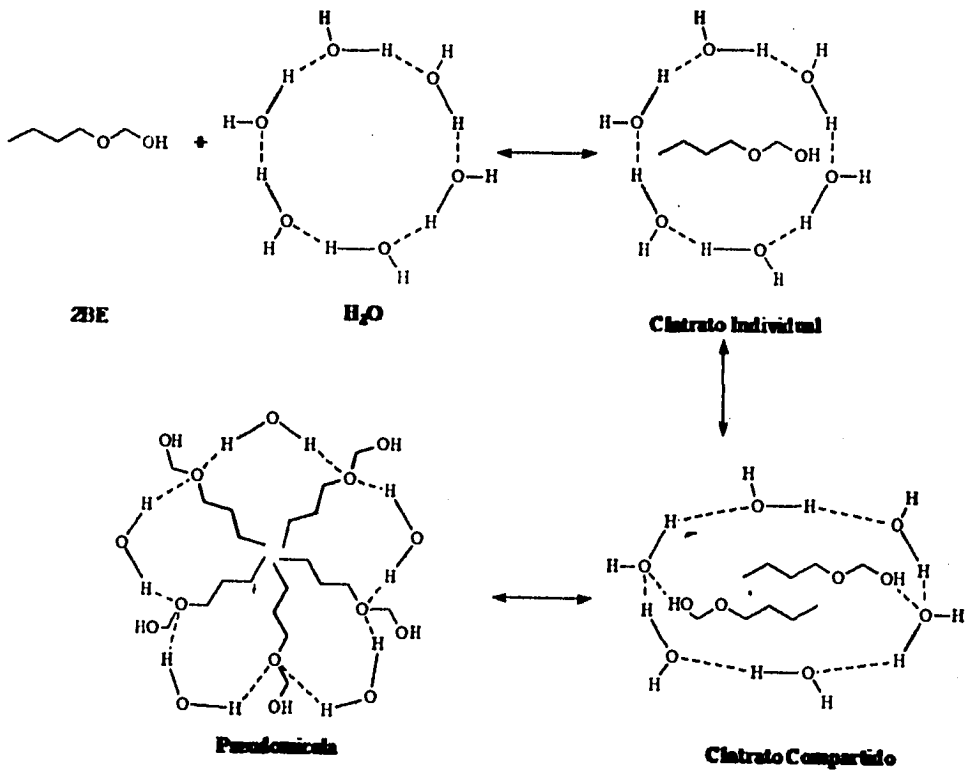


Figura 3.6.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La velocidad del sonido y la compresibilidad isoentrópica son propiedades inversas (ver ec. 1.40.) que dependen de la densidad del medio por el que viaja la onda; o mayor número de partículas mayor es la velocidad del sonido⁽²³⁾ y menor la compresibilidad isoentrópica. Por lo tanto, el que la velocidad del sonido vaya aumentando conforme se adiciona el 2BE al agua se debe precisamente a que se van formando una mayor cantidad de clatratos individuales $2BE(H_2O)_m$, hasta llegar a un punto que corresponde al máximo en u (figura 3.2.), mínima en κ_s (figura 3.3.), en el que estas estructuras comienzan a unirse formando clatratos compartidos $(2BE(H_2O)_m)_n$ y pseudomicelas $2BE_x$ (figura 3.6.), disminuyendo así el número de partículas y por ende la velocidad del sonido. Del comportamiento en la compresibilidad isoentrópica se infiere que la rigidez de estas estructuras es mayor cuando se encuentran como clatratos individuales, que cuando están como clatratos compartidos ó pseudomicelas, lo que indica que estas últimas estructuras son menos compactas.

El comportamiento del volumen molar aparente puede ser influenciada por 3 factores diferentes⁽²⁴⁾: la diferencia de tamaño entre el soluto y el disolvente, la densidad de empaquetamiento del disolvente y el aumento en la cantidad de puentes de hidrógeno, causado por la presencia del soluto. Cuando una molécula de soluto se saca de su ambiente puro, y se encuentra rodeado de moléculas de disolvente más pequeñas, el volumen del soluto disminuye al acomodarse el disolvente en los huecos que haya en torno al soluto; mientras mayor es la diferencia en tamaño, menor es el volumen molar aparente del soluto. Si se formara un arreglo o malla de puentes de hidrógeno del disolvente y la densidad de empaquetamiento de este arreglo fuese mayor a la que tiene el disolvente en su estado normal, el volumen molar del soluto aumentaría, siendo mayor que aquel determinado sólo por la diferencia de tamaño; como consecuencia el grado de enlaces de hidrógeno permanecería inalterado antes y después de la solvatación. Las moléculas de 2BE provocan un aumento en el número de puentes de hidrógeno de la malla; esto causa que el volumen molar parcial del agua aumente y por lo tanto el del 2BE disminuya como puede verse en la figura 3.4. Esta disminución en ϕ_v corresponde a la situación mostrada en la figura 3.6.; al moverse el sistema a formar clatratos compartidos (con la adición de más 2BE), las moléculas de 2BE se aproximan a estar en un ambiente más semejante al 2BE puro y por tanto su ϕ_v aumenta. Es de hacerse notar que el mínimo en ϕ_v ocurre a una concentración ($x_{2BE} = 0.011$), ligeramente menor al máximo en velocidad del sonido ($x_{2BE} = 0.016$).

3.2. Mezclas ternarias.

Una vez establecida lo que ocurre con el comportamiento del sistema binario se analizó a continuación el efecto de adicionar un tercer componente C_iE_j al sistema binario $2BE + H_2O$. Es importante resaltar el hecho de que para todos los casos estudiados el tercer componente se encuentra en mucho menor cantidad que el $2BE$, excepta para los ternarios con concentración de $2BE$ muy bajas ($0.001 \leq x_{C_iE_j} \leq 0.002$ en fracción molar). En la tabla 3.1. y 3.2. se resumen los resultados más relevantes de todos los mezclas estudiados, valores a los que se hace referencia durante la discusión del comportamiento de las mezclas ternarias. A continuación se explica con detalle como se obtuvieron los valores que se presentan en estas tablas.

3.2.1. Concentración de agregación.

En la tabla 3.1. para obtener el valor de la concentración a la cual ocurre el mínimo en ϕ_v se ajustó un polinomio de tercer grado a los datos experimentales obtenidos, se derivó esta función y se igualó a cero. Para obtener el máximo en u y el mínimo en κ_s , se siguió el mismo procedimiento usando polinomios de quinto grado. En ambos casos, la elección del grado del polinomio ajustado se basó en el criterio de obtener la menor desviación estándar. El valor de $x_{agreg.}$ en la tabla 3.1. es la intersección de dos rectas de diferente pendiente obtenidas a partir de ajustes a los datos experimentales de densidad en dos intervalos de concentración. Todas las curvas y los coeficientes de los polinomios ajustados a los datos experimentales de ϕ_v , ρ , u y κ_s para todas las mezclas se presentan en el Apéndice B. De la tabla 3.1. pueden hacerse dos observaciones generales: (i) la concentración a la cual se inicia la formación de agregados de $2BE$ (figura 3.6.) no es la misma para la mezcla binaria que para algunas mezclas ternarias (C_4E_2 y C_6E_2) y (ii) la concentración a la cual ocurre el mínimo en ϕ_v difiere de los anteriores tanto en la binaria, como en todos los ternarios; las posibles causas de este último comportamiento se discutieron en la sección 3.1.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 3.1. Valores de mínimos en volumen molar aparente y compresibilidad isoentrópica, máximo en u y x_{agreg} .

	$x_{\phi_{v,mín}}$	x_{agreg}	$x_{u,máx}$	$x_{\kappa_s,mín}$
2BE + H ₂ O	0.011	0.0173	0.016	0.016
2BE + (1% C ₁ E ₁ + H ₂ O)	0.010	0.0165	0.016	0.016
2BE + (1% C ₂ E ₂ + H ₂ O)	0.010	0.0166	0.016	0.015
2BE + (1% C ₃ E ₃ + H ₂ O)	0.010	0.0166	0.016	0.015
2BE + (1% C ₄ E ₄ + H ₂ O)	0.010	0.0166	0.016	0.015
2BE + (1% C ₅ E ₅ + H ₂ O)	0.011	0.0176	0.015	0.015
2BE + (1% C ₆ E ₆ + H ₂ O)	0.009	0.0160	0.015	0.014
2BE + (1% C ₇ E ₇ + H ₂ O)	0.005	0.0148	0.013	0.012
2BE + (0.5% C ₈ E ₈ + H ₂ O)	0.008	0.0150	0.013	0.013
2BE + (1.0% C ₉ E ₉ + H ₂ O)	0.005	0.0148	0.013	0.012
2BE + (1.5% C ₁₀ E ₁₀ + H ₂ O)	0.002	0.0149	0.013	0.011

3.2.2. Propiedades a dilución Infinita.

En la tabla 3.2. las $\Delta\phi_v$, Δu , y $\Delta\kappa_s$, son la diferencia entre la propiedad en la mezcla binaria ó ternaria a dilución infinita ($x_{2BE} \rightarrow 0$) y la propiedad del 2BE pura. Como tal $\Delta\phi_v$, Δu , y $\Delta\kappa_s$ corresponden a la transferencia de una molécula de 2BE del líquido puro al agua y para el caso de las ternarias a la transferencia de una molécula de 2BE del líquido puro a una mezcla ($x_{C_iE_j} + H_2O$). Las $\Delta^*\phi_v$, Δ^*u y $\Delta^*\kappa_s$, en esta misma tabla, corresponden a la diferencia entre la propiedad en las mezclas ternarios y la propiedad en la binaria 2BE + H₂O ambas a dilución infinita; de este modo $\Delta^*\phi_v$, Δ^*u y $\Delta^*\kappa_s$ reflejan la transferencia de una molécula de 2BE de un medio acuoso a uno que contiene además C_iE_j. La situación física que describen estas propiedades de transferencia se ilustran en la figura 3.7. Estas seis propiedades de transferencia se calcularon usando los valores de ϕ_v , u y κ_s a dilución infinita que también se encuentran en la tabla 3.2.. Los valores a dilución infinita para u y κ_s se obtuvieron experimentalmente (agua pura y binaria (C_iE_j + H₂O)) y para ϕ_v , dado que éste varía linealmente o bajas concentraciones, se ajustó la siguiente ecuación:

$$\phi_v = \phi_v^0 + A_v x \quad (3.4.)$$

por medio de una regresión lineal puede obtenerse el valor de ϕ_v $x_{2BE} \rightarrow 0$.

Tabla 3.2. Volumen molar aparente, velocidad del sonido y compresibilidad Isoentrópica de transferencia para las mezclas estudiadas a 25°C.

	ϕ_v (mol/cm ³) $x_{2BE} \rightarrow 0$	u (m/seg) $x_{2BE} \rightarrow 0$	κ_s (bar ⁻¹) $x_{2BE} \rightarrow 0$	$\Delta\phi_v$ (mol/cm ³)	Δu (m/seg)	$\Delta\kappa_s$ (bar ⁻¹)	$\Delta\phi_v$ (mol/cm ³)	Δu (m/seg)	$\Delta\kappa_s$ (bar ⁻¹)
2BE + H ₂ O	123.37	1504.53	4.43E-05	-8.41	202.36	-2.15E-05	-0.00	0.00	0.00E-00
2BE + (1%CE ₁ + H ₂ O)	122.66	1508.58	4.41E-05	-9.12	206.62	-2.17E-05	-0.71	4.26	-2.22E-07
2BE + (1%CE ₂ + H ₂ O)	122.79	1509.09	4.41E-05	-8.99	207.13	-2.17E-05	-0.58	4.77	-2.04E-07
2BE + (1%CE ₃ + H ₂ O)	122.70	1507.36	4.41E-05	-9.08	205.39	-2.16E-05	-0.67	3.03	-1.65E-07
2BE + (1%CE ₂ + H ₂ O)	122.66	1509.09	4.41E-05	-8.99	207.05	-2.17E-05	-0.71	4.77	-2.04E-07
2BE + (1%CE ₂ + H ₂ O)	122.84	1507.63	4.41E-05	-8.94	205.67	-2.17E-05	-0.53	3.31	-1.96E-07
2BE + (1%CE ₂ + H ₂ O)	122.56	1508.21	4.41E-05	-9.22	206.25	-2.17E-05	-0.81	3.89	-1.96E-07
2BE + (1%CE ₂ + H ₂ O)	122.61	1511.12	4.39E-05	-9.17	209.16	-2.19E-05	-0.76	6.80	-3.74E-07
2BE + (0.5%CE ₂ + H ₂ O)	122.95	1510.26	4.40E-05	-8.83	208.29	-2.18E-05	-0.42	5.93	-3.20E-07
2BE + (1.0%CE ₂ + H ₂ O)	122.61	1511.12	4.39E-05	-9.17	209.16	-2.19E-05	-0.76	6.80	-3.74E-07
2BE + (1.5%CE ₂ + H ₂ O)	120.85	1514.63	4.37E-05	-10.93	212.67	-2.21E-05	-2.52	10.31	-5.79E-07

$$V_o = 131.78 \text{ (mol/cm}^3\text{)}^{(2)}$$

$$u_o = 1301.96 \text{ (m/seg)}^{(16)}$$

$$\kappa_{s,o} = 6.58E-05 \text{ (bar}^{-1}\text{)}^{(16)}$$

$$\Delta\kappa = x_{2BEmezcla} - x_{2BEpuro}$$

$$\Delta^*\kappa = x_{2BEmezcla} - x_{2BEbinaria}$$

$$x = \phi_v, u \text{ y } \kappa_s$$

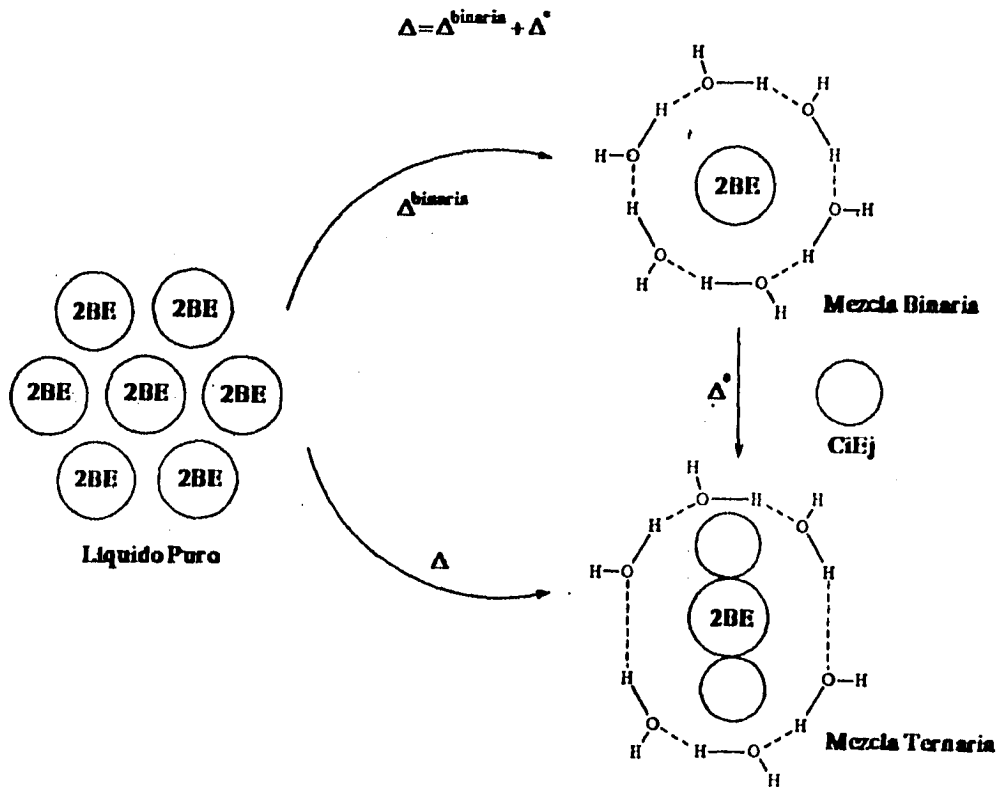


Figura 3.7.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Varias observaciones de las datos en la Tabla 3.2. son importantes: (i) la transferencia desde 2BE puro a la mezcla ternaria tiene dos componentes (Δ y Δ') como se ve en la figura 3.7., es decir $\Delta = \Delta^{\text{binaria}} + \Delta'$; de estas dos componentes la transferencia del estado puro a la mezcla binaria (Δ^{binaria}) es la de mayor magnitud, es decir los cambios que sufre el 2BE al ser transferido del estado puro a la ternaria son dominados por el efecto del agua. No debe perderse de vista que la pequeña magnitud de las Δ' se debe en parte a que el C_1E_j se encuentra en una concentración baja, (ii) la $\Delta\phi_v$ es negativa ($-8.41 \text{ cm}^3/\text{mol}$) indicando una contracción en el volumen neto del 2BE al estar en el ambiente acuoso; esta contracción puede asociarse con la llamada hidratación hidrofóbica (acomodo del 2BE en las "huecas" de la estructura del agua). La adición de C_1E_j reduce aún más este volumen ($\Delta\phi_v < 0$). Esto es consistente con la formación de puentes de hidrógeno entre el 2BE y el C_1E_j que implican una disminución del volumen molar aparente (25), (iii) la $\Delta u > 0$ y por tanto $\kappa_s < 0$ indicando que la mezcla (binaria y ternaria) es menos compresible que el 2BE puro; esto se debe a que en la mezcla el 2BE está "atrapado" en la organización del agua y por tanto el cambio en el volumen producida en un cambio en presión ($\kappa_s \propto (\partial V / \partial p)_s$) es menor que cuando el 2BE está "libre" en el estado puro, (iv) los valores de Δ' para ϕ_v , u y κ_s , no muestran una tendencia clara respecto al cambio en el número de grupos etoxilados E_j ó del tamaño de la cadena alquilada C_1 y por tanto no es posible obtener una contribución a estas propiedades por grupo E_j , ni por grupo C_1 ; al menos esta imposibilidad se debe a los errores asociados con las extrapolaciones a dilución infinita; desde el punto de vista de la Tabla 3.2, el efecto sobre el 2BE de la adición de un C_1E_j es independiente del C_1E_j que se trate.

3.2.3. Propiedades como función de la concentración de 2BE.

A continuación se discuten los cambios en u , κ_s , ϕ_v y ρ con concentración de 2BE. Las siguientes figuras corresponden a la velocidad del sonido (figura 3.8.), compresibilidad isoentrópica (figura 3.9.), volumen molar aparente (figura 3.10.) y densidad (figura 3.11.) de las mezclas ternarias 2BE + (1% C_1E_j + H_2O). J=1,2,3.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_iE_j + H_2O)$ $i=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.

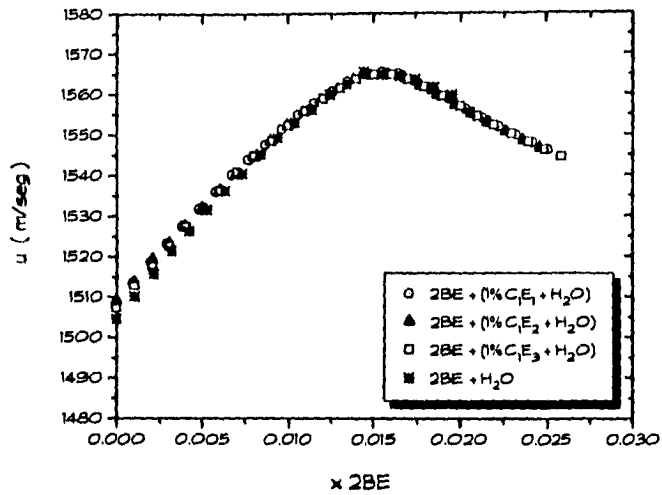


Figura 3.8.

Compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_iE_j + H_2O)$ $i=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.

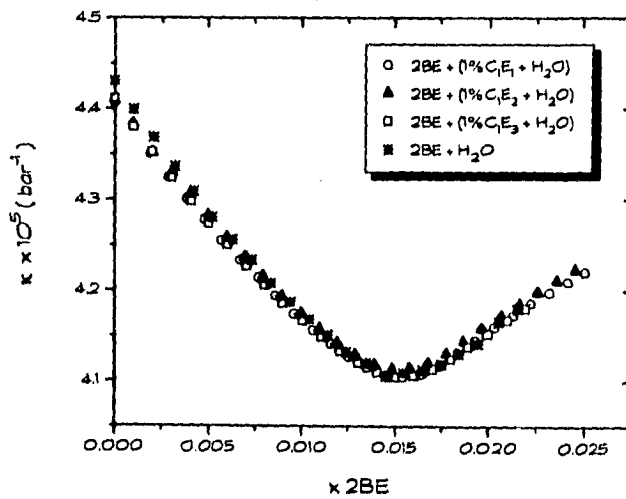


Figura 3.9.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

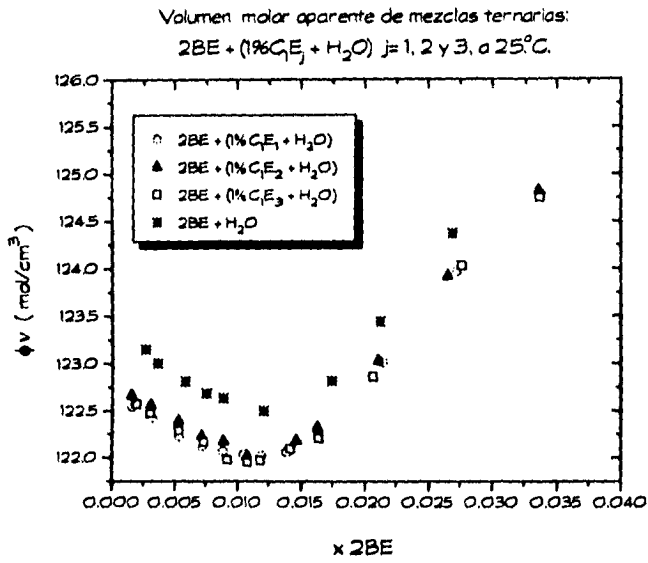


Figura 3.10

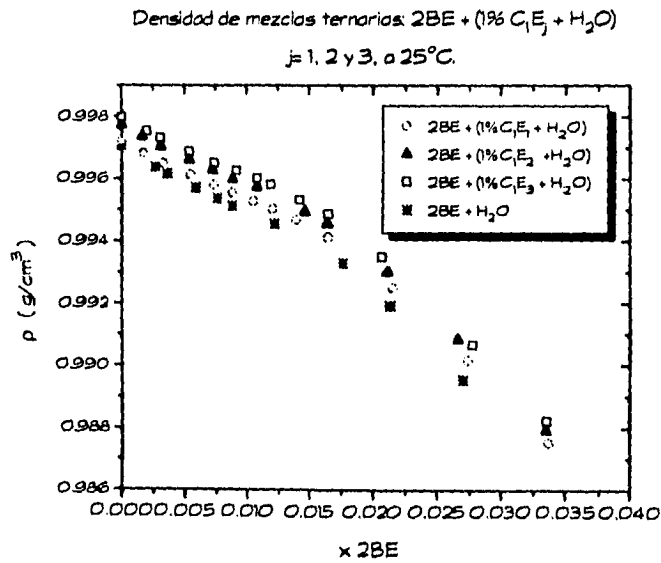


Figura 3.11.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Se observan varios cambios en ϕ_v respecto de la solución binaria (figura 3.10); (i) el ϕ_v del 2BE es menor en la ternaria, y (ii) a medida que la concentración de 2BE aumenta el ϕ_v del 2BE en la ternaria se aproxima al de la binaria. Estos cambios pueden ser consistentes con la existencia de clatratos $(2BE-C_1E_j)(H_2O)_m$ mixtos tanto individuales como compartidos. Para el caso de estas mezclas ternarias los equilibrios entre especies se representan en la figura 3.12; dado que el 2BE y el C_1E_j pueden formar puentes de H entre ellos, el volumen molar aparente del 2BE se reduce aun más. Esto es evidente de los valores de ϕ_v del 2BE en las mezclas ternarias a dilución infinita (tabla 3.2); donde estos valores son menores al correspondiente en la binaria. Por otro lado el paso o transición de clatratos individuales mixtos a clatratos compartidos ó agregados mixtos (en equilibrio) ocurre a la misma concentración de 2BE (tabla 3.1.) indicando que los clatratos individuales mixtos requieren de aproximadamente el mismo número de moléculas de agua que en el caso de la mezcla binaria. Al aumentar la concentración de 2BE, dado que la concentración de C_1E_j es constante, las estructuras mixtas se parecen a las individuales. Los cambios observados en el ϕ_v del 2BE al incorporar C_1E_j ($j=1, 2, 3$) no se ven reflejados en la velocidad del sonido (figura 3.8.) y por tanto en κ_s (figura 3.9.) donde las soluciones ternarias son idénticas a la binaria (excepto en el límite a dilución infinita, ver tabla 3.2); dentro de la precisión de estas mediciones, puede concluirse que el número de clatratos individuales, compartidos y agregados en la ternaria (todos mixtos) es esencialmente el mismo que en la binaria (individuales).

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

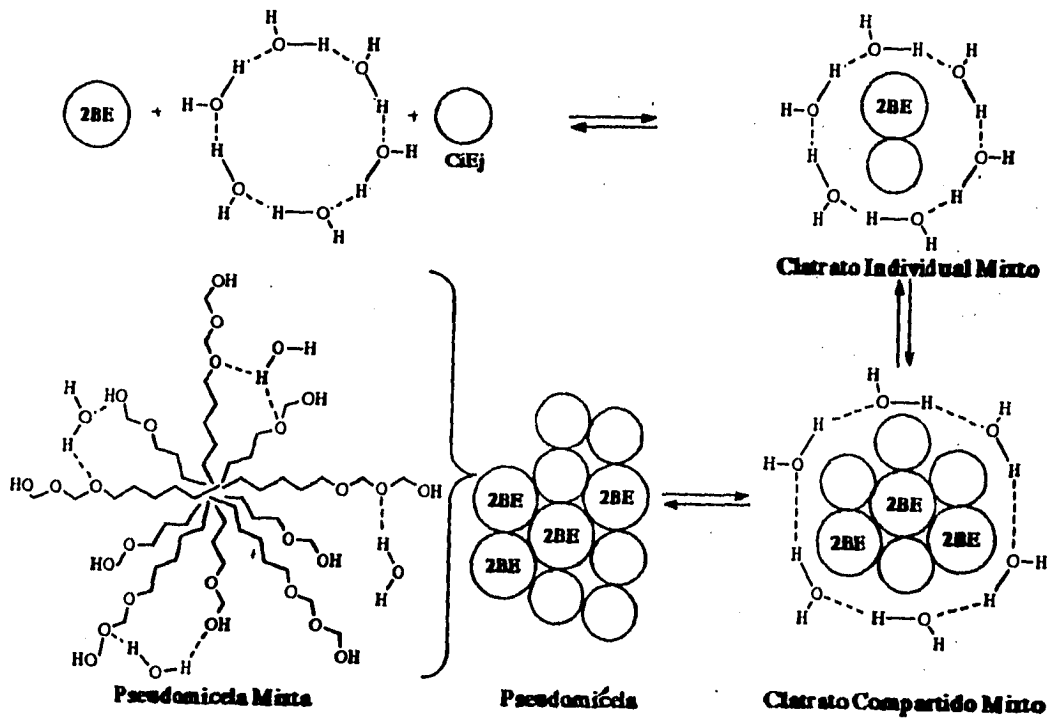


Figura 3.12.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Para el caso de los sistemas ternarios $2BE + (1\%C_2E_j + H_2O)$ para $j=1,2,3$ (figura 3.13.), puesto que la velocidad del sonido presenta un comportamiento muy semejante a la serie de mezclas ternarias $2BE + (1\%C_1E_j + H_2O)$, no se determinaron las demás propiedades. Del conjunto de mediciones para las series C_1E_j y C_2E_j con $j=1, 2$ y 3 , puede concluirse que el aumento en el número de grupos etoxilados E (parcialmente hidrofóbico y parcialmente hidrofílico) y el pequeño aumento de C_1 a C_2 , no afectan significativamente la formación y el comportamiento de los agregados o pseudomicelas de 2BE que, para este caso de mezclas ternarias son estructuras mixtas (2BE y C_1E_j).

Velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_2E_j + H_2O)$ $j=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.

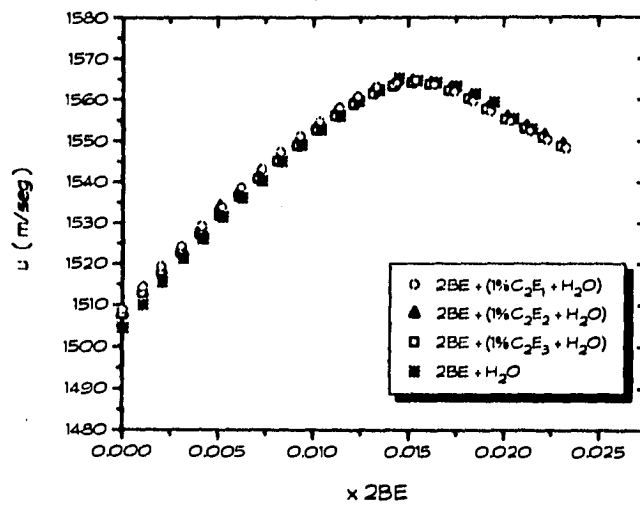


Figura 3.13.

En las siguientes figuras se muestra el comportamiento de la velocidad del sonido (figura 3.14.), la compresibilidad isoentrópica (figura 3.15.), el volumen molar aparente (figura 3.16.) y la densidad (figura 3.17.) de los sistemas ternarios $2BE + (1\%C_1E_2 + H_2O)$. Se observa que cuando se tiene un valor de $C_1 \geq 4$, existe un cambio tanto en el valor del máximo en velocidad del sonido, del mínimo en compresibilidad isoentrópica así como en la composición a la que ocurren éstos. La información que nos dan estos cambios es que al

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

adicionar un componente más grande en cadena alquilada (C_4E_2 y C_6E_2), se forman 3. agregados más grandes, puesto que estos son más compresibles. El hecho de que la velocidad del sonido sea menor, significa que se tienen una menor cantidad de partículas presentes, puesto que un decremento en velocidad del sonido va acompañada de un decremento en el número de partículas⁽²⁵⁾. El hecho de que la concentración de 2BE a la que ocurre la agregación sea menor que en la binaria, puede entenderse en términos de que al ser el C_4E_2 y C_6E_2 más hidrofóbicos que los otros C_nE_j usados, su tendencia es la de asociarse con el 2BE para alejarse del agua a menor concentración.

Velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_nE_2 + H_2O)$ $n = 1, 2, 4$ y 6 , a $25^\circ C$.

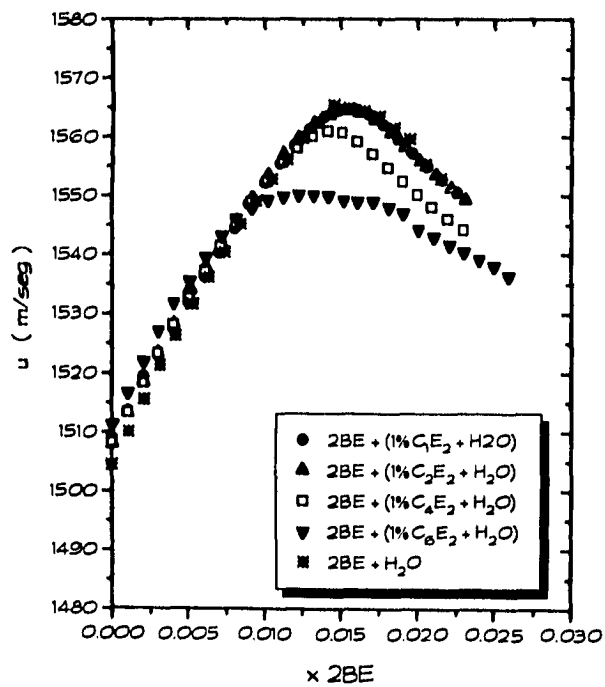


Figura 3.14.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_iE_2 + H_2O) \text{ } i = 1, 2, 4 \text{ y } 6$, a $25^\circ C$.

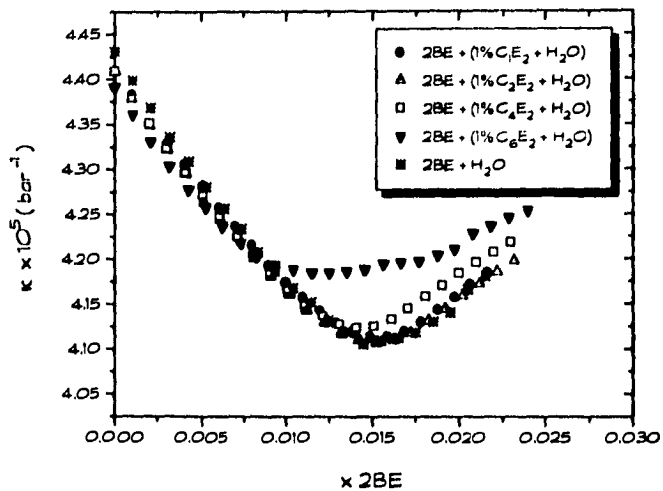


Figura 3.15.

Volumen molar aparente de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_iE_2 + H_2O) \text{ } i = 1, 2, 4 \text{ y } 6$, a $25^\circ C$.

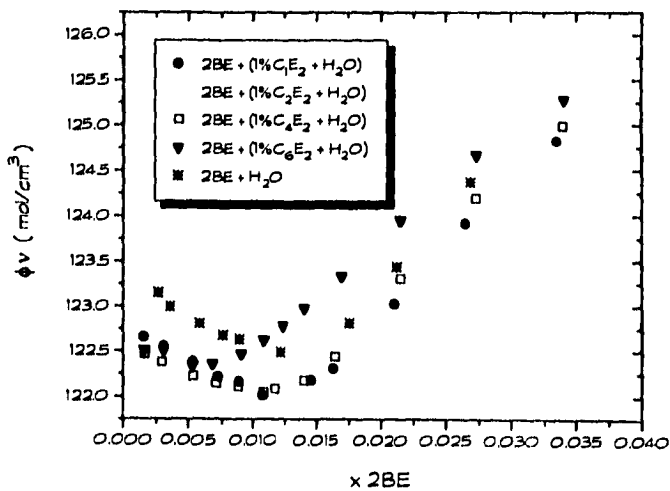


Figura 3.16.

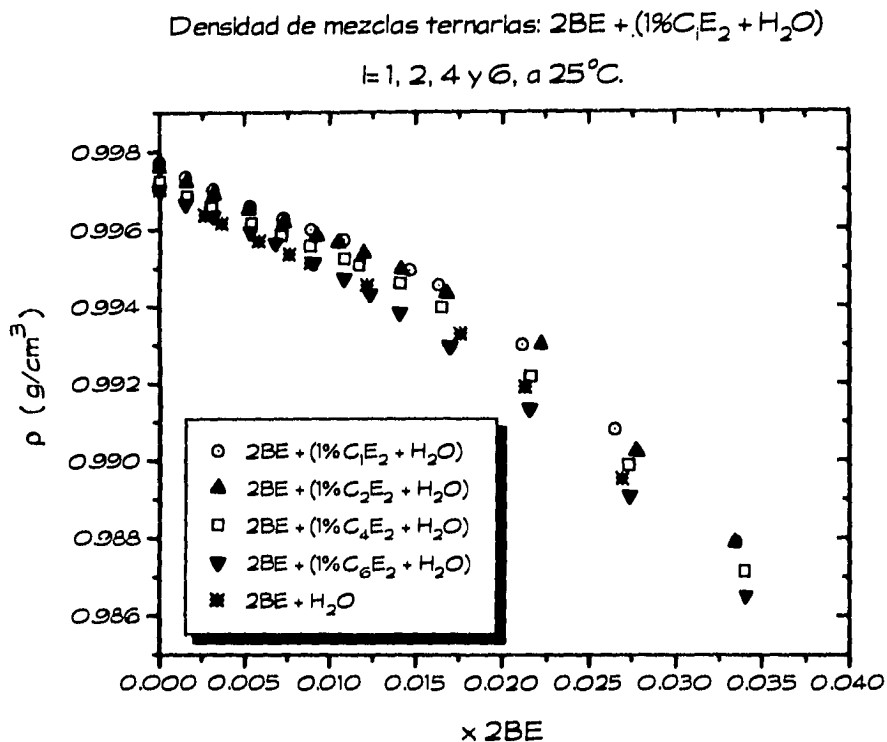


Figura 3.17.

Debido a que los cambios más drásticos se observan en el sistema ternario 2BE + (1% C_6E_2 + H_2O), se decidió trabajar más con este sistema, haciendo modificaciones tanto en la composición de la mezcla binaria ($x_{C_6E_2} + H_2O$), como en la temperatura. Estas modificaciones se hicieron con base en el diagrama de fases que se muestra en la figura 3.18. La temperatura crítica inferior de solubilidad para 2BE + (1% C_6E_2 + H_2O) está alrededor de $29.85^\circ C$ a $x_{2BE} = 0.006$ y para 1.5% alrededor de $24^\circ C$ a $x_{2BE} = 0.006$ ⁽²⁶⁾. También se muestra el diagrama de fases para las mezclas binarias 2BE + H_2O ⁽¹⁸⁾ y $C_6E_2 + H_2O$ ⁽²⁷⁾.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Curvas de coexistencia de fases líquido-líquido de mezclas binarias: 2BE + H₂O⁽¹⁸⁾, C₆F₂ + H₂O⁽²⁷⁾, y de ternarias: 2BE + (xC₆F₂ + H₂O) x=1.0 y 1.5%⁽²⁶⁾.

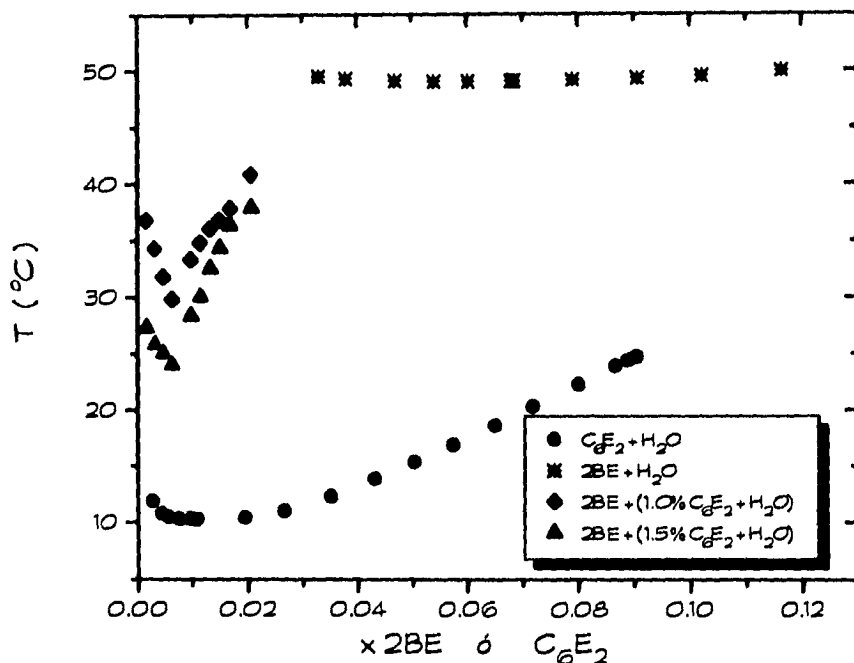


Figura 3.18.

A continuación se muestra la gráfica de la velocidad del sonido, donde T se modificó a 15 y 25°C para el sistema binario y para el ternario a 15, 25 y 35°C. Como se puede observar (figura 3.19), en ambas mezclas, binaria y ternaria, conforme aumenta la temperatura el máximo en velocidad ocurre a valores menores en composición, y su valor es más grande. Para la mezcla ternaria a T= 35°C, sólo se muestra la velocidad del sonido en la zona de una fase, pero claramente la dependencia con T es la misma que en la mezcla binaria. Los resultados encontrados son coherentes con la curva de cmc propuesta en la figura 3.1.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H₂O y de la ternaria 2BE + (1% C₆E₂ + H₂O) a diferentes temperaturas.

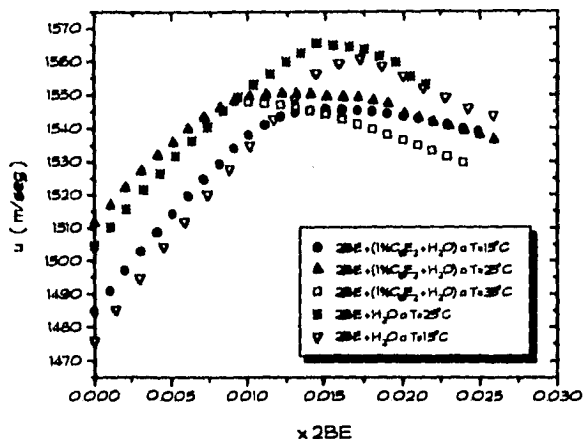


Figura 3.19.

En la figura 3.20, se muestra la curva de pseudotransición de fase para la mezcla binaria 2BE + H₂O obtenida a través de mediciones de tensión superficial⁽¹⁷⁾, de velocidad del sonido⁽¹⁸⁾ y de los resultados de este trabajo (máximo en u de la figura 3.2. y tabla 3.1); también se muestra la curva para la mezcla ternaria 2BE + (1% C₆E₂ + H₂O). Puede verse claramente que el efecto de agregar C₆E₂ a 2BE + H₂O es el de provocar que la pseudotransición ocurra a una menor concentración de 2BE. El cambio con T puede entenderse al considerar que a mayor temperatura disminuye la cantidad de puentes de hidrógeno y por ende la cantidad de cavidades posibles, forzando al sistema a formar agregados a menor concentración. Un valor mayor en velocidad del sonido corresponde siempre a un valor menor en compresibilidad, de modo que el hecho de que el valor del máximo aumente a mayores temperaturas, significa que la forma de los clatratos depende de la temperatura y que éstos son más pequeños y compactos a mayores temperaturas, siendo menos compresibles. Estudios de relajación⁽¹⁹⁾ y de QELS (Quasielastic Light Scattering) coinciden con este hecho; a bajas temperaturas los valores de las fuerzas correspondientes a los procesos de relajación presentes en el sistema binaria 2BE+H₂O^(19,21) son mayores; este aumento está asociado con el incremento en tamaño de clatratos individuales a compartidos; por otra parte en QELS hay un incremento notable de la intensidad en la dispersión y del radio hidrodinámico medio de los clatratos.

Curva de pseudotransición de fase para la mezcla binaria 2BE + H₂O
y para la ternaria 2BE + (1% C₆E₂ + H₂O).

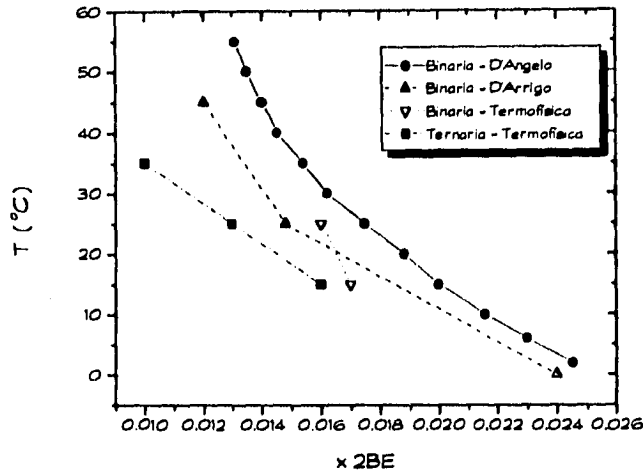


Figura 3.20.

Ahora se muestran las gráficas de velocidad del sonido (figura 3.21.), compresibilidad isoentrópica (figura 3.22.), volumen molar aparente (figura 3.23.) y densidad (figura 3.24.), en las que se modificó la composición de la mezcla binaria ($x\text{C}_6\text{E}_2 + \text{H}_2\text{O}$) del sistema ternario 2BE + ($x\text{C}_6\text{E}_2 + \text{H}_2\text{O}$), donde $x = 0.5, 1.0$ y 1.5% . Conforme aumenta la concentración de C₆E₂, hay un corrimiento del máximo en velocidad del sonido, de los mínimos en compresibilidad isoentrópica y en volumen molar aparente y de la intersección de las curvas en densidad hacia valores menores en composición, así como una disminución en valor del máximo de velocidad del sonido y como consecuencia un aumento en el valor del mínimo de compresibilidad; de aquí podemos concluir que los agregados se forman a menor composición al aumentar la concentración de C₆E₂, y que éstos son menos compactos, ya que su compresibilidad es mayor. El comportamiento del volumen molar aparente indica que el volumen neto del 2BE en todas las ternarias es menor a el volumen en la binaria a concentración menor al mínimo y mayor a concentración mayor al mínimo; a medida que se incrementa la concentración de C₆E₂ el ϕ_v del 2BE se separa más del caso de la binaria. Esto puede entenderse en términos de que al aumentar las concentraciones de 2BE y C₆E₂, el interior de los agregados está formando un ambiente mucho más hidrofóbico y con ello el volumen aparente del 2BE aumenta tendiendo a parecerse al del estado puro.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Velocidad del sonido de mezclas ternarias 2BE + (xC₆E₂ + H₂O)
 x = 0.5, 1.0 y 1.5%, a 25°C.

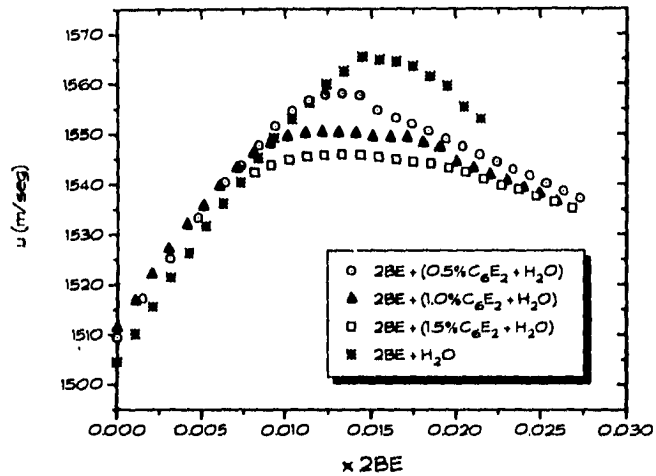


Figura 3.21.

Compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias:
 2BE + (xC₆E₂ + H₂O) x = 0, 0.5, 1.0 y 1.5%, a 25°C.

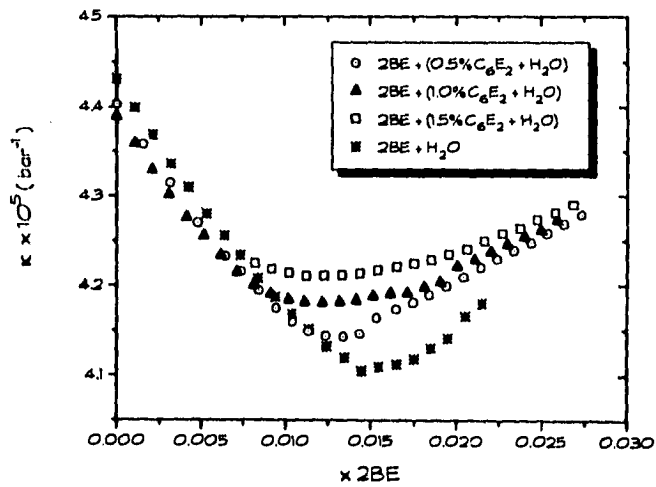


Figura 3.22.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Volumen molar aparente de mezclas ternarias:
 $2BE + (x\%C_6E_2 + H_2O)$ $x=0, 0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

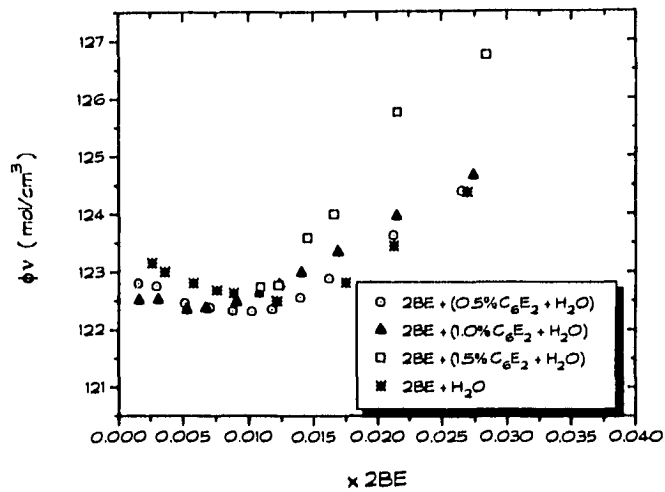


Figura 3.23.

Densidad de mezclas ternarias: $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$
 $x=0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

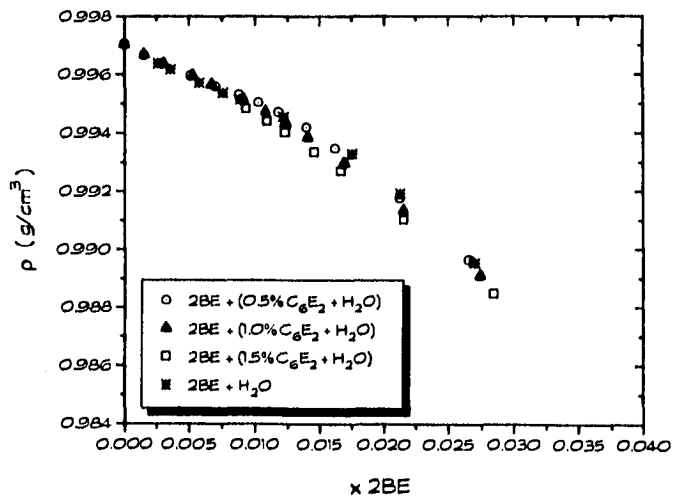


Figura 3.24.

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.

Del presente trabajo se puede concluir que:

1. Por lo concentrado de C_1E_j con lo que se trabajó el número total de grupos etoxilados no parece ser un factor que influya sobre las propiedades de los agregados de 2BE.
2. Cuando se adiciona un tercer componente cuyo código hidrocarbonado es menor a 4 átomos de carbono, no hay cambios con respecto a la mezcla binaria, en la velocidad del sonido ni en la compresibilidad isoentrópica de los mezclas ternarias. En lo que sí se observa un cambio es en el volumen molar aparente del 2BE en la ternaria, lo cual sugiere que el 2BE se encuentra comportando un mismo espacio en la estructura del agua con el tercer componente y que este "compartimiento" se está llevando a cabo mediante una interacción tipo puentes de hidrógeno.
3. Si se adicionan terceros componentes de cadena hidrocarbonada mayor o igual a 4 átomos de carbono sí hay ya un cambio en velocidad del sonido y compresibilidad, disminuyendo la primera y como consecuencia aumentando la segunda, de aquí se infiere que los nuevos agregados formados en estas mezclas son ya diferentes a los de la binaria y los de la ternaria con $C_1 < 4$. Por los cambios observados en las propiedades mencionadas y por el comportamiento de la densidad y del volumen molar aparente, se propone que los nuevos agregados son de mayor tamaño, mixtos y con un core mucho más hidrofóbico.
4. Un cambio en temperatura lleva a un cambio en la concentración de agregación y en el valor al que ocurre el máximo en velocidad del sonido, este hecho puede deberse principalmente al cambio en cantidad de puentes de hidrógeno en el agua o agua + C_1E_j .

Tomando en cuenta las conclusiones anteriores y lo que se mencionó durante la discusión de este trabajo, se hacen las siguientes sugerencias para trabajo futuro.

- Aumentar la concentración de C_6E_2 , con el fin de encontrar la composición límite a $25^\circ C$, o lo cual ya no hay agregación.
- Incrementar en C_6E_j la cantidad de grupos etoxilados y medir u , ρ , ϕ_v y κ_s . Podría pensarse también en aumentar el largo de la cadena alquilada, sin embargo esto no es posible por la solubilidad de estos compuestos en agua.

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO.

- Medir C_p para 2BE + ($x\text{C}_6\text{E}_2 + \text{H}_2\text{O}$) $x= 0.5, 1.0$ y 1.5% , esta propiedad sería útil, puesto que da información de la estructura en el bulbo de las soluciones.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Douhéret G. y Davis M.. Measurement, Analysis and Utility of Excess Molar $-(\partial V/\partial p)_s$. *Chem. Soc. Rev.*, (1993) **22**, 43-50.
- (2) Roux G., Perron G. y Desnoyers J.. Model Systems for Hydrophobic Interactions: Volumes and Heat Capacities of n-Alkoxyethanols In Water. *Journal of Solution Chemistry*, (1978) **7**, No. 9, 639-654.
- (3) Roo N. y Verral R.. Ultrasonic Velocity, Excess Adiabatic Compressibility, Apparent Molar Volume, and Apparent Molar Compressibility Properties of Binary Liquid Mixtures containing 2-Butoxyethanol. *Canadian Journal of Chemistry*, (1987) **65**, 810-816.
- (4) Linell R. y Vinogradov S.. Hydrogen Bonding, Van Nostrand Reinhold Company, E.U.A., (1971) 200-215.
- (5) Attwood D. y Florence A.. Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology. Chapman y Hall, E.U.A. (1983) 99-100.
- (6) Elworthy P., Florence y Macfarlane C.. Solubilization by Surface-Active Agents and Its Applications In Chemistry and the Biological Sciences. Richard Clay, Gran Bretaña, (1968) 11-48.
- (7) Jonströmer M., Jönsson B. y Lindman. Self Diffusion in Nonionic Surfactant-Water Systems. *J. Phys. Chem.*, (1991) **95**, 3293-3300.
- (8) Degiorgio V.. Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions. Sava. ed., Ed. M. Corti, North Holland, (1985) 308.
- (9) De Lisi R. y Milato S.. Thermodynamic Properties of Additive-Surfactant-Water Ternary Systems. *Chem. Soc. Rev.*, (1994) **23**, 67-73.
- (10) Hinz, Hans-Jurgen. Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, (1986) 17-18.
- (11) McGlashan, M. L.. Chemical Thermodynamics. Academic Press, Gran Bretaña, (1979) 80-91.
- (12) Mason T. y Lorimer P.. Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry. Ellis Horwood Limited, Inglaterra, (1988) 3, 17.
- (13) Riddick, J. A., Bunger, W.B. y Sakano. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification, 4a. ed. Wiley Interscience, E.U.A. 1986.

BIBLIOGRAFÍA

- (14) Chemical Safety Data Sheets. Vol. I: Solvents, Athenæum Press, Gran Bretaña, (1992).
- (15) Instruction Manual for Nusanics™ Sanic Solution Monitor. (Model 6105-396).
- (16) Lara J. y Desnoyers J.. Isentropic Compressibilities of Alcohol-Water Mixtures at 25°C. *Journal of Solution Chemistry*, (1981) **10**, 465-477.
- (17) D'Angela M., Onari G. y Santucci A. Study of Aggregation of n-Butoxyethanol In Water by Compressibility and Surface Tension Measurements. *Chemical Physics Letters*, (1994) **220**, 59-63.
- (18) Elizalde F., Gracia F. y Costas M.. Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxyethanol + Water. *Journal of Physical Chemistry*, (1988) **92**, 3565-3568.
- (19) D'Arrigo G., Mallamace F., et al. Molecular Aggregations in Water-2-Butoxyethanol Mixtures by Ultrasonic and Brillouin Light-Scattering Measurements. *Physical Review A* (1991) **44**, 2578-2587.
- (20) Koga Y., Su W., et. al. Transition of Short-to Medium-Range Order in Aqueous Solution of 2-Butoxyethanol. *Journal of Physical Chemistry*, (1990) **94**, 3879-3881.
- (21) Iwasaki K. y Fujiyama T.. Light-Scattering Study of Clathrate Hydrate Formation in Binary Mixtures of tert-Butyl Alcohol and Water. *The Journal of Physical Chemistry*, (1977) **81**, 1908-1912.
- (22) Nishikawa S. y Kotegawa K. Structure and Kinetics in Aqueous Solution of Butyl Cellosolve from the Temperature Dependence of Ultrasonic Properties. *J. Phys. Chem.*, (1985) **89**, 2896-2900.
- (23) Glatter O.. Characterization of Aggregates by the Speed of Sound Waves and Densitometry. *Journal de Physique IV*, (1993) **3**, 27-38.
- (24) Koga Y.. Transition of Mixing Scheme In the Water-Rich Region of Aqueous 2-Butoxyethanol: Partial Molar Volume and Their Derivatives. *J. Phys. Chem.*, (1992) **96**, 10466-10468.
- (25) Costas M., Caceres A. y Heintz A. Experimental and Theoretical Study of the Apparent Molar Volumes of 1-Alcohols In Linear Hydrocarbons. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, (1987) **91**, 184-190.
- (26) Rivera M.. Estudio de Propiedades Termofísicas utilizando Dispersión de Luz. Tesis de Maestría. UNAM, Facultad de Ciencias, México (1993).

BIBLIOGRAFÍA

(27) Sánchez S., Curva de Coexistencia Líquido-líquido y Propiedades de Superficie del Sistema HEE + H₂O. Tesis de Licenciatura. UNAM, Facultad de Química, México (1993).

APÉNDICE A

ÍNDICE.

Tablas de datos experimentales de:

- Velocidad del sonido: Laboratorio de Termofísica, Verral y Lara.....	54
- Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de la mezcla binaria 2BE + H ₂ O.....	55
- Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias: 2BE + (1% C ₁ E ₁ + H ₂ O).....	56
- Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias: 2BE + (1% C ₂ E ₁ + H ₂ O).....	57
- Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias: 2BE + (1% C ₁ E ₂ + H ₂ O).....	58
- Diagrama de fases de mezclas binarias: 2BE + H ₂ O, C ₆ E ₂ + H ₂ O y de ternarias 2BE + (x C ₆ E ₂ + H ₂ O).....	59
- Velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H ₂ O y de la mezcla ternaria 2BE + (x C ₆ E ₂ + H ₂ O) a diferentes temperaturas.....	60
- Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias: 2BE + (x C ₆ E ₂ + H ₂ O).....	61
- Densidad y volumen molar aparente: Laboratorio de Termofísica y Desnoyers.....	62
- Densidad y volumen molar aparente de mezclas ternarias: 2BE + (1% C ₁ E ₁ + H ₂ O).....	62
- Densidad y volumen molar aparente de mezclas ternarias: 2BE + (1% C ₁ E ₂ + H ₂ O).....	63
- Densidad y volumen molar aparente de mezclas ternarias: 2BE + (x C ₆ E ₂ + H ₂ O).....	64

Datos de velocidad del sonido del Laboratorio de Termofísica,
Verral⁽³⁾ y Lara⁽⁶⁾, de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

		2BE + H ₂ O			
Termofísica		Verral		Lara	
x 2BE	u (m/seg)	x 2BE	u (m/seg)	x 2BE	u (m/seg)
0.0000	1504.53	0.0000	1496.69	0.0030	1511.99
0.0011	1510.17	0.0001	1497.36	0.0056	1526.18
0.0021	1515.67	0.0003	1497.99	0.0088	1539.16
0.0032	1521.46	0.0005	1499.35	0.0117	1550.42
0.0042	1526.38	0.0018	1506.09	0.0174	1556.02
0.0053	1531.70	0.0030	1512.54	0.0234	1542.26
0.0064	1536.24	0.0055	1524.97		
0.0074	1540.43	0.0080	1535.95		
0.0084	1545.27	0.0104	1545.69		
0.0094	1549.25	0.0129	1553.10		
0.0104	1552.93	0.0131	1554.18		
0.0114	1556.22	0.0134	1555.05		
0.0125	1559.97	0.0146	1555.94		
0.0135	1562.51	0.0153	1556.18		
0.0145	1565.45	0.0163	1555.19		
0.0155	1564.85	0.0172	1553.27		
0.0165	1564.47	0.0209	1546.11		
0.0175	1563.56				
0.0185	1561.54				
0.0195	1559.69				
0.0205	1555.37				
0.0215	1552.99				

Velocidad del sonido y compresibilidad Isoentrópica de la mezcla binaria
2BE + H₂O a 25°C.

2BE + H ₂ O		
x 2BE	u (m/seg)	$\kappa \times 10^5$ (bar ⁻¹)
0.0000	1504.53	4.43
0.0011	1510.17	4.40
0.0021	1515.67	4.37
0.0032	1521.46	4.37
0.0042	1526.38	4.31
0.0053	1531.70	4.28
0.0064	1536.24	4.26
0.0074	1540.43	4.23
0.0084	1545.27	4.21
0.0094	1549.25	4.19
0.0104	1552.93	4.17
0.0114	1556.22	4.15
0.0125	1559.97	4.13
0.0135	1562.51	4.12
0.0145	1565.45	4.11
0.0155	1564.85	4.11
0.0165	1564.47	4.11
0.0175	1563.56	4.12
0.0185	1561.54	4.13
0.0195	1559.69	4.14
0.0205	1555.37	4.17
0.0215	1552.99	4.18

Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias:

2BE + (1%GE₁ + H₂O) F 1, 2 y 3, a 25°C.

1% GE ₁ + H ₂ O			1% GE ₂ + H ₂ O			1% GE ₃ + H ₂ O		
x 2BE	u (m/seg)	κ(10 ⁵ bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	κ(10 ⁵ bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	κ(10 ⁵ bar ⁻¹)
0.0000	1508.58	4.41	0.0000	1509.09	4.41	0.0000	1507.36	4.41
0.0001	1513.40	4.38	0.0010	1513.72	4.38	0.0010	1512.80	4.38
0.0019	1518.63	4.35	0.0021	1519.44	4.35	0.0020	1517.78	4.35
0.0029	1523.27	4.32	0.0031	1523.41	4.33	0.0031	1522.73	4.32
0.0039	1527.49	4.30	0.0040	1527.58	4.31	0.0041	1527.52	4.30
0.0048	1531.84	4.28	0.0050	1531.99	4.28	0.0051	1532.04	4.27
0.0058	1536.01	4.25	0.0060	1536.47	4.26	0.0061	1536.30	4.25
0.0068	1540.15	4.23	0.0070	1540.40	4.24	0.0071	1540.70	4.23
0.0077	1543.71	4.21	0.0080	1544.44	4.22	0.0081	1544.73	4.21
0.0086	1547.60	4.20	0.0090	1548.67	4.19	0.0090	1548.52	4.19
0.0096	1551.34	4.17	0.0100	1552.33	4.17	0.0100	1552.26	4.17
0.0106	1554.82	4.16	0.0110	1555.60	4.16	0.0111	1555.79	4.15
0.0116	1557.82	4.14	0.0119	1558.59	4.14	0.0121	1558.90	4.13
0.0125	1560.69	4.13	0.0129	1561.33	4.13	0.0131	1561.55	4.12
0.0135	1563.16	4.11	0.0139	1563.50	4.12	0.0141	1563.64	4.11
0.0145	1564.94	4.11	0.0149	1564.61	4.11	0.0151	1564.73	4.10
0.0155	1565.47	4.10	0.0159	1564.78	4.11	0.0160	1564.76	4.11
0.0165	1565.03	4.11	0.0168	1563.88	4.12	0.0170	1563.61	4.11
0.0174	1563.25	4.12	0.0178	1562.08	4.13	0.0180	1561.62	4.12
0.0184	1561.00	4.13	0.0187	1559.66	4.14	0.0190	1559.36	4.14
0.0194	1558.68	4.14	0.0197	1557.28	4.16	0.0200	1556.90	4.15
0.0203	1556.09	4.16	0.0206	1554.95	4.17	0.0210	1554.29	4.16
0.0213	1553.91	4.17	0.0216	1552.75	4.18	0.0220	1552.11	4.18
0.0222	1551.73	4.19	0.0226	1550.58	4.20	0.0229	1549.97	4.19
0.0232	1549.70	4.20	0.0236	1548.49	4.21	0.0239	1548.01	4.21
0.0241	1547.84	4.21	0.0245	1546.57	4.22	0.0249	1546.19	4.22
0.0251	1546.11	4.22				0.0259	1544.40	4.23

Velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_2E_1 + H_2O)$ f= 1, 2 y 3, a 25°C.

1% C ₂ E ₁ + H ₂ O		1% C ₂ E ₂ + H ₂ O		1% C ₂ E ₃ + H ₂ O	
x 2BE	u (m/seg)	x 2BE	u (m/seg)	x 2BE	u (m/seg)
0.0000	1508.91	0.0000	1508.04	0.0000	1507.68
0.0010	1514.35	0.0010	1513.26	0.0010	1512.88
0.0021	1519.38	0.0021	1518.58	0.0021	1517.96
0.0031	1524.31	0.0031	1523.42	0.0031	1522.79
0.0042	1529.20	0.0041	1528.25	0.0041	1527.53
0.0052	1533.92	0.0051	1534.18	0.0051	1532.08
0.0063	1538.69	0.0061	1537.81	0.0061	1536.55
0.0073	1543.19	0.0072	1541.57	0.0071	1540.90
0.0083	1547.29	0.0082	1545.77	0.0081	1545.23
0.0093	1551.10	0.0092	1549.63	0.0092	1548.96
0.0104	1554.69	0.0102	1553.50	0.0102	1552.69
0.0114	1558.13	0.0112	1557.11	0.0112	1556.08
0.0124	1560.94	0.0122	1559.85	0.0122	1559.07
0.0134	1563.12	0.0132	1562.36	0.0132	1561.55
0.0144	1564.32	0.0142	1563.80	0.0142	1563.38
0.0154	1564.68	0.0152	1564.61	0.0152	1564.22
0.0164	1563.88	0.0162	1564.18	0.0162	1563.88
0.0174	1562.18	0.0172	1562.86	0.0171	1562.43
0.0184	1559.80	0.0182	1560.63	0.0181	1560.31
0.0194	1557.38	0.0192	1558.23	0.0191	1557.88
0.0204	1554.97	0.0202	1555.84	0.0201	1555.39
0.0213	1552.62	0.0212	1553.58	0.0211	1553.07
0.0223	1550.29	0.0222	1551.32	0.0221	1550.88
0.0233	1548.38	0.0231	1549.30	0.0230	1548.86

Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_2E_2 + H_2O) = 1, 2, 4 \text{ y } 6, \text{ a } 25^\circ C.$

1% $C_2E_2 + H_2O$			1% $C_2E_2 + H_2O$			1% $C_2E_2 + H_2O$			1% $C_2E_2 + H_2O$		
x 2BE	u (m/seg)	10×10^5 (bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	10×10^5 (bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	10×10^5 (bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	10×10^5 (bar ⁻¹)
0.0000	1509.09	4.40	0.0000	1508.04	4.41	0.0000	1508.30	4.41	0.0000	1511.32	4.39
0.0010	1513.72	4.38	0.0010	1513.26	4.38	0.0010	1513.46	4.38	0.0011	1516.73	4.36
0.0021	1519.43	4.35	0.0021	1518.58	4.35	0.0020	1518.46	4.35	0.0021	1522.06	4.33
0.0031	1523.41	4.33	0.0031	1523.42	4.32	0.0031	1523.36	4.32	0.0031	1527.13	4.30
0.0040	1527.58	4.31	0.0041	1528.25	4.30	0.0041	1528.21	4.30	0.0041	1531.84	4.28
0.0050	1531.99	4.28	0.0051	1534.18	4.26	0.0051	1532.75	4.27	0.0051	1535.63	4.25
0.0060	1536.47	4.26	0.0061	1537.81	4.24	0.0061	1537.25	4.25	0.0061	1539.61	4.23
0.0070	1540.40	4.24	0.0072	1541.57	4.22	0.0071	1541.44	4.22	0.0071	1543.21	4.21
0.0080	1544.44	4.22	0.0082	1545.77	4.20	0.0081	1545.25	4.20	0.0081	1546.07	4.20
0.0090	1548.67	4.19	0.0092	1549.63	4.18	0.0091	1549.00	4.18	0.0091	1548.03	4.19
0.0100	1552.33	4.17	0.0102	1553.50	4.16	0.0101	1552.54	4.17	0.0102	1549.31	4.18
0.0110	1555.59	4.16	0.0112	1557.11	4.14	0.0111	1555.78	4.15	0.0112	1549.97	4.18
0.0119	1558.59	4.14	0.0122	1559.85	4.13	0.0121	1558.17	4.14	0.0122	1550.27	4.18
0.0129	1561.33	4.13	0.0132	1562.36	4.12	0.0131	1560.14	4.13	0.0132	1550.21	4.18
0.0139	1563.50	4.12	0.0142	1563.80	4.11	0.0141	1560.99	4.12	0.0142	1550.07	4.18
0.0149	1564.61	4.11	0.0152	1564.61	4.11	0.0151	1560.77	4.12	0.0151	1549.33	4.19
0.0159	1564.78	4.11	0.0162	1564.18	4.11	0.0161	1559.25	4.13	0.0161	1549.14	4.19
0.0168	1563.88	4.12	0.0172	1562.86	4.12	0.0171	1557.19	4.14	0.0171	1549.12	4.19
0.0178	1562.08	4.13	0.0182	1560.63	4.13	0.0180	1554.81	4.16	0.0181	1548.12	4.20
0.0187	1559.66	4.14	0.0192	1558.23	4.14	0.0190	1552.54	4.17	0.0191	1547.24	4.20
0.0197	1557.28	4.16	0.0202	1555.84	4.16	0.0200	1550.19	4.18	0.0201	1544.29	4.22
0.0206	1554.95	4.17	0.0212	1553.58	4.17	0.0210	1548.10	4.20	0.0211	1543.11	4.23
0.0216	1552.75	4.18	0.0222	1551.32	4.19	0.0220	1546.07	4.21	0.0220	1541.74	4.24
0.0226	1550.58	4.20	0.0231	1549.30	4.20	0.0229	1544.23	4.22	0.0230	1540.57	4.25

Datos experimentales de diagramas de fases de mezclas binarias:
 $2BE + H_2O^{(18)}$ y $C_6E_2 + H_2O^{(27)}$ y de ternarias: $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$
 $x = 1.0$ y 15% ⁽²⁶⁾.

$C_6E_2 + H_2O$		$2BE + H_2O$		$2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$			
x 2BE	$T(^{\circ}C)$	x 2BE	$T(^{\circ}C)$	$x = 1.0\%$		$x = 15\%$	
x 2BE	$T(^{\circ}C)$	x 2BE	$T(^{\circ}C)$	x 2BE	$T(^{\circ}C)$	x 2BE	$T(^{\circ}C)$
0.0044	10.84	0.0330	49.48	0.0016	36.85	0.0016	27.35
0.0057	10.51	0.0380	49.33	0.0031	34.35	0.0031	25.85
0.0077	10.35	0.0468	49.12	0.0047	31.85	0.0048	25.05
0.0097	10.33	0.0540	49.05	0.0064	29.85	0.0064	24.05
0.0105	10.31	0.0602	49.05	0.0097	33.35	0.0098	28.35
0.0109	10.3	0.0680	49.07	0.0115	34.85	0.0115	30.05
0.0194	10.46	0.0685	49.09	0.0132	36.05	0.0133	32.55
0.0265	11.05	0.0790	49.11	0.0150	36.85	0.0151	34.35
0.0351	12.26	0.0906	49.31	0.0168	37.85	0.0169	36.35
0.0432	13.83	0.1021	49.52	0.0206	40.85	0.0206	37.85
0.0503	15.38	0.1164	49.98				
0.0574	16.94						
0.0650	18.62						
0.0717	20.37						
0.0800	22.29						
0.0867	23.92						
0.0889	24.42						
0.0904	24.76						

Velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H₂O y de la mezcla ternaria 2BE + (1% C₆E₂ + H₂O) a diferentes temperaturas. Ternaria: 15, 25 y 35°C; binaria: 15 y 25°C.

2BE + (1% C ₆ E ₂ + H ₂ O)					2BE + H ₂ O				
x 2BE	15°C	x 2BE	25°C	x 2BE	35°C	x 2BE	25°C	x 2BE	15°C
0.0000	1484.72	0.0000	1511.32	0.0000	1524.68	0.0000	1504.53	0.0000	1475.96
0.0010	1490.93	0.0011	1516.73	0.0010	1528.63	0.0011	1510.17	0.0014	1485.22
0.0020	1497.06	0.0021	1522.06	0.0020	1532.62	0.0021	1515.67	0.0030	1494.75
0.0031	1502.92	0.0031	1527.13	0.0031	1536.25	0.0032	1521.46	0.0045	1504.47
0.0041	1508.73	0.0041	1531.84	0.0041	1539.53	0.0042	1526.38	0.0059	1511.86
0.0051	1514.18	0.0051	1535.63	0.0051	1542.47	0.0053	1531.70	0.0073	1520.20
0.0061	1519.59	0.0061	1539.61	0.0061	1544.80	0.0064	1536.24	0.0088	1527.79
0.0071	1524.68	0.0071	1543.21	0.0071	1546.56	0.0074	1540.43	0.0102	1534.80
0.0081	1529.38	0.0081	1546.07	0.0081	1547.63	0.0084	1545.27	0.0116	1542.64
0.0091	1534.00	0.0091	1548.03	0.0091	1548.03	0.0094	1549.25	0.0130	1548.71
0.0101	1537.98	0.0102	1549.31	0.0101	1547.84	0.0104	1552.93	0.0145	1556.31
0.0111	1541.05	0.0112	1549.97	0.0111	1547.48	0.0114	1556.22	0.0158	1559.36
0.0121	1543.46	0.0122	1550.27	0.0121	1546.95	0.0125	1559.97	0.0172	1560.76
0.0131	1544.64	0.0132	1550.21	0.0131	1546.20	0.0135	1562.51	0.0187	1558.54
0.0141	1545.29	0.0142	1550.07	0.0141	1545.13	0.0145	1565.45	0.0200	1555.55
0.0151	1545.56	0.0151	1549.33	0.0151	1543.97	0.0155	1564.85	0.0214	1552.03
0.0161	1545.50	0.0161	1549.14	0.0161	1542.56	0.0165	1564.47	0.0228	1549.13
0.0171	1545.23	0.0171	1549.12	0.0171	1541.09	0.0175	1563.56	0.0242	1545.84
0.0180	1544.90	0.0181	1548.12	0.0180	1539.50	0.0185	1561.54	0.0259	1543.66
0.0190	1544.23	0.0191	1547.24	0.0190	1537.94	0.0195	1559.69		
0.0200	1543.55	0.0201	1544.29	0.0200	1536.31	0.0205	1555.37		
0.0210	1542.78	0.0211	1543.11	0.0210	1534.71	0.0215	1552.99		
0.0220	1541.84	0.0220	1541.74	0.0220	1532.98				
0.0230	1540.98	0.0230	1540.57	0.0229	1531.31				
0.0240	1539.83	0.0240	1539.25	0.0239	1529.57				
0.0249	1539.14	0.0250	1538.11						
		0.0260	1536.47						

Velocidad del sonido y compresibilidad Isoentrópica de mezclas ternarias:
 $2BE + (x C_6E_2 + H_2O)$ $x = 0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

$x = 0.5\%$			$2BE + (x C_6E_2 + H_2O)$			$x = 1.5\%$		
x 2BE	u (m/seg)	$10x/CP$ (bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	$10x/CP$ (bar ⁻¹)	x 2BE	u (m/seg)	$10x/CP$ (bar ⁻¹)
0.0000	1509.38	4.40	0.0000	1511.32	4.39	0.0000	1514.80	4.37
0.0015	1517.28	4.36	0.0011	1516.73	4.36	0.0011	1519.83	4.34
0.0032	1525.22	4.31	0.0021	1522.06	4.33	0.0021	1524.42	4.32
0.0048	1533.32	4.27	0.0031	1527.13	4.30	0.0031	1528.47	4.30
0.0065	1540.39	4.23	0.0041	1531.84	4.28	0.0042	1532.24	4.28
0.0074	1543.71	4.21	0.0051	1535.63	4.25	0.0052	1535.62	4.26
0.0084	1547.69	4.19	0.0061	1539.61	4.23	0.0062	1538.32	4.24
0.0095	1551.52	4.17	0.0071	1543.21	4.21	0.0072	1540.71	4.23
0.0104	1554.48	4.16	0.0081	1546.07	4.20	0.0082	1542.37	4.22
0.0114	1556.61	4.15	0.0091	1548.03	4.19	0.0092	1543.73	4.22
0.0124	1557.75	4.14	0.0102	1549.31	4.18	0.0103	1544.75	4.21
0.0134	1558.04	4.14	0.0112	1549.97	4.18	0.0113	1545.47	4.21
0.0144	1557.66	4.15	0.0122	1550.27	4.18	0.0123	1545.73	4.21
0.0154	1554.65	4.16	0.0132	1550.21	4.18	0.0134	1545.84	4.21
0.0165	1553.09	4.17	0.0142	1550.07	4.18	0.0144	1545.76	4.21
0.0175	1551.98	4.18	0.0151	1549.33	4.19	0.0155	1545.37	4.22
0.0184	1550.55	4.19	0.0161	1549.14	4.19	0.0165	1544.90	4.22
0.0194	1548.98	4.20	0.0171	1549.12	4.19	0.0175	1544.42	4.22
0.0204	1547.42	4.21	0.0181	1548.12	4.20	0.0186	1544.01	4.23
0.0214	1545.79	4.22	0.0191	1547.24	4.20	0.0196	1543.20	4.23
0.0224	1544.31	4.23	0.0201	1544.29	4.22	0.0206	1542.38	4.24
0.0234	1542.86	4.24	0.0211	1543.11	4.23	0.0217	1540.96	4.25
0.0244	1541.63	4.25	0.0220	1541.74	4.24	0.0227	1539.77	4.26
0.0254	1540.07	4.26	0.0230	1540.57	4.25	0.0237	1538.97	4.26
0.0264	1538.59	4.27	0.0240	1539.25	4.25	0.0248	1537.56	4.27
0.0273	1537.14	4.28	0.0250	1538.11	4.26	0.0258	1536.50	4.28
			0.0260	1536.47	4.27	0.0269	1535.19	4.29

APÉNDICE A

Datos de densidad y volumen molar aparente del Laboratorio Termofísica y Desnoyers⁽²⁾, de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

Desnoyers			Termofísica		
x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	$\phi_v(mol/cm^3)$	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	$\phi_v(mol/cm^3)$
0.0018	0.99664	122.78	0.0000	0.99705	123.37
0.0027	0.99644	122.68	0.0027	0.99638	123.15
0.0045	0.99609	122.49	0.0037	0.99617	123.00
0.0070	0.99564	122.33	0.0059	0.99571	122.81
0.0098	0.99517	122.22	0.0076	0.99537	122.68
0.0123	0.99480	122.08	0.0089	0.99513	122.63
0.0147	0.99432	122.19	0.0122	0.99455	122.50
0.0180	0.99346	122.51	0.0176	0.99328	122.82
0.0194	0.99297	122.76	0.0213	0.99191	123.44
0.0208	0.99249	122.99	0.0270	0.98954	124.37
0.0232	0.99156	123.40			
0.0297	0.98893	124.35			

Densidad y volumen molar aparente de mezclas ternarias:
2BE + (1%CE_j + H₂O) a 25°C.

1% CE ₁ + H ₂ O			1% CE ₂ + H ₂ O			1% CE ₃ + H ₂ O		
x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	$\phi_v(mol/cm^3)$	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	$\phi_v(mol/cm^3)$	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	$\phi_v(mol/cm^3)$
0.0017	0.99682	122.54	0.0016	0.99735	122.66	0.0020	0.99752	122.57
0.0033	0.99649	122.42	0.0031	0.99703	122.56	0.0031	0.99730	122.47
0.0054	0.99611	122.22	0.0053	0.99660	122.38	0.0054	0.99687	122.28
0.0073	0.99579	122.12	0.0072	0.99628	122.23	0.0074	0.99651	122.16
0.0090	0.99553	122.07	0.0089	0.99599	122.17	0.0092	0.99626	121.97
0.0105	0.99527	122.03	0.0108	0.99573	122.01	0.0108	0.99600	121.95
0.0120	0.99502	122.02	0.0147	0.99495	122.18	0.0119	0.99580	121.97
0.0140	0.99467	122.06	0.0164	0.99455	122.31	0.0143	0.99531	122.09
0.0164	0.99411	122.25	0.0211	0.99300	123.03	0.0164	0.99485	122.20
0.0215	0.99247	123.08	0.0266	0.99082	123.92	0.0207	0.99348	122.85
0.0273	0.99014	123.96	0.0335	0.98792	124.82	0.0277	0.99064	124.02
0.0337	0.98753	124.77				0.0336	0.98822	124.75

Densidad y volumen molar aparente de mezclas ternarias:
 2BE + (1% C₂E₂+H₂O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.

1% C ₂ E ₁ +H ₂ O			1% C ₂ E ₂ +H ₂ O		
x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm ³)	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm ³)
0.0016	0.99735	122.66	0.0016	0.99722	122.73
0.0031	0.99703	122.56	0.0032	0.9969	122.51
0.0053	0.9966	122.39	0.0053	0.99652	122.32
0.0072	0.99628	122.23	0.0073	0.99616	122.19
0.0089	0.99599	122.17	0.0093	0.99584	122.11
0.0108	0.99573	122.01	0.0105	0.99566	122.04
0.0147	0.99495	122.18	0.0120	0.99537	122.09
0.0164	0.99455	122.31	0.0142	0.99496	122.14
0.0211	0.99300	123.03	0.0168	0.99434	122.34
0.0266	0.99082	123.92	0.0222	0.99303	122.71
0.0335	0.98792	124.82	0.0278	0.99024	124.08
			0.0335	0.9879	124.79
1% C ₂ E ₂ +H ₂ O			1% C ₂ E ₂ +H ₂ O		
x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm ³)	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm ³)
0.0017	0.99686	122.47	0.0016	0.99668	122.51
0.0030	0.99659	122.38	0.0031	0.99636	122.51
0.0054	0.99615	122.22	0.0054	0.99594	122.34
0.0071	0.99585	122.15	0.0068	0.99565	122.36
0.0089	0.99556	122.11	0.0091	0.99516	122.47
0.0109	0.99524	122.05	0.0109	0.99474	122.62
0.0118	0.99507	122.09	0.0124	0.99434	122.78
0.0141	0.9946	122.17	0.0141	0.99385	122.98
0.0165	0.99397	122.44	0.0170	0.99296	123.34
0.0216	0.99218	123.31	0.0215	0.99135	123.96
0.0274	0.98989	124.19	0.0274	0.9891	124.67
0.0340	0.98715	124.99	0.0341	0.98653	125.28

Densidad y volumen molar aparente de mezclas ternarias:
 $2BE+(x C_6E_2+H_2O)$ $x=0.5\%, 1.0\%$ y 15% , a $25^\circ C$.

0.5% $C_6E_2+H_2O$			1.0% $C_6E_2+H_2O$			15% $C_6E_2+H_2O$		
x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm^3)	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm^3)	x 2BE	$\rho(g/cm^3)$	ϕ_v (mol/cm^3)
0.0016	0.99666	122.80	0.0016	0.99668	122.51	0.0017	0.99661	121.08
0.0030	0.99636	122.75	0.0031	0.99636	122.51	0.0032	0.99625	121.15
0.0052	0.99595	122.45	0.0054	0.99594	122.34	0.0054	0.99576	121.21
0.0071	0.9956	122.38	0.0068	0.99565	122.36	0.0072	0.99534	121.66
0.0088	0.9953	122.32	0.0091	0.99516	122.47	0.0093	0.99483	122.41
0.0103	0.99503	122.30	0.0109	0.99474	122.62	0.0110	0.99441	122.73
0.0119	0.99471	122.35	0.0124	0.99434	122.78	0.0124	0.99402	122.76
0.0140	0.99417	122.55	0.0141	0.99385	122.98	0.0146	0.99335	123.58
0.0163	0.99348	122.88	0.0170	0.99296	123.34	0.0167	0.99269	123.99
0.0212	0.99176	123.62	0.0215	0.99135	123.96	0.0216	0.99103	125.76
0.0266	0.98964	124.38	0.0274	0.98991	124.67	0.0284	0.98849	126.74
0.0334	0.98697	125.10	0.0341	0.98653	125.28	0.0344	0.98623	126.81

APÉNDICE B.

ÍNDICE.

Mezcla binaria 2BE + H₂O

- Coeficientes de ajuste empleadas para calcular $x_{u_{m\acute{o}x.}}$, $x_{k_{s_{m\acute{i}n.}}}$, $x_{\phi_{v_{m\acute{i}n.}}}$
y las p necesarias para calcular k_s76
- Gráficas de curvas de ajuste a u y k_s67
- Gráficas de curvas de ajuste a ϕ_v y p68
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleados para calcular $x_{agreg.}$69
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleadas para calcular $\phi_v(x \rightarrow 0)$70

Mezclas ternarias: 2BE + (1% C₁E_j + H₂O)

- Coeficientes de ajuste empleadas para calcular $x_{u_{m\acute{o}x.}}$, $x_{k_{s_{m\acute{i}n.}}}$, $x_{\phi_{v_{m\acute{i}n.}}}$
y las p necesarias para calcular k_s71
- Gráficas de curvas de ajuste a u y k_s72
- Gráficas de curvas de ajuste a ϕ_v y p73
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleados para calcular $x_{agreg.}$74
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleadas para calcular $\phi_v(x \rightarrow 0)$75

Mezclas ternarias: 2BE + (1% C₁E₂ + H₂O)

- Coeficientes de ajuste empleadas para calcular $x_{u_{m\acute{o}x.}}$, $x_{k_{s_{m\acute{i}n.}}}$, $x_{\phi_{v_{m\acute{i}n.}}}$
y las p necesarias para calcular k_s76
- Gráficas de curvas de ajuste a u y k_s77
- Gráficas de curvas de ajuste a ϕ_v y p78
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleados para calcular $x_{agreg.}$79
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleados para calcular $\phi_v(x \rightarrow 0)$80

Mezclas ternarias: 2BE + (x C₂E₂ + H₂O)

- Coeficientes de ajuste empleados para calcular $x_{u_{m\acute{o}x.}}$
del sistema binaria y ternaria a diferentes temperaturas.....81
- Coeficientes de ajuste empleadas para calcular $x_{u_{m\acute{o}x.}}$, $x_{k_{s_{m\acute{i}n.}}}$, $x_{\phi_{v_{m\acute{i}n.}}}$
y las p necesarias para calcular k_s82
- Gráficas de curvas de ajuste a u y k_s83
- Gráficas de curvas de ajuste a ϕ_v y p84
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleados para calcular $x_{agreg.}$85
- Gráfica y coeficientes de ajuste empleadas para calcular $\phi_v(x \rightarrow 0)$86

Coefficientes de los polinomios empleados en los ajustes.

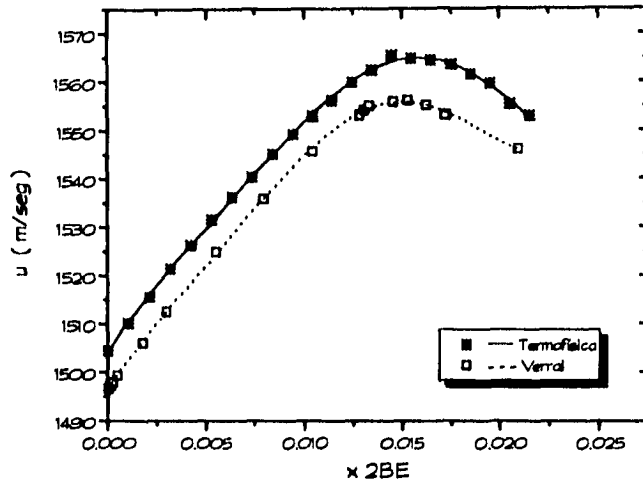
Tabla de coeficientes de polinomios de quinto grado ajustados a datos experimentales de u y κ_s Mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C. Laboratorio de Termofísica y Verral⁽³⁾.

	2BE + H ₂ O		
	Termofísica		Verral
	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)	u (m/seg)
A0	1504.626	4.4327095	1496.4372
A1	6499.8919	-36.39197	6488.6972
A2	-524284.34	2879.7247	-580968.76
A3	68501392	-354567.9'	87532485
A4	-4.100137e9	21026412	-5.7683831e9
A5	7.539285e10	-3.8496706e8	1.1768146e11
r	0.99971	0.99971	0.99988
σ	0.53015	0.00278	0.45592

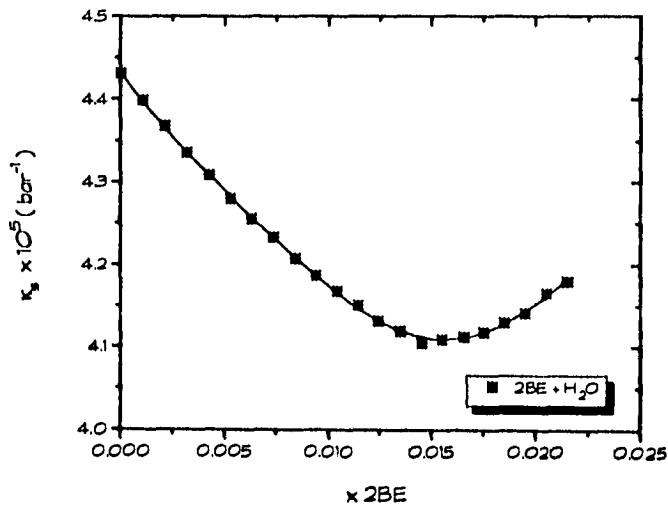
Tabla de coeficientes de polinomios de tercer grado ajustados a datos experimentales de ϕ_v y ρ de la mezcla binaria 2BE + H₂O, a 25°C. Laboratorio de Termofísica y Desnoyers⁽²⁾.

	2BE + H ₂ O			
	Desnoyers		Termofísica	
	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)
A0	123.1902	0.99684731	123.10116	0.99692306
A1	-220.15509	-0.1561928	-225.13409	-0.22679513
A2	12862.732	0.54336095	14038.21	5.6898508
A3	-137492.05	-145.63957	-171697.17	-276.79122
r	0.99242	0.99938	0.99449	0.99975
σ	0.091	0.0009	0.10908	0.00006

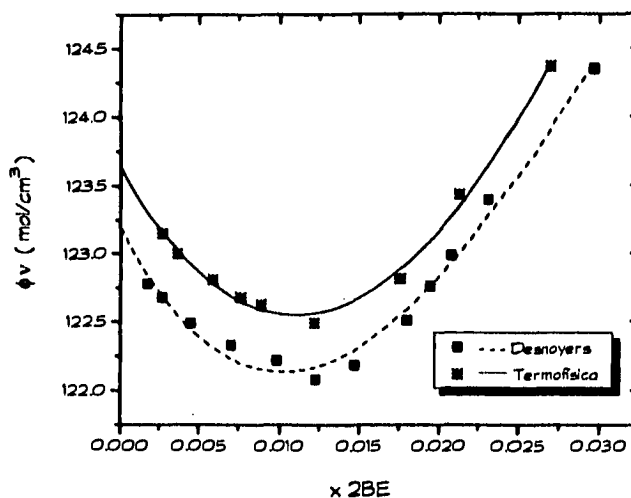
Ajuste a datos experimentales de velocidad del sonido de la mezcla binario 2BE+H₂O a 25°C.



Ajuste a datos experimentales de compresibilidad isoentrópica de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.



Ajuste a datos experimentales de volumen molar aparente de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25 °C.



Ajuste a datos experimentales de densidad de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25 °C.

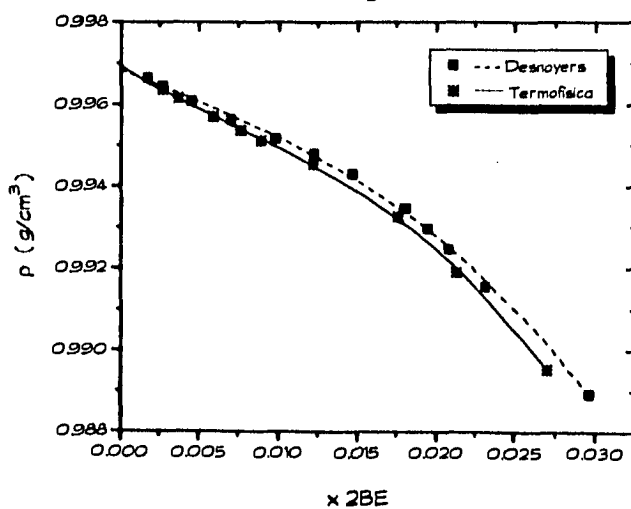


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de densidad en dos intervalos de concentración. Mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

	2BE + H ₂ O			
	Desnoyers		Termofísica	
	0.5x < 0.05	0.05 < x < 0.035	0.5x < 0.05	0.05 < x < 0.035
A0	0.99690944	1.0005643	0.99695264	1.0003284
A1	-0.20324014	-0.39091709	-0.20324014	-0.39907167
r	0.999931	0.99958	0.99737	0.99942
σ	0.00004	0.00006	0.00007	0.00009

Ajuste a datos experimentales de densidad de la mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

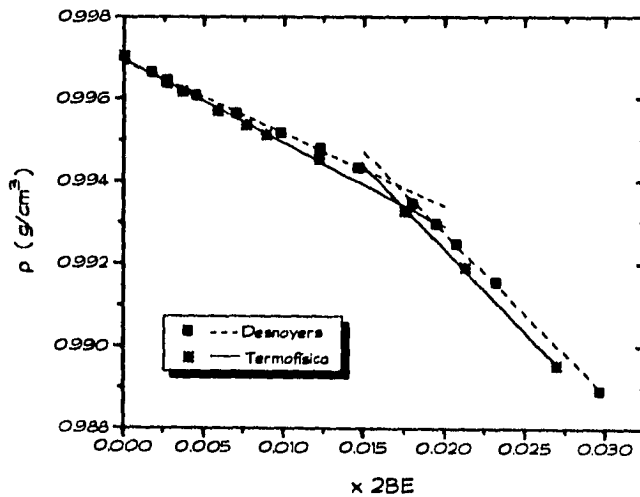


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$, del Laboratorio de Termofísica y Desnoyers⁽²⁾. Mezcla binaria 2BE + H₂O a 25°C.

	2BE + H ₂ O	
	Desnoyers	Termofísica
A0	122.9113	123.36809
A1	-85.645	-92.33701
r	0.99164	0.99031
σ	0.03163	0.0353

Ajuste a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$ de la mezcla binaria 2BE + H₂O, a 25°C.

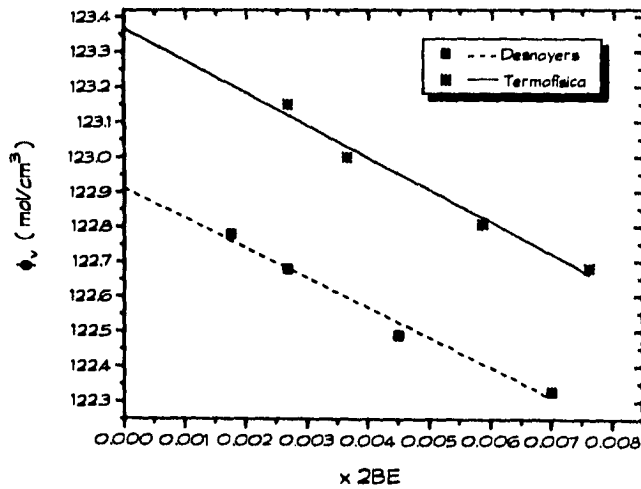


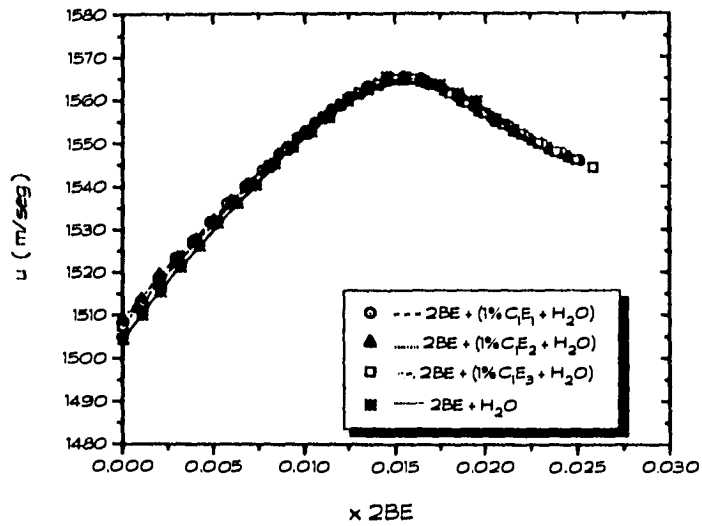
Tabla de coeficientes de polinomios de quinto grado ajustados a datos experimentales de velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica. Mezclas ternarias: 2BE + (1%CE_j + H₂O) j=1, 2 y 3, a 25°C.

	2BE + (1%CE _j + H ₂ O)					
	1% CE ₁ + H ₂ O		1% CE ₂ + H ₂ O		1% CE ₃ + H ₂ O	
	u (m/seg)	κ _s (bar ⁻¹)	u (m/seg)	κ _s (bar ⁻¹)	u (m/seg)	κ _s (bar ⁻¹)
A0	1508.4326	4.4078294	1509.0083	4.4095938	1507.5003	4.4125455
A1	5886.234	-33.430597	5413.6933	-30.613066	5395.7208	-36.278581
A2	-421521.88	2431.7992	-362999.56	2062.0721	-236203.76	3382.5044
A3	5683654.6	-303459.06	55030482	-2891324	34826833	-431771.82
A4	-3.5670974e9	18724962	-3.62444e9	18867666	-2.5026181e9	25779095
A5	6.759379e10	-3.531699e8	7.0327751e10	-3.6527065e8	4.95677e10	-4.8421542e8
r	0.99949	0.9995	0.99967	0.99967	0.99941	0.99986
σ	0.58953	0.00305	0.47895	0.0025	0.63094	0.00179

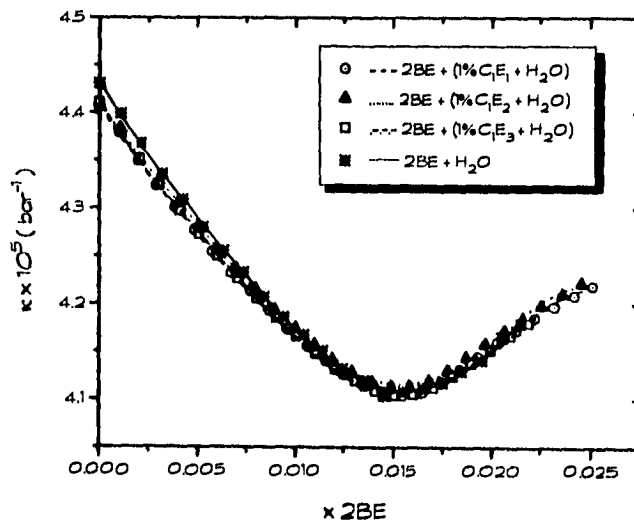
Tabla de coeficientes de polinomios de tercer grado ajustados a datos experimentales de volumen molar aparente y densidad. Mezclas ternarias: 2BE + (1%CE_j + H₂O) j=1, 2 y 3, a 25°C.

	2BE + (1%CE _j + H ₂ O)					
	1% CE ₁ + H ₂ O		1% CE ₂ + H ₂ O		1% CE ₃ + H ₂ O	
	φ _v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	φ _v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	φ _v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)
A0	122.96	0.99705432	123.10116	0.99758947	123.09557	0.99782337
A1	-216.68	-0.1421237	-225.13409	-0.15725741	-246.5213	-0.14372662
A2	13769.20	-1.6851757	14038.21	-1.1854717	15266.461	-1.593502
A3	-169465.03	-75.754398	-171697.17	-85.855993	-191278.98	-80.963963
r	0.99631	0.99914	0.99449	0.99914	0.99608	0.99905
σ	0.10908	0.00013	0.10908	0.00014	0.09191	0.00014

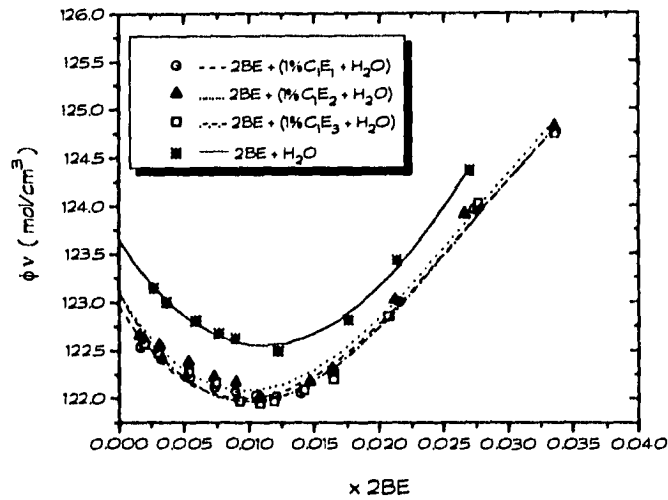
Ajuste a datos experimentales de velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_1E_j + H_2O)$ $j=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de compresibilidad isoentrópica de mezclas ternarias: $2BE + (1\%C_1E_j + H_2O)$ $j=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de volumen molar aparente de mezclas ternarias: $2BE + (1\%C_1E_j + H_2O)$ $j=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias: $2BE + (1\%C_1E_j + H_2O)$ $j=1, 2$ y 3 , a $25^\circ C$.

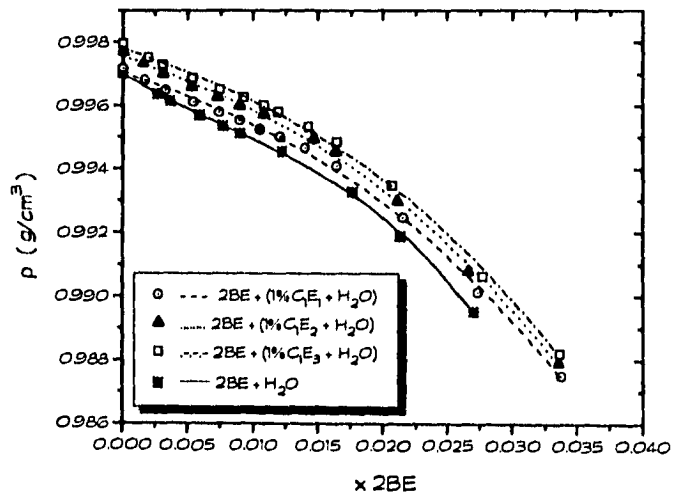


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de densidad en dos intervalos de concentración. Mezclas ternarias: 2BE + (1%CE₁ + H₂O), a 25°C.

2BE + (1%CE ₁ + H ₂ O)				
	1% CE ₁ + H ₂ O		1% CE ₂ + H ₂ O	
	0.5x < 0.015	0.015 < x < 0.035	0.5x < 0.015	0.015 < x < 0.035
AO	0.99710996	1.0005303	0.99764232	1.0010542
AI	-0.17603679	-0.38277055	-0.1837913	-0.38867531
r	0.99904	0.99882	0.99839	0.99876
σ	0.00004	0.00017	0.00006	0.00018

1% CE ₃ + H ₂ O		
	0.5x < 0.015	0.015 < x < 0.035
AO	0.99789063	1.0013815
AI	-0.1791159	-0.38943395
r	0.99836	0.99907
σ	0.00005	0.00016

Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias:
2BE + (1%CE₁ + H₂O) = 1, 2 y 3, a 25°C.

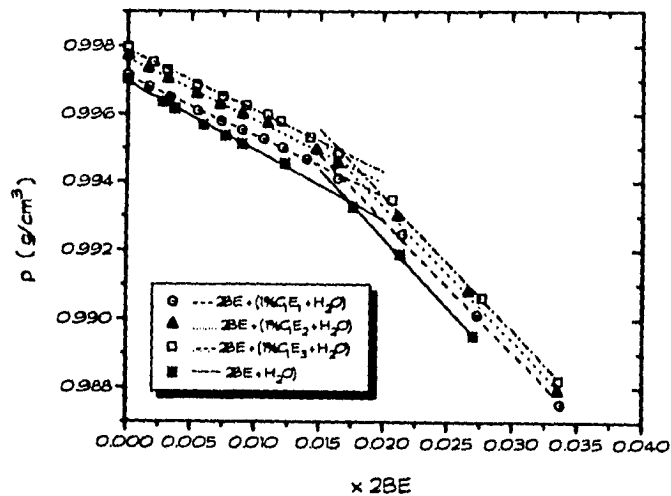


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$.
 Mezclas ternarias: 2BE + (1%GE_i + H₂O) i=1, 2, 3, a 25°C.

	2BE + (1%GE _i + H ₂ O)		
	1% GE ₁ + H ₂ O	1% GE ₂ + H ₂ O	1% GE ₃ + H ₂ O
AO	122.65762	122.78911	122.70304
A1	-75.64889	-77.1741	-74.6399
r	0.99463	0.99894	0.99669
σ	0.02387	0.0108	0.01803

Ajuste a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$ de mezclas ternarias:
 2BE + (1%GE_i + H₂O) i=1, 2 y 3, a 25°C.

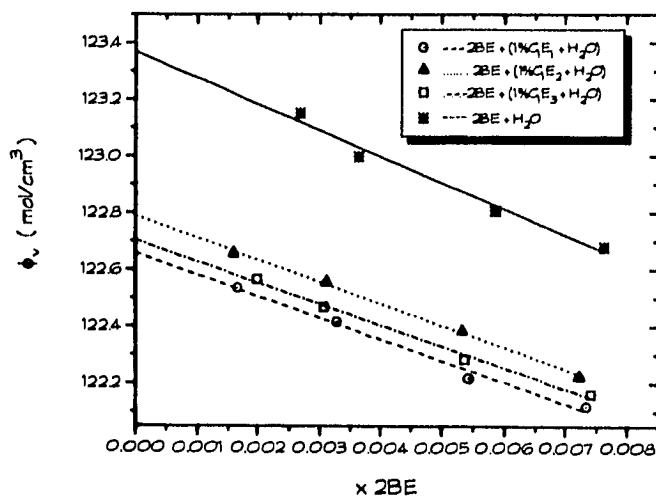


Tabla de coeficientes de polinomios de quinto grado ajustados a datos experimentales de u y κ_s . Mezclas ternarias: 2BE + (1%CE₂ + H₂O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.

	1% CE ₂ + H ₂ O		1% C ₂ E ₂ + H ₂ O	
	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)
A0	1509.0083	4.4095938	1507.6285	4.4103947
A1	5413.6933	-30.613066	6302.2448	-35.427587
A2	-362999.56	2062.0721	-520191	2899.8492
A3	55030482	-289132.4	69557033	-364688.69
A4	-3.62444e9	18867666	-4.3308415e9	22455227
A5	7.0327751e10	-3.6527065e8	-8.3568834e10	-4.3198267e8
r	0.99967	0.99967	0.99971	0.99969
σ	0.47895	0.0025	0.47182	0.00252

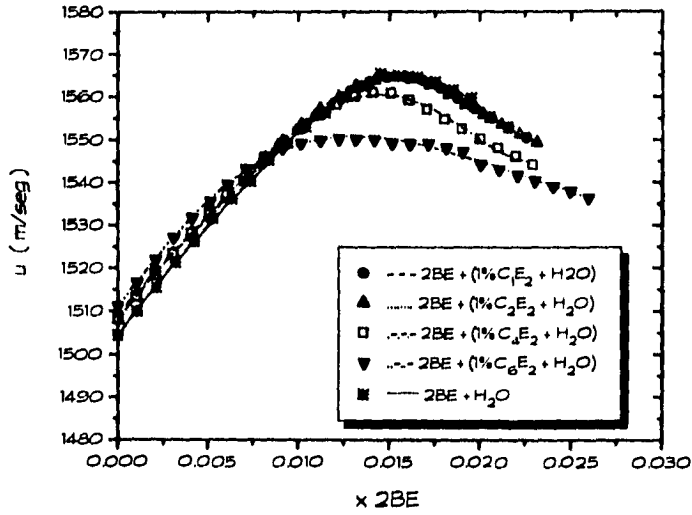
	1% C ₄ E ₂ + H ₂ O		1% C ₆ E ₂ + H ₂ O	
	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)
A0	1508.2104	4.4090455	1511.1481	4.3901083
A1	5619.5053	-32.043124	5424.5299	-30.948386
A2	-340925.08	1977.7657	-2817.6713	270.88299
A3	52604984	-279091.09	-2794048	132333.05
A4	-3.8527678e9	20127143	1.245477e9	-6234264
A5	8.1692849e10	-4.2573945e8	-1.6998757e10	86548471
r	0.99969	0.99971	0.99905	0.99900
σ	0.44202	0.0023	0.52269	0.00281

Tabla de coeficientes de polinomios de tercer grado ajustados a datos experimentales de ϕ_v y ρ . Mezclas ternarias: 2BE + (1%CE₂ + H₂O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.

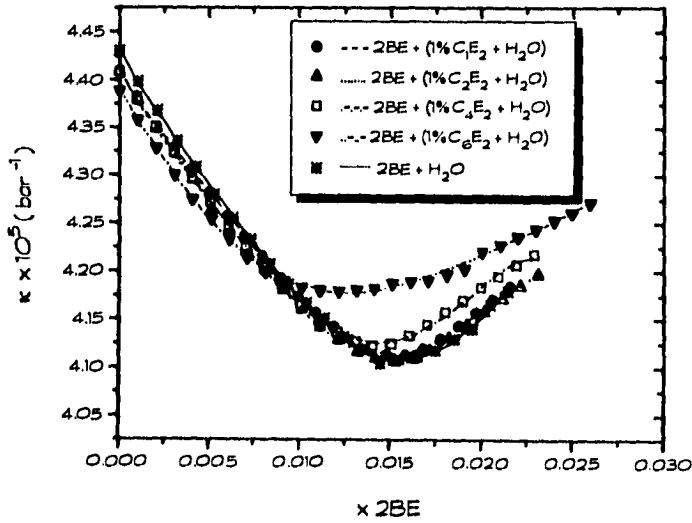
	1% CE ₂ + H ₂ O		1% C ₂ E ₂ + H ₂ O	
	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)
A0	123.10116	0.99758947	122.06269	0.99750244
A1	225.13409	-0.15725741	-202.33192	-0.17880459
A2	14038.21	-1.1854717	11263.968	1.8743594
A3	-171697.17	-85.855993	-107670.98	-156.37677
r	0.99449	0.99914	0.9195	0.99857
σ	0.10908	0.00014	0.12902	0.00018

	1% C ₄ E ₂ + H ₂ O		1% C ₆ E ₂ + H ₂ O	
	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)
A0	122.88465	0.99707688	122.67916	0.9969251
A1	-213.1829	-0.12382044	-115.24296	-0.13593924
A2	14967.86	-4.102048	12326.259	-6.8946938
A3	-201539.12	-26.35388	-197200.03	56.177042
r	.99648	0.99905	0.99931	0.99983
σ	0.0937	0.00014	0.04274	0.00007

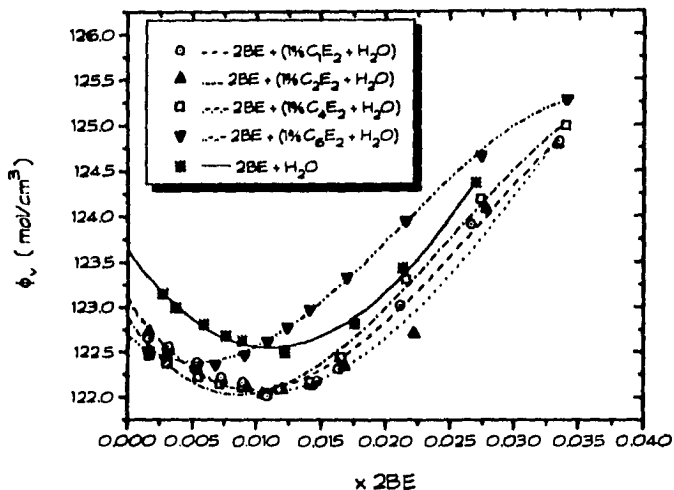
Ajuste a datos experimentales de velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (1\%C_iE_2 + H_2O)$ $i=1, 2, 4$ y 6 , a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de compresibilidad isoentrópica
de mezclas ternarias: $2BE + (1\%C_iE_2 + H_2O)$ $i=1, 2, 4$ y 6 , a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de volumen molar aparente de mezclas ternarias: 2BE + (1% C_1E_2 + H_2O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.



Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias: 2BE + (1% C_1E_2 + H_2O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.

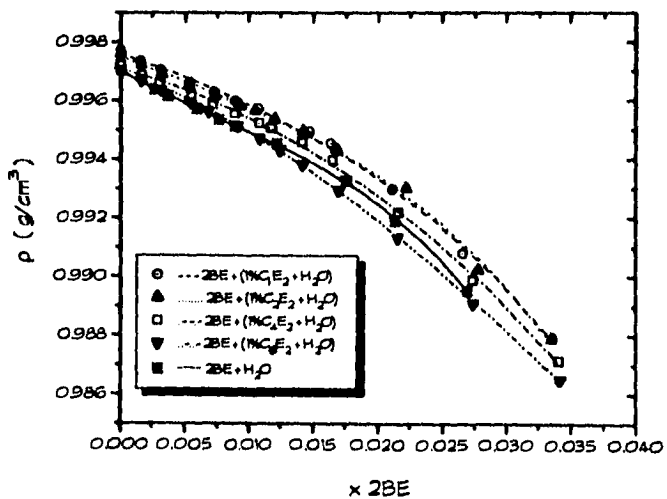
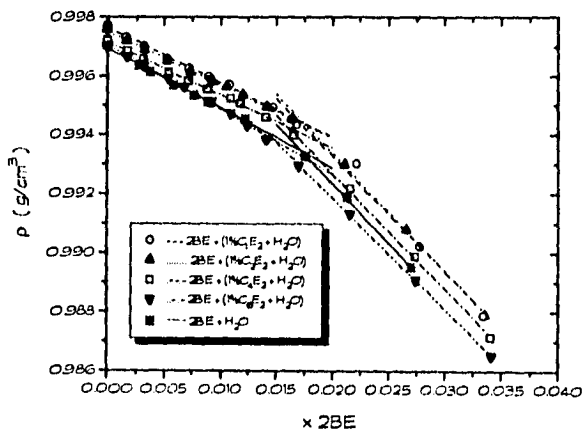


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de densidad en dos intervalos de concentración. Mezclas ternarias: 2BE + (1%CE₂ + H₂O), a 25°C.

	2BE + (1% CE ₂ + H ₂ O)			
	1% CE ₂ + H ₂ O		1% CE ₂ + H ₂ O	
	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035
AO	0.99764232	1.0010542	0.9975286	1.0013537
A1	-0.1837913	-0.38867531	-0.18103472	-0.39833202
r	0.99839	0.99876	0.99887	0.99228
σ	0.00006	0.00018	0.00004	0.00044
	1% C ₆ E ₂ + H ₂ O			
	1% C ₆ E ₂ + H ₂ O		1% C ₆ E ₂ + H ₂ O	
	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035
AO	0.99716873	1.0005167	0.99707065	0.99938616
A1	-0.1809566	-0.39075943	-0.39075943	-0.37608382
r	0.99936	0.99954	0.99803	0.99986
σ	0.00003	0.00011	0.00007	0.00006

Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias. 2BE + (1%CE₂ + H₂O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$
 Mezclas ternarias: 2BE + (1% C₂E₂ + H₂O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.

	2BE + (x C ₂ E ₂ + H ₂ O)			
	1% C ₂ E ₂ + H ₂ O	1% C ₄ E ₂ + H ₂ O	1% C ₆ E ₂ + H ₂ O	1% C ₈ E ₂ + H ₂ O
AO	122.78911	122.84367	122.55944	122.61433
A1	-77.171412	-93.673944	-59.078206	-47.676378
r	0.99894	0.9854	0.99643	0.93041
σ	0.0108	0.04896	0.01494	0.04987

Ajuste a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$ en mezclas ternarias:

2BE + (1% C₂E₂ + H₂O) = 1, 2, 4 y 6, a 25°C.

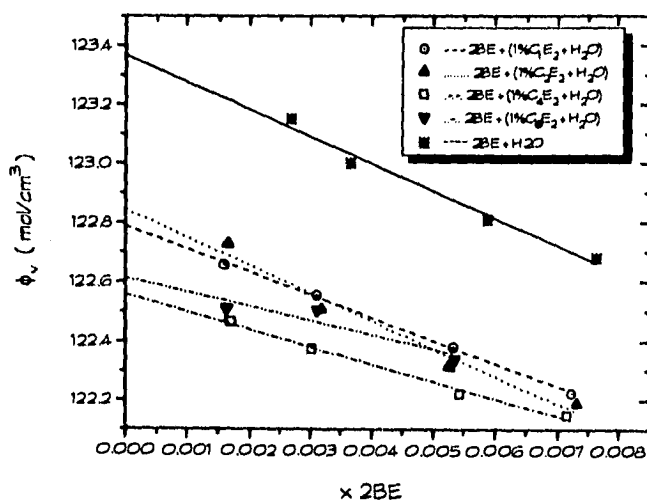


Tabla de coeficientes de polinomios de quinto grado ajustados a datos experimentales de velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H₂O y de la ternaria 2BE + (1% C₆E₂ + H₂O) a diferentes temperaturas.

	2BE + H ₂ O		2BE + (1% C ₆ E ₂ + H ₂ O)		
	u (m/seg)		u (m/seg)		
	15°C	25°C	15°C	25°C	35°C
A0	1475.5243	1504.1831	1485.3008	1511.1481	1524.5146
A1	8251.8817	6499.8919	4849.1821	5424.5299	-4153.9184
A2	-788582.72	-524284.34	401268.91	-2817.6713	-2397.6725
A3	1.0107181e8	68501392	-52073961	-2794048	-3277406
A4	-5.4952272e9	-4.1001373e9	1.7144863e9	1.245477e9	1.7254842e9
A5	9.4436705e10	7.539285e10	-1.7823008e10	-1.6998757e10	-2.7794827e10
r	0.99949	0.99971	0.99972	0.99905	0.99969
σ	1.00262	0.53015	0.49722	0.51631	0.19602

Ajuste a datos experimentales de velocidad del sonido de la mezcla binaria 2BE + H₂O y de la ternaria 2BE + (1% C₆E₂ + H₂O), a diferentes temperaturas.

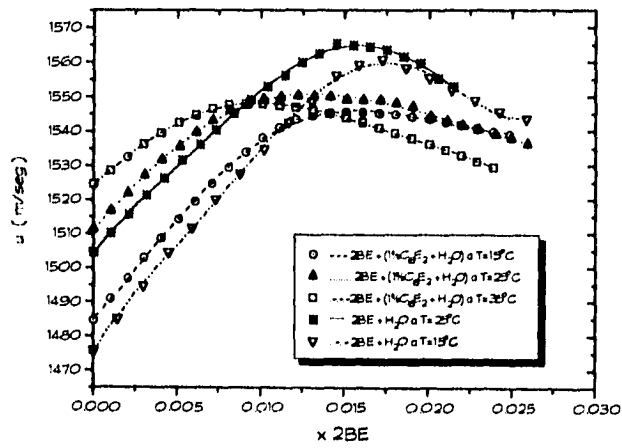


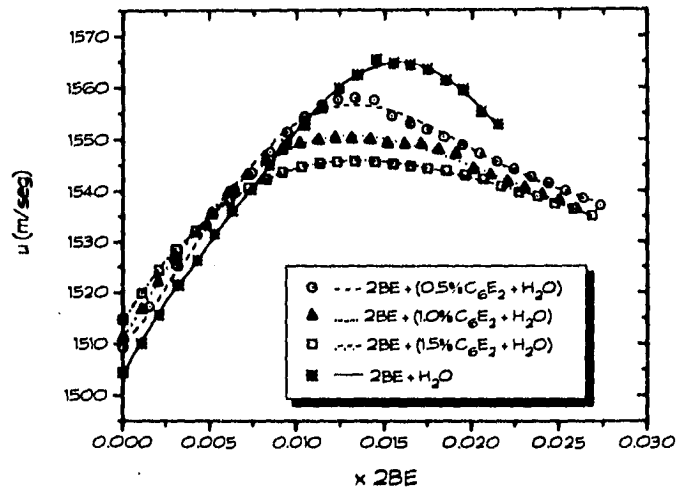
Tabla de coeficientes de quinto grado ajustados a datos experimentales de u y κ_s .
Mezclas ternarias: $2BE + (x C_6E_2 + H_2O)$, $x = 0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$

	2BE + (x C ₆ E ₂ + H ₂ O)					
	0.5% C ₆ E ₂ + H ₂ O		1.0% C ₆ E ₂ + H ₂ O		1.5% C ₆ E ₂ + H ₂ O	
	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)	u (m/seg)	κ_s (bar ⁻¹)
A0	1510.2549	4.3980331	1511.1481	4.3901083	1514.626	4.3721025
A1	2491.8494	-17.714001	5424.5299	-30.948386	5130.1403	-28.627274
A2	77580.47	-3568.1169	-2817.6713	270.88299	-190158.1	1255.7624
A3	-85464943	444700.68	-2794048	132333.05	-6512984	22510.414
A4	3.1073405e9	-16318997	1.245477e9	-6234264	4.9099375	-2284593.1
A5	-3.7919816e10	2.0034332e8	-1.6998757e10	86548471	-7.8348084e9	38294924
r	0.99773	0.99785	0.99905	0.99900	0.99977	0.99975
σ	0.92193	0.00485	0.51631	0.00281	0.19559	0.00107

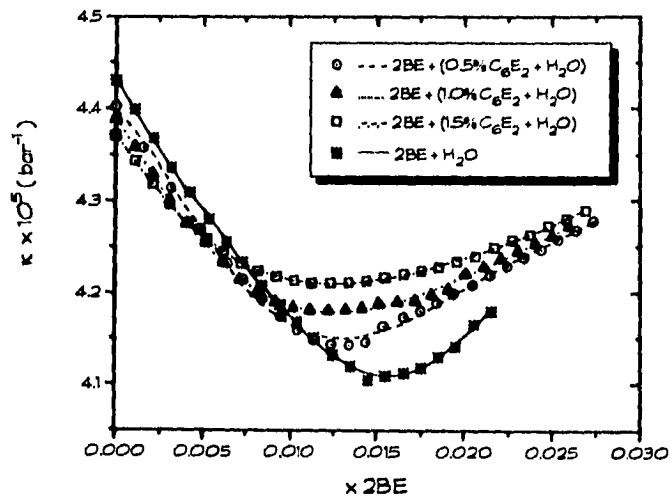
Ajuste de polinomios de tercer grado a datos experimentales de ϕ_v y ρ de mezclas ternarias: $2BE + (x C_6E_2 + H_2O)$ $x = 0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

	2BE + (x C ₆ E ₂ + H ₂ O)					
	0.5% C ₆ E ₂ + H ₂ O		1.0% C ₆ E ₂ + H ₂ O		1.5% C ₆ E ₂ + H ₂ O	
	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ϕ_v (mol/cm ³)	ρ (g/cm ³)
A0	123.2421	0.99694517	122.67916	0.9969251	121.03421	0.9970
A1	-243.0291	-0.14200322	-15.24296	-0.13593924	-30.799733	-0.20903484
A2	17197.852	-4.6696077	12326.259	-6.8946938	20162.523	-2.5480774
A3	-264864.35	-2.9291197	-197200.03	56.177042	-418844.12	-23.029598
r	0.99616	0.99936	0.99931	0.99983	0.99748	0.99993
σ	0.06598	0.00012	0.04274	0.00007	0.017529	0.00003

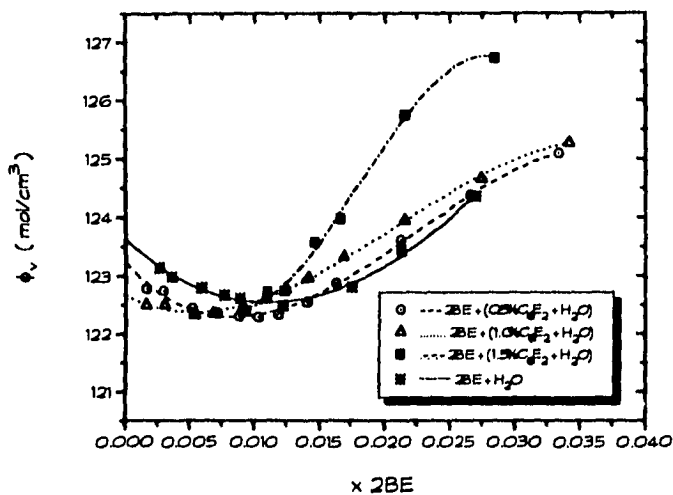
Ajuste a datos experimentales de velocidad del sonido de mezclas ternarias:
 $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$ $x = 0,5, 1,0$ y $1,5\%$, a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de compresibilidad isentrópica de mezclas ternarias: $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$ $x = 0, 0,5, 1,0$ y $1,5\%$, a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de volumen molar aparente de mezclas ternarias: $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$ $x=0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.



Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias: $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$ $x=0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

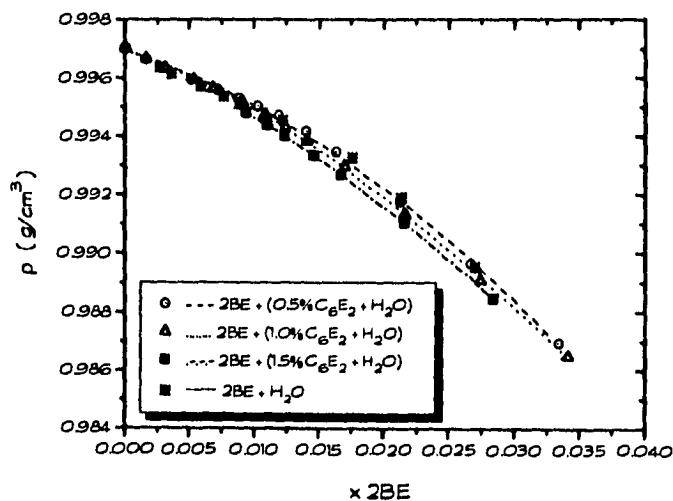


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de densidad en dos intervalos de concentración.

Mezclas ternarias: $2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$ $x = 0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

2BE + (xC ₆ E ₂ + H ₂ O)				
	0.5 % C ₆ E ₂ + H ₂ O		1.0 % C ₆ E ₂ + H ₂ O	
	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035
AO	0.99699811	0.9979685	0.99707065	0.99938616
AI	-0.1966524	-0.38306541	-0.39075943	-0.37608382
r	0.99889	0.9996	0.99808	0.99986
σ	0.00005	0.0001	0.00007	0.00006

1.5 % C ₆ E ₂ + H ₂ O		
	0 ≤ x < 0.015	0.015 < x < 0.035
AO	0.99705714	0.99887363
AI	-0.24601521	-0.36676733
r	0.99869	0.99975
σ	0.00007	0.00008

Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias:

$2BE + (xC_6E_2 + H_2O)$ $x = 0.5, 1.0$ y 1.5% , a $25^\circ C$.

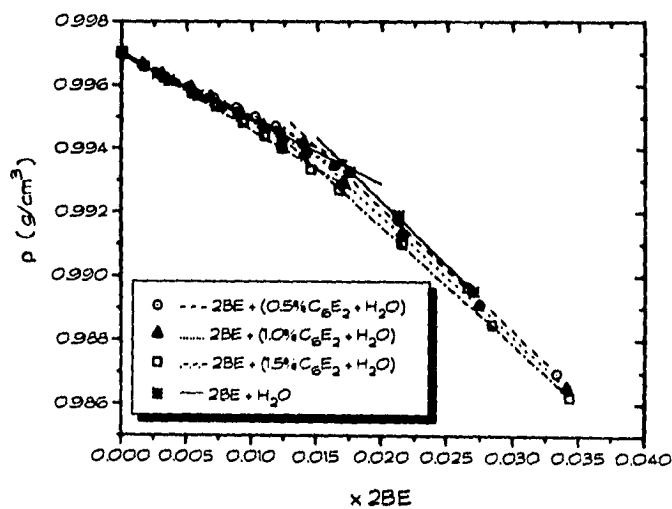
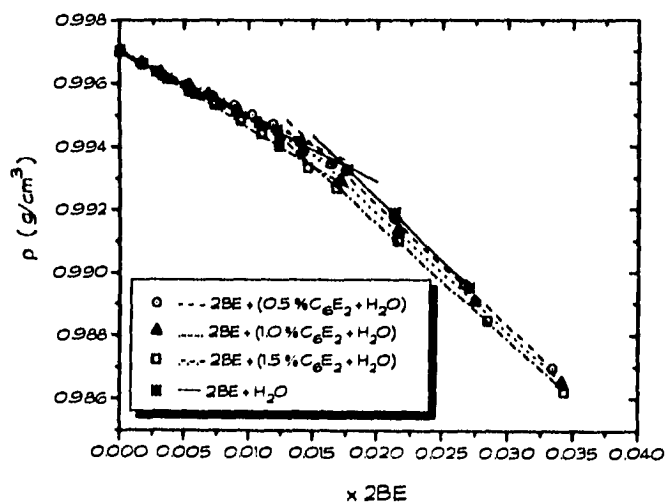


Tabla de coeficientes de rectas ajustadas a datos experimentales de $\phi_v(x \rightarrow 0)$.
 Mezclas ternarias: 2BE + (xC₆E₂ + H₂O) x= 0.5, 1.0 y 15%, a 25°C.

	2BE + (xC ₆ E ₂ + H ₂ O)		
	0.5% C ₆ E ₂ + H ₂ O	1.0% C ₆ E ₂ + H ₂ O	15% C ₆ E ₂ + H ₂ O
AO	122.95036	122.61433	120.85068
AI	-83.845896	-47.676328	96.660488
r	0.97062	0.93041	0.8957
g	0.06158	0.04987	0.14251

Ajuste a datos experimentales de densidad de mezclas ternarias:
 2BE + (xC₆E₂ + H₂O) x= 0.5, 1.0 y 15%, a 25°C.



APÉNDICE C.

Información adicional de reactividad y toxicidad.

ETILENGLICOL MONOBUTIL ÉTER (C₄E₁). Se le conoce también como 2-butoxietanol, butil cellosolve, Dowanol EB, Ektasolve EB, poli-solv EB, Jeffersol EB y butil oxitol. Líquido incoloro, p. de eb. 168.4°C, p. de f. -74.8°C, $\rho = 0.9012 \text{ g/cm}^3$ a 20°C, densidad de vapor 4.1, presión de vapor 0.76 mmHg a 20°C, flash point 69°C, temperatura de autoignición 214°C. Miscible en agua, alcoholes, éteres, glicerol, acetono y dimetilformamida.

MANUFACTURA. Los glicol éteres se preparan a partir de la reacción de óxido de etileno con butanol.

USOS. Este compuesto se usa ampliamente en la industria como disolvente para celulosa, pinturas, locas, tintes, barnices, se usa también como disolvente para lavado en seco.

DAÑOS QUÍMICOS. Es capaz de formar peróxidos explosivos e inestables por reacción con peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, percloratos y ácido nítrico.

DAÑOS BIOLÓGICOS. Es dañino si se inhala, traga ó absorbe por la piel. La toxicidad de este compuesto está asociada primeramente con cambios en la sangre con efectos secundarios sobre organos como el hígado, bazo y riñón. Es narcótico a concentraciones altas de su vapor y también es irritante al sistema respiratorio. Se secreta vía la respiración y la orina; también es metabolizado a ácido butoxiacético.

MANEJO Y ALMACENAMIENTO. Preferentemente se debe almacenar en áreas frías con ventilación adecuada y lejos de fuentes de ignición y de químicos incompatibles como agentes oxidantes, ácidos ó bases fuertes.

ETILENGLICOL MONOETIL ÉTER (C₂E₁). Se le conoce también como 2-etoxietanol, cellosolve, dawanol EE, glicol monoetil éter, Oxitol EE, Poli-Solv EE, Ektasolv EE. Líquido incoloro, p. de eb. 135.1°C, p. de f. -70°C, $\rho = 0.9311 \text{ g/cm}^3$ a 20°C, densidad de vapor 3.1, presión de vapor 3.8 mmHg a 20°C, flash point 49°C, límites de explosividad 2.8-18%, temperatura de autoignición 240°C. Soluble en agua, alcoholes, éteres, glicerol, acetona y dimetilformamida.

MANUFACTURA. Por reacción del óxido de etileno con el alcohol etílico.

USOS. Se usa como disolvente para nitracelulosa y resinas naturales y sintéticas y como disolvente para aceites solubles.

DAÑOS QUÍMICOS. Reacciona con peróxidos y otros agentes oxidantes.

DAÑOS BIOLÓGICOS. Causa efectos tóxicos sobre la sangre, riñones, hígado, sistema nervioso central y sistema inmune. Es menos tóxico que los éteres metílicos y butílicos del etilenglicol. Se metaboliza a ácido etoxilacético.

MANEJO Y ALMACENAMIENTO. Preferentemente se debe almacenar en áreas frías con ventilación adecuada y lejos de fuentes de ignición y de químicos incompatibles como agentes oxidantes, ácidos o bases fuertes.

ETILENGLICOL MONOMETIL ÉTER (C₁E₁). Se conoce también como 2-metoxietanol, glicol metil éter, glicol monometil éter, metil cellosolve, metoxihidroxiolano, metil glicol, Dawanal EM, Jeffersol EM, Ektasolve EM, Poli-Solve EM. Líquido incoloro de olor suave y sabor amargo, p. de eb. 124.5°C, p. de f. -86.5°C, $\rho = 0.9660 \text{ g/cm}^3$ a 20°C, densidad de vapor 2.62, presión de vapor 0.088 psi a 60 F, flash point 43°C, límites de explosividad 2.5-1.4%, temperatura de autoignición 285°C, miscible en agua éteres acetona y dimetilformamida.

MANUFACTURA. Su manufactura es semejante a la de los alcoxilalcoholes mencionadas.

USOS. Se emplea ampliamente como disolvente de ésteres de celulosa, resinas, colorantes, lacas y barnices. Se usa además como anticongelante aditivo, para decolorar madera y como reactivo de Karl-Fischer modificado.

DAÑOS QUÍMICOS. Es capaz de producir peróxidos explosivos e inestables de la reacción con peróxido de hidrógeno u otro agente oxidante.

DAÑOS BIOLÓGICOS. Presenta un serio riesgo para la salud a través de la inhalación y la absorción por la piel, tiene una toxicidad aguda baja, pero se han observado efectos tóxicos a la sangre, hígado, riñón, sistema central nervioso y sistema reproductivo. Se secreta primeramente sin ningún cambio a través de la respiración y la orina, pero también es metabolizado a ácido metoxiacético y posiblemente a metoxiacetaldehído el cual ha mostrado una toxicidad específica sobre las células testiculares.

Se debe de almacenar de la misma forma que los alcohalcoholes mencionados.

ACETONA 2-Propanona, dimetil cetana, b-cetopropanona, éter proacético. C_3H_6O , P.M: 58.08. Líquido altamente inflamable, volátil, de olor penetrante característico, sabor dulce, $\rho = 0.788$, p. de eb. $56.5^\circ C$, p. de f. $-94^\circ C$, flash point $-20^\circ C$. Miscible en agua, alcohol, dimetilformamida, cloroformo, éter y en la mayor parte de los aceites.

MANUFACTURA Se obtiene por fermentación (subproducto de la manufactura del alcohol butílico) o por síntesis química del isopropanol (como producto principal), del cumeno (subproducto en la manufactura del fenol).

USOS. Disolvente para grasas, aceites, resinas, goma, plásticos, lacas y barnices.

DAÑOS BIOLÓGICOS: La exposición prolongada o su uso en exceso puede causar eritema, resequedad. Su inhalación puede producir dolores de cabeza, fatiga, excitación, irritación bronquial y en grandes cantidades narcosis.