



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Tensión Superficial y Funciones en Exceso

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :

Isidro Francisco Osorio



MÉXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

262409



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

VOCAL: Prof. GRACIA FADRIQUE JESUS.

SECRETARIO: Prof. CASTRO ACUÑA CARLOS MAURICIO.

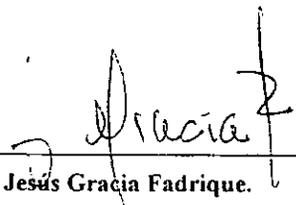
1er. SUPLENTE: Prof. AMENEYRO FLORES BERTHA LILIA.

2do. SUPLENTE: Prof. PADILLA RAMIREZ AMANDO JOSE.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUSTENTANTE:



Isidro Francisco Osorio.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS.

A mis padres, Severo Francisco y Marina Osorio por su apoyo y confianza durante toda la carrera, mil gracias.

A Alexandra y Alejandra ustedes fueron la inspiración y con su apoyo logré finalizar este trabajo.

A mis hermanos Mario, Gudelia, Justo, Hilda, Boni, Eva, Félix, Marina , Yaneth y Fabián a todos ustedes les agradezco por todos los momentos tan gratos que hemos convivido.

A mis compañeros de Laboratorio: Ma. Guadalupe, Cristobal, Ricardo, Javier, Amparo por el apoyo que me brindaron en mi estancia en el laboratorio de Termofísica.

A mis compañeros de la carrera: Tomas A. Ulises, Victor, Juan C. Trejo, Juan Q., Jaime V. y todos aquellos famosos que me brindaron su apoyo en toda la carrera.

Al Dr. Jesús Gracia F. por sus conocimientos y la paciencia que me tuviste durante estos años.

A la UNAM que siempre se ha preocupado por el nivel académico de sus egresados, sus académicos y la cultura de su pueblo, las regiones indígenas siempre te recordarán como el alma que los cobija.

INTRODUCCIÓN.

La representación del comportamiento de la tensión superficial en mezclas binarias a partir de las propiedades de los componentes puros ha sido recientemente estudiado y analizado. Es difícil predecir la tensión superficial, ya que la composición difiere en el seno y la superficie del líquido. Generalmente, se conoce la concentración en la solución pero no en la capa superficial.

Este trabajo está enfocado a generar y proponer modelos teóricos que describen el comportamiento de una función en exceso, a partir de ecuaciones que describen los momentos de una distribución, es decir, el primer momento y segundo momento central.

Las funciones en exceso son propiedades termodinámicas de soluciones no ideales y son definidos como el resultado de la diferencia de una propiedad real medida y la ideal. Esta última proviene de las ecuaciones que definen las soluciones ideales. Se proponen los modelos para mostrar la concepción aplicada a sistemas binarios en cuanto al comportamiento del exceso de tensión superficial.

En el capítulo 1 se presenta el fenómeno de tensión superficial e interfacial, así como la termodinámica empleada para su definición con base en potenciales termodinámicos y propiedades superficiales.

El capítulo 2 contiene fundamentos teóricos que describen propiedades de soluciones; así también, su empleo en funciones termodinámicas en exceso aplicados a funciones totales y sistemas binarios, como son: Margules, Van Laar y Wilson entre otros. Además, se consideran los conceptos y modelos que permitan interpretar los fenómenos aquí estudiados.

En el capítulo 3 se exponen modelos y resultados del exceso de la tensión superficial en mezclas binarias, así como el análisis correspondiente de las familias consideradas.

Por último presentamos conclusiones y en el anexo correspondiente se listan los datos experimentales utilizados en los modelos expuestos, así como los resultados encontrados mediante las ecuaciones propuestas.

CONTENIDO

	Página.
INTRODUCCIÓN.	I
CAPITULO I FISCOQUÍMICA DE SUPERFICIES.	
1.0) Termodinámica de superficies.	1
1.1) Tensión Superficial en líquidos puros.	1
1.2) Tensión Interfacial.	2
1.3) Tensión superficial en disoluciones.	3
1.4) Presión superficial.	4
1.5) Influencia de la temperatura en la tensión superficial.	5
1.6) Potenciales termodinámicos en sistemas cerrados.	6
1.6.1.- Energía interna.	6
1.6.2.- Entalpía.	7
1.6.3.- Energía libre de Helmholtz.	8
1.6.4.- Energía libre de Gibbs.	8
1.7).- Potenciales termodinámicos aplicados a superficies.	9
1.8).- Ecuación de Gibbs-Duhem.	11
1.9).- Ecuación de adsorción de Gibbs.	12
1.10).- Ecuaciones de estados aplicados a superficies.	16
1.10.1.- Relación π/x en la región a dilución infinita.	17
1.10.2.- Ecuación de Volmer.	19
1.10.3.- Ecuación de Szyszkowski-Langmuir.	21
1.10.4.- Ecuación de Garfias, F. J.	23

CAPITULO 2

FUNCIONES EN EXCESO.

2.0) Funciones en exceso.	25
2.1) Definición de funciones en exceso.	25
2.2) Propiedades termodinámicas en exceso.	27
2.3) Propiedades en exceso. Mezclas binarias.	34
2.3.1 Margules.	34
2.3.2 Van Laar.	38
2.3.3 Wilson.	39
2.4) Ecuación de adsorción de Gibbs con modelos de solución.	41
2.5) Tensión superficial en mezclas binarias.	44
2.5.1 Exceso de tensión superficial.	46
2.6) Tensión superficial. Modelos teóricos.	48
2.6.1 Hoar y Melford.	50
2.6.2 Flory.	54
2.6.3 Prausnitz-Sprow-Ecker.	56
2.6.4 Rice y Teja.	58
2.6.5 Sánchez I. C.	59
2.7) Funciones generadoras de momentos y exceso de tensión superficial.	61
2.7.1 Funciones generadoras de momentos.	62
2.7.2 Momentos de una distribución.	63
2.7.3 Analogías mecánicas del primer y segundo momento central.	66
2.7.4 Origen de una función en exceso. Aplicación de momentos.	69
2.7.5 Función en exceso aplicado a tensión superficial.	72

CAPITULO 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1) Mezclas no acuosos : alcohol + alcohol.	77
3.2) Mezclas acuosos : agua + n-alcohol.	95
3.3) Mezclas de hidrocarburos cíclicos.	105
3.4) Mezcla agua + 2-Butoxietanol.	120

CONCLUSIONES.	129
----------------------	-----

ANEXO.	131
---------------	-----

BIBLIOGRAFÍA.	150
----------------------	-----

CAPITULO 1

1.0) Termodinámica de Superficies.

En éste capítulo se presenta un resumen del fenómeno de la tensión superficial y tensión interfacial, así como la termodinámica empleada para su definición con base en potenciales termodinámicos y propiedades superficiales.

1.1) Tensión Superficial en Líquidos Puros.^(1,2,3)

Debido a la diferencia en las interacciones moleculares, las moléculas superficiales poseen una energía diferente a las presentes en el interior de la solución. Para incrementar el área superficial de una gota debe de realizarse un trabajo, debido a que las moléculas en la superficie tienen un estado de energía libre mayor que las que se encuentran en el bulto. Las moléculas superficiales tienen un número menor de vecinos y en consecuencia un estado potencial diferente en relación a las del bulto. Los fenómenos superficiales se explican en términos de la fuerza de atracción entre moléculas. Como puede apreciarse en la figura 1.1(a), las localizadas en el bulto de un líquido son atraídas de igual magnitud en todas direcciones, en tanto, aquellas localizadas en la superficie presentan fuerzas de atracción laterales y hacia el interior de la solución, razón por el cual las gotas de un líquido tienden a adoptar una forma esférica o estado de menor energía. Para superficies planas la tensión superficial se define como la fuerza(dinas) que actúa a lo largo de una longitud(1 cm) de la superficie, también se puede considerar como el trabajo en ergios necesario para generar 1 cm² de área de la superficie, por consiguiente, se designa como la energía libre superficial de un líquido por unidad de área. Para líquidos puros en equilibrio con su vapor las unidades de tensión superficial y de energía libre superficial son equivalentes y están designados por σ =(din/cm= mNm) y por $erg./cm^2$ respectivamente.

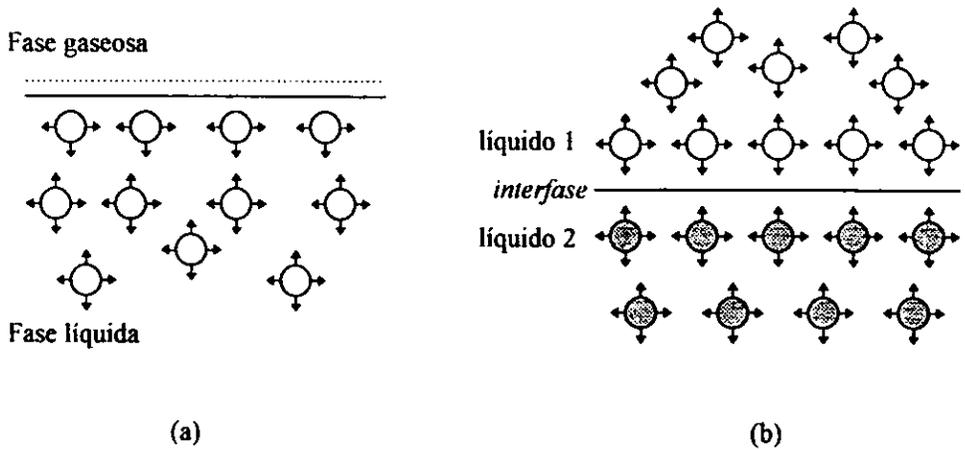


Figura 1.1 Fuerzas atractivas entre un liquido y la superficie (a) y entre dos fases liquidas (b)

1.2) Tensión Interfacial.

Cuando dos líquidos inmiscibles o parcialmente inmiscibles están en contacto existe una capa superficial que los separa y se le conoce como interfase, una interfase es el límite o frontera entre dos fases figura 1.1(b). En el caso de líquidos la tensión superficial se asocia a la interfase líquido-vapor en tanto que para la tensión interfacial se relaciona al sistema líquido-líquido.

En la separación de las fases homogéneas, las moléculas distintas de las capas adyacentes forman un campo de fuerzas muy diferentes de aquellas que existen en el centro del líquido. Estas dos capas tienen diferentes distancias intermoleculares, diferentes presiones y diferentes potenciales químicos que el seno del líquido. En una interfase líquido-líquido existen dos monocapas interfaciales distintas, cada una tiene una tensión diferente a aquella que se encuentra en el bulto y la tensión interfacial medida es la suma de las tensiones en las dos monocapas.

1.3) Tensión Superficial en Disoluciones.⁽⁴⁾

En un líquido puro, la presencia de un segundo componente produce una variación de la tensión superficial, ya sea como un aumento o disminución, y en muy pocas ocasiones, no la afectan y se mantiene prácticamente constante.

En la figura 1.2, se muestran los tres tipos de comportamientos. En soluciones del tipo I, la adición de soluto conduce a un incremento en la tensión superficial, aunque generalmente el cambio no es grande; tal comportamiento lo presentan los electrólitos fuertes, como sacarosa en agua ó anilina en ciclohexano. En el caso de no electrólitos o de electrólitos débiles(ácidos grasos como: ácido fórmico, ácido acético o propiónico) en agua el comportamiento encontrado con más frecuencia es que presentan tensiones superficiales que decrecen regularmente y lo hacen en forma moderada al aumentar la concentración del soluto, tipo II. Los del tipo III corresponden a las soluciones acuosas de alcoholes(Etanol, 1-Butanol, n-Pentanol entre otros) y tensoactivos formales utilizados industrialmente como 2-Butoxietanol y los Nonil Fenol Etoxilados. Estas sustancias tensoactivas, poseen la facultad de abatir la tensión superficial del agua a un valor pequeño, aún a bajas concentraciones. Los tensoactivos tienen la propiedad de adsorberse en la superficie, alterando la energía en las regiones superficiales ó interfaciales.

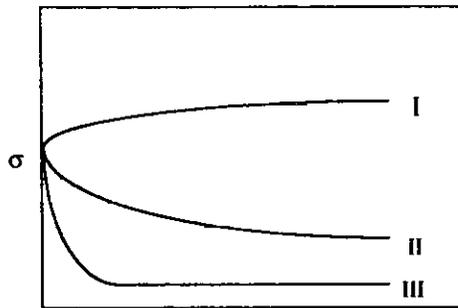


Figura 1.2 Dependencia de la tensión superficial contra la concentración de soluto.

1.4) Presión Superficial. ⁽²⁾

Si la tensión superficial de un líquido disminuye por la adición de un soluto que posee una tendencia natural a acumularse en la superficie, entonces, el soluto es adsorbido en la superficie o interfase. Esta cantidad adsorbida es suficiente para formar una monocapa (capa superficial) de soluto. La disminución de la tensión superficial se debe a la presión de esa monocapa en expansión que se opone a la contracción normal de la interfase libre y se define como :

$$\pi = \sigma^{\circ} - \sigma. \quad (1)$$

La presión π , se considera como una presión bidimensional que tiene unidades de dina/cm, donde π es la presión superficial; σ° la tensión superficial del disolvente puro y σ es la tensión superficial de la solución.

1.5). Influencia de la Temperatura en la Tensión Superficial.^(5,6)

Lejos de la temperatura crítica (T_c) la tensión superficial de un líquido disminuye con el incremento de la temperatura y desaparece poco antes de tocar el punto crítico ⁽⁵⁾. La disminución de ésta ha sido representado en varios modelos teóricos como a continuación se menciona. Eötvös(1886) desarrolló una relación de la dependencia de σ con la temperatura de la forma:

$$\sigma v^{\frac{2}{3}} = K \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$$

en donde v es el volumen molar, K es una constante característica y T la temperatura del sistema. Al tocar T_c la solución se vuelve difusa y es difícil de apreciarlo. Debido ha esto Ransay y Shield toman un valor de $(T_c - 6)$ en lugar de T_c .

Van der Waals (1894), de acuerdo al principio de estados correspondientes propuso la siguiente relación teórica⁽⁶⁾ :

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n$$

aquí la tensión superficial varía de acuerdo a un exponente crítico n , tomando valores de $3/2$ para la mayoría de los líquidos. Guggenheim⁽⁵⁾ propuso un valor de $11/9$ para representar a los líquidos orgánicos.

1.6). Potenciales Termodinámicos en Sistemas Cerrados.^(7,8,9)

Para un sistema cerrado constituido por dos fases α y β en equilibrio, lo estarán igualmente con su interfase σ ; Fig. (1.3). Un sistema cerrado es aquel que no realiza intercambio de masa con los alrededores, pero si existe un intercambio de energía con el exterior. La masa de los componentes de cada especie presente se mantiene constante. Esto es:

$$dn_i = 0 \quad n_i = 1,2,3,\dots,i \quad (1.1)$$

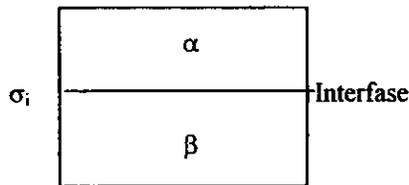


Figura 1.3 Sistema cerrado

1.6.1). Energía Interna.

Para un sistema cerrado cuya interacción con los alrededores ocurre reversiblemente, el cambio del equilibrio interno para un sistema de una sola fase de masa constante, cuyos efectos superficiales se consideran despreciables es de la forma:

$$dU = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}} \quad (1.2)$$

como resultado de la segunda ley termodinámica dQ es la energía que adquiere el sistema por cambios diferenciales, dW es el trabajo realizado sobre el sistema, asociado al cambio de volumen V . Esto es:

$$dQ_{\text{rev}} = TdS \quad (1.3)$$

$$dW_{\text{rev}} = -PdV \quad (1.4)$$

donde T , S y P son la temperatura absoluta, la entropía y la presión del sistema.

Sustituyendo las ecuaciones (1.3) y (1.4) queda:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.5)$$

Esta ecuación se aplica a cualquier proceso en un sistema de masa constante con cambios diferenciales de un estado de equilibrio a otro.

Igualmente ecuaciones de potenciales termodinámicos para sistemas cerrados pueden derivarse de la ecuación (1.5).

1.6.2). Entalpía.

Por definición la entalpía es:

$$H = U + PV \quad (1.6)$$

para cambios infinitesimales entre estados de equilibrio del sistema:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.7)$$

sustituyendo dU de la ecuación(1.5) resulta:

$$dH = TdS + VdP \quad (1.8)$$

1.6.3). Energía Libre de Helmholtz.

Por definición la energía libre de Helmholtz:

$$A = U-TS \quad (1.9)$$

la diferencial completa puede ser expresada como:

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (1.10)$$

que en combinación con la ecuación (1.5) dA resulta:

$$dA = -PdV - SdT \quad (1.11)$$

1.6.4) Energía Libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs se expresa como:

$$G = H - TS \quad (1.12)$$

igualmente como los potenciales termodinámicos antes mencionados, también la energía libre de Gibbs presenta cambios infinitesimales resultando la ecuación:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (1.13)$$

sustituyendo dH de la ecuación (1.8)

$$dG = VdP - SdT \quad (1.14)$$

las ecuaciones (1.5), (1.8), (1.11) y (1.14) se desarrollaron para aplicarse a sistemas cerrados constituidos por una sola fase en la que no se produce reacción química.

1.7). Potenciales Termodinámicos Aplicados a Superficies.^(2,10)

Las ecuaciones anteriores pueden aplicarse a sistemas abiertos multicomponente, donde el sistema puede intercambiar materia con sus alrededores éstas ecuaciones se expresan como:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.16)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.17)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.18)$$

Si el sistema mostrado en la figura 1.3 es abierto, los efectos superficiales tienen gran importancia en todos los potenciales termodinámicos. Las propiedades de superficie son uniformes en dirección paralela a la frontera o interfase σ_i , pero no en dirección perpendicular, entonces para un sistema abierto multicomponente la energía interna se expresa de la forma:

$$dU = TdS - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

μ_i y n_i son el potencial químico y el número de moles del componente i en las dos fases. En párrafos anteriores se mencionó que un sistema cerrado constituido por dos fases inmiscibles, la interfase formada puede estar en equilibrio con el bulto, similarmente, en un sistema abierto éste potencial químico μ_i es considerado igual en ambas fases α y β , σda es el trabajo realizado para incrementar el área de la superficie o interfase y "a" es el área superficial. La capa superficial tiene contenido de volumen, composición y energía, cuando éstas se mantienen constantes la tensión superficial se define en términos de ésta energía como:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{s,v,n_i} \quad (1.20)$$

ésta expresión puede utilizarse igualmente en una interfase líquido-vapor como tensión superficial y en interfaces líquido-líquido para la tensión interfacial.

Para los demás potenciales termodinámicos se tiene que:

$$dH = TdS + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.22)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.23)$$

cuando las propiedades intensivas son constantes (T, V y n_i) la expresión de la tensión superficial expresada en términos de la energía libre de Helmholtz queda :

$$\sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial a} \right)_{T, V, n_i} \quad (1.24)$$

Igualmente para la energía libre de Gibbs tenemos:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial a} \right)_{T, P, n_i} \quad (1.25)$$

que es la energía suministrada al sistema para aumentar en una unidad su superficie o interfase a las condiciones constantes de P, T y n_j .

1.8) Ecuación de Gibbs-Duhem.^(2,10)

Para un sistema abierto multicomponente la ecuación (1.22) puede ser aplicado a superficies, quedando de la siguiente forma:

$$dA^S = - S^S dT - PdV^S + \sigma da + \sum_i \mu_i^S dn_i^S \quad (1.26)$$

integrando la ecuación (1.26), manteniendo las propiedades intensivas, T, P, μ_i y σ constantes. Tenemos:

$$A^S = - PV^S + \sigma a + \sum_i \mu_i^S n_i^S \quad (1.27)$$

diferenciando la ecuación 1.27 :

$$dA^S = -PdV^S - V^SdP + \sigma da + ad\sigma + \sum_i \mu_i^S dn_i^S + \sum_i n_i^S d\mu_i^S \quad (1.28)$$

igualando las ecuaciones (1.26) y (1.28) :

$$S^S dT - V^S dP + ad\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i^S = 0 \quad (1.29)$$

ésta es la ecuación de Gibbs-Duhem aplicada a superficies, ecuación fundamental en fisicoquímica de superficies, ya que a partir de ella podemos derivar ecuaciones que describan el fenómeno superficial e interfacial. Una de la ecuaciones importantes que podemos obtener a partir de ésta es la ecuación de adsorción.

1.9) Ecuación de Adsorción de Gibbs.^(2,10)

La química de superficies tiene por objetivo estudiar los fenómenos superficiales presentes en una superficie o interfase, el más importante es la cantidad de materia adsorbida, así como las características que presenta la superficie en relación con la del bulto.

En estos casos, la ecuación que relaciona la concentración superficial con la tensión superficial y la actividad de bulto del adsorbato, es la que desarrolló Gibbs para sistemas donde σ y n_i pueden ser directamente medidos en sistemas líquido-líquido y líquido-vapor; esta ecuación nos proporciona la concentración superficial del soluto, así como, los potenciales termodinámicos que el sistema permita dar, como es el caso de la energía estándar de adsorción.

De la ecuación (1.29), siguiendo la convención de Gibbs el término $V^S dP$ se considera despreciable o cero, esto es; para la figura 1.3 la interfase σ_i se considera sólo como una plano geométrico que separa las dos fases y la ecuación se expresa como sigue:

$$S^S dT + a d\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i^S = 0 \quad (1.30)$$

manteniendo la temperatura constante :

$$a d\sigma + \sum_i n_i^S d\mu_i^S = 0 \quad (1.31)$$

dividiendo la ecuación (1.31) por el área "a" :

$$-d\sigma = \sum_i \frac{n_i^S}{a} d\mu_i^S \quad (1.32)$$

en donde $\frac{n_i^S}{a}$, es la concentración del componente i en la superficie y se designa por Γ_i , la ecuación (1.32) queda :

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i^S \quad (1.33)$$

la expresión 1.33 representa la ecuación de adsorción de Gibbs.

Considerando una mezcla líquida de dos componentes a la interfase líquido-vapor, la expresión de la ecuación de adsorción de Gibbs (1.33) puede escribirse:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1^S + \Gamma_2 d\mu_2^S \quad (1.33a)$$

los subíndices 1 y 2 se refieren a los dos componentes en la mezcla.

Considerando al componente 1 como disolvente y al 2 como el soluto, la concentración en exceso de 1 es cero en la superficie, por tanto, $\Gamma_1 = 0$, de aquí la ecuación (1.33a) se sintetiza a la siguiente :

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2^s \quad (1.34)$$

el término $\Gamma_2^{(1)}$ se conoce como la adsorción relativa del soluto.

La definición del potencial químico de la solución (B), en términos de la actividad es, referida al componente 2 :

$$\mu_2^B = \mu_2^{oB} + RT \ln a_2 \quad (1.35)$$

donde μ_2^{oB} es el potencial químico estándar del componente 2 en la solución. Por lo tanto la diferencial (ec. 1.35) resulta:

$$d\mu_2^B = RT da_2 \quad (1.36)$$

En la mayoría de los tensoactivos se trabaja a soluciones muy diluidas ($x_2 \ll 0.001$), por lo tanto, se supone que $\gamma_2 = \gamma_2$, entonces,

$$a_2 = \gamma_2 x_2$$

o de la forma: $\ln a_2 = \ln \gamma_2 + \ln x_2 \quad (1.36a)$

ahora bien:

$$d \ln a_2 = d \ln x_2 \quad (1.36b)$$

en el equilibrio, el potencial químico en el bulto y en superficie son iguales ($d\mu_2^g = d\mu_2^s$), por tanto, la ecuación 1.36 resulta:

$$d\mu_2^s = RTd\ln a_2 \quad (1.37)$$

ahora bien, considerando la ecuación 1.36b se obtiene:

$$d\mu_2^s = RTd\ln x_2 \quad (1.37a)$$

sustituyendo la ecuación (1.37a) en (1.34) tenemos :

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(s)} RTd\ln x_2 \quad (1.38)$$

o bien:

$$\Gamma_2^{(s)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d\ln x_2} \right)_T \quad (1.39)$$

Aplicando la ecuación (1.39) en función de la presión superficial, tenemos :

$$\Gamma_2^{(s)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d\ln x_2} \right)_T \quad (1.40)$$

o de la forma :

$$\Gamma_2^{(s)} = \frac{x_2}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_T \quad (1.41)$$

Las ecuaciones (1.39), (1.40) y (1.41) son las ecuaciones de adsorción de Gibbs más comunes y más usadas en Físicoquímica de Superficies, que describen los fenómenos superficiales de una forma práctica y rápida cuando están en función directa de la concentración del soluto en la superficie.

1.10). Ecuaciones de Estado Aplicadas a Superficies.^(2,10)

En sistemas multifase, existen funciones que relacionan propiedades superficiales o interfaciales. Estas funciones son expresiones matemáticas desarrolladas para describir y relacionar propiedades como, presión superficial y concentración superficial (áreas superficiales) y de tal forma, obtener los parámetros necesarios que describan los fenómenos superficiales que se presentan. Estas expresiones se denominan ecuaciones de estado, muy útiles en fisicoquímica de superficies.

Las expresiones propuestas que describen los fenómenos superficiales a dilución infinita, es de establecer la cantidad de material que se adsorbe en la superficie. Este fenómeno se presenta cuando la superficie se satura de moléculas de tensoactivo, originando una monocapa de ese soluto, conocido como concentración superficial y denominado por: $(\Gamma_2^{(1)})$. Las expresiones encontradas relacionan igualmente los espacios ocupados (θ) y el coeficiente de reparto entre la superficie y el bulto(β) de las moléculas de tensoactivo.

Estas ecuaciones de estado son aplicables en sistemas donde el abatimiento de la tensión superficial es pronunciado, llegando a una concentración en donde el comportamiento se vuelve casi constante. Es decir, la adición de más tensoactivo a la solución no afecta a la superficie y no es capaz de aceptar una molécula más, entonces, la superficie queda saturada del anfifilo, propiciando la formación o asociación molecular, conocidos como micelas. Cuando esto se presenta se dice que se ha tocado la concentración micelar crítica (c.m.c). Las ecuaciones que se mencionan a continuación son aplicables hasta el punto donde la superficie queda saturada, ya que después de ésta los fenómenos que se presentan son considerados de poco interés práctico, por la poca información que nos proporcionan del adsorbato en la superficie .

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

La ecuación de adsorción de Gibbs (1.41) nos relaciona la cantidad de material adsorbido en la superficie; cuando éste llega a la saturación, puede escribirse en términos de los espacios ocupados como:

$$\theta = \frac{x_2}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (1.42)$$

es decir, la relación de la concentración del soluto en la superficie y la concentración a la saturación, expresado por $\theta = \frac{\Gamma_2^{(1)}}{\Gamma_s}$: en donde Γ_s es la concentración de saturación.

A dilución infinita, el término $\left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_{x_2 \rightarrow 0}$ es constante, entonces, podemos definir una expresión de la forma:

$$\beta = \frac{1}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_{T, x_2 \rightarrow 0} \quad (1.43a)$$

conocida como el coeficiente de reparto entre la superficie y el bulto, β es adimensional, expresado también como:

$$\theta = \beta x \quad (1.43b)$$

ecuación que relaciona la concentración superficial y la concentración en el bulto.

De la ecuación de un gas ideal bidimensional:

$$\pi A = RT \quad \text{ó} \quad \pi = \Gamma_2^{(1)} RT \quad (1.44)$$

donde por definición:

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{1}{A} \quad (1.44a)$$

A, representa el área por molécula y por mol respectivamente. Recordando que $\theta = \frac{\Gamma_2^{(1)}}{\Gamma_s}$, por tanto, $\Gamma_2^{(1)} = \theta\Gamma_s$, sustituyendo esta expresión en la ecuación 1.44 resulta que :

$$\pi = RT\Gamma_s\theta \quad (1.45)$$

o también, considerando θ de la ecuación (1.43b) obtenemos:

$$\pi = \Gamma_s RT\beta x \quad (1.46)$$

la expresión anterior corresponde a la ecuación de una recta, en donde $\Gamma_s RT\beta$ es constante; en la región de dilución infinita la expresión nos lleva nuevamente a la correspondiente de un gas bidimensional, entonces:

$$\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_s RT\beta \quad (1.47)$$

la ecuación (1.47) muestra que la variación de la presión superficial a dilución infinita es prácticamente constante.

1.10.2) Ecuación de Volmer.

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

$$\pi(A-A_0) = RT \quad (1.48)$$

donde π es la presión superficial, A es el área superficial del sistema; que se obtiene de la variación de la tensión superficial con respecto a todo el intervalo de concentración, A_0 es el área específica de la molécula cuando la solución alcanza la saturación, que representa el área excluida y proporciona una medida de las fuerzas cohesivas. Por definición :

$$A = \frac{1}{\Gamma_2^{(0)}} \quad \text{y} \quad A_0 = \frac{1}{\Gamma_s} \quad (1.49)$$

el espesor efectivo (A) de la superficie líquida es moderadamente grande, quizás del orden de 1000 Angstroms⁽¹⁾, mientras que para A_0 en una mezcla acuosa de 2-Butoxietanol el área por molécula es del orden de 27.67 Angstroms²/molécula.⁽³³⁾ a 25°C

Entonces la ecuación (1.48) se puede expresar como:

$$\pi \left(\frac{1}{\Gamma_2^{(0)}} - \frac{1}{\Gamma_s} \right) = RT \quad (1.50)$$

o también :

$$\frac{1}{\Gamma_2^{(0)}} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (1.51)$$

De la ecuación de adsorción de Gibbs (1.41), se obtiene :

$$\frac{RT}{x_2} \frac{dx_2}{d\pi} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} \quad (1.52)$$

dividiendo por RT, resulta :

$$\frac{dx_2}{x_2} = \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_s RT} \quad (1.53)$$

o también :

$$\ln \frac{\pi}{x_2} = - \frac{d\pi}{\Gamma_s RT} \quad (1.54)$$

integrando desde la región o dilución infinita hasta un valor de π/x_2 y de π tenemos :

$$\int_{\left(\frac{\pi}{x_2}\right)_{x \rightarrow 0}}^{\left(\frac{\pi}{x_2}\right)} d \ln \frac{\pi}{x_2} = \frac{1}{\Gamma_s RT} \int_0^{\pi} d\pi$$

$$\ln \frac{\pi}{x_2} = \ln \left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (1.55)$$

sabiendo que :

$$\left(\frac{\pi}{x_2} \right)_{x \rightarrow 0} = \ln(\Gamma_s RT\beta)$$

entonces la ecuación (1.55) se convierte en :

$$\ln \frac{\pi}{x_2} = \ln(\Gamma_s RT\beta) - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (1.56)$$

La ecuación (1.56) es la ecuación de estado de Volmer en términos de los parámetros superficiales, útil para obtener los valores de Γ_s y β . Esta ecuación tiene el comportamiento de una línea recta con pendiente $-\frac{1}{\Gamma_s RT}$ y ordenada al origen $\ln(\Gamma_s RT\beta)$, el valor negativo, es el comportamiento exhibido por las disoluciones que abaten la tensión superficial con desviaciones negativas respecto a la ley de Raoult y de signo positivo para aquellas cuya desviación respecto a la idealidad es del tipo positivo.

1.10.3). Ecuación de Szyszkowski-Langmuir. ^(2,10,33)

Otras ecuaciones que describen los fenómenos superficiales, relacionando las concentraciones del soluto presente en la superficie y el bulto, fue la que desarrolló Langmuir. Considera que las moléculas del adsorbato y el disolvente no interaccionan entre sí, y que la monocapa que forma el adsorbato es única, es decir, que no hay formación de multicapas.

Langmuir desarrolló un modelo considerando una cinética de adsorción y otra de desorción del adsorbato. La cinética propuesta fue la siguiente :

Las velocidades de adsorción y desorción son :

$$V_{Ads} = k_1 x_2 (1 - \theta) \quad \text{y} \quad V_{Des} = k_2 \theta \quad (1.57)$$

donde θ es la fracción de espacios ocupados en la superficie, k_1 y k_2 representan las constantes de rapidez de adsorción y desorción del soluto respectivamente. En el equilibrio :

$$V_{Ads} = V_{Des}$$

es decir :

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

por definición $\frac{k_1}{k_2} = \beta$, entonces :

$$\beta x_2 = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

o bien :

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (1.58)$$

ésta es la ecuación de Langmuir en términos del coeficiente de reparto(β) y los espacios ocupados(θ). La forma práctica de éste modelo es expresarlo en términos de la presión superficial de la disolución y la concentración superficial del adsorbato. Por esto, Langmuir propuso :

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x_2) \quad (1.59)$$

relacionando $P_1 = \Gamma_s RT$ y $P_2 = \beta$ en donde P_1 y P_2 son los parámetros de ajuste, por lo tanto, derivando la ecuación (1.59) tenemos :

$$\left(\frac{d\pi}{dx_2} \right)_T = \Gamma_s RT \left(\frac{\beta}{1 + \beta x_2} \right) \quad (1.60)$$

Sustituyendo (1.60) en la ecuación de adsorción de Gibbs (1.41) tenemos :

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{x_2}{RT} \Gamma_s RT \frac{\beta}{1 + \beta x_2} \quad (1.61)$$

recordando $\theta = \frac{\Gamma_2^{(1)}}{\Gamma_s}$, entonces :

$$\theta = \frac{\beta x_2}{1 + \beta x_2} \quad (1.62)$$

lo cual demuestra que la ecuación anterior conocida como la ecuación de Szyszkowski contiene implícita la ecuación de Langmuir con los parámetros superficiales más usados que estudian el comportamiento del adsorbato en la superficie. La expresión (1.62) es conocida también como ecuación de Szyszkowski-Langmuir para monocapas.

1.10.4) Ecuación de Garfias, F.J.

Garfias^(38,39) desarrolla la teoría de formación de enlaces de hidrógeno en soluciones acuosas de no electrolitos. Esta teoría presenta una expresión analítica directamente asociada con la presión superficial(π) y el área superficial por molécula de soluto (A_1)^{*}, esto es:

$$A_1 = \frac{\Sigma_{\text{prom}}}{x_1^s} \quad (1.63)$$

en donde Σ es el área molecular ocupada por un tipo de molécula en la superficie y Σ_{prom} el promedio respectivamente, expresada por:

$$\Sigma_{\text{prom}} = x_1^s \Sigma_1 + (1 - x_1^s) \Sigma_2 \quad (1.64)$$

La expresión que define la composición del soluto en la superficie es:

$$x_1^s = 1 - \exp(-\pi \Sigma_2 / RT) \quad (1.65)$$

entonces, sustituyendo las ecuaciones 1.64 y 1.65 en la ecuación 1.63 se obtiene una ecuación de estado de la forma:

$$A_1 = \Sigma_1 - \Sigma_2 + \Sigma_2 \frac{1}{(1 - \exp(-\pi \Sigma_2 / RT))} \quad (1.66)$$

Las áreas superficiales Σ_1 y Σ_2 tienen que ser determinados⁽³⁸⁾ para poder usarse en la ecuación 1.66. La expresión que este autor propone guarda cierta semejanza con la ecuación de estado para gases propuesto por van der Waals, es decir:

Las áreas superficiales Σ_1 y Σ_2 tienen que ser determinados⁽³⁸⁾ para poder usarse en la ecuación 1.66. La expresión que este autor propone guarda cierta semejanza con la ecuación de estado para gases propuesto por van der Waals, es decir:

$$\pi(A_1 - A_0) = RT \quad (1.67)$$

donde A_0 es una co-área, determinado a partir de la relación π - A_1 . Es interesante notar que la relación entre π y A_0 es lineal y puede aproximarse a una expresión del tipo:

$$A_0 = 0.082 + 0.00092\pi \quad (1.67a)$$

sustituyendo A_0 en la ecuación 1.67, se obtiene la siguiente ecuación de estado propuesta por Garfías, F.J.⁽³⁹⁾:

$$\pi(A - 0.082) - 0.00092\pi^2 = RT \quad (1.68)$$

Para obtener un valor correcto de la densidad superficial, aplicando la ecuación de adsorción de Gibbs en datos experimentales, es esencial determinar la tensión superficial con precisión a varias concentraciones. El uso de la ecuación 1.66 demanda solamente una determinación de la tensión superficial para obtener la densidad superficial correspondiente.

CAPÍTULO 2

2.0 FUNCIONES EN EXCESO^(7,8,9)

En este capítulo se introducen algunos conceptos y fundamentos teóricos que se emplean para describir las propiedades de soluciones, así como aquellos para interpretar los fenómenos estudiados en este trabajo. Aquí solamente se delinean los conceptos básicos, sin hacer un análisis detallado sobre los temas considerados.

2.1 Definición de Funciones en Exceso.

Las funciones en exceso son propiedades termodinámicas de soluciones y se definen como la diferencia que resulta entre una propiedad real y la ideal, ambas calculadas a las mismas condiciones de presión, temperatura y composición^(7,8). La propiedad real* es la que se obtiene directamente, en tanto, la ideal proviene del cálculo a partir de las ecuaciones de soluciones ideales.

Sea M una propiedad termodinámica, por definición:

$$M^E = M_{(\text{solución real ó actual a P,T y x})} - M_{(\text{solución ideal a la misma P,T y x})}^{\text{ideal}} \quad (2.1)$$

donde M^E , es el exceso de la propiedad en la solución, como se observa en la figura 2.1, los valores de M^E serán de acuerdo al tipo de comportamiento y tendrán valores de cero en los extremos de la función, éstos valores se incrementan hasta un máximo, es decir, cuando el resultado de la diferencia entre la propiedad actual y la ideal es la mayor. El comportamiento de M^E en función de la composición, para

* En esta tesis usaremos el término "actual" en lugar de real para evitar confusiones con los términos referidos a soluciones reales.

sistemas que se consideran casos particulares, es decir, cuando la relación de volúmenes molares de los componentes de la mezcla no sean de consideración y no causen modificaciones en el comportamiento exhibido, éstos presentarán una parábola simétrica con máximos cercanos a $x = 0.5$. Sin embargo, la mayoría de las soluciones no ideales presentan asimetrías en el comportamiento de la función en exceso (máximos en x menores de 0.5), que en general corresponden a diferentes sistemas de gran interés, cuyo estudio de las propiedades termodinámicas se consideran útiles para la descripción de varios fenómenos importantes en la Fisicoquímica de Superficies.

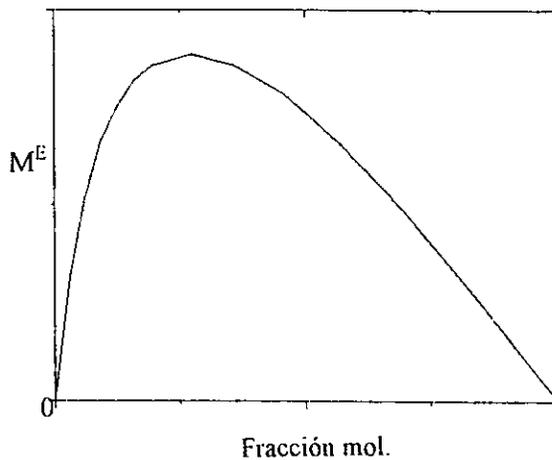


Figura 2.1 Comportamiento exhibido de las funciones en exceso (función asimétrica).

En las soluciones cuyo comportamiento es ideal, el exceso de la propiedad en solución es cero, debido a que los valores de la propiedad actual y la ideal son iguales.

2.2 Propiedades Termodinámicas en Exceso.

Una propiedad termodinámica en exceso de soluciones no ideales puede escribirse siguiendo la definición de la ecuación (2.1), esto es, por ejemplo, la energía libre de Gibbs en exceso se define como:

$$G^E \equiv G_{(\text{soln. actual a } P, T \text{ y } x)} - G_{(\text{soln. ideal a la misma } P, T \text{ y } x)} \quad (2.2)$$

Definiciones similares pueden expresarse para volúmenes en exceso (V^E), Entropía en exceso (S^E), Entalpía en exceso (H^E), Energía Interna en exceso (U^E) y Energía de Helmholtz en exceso (A^E).

La mayor parte de las funciones en exceso, pero no todas, son extensivas, sin embargo, siguiendo la definición no podemos tener presión, temperatura y composición en exceso⁽⁹⁾.

Estas funciones en exceso pueden ser positivas o negativas, cuando la energía libre de Gibbs en exceso de una solución es mayor que cero, la solución exhibe desviaciones positivas con respecto a la idealidad, en tanto, si es menor que cero la desviación de la idealidad es del tipo negativo, esto es:

$$G^E > 0 \quad \text{Desviación positiva}$$

$$G^E < 0 \quad \text{Desviación negativa}$$

Estas funciones se definen de manera similar a las usadas para las propiedades termodinámicas parciales molares. Considerando a M de la ecuación (2.1) una

propiedad termodinámica extensiva, entonces m_i , la molar parcial de M del componente i, se define como:

$$m_i \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.3)$$

en donde n_i es el número de moles de i, n_j designa el número de moles de todos los componentes diferentes i que son constantes, similarmente para el exceso :

$$m_i^E \equiv \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.4)$$

considerando el teorema de Euler tenemos que:

$$M = \sum_i n_i m_i \quad (2.5)$$

y para la propiedad termodinámica en exceso queda:

$$M^E = \sum_i n_i m_i^E \quad (2.6)$$

En el equilibrio termodinámico de fases, la propiedad parcial en exceso más usado es la energía de Gibbs, que relaciona directamente el coeficiente de actividad.

Actividad y Coeficiente de Actividad.

La actividad de un componente i (a_i), se define a T, P y x como la relación entre la fugacidad de i (f_i) a esa condición y la fugacidad de i en el estado estándar

(f_i°) , el cual es un estado a la misma temperatura de la mezcla, pero a presión y composición especificados, esto es:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (2.7)$$

f_i a $(T, P$ y $x)$

f_i° a $(T, P^\circ$ y $x^\circ)$ en donde P° y x° son arbitrarios pero necesariamente especificados.

El coeficiente de actividad γ_i , es la relación de la actividad de i (a_i) con la concentración de i , generalmente expresada en fracción mol:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.8)$$

el coeficiente de actividad indica el grado de desviación de la idealidad.

Considerando la ecuación (2.4) y aplicando para la energía libre de Gibbs tenemos:

$$g_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.9)$$

esta es la relación de la energía de Gibbs molar parcial en exceso.

Conociendo la relación de la energía libre de Gibbs y el coeficiente de actividad, se puede obtener a partir de la definición de la fugacidad a temperatura y presión constante la siguiente relación para un componente i en solución :

$$g_i = RT \ln f_i \quad (2.10)$$

Aplicando la ecuación (2.2) para la g_i^E se tiene :

$$g_i^E = g_{i(\text{actual})} - g_{i(\text{ideal})} \quad (2.11)$$

Combinando las ecuaciones (2.10) y (2.11) se obtiene:

$$g_i^E = g_{i(\text{actual})} - g_{i(\text{ideal})} = RT \left[\ln f_{i(\text{actual})} - \ln f_{i(\text{ideal})} \right] \quad (2.12)$$

Por lo tanto :

$$g_i^E = RT \ln \left(\frac{f_{i(\text{actual})}}{f_{i(\text{ideal})}} \right) \quad (2.13)$$

esta es la energía libre de Gibbs en exceso en función de las fugacidades.

En una solución ideal a temperatura y presión constante, la fugacidad es proporcional a la concentración, ya que γ_i es igual a la unidad y por consiguiente la actividad de i (a_i) es igual a la fracción mol, esto es :

$$\gamma = 1 \quad \text{por lo tanto} \quad a_i = x_i$$

entonces:

$$f_{i(\text{ideal})}^L = k_i x_i \quad (2.14)$$

en donde k_i es una constante de proporcionalidad dependiente de T y P, pero independiente de x_i .

Mientras para la solución actual:

$$f_i^L (\text{actual}) = k_i \gamma_i x_i \quad (2.15)$$

Por lo tanto, considerando las ecuaciones (2.14) y (2.15) en la ecuación (2.13) la energía libre de Gibbs en exceso molar puede ser expresada en términos del coeficiente de actividad (γ_i) de la siguiente forma:

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.16)$$

esta es la ecuación más usada en términos de coeficiente de actividad para equilibrios termodinámicos de fases.

Aplicando la ecuación (2.6), g_i^E puede expresarse como:

$$g_i^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.17)$$

Todas las funciones que relacionan a la energía libre de Gibbs, tales como la fugacidad, el coeficiente de fugacidad, el exceso de la energía libre de Gibbs y el coeficiente de actividad, son útiles en la termodinámica de soluciones, ya que la temperatura y la presión son las variables naturales para estas propiedades⁽⁷⁾. Las propiedades que se relacionan con el exceso de la energía libre de Gibbs pueden ser derivadas fácilmente y obtener ecuaciones que representen propiedades de soluciones de composición constante. Las ecuaciones generales que relacionan estas propiedades se mencionan a continuación.

Para las funciones totales:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (2.18)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (2.19)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (2.20)$$

Las derivadas parciales de las funciones extensivas en exceso son análogas a las funciones totales:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} = -S^E \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial G^E / T}{\partial T} \right)_{P,x} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T,x} = V^E \quad (2.23)$$

$$C_p^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P,x} = T \left(\frac{\partial S^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (2.24)$$

Para el caso de soluciones ideales, sea ΔM el cambio de la propiedad en la mezcla, los cambios de volumen, entalpía, energía interna y capacidades calorífica son iguales a cero :

$$\Delta V^{\text{ideal}} = 0, \Delta H^{\text{ideal}} = 0, \Delta U^{\text{ideal}} = 0, \Delta C_p^{\text{ideal}} = 0 \text{ y } \Delta C_v^{\text{ideal}} = 0$$

De tal forma que el exceso de éstas propiedades es idéntico al cambio correspondiente de la propiedad y no representa una nueva propiedad termodinámica⁽⁹⁾.

Por ejemplo, para el volumen:

$$V^E = \Delta V - \Delta V^{Mcal}$$

$$V^E = \Delta V \quad (2.25)$$

igualmente resulta para las demás funciones antes mencionadas.

En la figura 2.2 muestra el comportamiento del exceso de las propiedades termodinámicas de soluciones para algunas mezclas binarias de CH_3I + clorometanos, se observa como varía cada propiedad con la composición, así también, muestra las diferentes desviaciones de la idealidad. Desviaciones positivas para las soluciones de $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ y desviaciones negativas para $\text{CH}_3\text{I} + \text{CHCl}_3$.

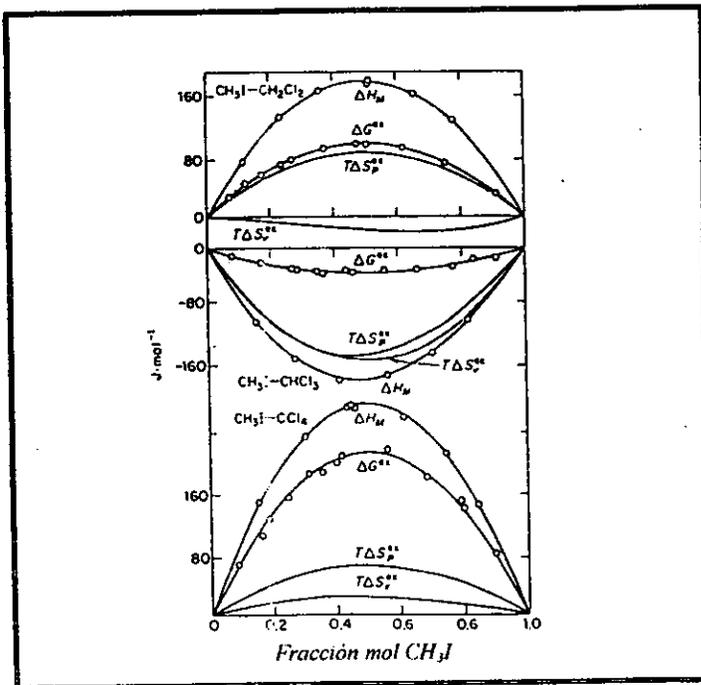


Figura 2.2 Funciones termodinámicas en exceso: CH_3I + clorometanos a 298 K

2.3 Propiedades en Exceso. Mezclas Binarias.^(7,8,9)

2.3.1 Ecuación de Margules con dos sufijos.

La función más sencilla, considerada como caso particular de propiedades en exceso en una mezcla binaria es la que desarrolló Margules, tomando como referencia a una solución ideal y como estado estándar a los componentes líquidos puros a la temperatura y presión de la mezcla*. En este caso se observa que el exceso de la energía libre de Gibbs puede ser representado como una función de la composición a temperatura y presión constantes, obedeciendo dos condiciones: El exceso de la energía libre de Gibbs se hace igual a cero para $x_1=0$ y para $x_2=0$, es decir:

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (2.26)$$

$$\begin{array}{ll} g^E = 0 & \text{cuando } x_1 = 0 \\ g^E = 0 & \text{cuando } x_2 = 0 \end{array}$$

Como puede observarse en la figura 2.3 :

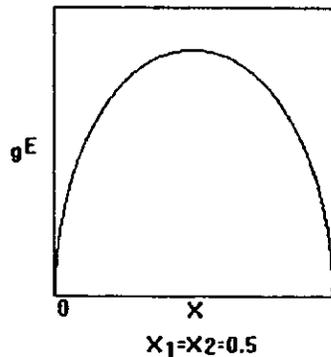


Figura 2.3 Exceso de la Energía libre de Gibbs molar en mezclas binarias.

* Los estados de referencia están basados en la regla de Lewis y Randall (estados de los componentes puros 1 y 2 como existen realmente a T y P)

Además, se observa que para $x_1=x_2=0.5$ la función de g^E toma un valor máximo, obteniéndose una función simétrica.

La ecuación 2.26 es conocida como la ecuación de Margules con dos sufijos que provee una buena representación para muchas mezclas simples, es decir, para mezclas de moléculas con tamaño, forma y naturaleza química similar. Donde A es una constante empírica con unidades de energía característicos de los componentes 1 y 2 pero independiente de la composición y además que puede ser positiva o negativa. Su dependencia con la temperatura, sobre un intervalo pequeño, es practicamente constante. Sin embargo, para otros no es despreciable, como puede observarse en la figura 2.4.

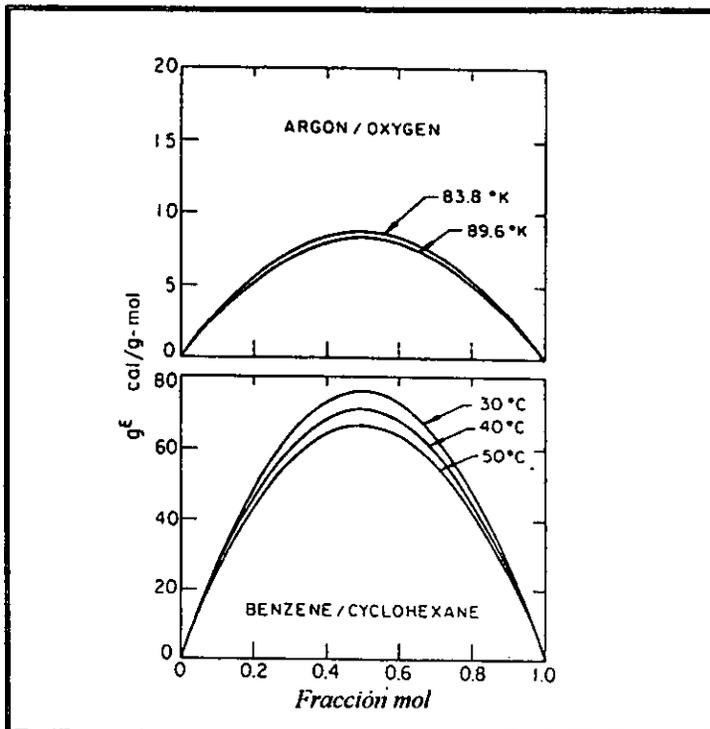


Figura 2.4 Variación de A con la temperatura.

En soluciones no polares el valor de A frecuentemente disminuye cuando la temperatura aumenta.

De la ecuación (2.17) la energía libre de Gibbs expresada en términos del número de moles es :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i \frac{n_i}{n} \ln \gamma_i$$

referido al componente 1 de la mezcla queda :

$$\left(\frac{ng^E}{n_1} \right)_{T,P,n_2} = RT \ln \gamma_1 \quad (2.27)$$

En la ecuación (2.9) se define el exceso de la energía de Gibbs molar parcial, referido al componente 1 tenemos:

$$g^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad (2.28)$$

Por lo tanto, la ecuación (2.27) se puede expresar como:

$$\left(\frac{\partial ng^E}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = RT \ln \gamma_1 \quad (2.29)$$

De la ecuación (2.26) expresado en función de los moles de cada componente:

$$ng^E = A \frac{n_1 n_2}{n} \quad (2.30)$$

La ecuación (2.30) puede ser definida por la expresión (2.29), es decir :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial ng^E}{\partial n_1} \right) &= An_2 \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1}{n} \right) = An_2 \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right) \\ &= A \frac{n_2}{n} \left(1 - \frac{n_1}{n} \right) = Ax_2 (1 - x_1) \\ \left(\frac{\partial ng^E}{\partial n_1} \right) &= Ax_2^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Iguando las ecuaciones (2.29) y (2.31), tenemos :

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (2.32)$$

Así mismo para el componente 2:

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (2.33)$$

Las ecuaciones (2.32) y (2.33) son las expresiones de los coeficientes de actividad en términos de la composición de cada componente.

2.3.2 Ecuación de van Laar.

El método general que expresa el exceso de la energía libre de Gibbs para mezclas binarias y que puede ser extendido para soluciones multicomponente fué la que desarrolló Wohl⁽⁸⁾. Esta expresión muestra a la energía libre de Gibbs de una solución binaria como una serie de potencias, en cuya ecuación relaciona a la fracción volumétrica de los dos componentes, la que involucra el tamaño de la molécula y los parámetros característicos de interacción molecular.

Si ilustramos la ecuación general de Wohl, considerando el primer caso de una solución binaria cuyos componentes no son muy diferentes químicamente, pero que tienen diferente tamaño molecular, los coeficientes de interacción a_{112} , a_{122} , pueden ser despreciados, entonces, la expresión se trunca hasta el primer término; resultando una expresión del exceso de la energía libre de Gibbs de la forma:

$$g^E = RT \left(\frac{2a_{12}x_1x_2q_1q_2}{x_1q_1 + x_2q_2} \right) \quad (2.34)$$

la ecuación 2.34 es la que desarrolló van Laar para soluciones binarias; un ejemplo que cumple estas condiciones es la solución de benceno e isoocetano.

Las expresiones para los coeficientes de actividad son :

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A' x_1}{B' x_2} \right)^2} \quad (2.35)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1}\right)^2} \quad (2.35a)$$

donde $A' = 2q_1 a_{12}$ y $B' = 2q_2 a_{12}$ son dos tipos distintos de parámetros utilizados en la ecuación de Wohl de la cual se obtiene la de van Laar. La q_i es una medida del tamaño de la molécula y los valores de a_{12} son parámetros de interacción.

2.3.3 Ecuación de Wilson.

Wilson presenta la siguiente expresión para el exceso de la energía libre de Gibbs de una solución binaria:

$$g^E = -RT \left[x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \right] \quad (2.37)$$

La ecuación de Wilson es una extensión empírica de la ecuación de Flory-Huggins. Para mezclas de moléculas que son químicamente similares (soluciones atómicas) y que difieren solamente en tamaño, Flory-Huggins derivan una expresión simple para los coeficientes de actividad. Alrededor de 20 años después del trabajo de Flory y Huggins, Wilson consideró el caso donde los componentes en una mezcla difieren no solamente en tamaño molecular sino también en fuerzas intermoleculares.

Los coeficientes de actividad derivados de la ecuación de Wilson están dados por :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (2.38)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (2.38a)$$

La ecuación de Wilson tiene dos parámetros ajustables, Λ_{12} y Λ_{21} . Estos son relacionados a los volúmenes molares de los componentes puros y a las diferencias de energías características por :

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(\frac{-a_{12} - a_{11}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(\frac{-a_{12} - a_{22}}{RT}\right)$$

en donde v_i es el volumen molar del componente puro y a son las energías de interacción entre las moléculas designadas en los subíndices. Como un resultado, la ecuación de Wilson no solamente da una expresión para los coeficientes de actividad como una función de la composición sino también un estimado de la variación de ésta con la temperatura. Esta puede proveer una ventaja práctica en cálculos isobáricos donde la temperatura varía como la composición cambia. La ecuación de Wilson da una buena representación para una gran variedad de mezclas miscibles. Esta es particularmente útil para soluciones polares o asociación de componentes en solventes no polares(alcoholes).

2.4). Ecuación de Adsorción de Gibbs con Modelos de Solución.

La ecuación de adsorción de Gibbs es una expresión termodinámica que relaciona la concentración en la superficie(o exceso en la superficie) de una especie a la tensión superficial y la actividad del bulto.

La ecuación de adsorción de Gibbs de la ecuación (1.34) está expresada como:

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(1)} d\mu_2^s \quad (2.39)$$

en donde el potencial químico en la solución, referido al adsorbato (Ec. 1.35) es:

$$\mu_2^s = \mu_2^{o,s} + RT \ln a_2$$

en el equilibrio $\mu_2^s = \mu_2^g$, entonces :

$$\mu_2^s = \mu_2^{o,s} + RT \ln a_2$$

sabiendo que : $a_2 = \gamma_2 x_2$, por lo tanto :

$$\mu_2^s = \mu_2^{o,s} + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (2.40)$$

Diferenciando la ecuación (2.40), tenemos :

$$d\mu_2^s = RT(d \ln \gamma_2 + d \ln x_2) \quad (2.41)$$

Sustituyendo la ecuación (2.41) en (2.39), resulta :

$$-d\sigma = \Gamma_2^{(0)} RT(d\ln \gamma_2 + d\ln x_2)$$

Por lo tanto la ecuación de adsorción expresada en función del coeficiente de actividad es :

$$\Gamma_2^{(0)} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{(d\ln \gamma_2 + d\ln x_2)} \quad (2.42)$$

Muchos modelos de solución han sido propuestos para relacionar los coeficientes de actividad a la composición, los cuales satisfacen la ecuación de Gibbs-Duhem. Dentro de los modelos propuestos se encuentran el de Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.

Ahora se describirá la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de éstos modelos por medio de los coeficientes de actividad. Primero, para la ecuación de Margules con dos sufijos que está expresada por las ecuaciones (2.32) y (2.33) del apartado 2.3 :

De la ecuación (2.33),

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad \text{en donde} \quad x_1 = 1 - x_2$$

Diferenciando (2.33) tenemos :

$$d\ln \gamma_2 = -\frac{2A}{RT}(1 - x_2)$$

entonces sustituyendo en la ecuación (2.42) se tiene :

$$\Gamma_2^{(0)} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{-\frac{2A}{RT}(1-x_2) + d \ln x_2} \right)$$

$$\Gamma_2^{(0)} = -\frac{d\sigma}{RT \ln x_2 - 2A(1-x_2)} \quad (2.43)$$

que es la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de la ecuación de Margules dos sufijos.

Ecuación de Gibbs con el Modelo de van Laar.

Derivando la ecuación (2.35a) se tiene :

$$d \ln \gamma_2 = B' d \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{B' x_2}{A' x_1} \right)^2} \right)$$

$$d \ln \gamma_2 = \frac{B'}{2 \left(\frac{B' (1-x_2) - x_2}{A' (1-x_2)^2} + \frac{x_2}{(1-x_2)^2} - \frac{x_2^2}{(1-x_2)^3} \right)} \quad (2.44)$$

entonces, sustituyendo la ecuación (2.44) en la ecuación(2.42) resulta:

$$\Gamma_2^{(0)} = -\frac{2}{B'RT} \frac{d\sigma}{d \ln x_2 + \frac{B' (1-x_2) - x_2}{A' (1-x_2)^2} + \frac{x_2}{(1-x_2)^2} - \frac{x_2^2}{(1-x_2)^3}} \quad (2.45)$$

que es la ecuación de Gibbs con el modelo de van Laar para soluciones regulares.

Ecuación de Gibbs con el Modelo de Wilson.

Derivando la ecuación (2.38a) tenemos:

$$d \ln \gamma_2 = \left(\frac{\Lambda_{21} x_2 - 1}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) + \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right) - \left(\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) + \left(\frac{\Lambda_{12} x (\Lambda_{12} - 1)}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)^2} \right) + \left(\frac{x_1 \Lambda_{21} - x_1}{(\Lambda_{21} x_1 + x_2)^2} \right) \quad (2.46)$$

donde $x_1 = 1-x_2$, entonces sustituyendo la expresión (2.46) en la ecuación (2.42), resulta la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de los coeficientes de actividad con el modelo de solución propuesto por Wilson.

2.5). Tensión Superficial en Mezclas Binarias.

La variación de la tensión superficial en mezclas es una propiedad de gran importancia en procesos que involucran transferencia de masa, como, destilación, extracción o absorción. Además son útiles para el diseño de equipos rotacionales en procesos químicos⁽¹¹⁾.

La tensión superficial en mezclas binarias tiene un comportamiento cuya desviación de la idealidad es de dos tipos: el que abate la tensión superficial con un comportamiento negativo y el que a pesar de abatirlo lo hace de una manera no común, es decir, con una desviación positiva respecto al caso ideal fig. 2.5. Como puede observarse en la figura, los extremos corresponden a los componentes puros 1 y 2, esto indica que en la mezcla cuando las composiciones llegan a tocar la unidad

corresponden a las propiedades de los componentes puros de los dos componentes. Las desviaciones negativas son las más estudiadas ya que a ellas pertenecen los agentes tensoactivos (anfífilos*), en tanto, para las desviaciones positivas son menos comunes, ya que los resultados que se obtienen no son tan familiares para las ecuaciones de la Fisicoquímica de Superficies. En la primera podemos encontrar mezclas binarias acuosas de tensoactivo y algunos n-alcoholes, y en las positivas hay algunas mezclas no acuosas de n-alcoholes.

La variación de esta propiedad dependerá de que tanto se adsorbe en la superficie el componente de baja tensión superficial. Existen sustancias que abaten la tensión superficial drásticamente a concentraciones pequeñas, como el caso de la mezcla acuosa del 1-Butanol⁽³³⁾ (tipo A), mientras las mezclas de Ciclopentano con benceno o tolueno⁽²⁴⁾ lo hacen moderadamente (tipo B), como puede observarse en la figura 2.6.

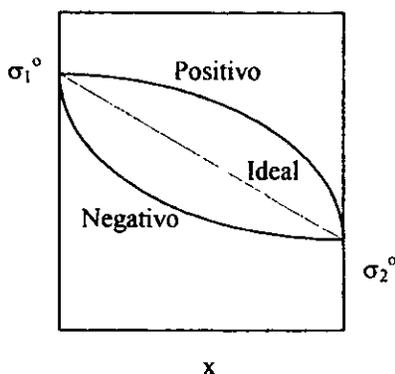


Figura 2.5 Desviaciones de la idealidad

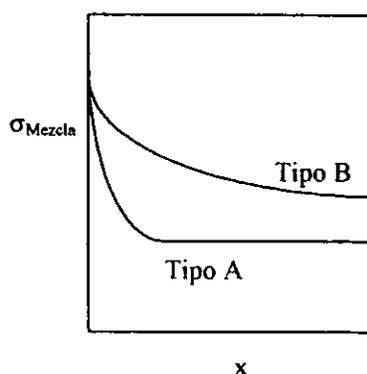


Figura 2.6 Abatimiento de σ_{Mezcla}

* Material capaz de abatir la tensión superficial de un disolvente drásticamente a pequeñas concentraciones.

Existen sistemas de mezclas binarias en donde la variación de la tensión superficial con la concentración es de forma ideal, es decir, el comportamiento es de forma lineal, la tensión superficial varía de extremo a extremo en forma de una línea recta de σ_1^o a σ_2^o , en éstos sistemas se encuentran mezclas de n-Hexadecano con n-Hexano o n-Nonano⁽³³⁾.

2.5.1). Exceso de la Tensión Superficial en Mezclas Binarias.

El exceso de la tensión superficial experimental de una mezcla binaria (σ^E), se define como la cantidad por la cual la tensión superficial de la mezcla, excede del valor ideal, éste último calculado a partir de la tensión superficial de los componentes puros 1 y 2, asumiendo aditividad en las fracciones molares, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\sigma^E = \sigma^M - (\sigma_1^o x_1 + \sigma_2^o x_2) \quad (2.47)$$

donde σ^M es la tensión superficial de la mezcla, x_1 y x_2 son las fracciones mol de los componentes 1 y 2, σ_1^o y σ_2^o , son las tensiones superficiales de los componentes puros.

Para una mezcla binaria (σ^E) tendrá valores de cero en los extremos, ya que en estos puntos σ^M es igual a la tensión superficial de los componentes puros. El comportamiento del exceso de la tensión superficial será de acuerdo al tipo de comportamiento positivo o negativo y tendrá la forma de una parábola simétrica cuando la variación de σ^M sea del tipo B (n-Decanol + Etanol a 25 °C^(25,26)), obteniéndose un máximo para cuando x sea aproximadamente 0.5. La forma asimétrica se obtiene en mezclas acuosas de alcoholes como Metanol, Etanol o

Propanol a 25 °C⁽¹²⁾, cuando la disminución de la tensión superficial es drástica (tipo A) y estará desviada a concentraciones menores de 0.5.

Las figuras 2.7 y 2.8 muestran el exceso de la tensión superficial (σ^E) para una mezcla binaria:

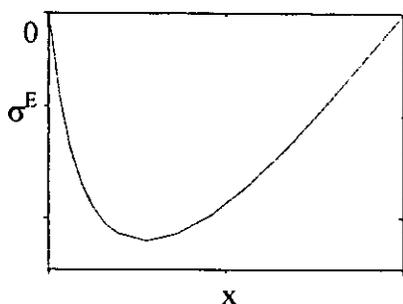


Figura 2.7 Exceso con desviación negativa (forma asimétrica)

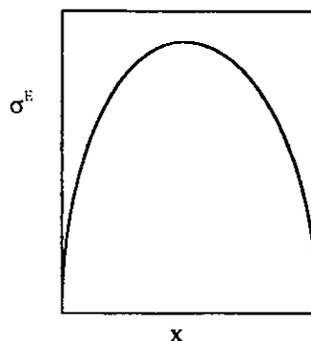


Figura 2.8 Exceso con desviación positiva (forma simétrica)

La figura 2.7 muestra el exceso de la tensión superficial cuyo comportamiento presenta una desviación negativa, en éstos se encuentran mezclas de algunos hidrocarburos como Ciclopentano + Benceno⁽²⁴⁾, mezclas acuosas de 1-propanol e Isopropanol⁽³³⁾ y la mezcla correspondiente del sistema agua + 2-Butoxietanol⁽³⁴⁾, generalmente se atribuye al enriquecimiento de la región superficial por el componente de baja tensión superficial. En la figura 2.8 se observa el comportamiento del tipo positivo, en estos pueden ser observados mezclas de moléculas polares como n-Decanol + n-Butanol, iso Butanol, terButanol o sec Butanol^(25,26).

Para aquellos sistemas cuyo comportamiento es del tipo lineal, el exceso de la tensión superficial en todo el intervalo de concentración es cero, n-Hexadecano+n-dodecano a 20 °C⁽³³⁾.

2.6) Tensión Superficial. Modelos Teóricos.

Es difícil encontrar datos de tensión superficial experimentales en la literatura, debido a que es impráctico medir esta propiedad para todas las mezclas de interés.

Existen simuladores modernos de procesos que estiman datos y técnicas eficientes y determinan propiedades de bulto en mezclas líquidas, pero son ineficientes para estimar propiedades superficiales en sistemas multifase.

Los métodos para predecir tensiones superficiales en mezclas líquidas a partir de las propiedades de los componentes puros, son considerados de gran importancia, debido a la información que proporcionan en un intervalo amplio de concentraciones y temperaturas.

Existen modelos teóricos, que estiman tensión superficial para soluciones multicomponente a partir de las concentraciones del bulto de la solución y las propiedades de los componentes puros, algunos otros consideran la teoría de soluciones regulares^(17,13), las interacciones de moléculas del mismo o diferente tipo, la forma ^(22,23) y otras que toman en cuenta el principio de estados correspondientes^(19,20).

Los intentos para explicar la tendencia de la tensión superficial en mezclas binarias no es una función simple de los componentes puros, ya que en la mezcla la composición en el seno del líquido y la superficie son diferentes. En éstos casos solamente conocemos la concentración en el bulto pero no en la capa superficial.

A continuación se describen algunos modelos que se han propuesto para predecir tensiones superficiales en mezclas líquidas binarias, tomando en cuenta varios términos y teorías que analizan la naturaleza de la película superficial de la mezcla. Como es el caso de los siguientes factores:

- Coeficientes de actividad de los componentes en el bulto.
- Ocupación superficial de las moléculas individuales.
- Un modelo que pueda ser aplicado en la película superficial y que proporcione las concentraciones superficiales.
- Un conocimiento de las propiedades pseudocríticas de la mezcla.

2.6.1). Modelo de Hoar y Melford^(11,17,18)

Este modelo fue desarrollado para soluciones de componentes no polares, y considera que el seno del líquido(bulto) y la superficie tienen un comportamiento de solución regular; además, que las moléculas son aproximadamente esféricas, esto es, para soluciones de no electrolitos la relación de la tensión superficial puede obtenerse tomando en cuenta, que la película superficial puede ser considerada termodinámicamente como una fase separada de la solución (bulto).

Para un componente i en la solución, el potencial químico μ_i en el bulto (B) de una solución está dado por:

$$\mu_i^B = \mu_i^{o,B} + RT \ln a_i^B \quad (2.48)$$

en donde $\mu_{i,B}^o$ y a_i^B son el potencial químico estándar y la actividad del componente i en el bulto de la solución, RT es la constante de los gases y la temperatura absoluta.

Para la superficie (S), el potencial químico de un componente puede escribirse similarmente como:

$$\mu_i^S = \mu_i^{o,S} + RT \ln a_i^S - \sigma A_i \quad (2.49)$$

donde σ es la tensión superficial de la mezcla, a_i^S la actividad de i en la superficie y A_i el área molar parcial del componente i en la solución.

Para un componente puro la tensión superficial(σ_i^o) y el área superficial molar(A_i^o) son iguales a la diferencia de potenciales químicos en el bulto y la superficie:

$$\mu_i^{o,S} - \mu_i^{o,B} = \sigma_i^o A_i^o \quad (2.50)$$

En el equilibrio, el potencial químico del componente i en el bulto y en la superficie son iguales:

$$\mu_i^S = \mu_i^B$$

Igualando las ecuaciones (2.48) y (2.49), resulta:

$$\sigma A_i = \mu_i^{o,S} - \mu_i^{o,B} + RT \ln \left(\frac{a_i^S}{a_i^B} \right) \quad (2.51)$$

considerando la ecuación (2.50), la ecuación 2.51 resulta:

$$\sigma A_i = \sigma_i^o A_i^o + RT \ln \left(\frac{a_i^S}{a_i^B} \right) \quad (2.52)$$

en donde la actividad puede ser expresada en términos del coeficiente de actividad (γ_i) aplicada para el bulto y la superficie:

$$a_i = x_i \gamma_i$$

entonces la ecuación (2.52) resulta como:

$$\sigma A_i = \sigma_i^o A_i^o + RT \ln \left(\frac{x_i^S \gamma_i^S}{x_i^B \gamma_i^B} \right) \quad (2.53)$$

asumiendo que las áreas molares son iguales para los componentes puros y la mezcla, esto es, $A_i = A_i^o$, entonces, la ecuación (2.53) se utiliza para estimar la

tensión superficial de una mezcla multicomponente. Referidos a una mezcla binaria, la ecuación queda:

$$\sigma = \sigma_1^o + \frac{RT}{A_1} \ln \left(\frac{x_1^s \gamma_1^s}{x_1^b \gamma_1^b} \right) \quad \sigma = \sigma_2^o + \frac{RT}{A_2} \ln \left(\frac{x_2^s \gamma_2^s}{x_2^b \gamma_2^b} \right) \quad (2.54)$$

el valor de las áreas molares, considerando moléculas esféricas está dado por :

$$A_i = (N_A)^{1/3} \left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3} \quad (2.55)$$

N_A es el número de Avogadro y $\left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)$ es el volumen molar.

Los coeficientes de actividad del bulto (B) son determinados por el equilibrio líquido-vapor, en tanto, para la capa superficial se evalúa por la siguiente relación:

$$x_i^s \gamma_i^s = x_i^b \gamma_i^b \exp \left[(\sigma - \sigma_i^o) \frac{A_i}{RT} \right]$$

donde x_i^s es la concentración en la superficie, expresado por:

$$x_1^s = \frac{\Gamma_1}{(\Gamma_1 + \Gamma_2)}$$

Γ_1 y Γ_2 son los valores de la concentración superficial de los componentes 1 y 2, determinados por:

$$\Gamma_1 = \frac{x_1 - x_2 \left(\frac{A_2}{RT} \right)}{x_1 A_1 + x_2 A_2} \left(\frac{d\sigma}{d(\ln x_i \gamma_i)} \right)$$

$$\Gamma_2 = \frac{x_2 + x_2 \left(\frac{A_1}{RT} \right)}{x_1 A_1 + x_2 A_2} \left(\frac{d\sigma}{d(\ln x_1 \gamma_1)} \right)$$

la información necesaria para estimar la concentración superficial son los datos experimentales de la tensión superficial del sistema binario estudiado vs la concentración, esto para conocer el comportamiento de σ contra el $\ln x_1 \gamma_1$. Con las ecuaciones (2.54) se determinan los valores de la tensión superficial de la mezcla y por lo tanto se puede conocer el exceso de esta propiedad a partir de la ecuación (2.47), en donde σ es la tensión superficial evaluada por este método, es decir :

$$\sigma^E = \sigma - \sigma_1^o x_1 - \sigma_2^o x_2$$

Se han realizado algunos intentos para mejorar el valor del área molar A_i , ya que afecta sensiblemente la tensión superficial evaluada a partir de las ecuaciones antes desarrolladas, se han propuesto métodos que estimen A_i considerando moléculas esféricas y que éstas presenten áreas geoméricamente apropiadas⁽³⁰⁾.

Este modelo teórico se ha utilizado en el estudio de algunos sistemas binarios no polares como es el caso de mezclas de no electrólitos y se ha observado que los valores de σ^E a partir de éste modelo se aproximan a los valores experimentales^(11,23), originando resultados aceptables en la estimación del exceso de la tensión superficial. Este modelo es uno de los más aceptados y reconocidos para la estimación de tensión superficial en mezclas binarias. Se han propuesto varios modelos para mejorarlo y algunos se han originado a partir de ésta, tomando en consideración otros parámetros que describan adecuadamente el fenómeno⁽³⁰⁾.

2.6.2). Modelo de Flory^(11,16,19,24,25)

Flory desarrolló un modelo considerando el principio de estados correspondientes, que provee una buena correlación entre el exceso de la tensión superficial y otras propiedades de los componentes líquidos y sus mezclas.

Las ecuaciones de estado para materiales que conforman el principio de estados correspondientes se expresan en la forma usual, para los valores característicos de presión, volumen y temperatura (parámetros reducidos) como P^* , V^* y T^* respectivamente.

La tensión superficial de un líquido en términos de la teoría de Flory puede expresarse como:

$$\sigma = \sigma^* \sigma^R (v^R) \quad (2.56)$$

aplicando una extensión de la teoría de estados correspondientes para la tensión superficial⁽²⁰⁾, utilizando parámetros reducidos:

$$\sigma^* = K \frac{1}{3} P^* \frac{2}{3} T^* \frac{1}{3} \quad (2.57)$$

donde K es la constante de Boltzman.

La tensión superficial reducida, en el caso de que el líquido se comporte como líquido de van der Waals, se expresa como:

$$\sigma^R(v^R) = M(v^R)^{-\frac{1}{3}} - \left(\frac{(v^R)^{\frac{1}{3}} - 1}{(v^R)^{\frac{1}{3}}} \right) \ln \left(\frac{(v^R)^{\frac{1}{3}} - 0}{(v^R)^{\frac{1}{3}} - 1} \right) \quad (2.58)$$

M, representa la fracción de las moléculas vecinas de una película superficial comparada con una en el bulto del líquido, para líquidos poliatómicos el valor de M es de aprox. 0.295. Además, en mezclas binarias existen interacciones entre moléculas (x_{12}) que deben tomarse en consideración en el cálculo de la tensión superficial reducida.

A continuación se expresan los parámetros reducidos utilizados en mezclas, las relaciones son las siguientes:

$$(v^*)_m = x_1 v_1^* + x_2 v_2^*$$

$$(P^*)_m = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 - \frac{\phi_1 \phi_2 x_{12}}{\phi_2 + S_{12} \phi_1}$$

$$(T^*)_m = \frac{(P^*)_m}{\left(\frac{\phi_1 P_1^*}{T_1^*} + \frac{\phi_2 P_2^*}{T_2^*} \right)}$$

en donde ϕ_i es la fracción volumétrica de los dos componentes, x_{12} es un parámetro que caracteriza la diferencia de energía de interacción entre segmentos de moléculas diferentes y el promedio de las interacciones de los componentes puros⁽²⁵⁾, se considera como un parámetro ajustable y se calcula a partir de algunas propiedades de mezcla, tal como, el exceso de la entalpía molar o el volumen molar en exceso. S_{12} es la relación de áreas moleculares de contacto y está evaluado por:

$$S_{12} = \left(\frac{v_2^*}{v_1^*} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{x_2^s}{x_1^s} = \left(\frac{x_2^l \gamma_2^s}{x_1^l \gamma_1^s} \right) \exp \left[\frac{\gamma_1 A_1 - \gamma_2 A_2 - (\theta_1^2 A_2 - \theta_2^2 A_1) \eta}{RT} \right]$$

Se necesita conocer el valor de la concentración superficial para determinar la tensión superficial de la mezcla y los valores de los coeficientes de actividad en la solución, los últimos pueden estimarse a partir de los datos de equilibrio líquido-vapor disponibles para los sistemas en estudio. La ecuación que relaciona los parámetros antes mencionados que determinan la tensión superficial de la mezcla binaria es la siguiente :

$$\sigma = \theta_1 \sigma_1 + \theta_2 \sigma_2 + \theta_1 \theta_2 \eta + \frac{RT}{(x_1^s A_1 + x_2^s A_2)} \left[x_1^s \ln \frac{x_1^s}{x_1 \gamma_1} + x_2^s \frac{x_2^s}{x_2 \gamma_2} \right] \quad (2.60)$$

A_i se evalúa considerando moléculas esféricas por $V^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}$. El exceso de la tensión superficial definida por ésta teoría, considerando la ecuación(2.47) es :

$$\sigma^E = \sigma_m - \sigma_1^o x_1 - \sigma_2^o x_2 \quad (2.61)$$

Se ha determinado el exceso de la tensión superficial a partir de éste método en algunas mezclas binarias de solventes no polares⁽²³⁾ y mezclas de no electrolitos⁽¹¹⁾. La predicción de la tensión superficial para el sistema binario que mejor se ajusta es el sistema Benceno-Nitrobenceno⁽²³⁾ probablemente por el fuerte carácter dipolar entre éstos dos componentes. Además, se ha observado que los valores de coeficientes de actividad para sistemas que contienen Nitrobenceno son aproximadamente a la unidad comportándose como un solvente ideal. Tomando ésta consideración Prausnitz y Sprow⁽³⁾, simplificaron la ecuación 2.44 considerando un líquido de mezcla ideal, esto es, para $\gamma_1^s = \gamma_2^s = 1$, la tensión superficial en la mezcla queda expresada como :

$$\sigma_m = x_1 \sigma_1^o + x_2 \sigma_2^o - A/2RT (\sigma_1^o - \sigma_2^o)^2 x_1 x_2 \quad (2.62)$$

en donde los términos x_1 y x_2 se refieren a las fracciones mol en la solución de los dos componentes y A es el promedio de las áreas moleculares. El valor de $A/2RT$ es una constante característica del sistema que no depende de las fracciones molares.

2.6.4). Modelo de Rice y Teja^(11,15,26,27)

Este modelo aplica nuevamente el principio de estados correspondientes para estimar la tensión superficial de mezclas binarias, conociendo las propiedades pseudocríticas de la mezcla. Estos investigadores propusieron :

$$\sigma_m = (\sigma\phi)_1 + \frac{\omega_{12} - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} [(\sigma\phi)_1 - (\sigma\phi)_2] \quad (2.63)$$

$$\phi = T_c^{-1} V_c^{\frac{2}{3}}$$

en donde $(\sigma\phi)_1$ y $(\sigma\phi)_2$ se refieren a la tensión superficial reducida de los dos componentes a la misma temperatura y presión reducida, ω el factor acéntrico. Las propiedades pseudocríticas de los componentes puros pueden ser aplicados para las propiedades de la mezcla como:

$$T_{cm} V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{c_{ij}} V_{c_{ij}}$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{c_{ij}}$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i$$

$$T_{c_{ij}} V_{c_{ij}} = \psi_{ij} (T_{c_{ii}} V_{c_{ii}} T_{c_{jj}} V_{c_{jj}})^{1/2}$$

$$V_{c_{ij}} = (V_{c_{ii}}^{1/3} + V_{c_{jj}}^{1/3})^3 / 8$$

donde ψ_{ij} representa un parámetro de interacción binario, evaluado de los datos experimentales de tensión superficial. La tensión superficial reducida $(\sigma\phi)_i$, es calculado a la misma temperatura reducida T_R , por :

$$(\sigma\phi)_i = A(1-T_R)^B \quad (2.64)$$

Usando valores de η de la literatura⁽¹⁵⁾ se pueden estimar los valores de las constantes A y B.

Se han estudiado algunos sistemas binarios de no electrolitos aplicando ésta teoría para estimar la tensión superficial en exceso σ^E y se comparan con los experimentales, donde se observa que los errores son altos⁽¹¹⁾.

2.6.5). *Modelo de Sánchez I. C.*^(11,14,28,)

Usando la mecánica estadística éste autor concluyó que la tensión superficial de un líquido está relacionado con el coeficiente de compresibilidad isotérmica β , y su densidad ρ , por la siguiente ecuación:

$$\sigma \left(\frac{\beta}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = A_0^{\frac{1}{2}} \quad (2.65)$$

donde A_0 es una constante característica del líquido. Aplicando para mezclas multicomponente β , ρ y A_0 se aproximan como un promedio de éstas propiedades.

Para una mezcla binaria :

$$\beta_{\text{mezcla}} = \varphi_1 \beta_1 + \varphi_2 \beta_2$$

$$\rho_{\text{mezcla}} = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2$$

$$A_o^{\frac{1}{2}}{}_{\text{mezcla}} = \varphi_1 (A_o^{1/2})_1 + \varphi_2 (A_o^{1/2})_2$$

donde φ_i es la fracción volumétrica del componente i en la mezcla, el valor de A_o varía alrededor de 20% para hidrocarburos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno⁽¹⁴⁾, se han realizado modificaciones de éste modelo⁽²⁸⁾ introduciendo parámetros que requieren necesariamente entalpías molares de mezcla. Los valores del exceso de la tensión superficial calculados a partir de éste modelo son positivos y altos comparados con los valores experimentales⁽¹¹⁾.

Existen otros modelos poco aplicados que describen σ^E , algunas de ellas consideran los argumentos y principios que originaron los modelos propuestos con anterioridad. Como es el caso de la teoría de Lamperski^(22,31), cuyo desarrollo permite estimar tensiones superficiales para soluciones multicomponente a partir de la concentración de solución y la tensión superficial de los componentes puros, involucrando las interacciones entre moléculas del mismo o diferente tipo.

2.7) Funciones Generadoras de Momentos y Exceso de Tensión Superficial.

Objetivo : Proponer un modelo que describa una función en exceso aplicado a sistemas de dos componentes, partiendo de dos conceptos estadísticos (momentos de una distribución): primer momento y segundo momento central.

Hipótesis: Se espera que la función en exceso exhiba un comportamiento análogo a los resultados experimentales (exceso de tensión superficial) de las familias consideradas, ya sea, para los que presenten simetrías o asimetrías. Esto se logra al emplear las ecuaciones derivadas del modelo propuesto.

Sea la ecuación 2.26 conocida como la ecuación de Margules con dos sufijos, que describe la energía libre de Gibbs en una mezcla binaria como una función de las fracciones molares de los componentes. Aplicando ésta ecuación para el caso de la tensión superficial se convierte en :

$$\sigma^E = Ax_1x_2 \quad (2.66)$$

el exceso de ésta propiedad cumple igualmente las condiciones del modelo propuesto por Margules en la ecuación 2.26.

2.7.1) Funciones Generadoras de Momentos.

Las funciones generadoras de momentos(e^{tx}) son ecuaciones estadísticas^{*} útiles que determinan los momentos de una distribución, representados por $m(t)=E(x)$. Las expresiones que contiene estos momentos son:

$$m(t) = E(e^{tx}) = \sum_i e^{tx_i} f(x_i) \quad \text{si } x \text{ es una variable discreta} \quad (2.67)$$

$$m(t) = E(e^{tx}) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{tx} f(x) dx \quad \text{si } x \text{ es continua} \quad (2.68)$$

Si la función generadora de momentos(e^{tx}) de una variable aleatoria "x" existe, puede utilizarse para generar todos los momentos de dicha variable.

Suponiendo que se puede diferenciar " $r=1,2,\dots$ " veces dentro de los signos de sumatoria e integral en las ecuaciones 2.67 y 2.68, obteniéndose:

$$\frac{d^r m(t)}{dt^r} = E(e^{tx}) = \sum_i x_i^r e^{tx_i} f(x_i) \quad (2.67a)$$

$$\frac{d^r m(t)}{dt^r} = E(e^{tx}) = \int_{-\infty}^{\infty} x^r e^{tx} f(x) dx \quad (2.68a)$$

Haciendo $t = 0$, la función exponencial es igual a la unidad, entonces, las expresiones anteriores se reducen para $r = 1$ en:

si x es una variable discreta:

$$E(x) = \bar{x}_1 = \sum_i x_i f(x_i) \quad (2.67b)$$

^{*} Aquí se introducen las ecuaciones sin proporcionar un análisis detallado sobre el origen, ver referencia 35 y 36

y para el caso continuo:

$$E(x) = \bar{x}_1 = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx \quad (2.68b)$$

observándose que efectivamente la función generadora de momentos converge para r igual a la unidad y así, igualmente para $r = 2$. Los momentos generados a partir de la ecuación 2.67 y 2.68 para valores de $r = 1$ y $r = 2$ son casos particulares, conocidos como primer momento y segundo momento central, designados por M_1^0 y M_2^0 .

2.7.2) Momentos de una Distribución. Primer momento y Segundo Momento Central.

Las propiedades de los momentos expresados en términos de un valor esperado $g(x) = x^r$ producen un valor que se llama r -ésimo momento respecto al origen y corresponden a los momentos de una distribución: el primer momento corresponde a la **media** de una distribución y el segundo momento central a la **variancia** de un sistema (la dispersión de la variable aleatoria x respecto a su media). Entonces, la media y la variancia corresponden particularmente como el primer momento y segundo momento central respecto a la media. Designados por:

$$\text{Primer momento } (M_1^0) = \text{media}(\bar{x})$$

$$\text{Segundo momento central respecto a la media } (M_2^0) = \text{Variancia}(S^2)$$

el momento producido en la ecuación 2.67b corresponde al primer momento (media) definido como:

$$\bar{x}_1 = \text{media} = \sum_i x_i f(x_i) \quad (2.69)$$

y para el caso continuo :

$$\bar{x}_1 = \text{media} = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx \quad (2.70)$$

es decir, el primer momento está definido^(35,36) como el producto de la variable aleatoria x con su densidad de probabilidad, en donde $f(x_i)$, es la distribución de probabilidad o la densidad de probabilidad de la variable x bajo estudio. Consideremos la figura 2.6.1: El histograma muestra la variable aleatoria (x) y $f(x)$ su distribución, de la definición de “primer momento” para una variable aleatoria en la ecuación (2.69) es la suma del producto de la variable con la densidad de probabilidad asociada a todos los puntos posibles, este momento nos indica la centralización de la variable x .

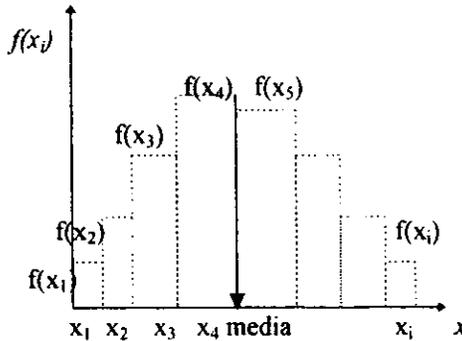


Figura 2.6.1 Histograma que representa al primer y segundo momento central respecto al origen.

La función generadora de momentos en la ecuación 2.67 y 2.68 da origen para $r = 2$ al segundo momento central (M_2^0) y en el caso de una variable discreta está definida^(35,36) como S^2 :

$$S^2 = \frac{n}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2 f(x_i) \quad (2.71)$$

para el caso continuo:

$$S^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 f(x) dx \quad (2.71a)$$

$f(x_i)$ representa la distribución de probabilidad de la variable x . Este momento central nos indica la dispersión de la variable aleatoria respecto a su media.

2.7.3 Analogías Mecánicas del Primer y Segundo Momento Central.

Resulta interesante observar que el término “momento” proviene del campo de la física, es decir, usando el concepto y el lenguaje de la mecánica elemental^(35,37); si consideramos que $f(x_i) = m_i$ como masas de puntos ejercidas perpendicularmente sobre una superficie x a distancias x_i del origen(figura 2.6.2), entonces, el primer momento(media aritmética) es análogo al **centro de gravedad** en un sistema de fuerzas puntuales; representada en general el punto de equilibrio independientemente de la fuerza en cuestión, dicho de otra forma; la media expresada por :

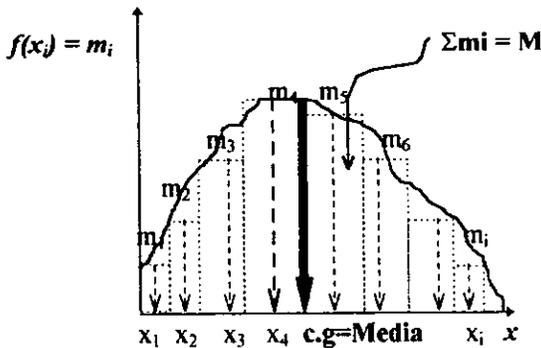


Figura 2.6.2 Distribución de masas(m_i) sobre una superficie x .

Momento de primer orden(M_1^0) = $\sum_i x_i f(x_i) = \sum_i x_i m_i$ (centro de gravedad)

donde m_i son masas ejercidas a distancias x_i , entonces, la media es la resultante de la masa total ejercida sobre x o el punto donde se considera concentrada la masa total M .

Para el segundo momento central (variancia), es importante este concepto estadístico porque es indicativo de la diseminación o dispersión de la variable x . Su analogía mecánica corresponde al momento de inercia o estabilidad de un sistema ante campos externos, es decir, consideremos que $\sum m_i = M$, un cuerpo en reposo o en equilibrio respecto a su centro de gravedad (media), figura 2.6.2, si este cuerpo sufre una fuerza externa capaz de modificar su condición de equilibrio, entonces, el cuerpo es movido a una distancia del centro de gravedad, este fenómeno mecánico es conocido como momento de inercia de un cuerpo⁽³⁷⁾ y representado por (I) . La libertad de mover M , a una distancia $(x_i - \bar{x})^2$ conocida como radio de giro del cuerpo, es la suma de éste multiplicada por las masas m_i , es decir :

$$\text{Momento de segundo orden}(M_2^0) = (x_i - \bar{x})^2 f(x_i) = r^2 M = I \text{ (Momento de Inercia)}$$

Así, las fuerzas mecánicas resultantes (independientemente de la fuerza en cuestión) pueden ser intercambiadas por la resultante del potencial molecular que actúa como la energía potencial entre las moléculas, separados por distancias moleculares. Estas dos funciones son consideradas en la teoría de soluciones, como fuerzas intermoleculares (en lugar de fuerzas mecánicas). Las interacciones de atracción molecular, están referidas a soluciones regulares, las moléculas sufren diferentes tipos de interacción (fuerzas de dispersión, momento dipolar, puentes de hidrógeno, van der Waals, etc), en este caso, la fuerza resultante sobre las moléculas se relacionan con la energía potencial, las cargas y las distancias entre ellas.

Este intercambio origina una ecuación que involucra el producto de los dos momentos (media y variancia), similar a:

$$\Delta E = [(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2](V) \quad (2.72)$$

$$\phi_i = \frac{v_i x_i}{v_i x_i + v_j x_j} \qquad v_i = \frac{PM_i}{\rho_i}$$

en donde:

ΔE es el cambio de energía.

δ_1 y δ_2 definen parámetros de solubilidad de los dos componentes.

ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones volumétricas.

V el volumen molar de la mezcla ($v_1 x_1 + v_2 x_2$)

x_i la composición

PM_i , v_i y ρ_i son el peso molecular, el volumen molar y la densidad respectivamente.

Sustituyendo el volumen molar de la mezcla (V) en la ecuación(2.72), tenemos :

$$\Delta E = [(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2](v_1 x_1 + v_2 x_2) \qquad (2.73)$$

así, la energía está definida en términos de parámetros de solubilidad y volúmenes molares. La media en términos de fracción mol corresponde a la propuesta ideal o la ley de Raoult, mientras que la variancia del sistema coincide con la función de exceso simétrico: Margules con dos sufijos. El producto de estos dos indicadores proporciona funciones en exceso que exhiben comportamientos asimétricos como posibles representaciones de la función en exceso correspondiente. El origen de 2.73 contempla conceptos y fundamentos termodinámicos (teoría de van Laar, Scatchard y Hildebrand) que otorgan argumentos en su definición.

A continuación se emplean los momentos para generar una expresión o expresiones que contemplen estos indicadores y que describan el comportamiento de una función en exceso tipo Margules (ec.2.66) o aquella necesaria para predecir una función en

exceso con comportamientos asimétricos tipo ecuación 2.73 (producto del primer y segundo momento central).

2.7.4) Origen de una Función en Exceso. Aplicación de momentos.

La ecuación 2.71 origina un comportamiento de dispersión cuya forma es de una campana, que describe la distribución de muchos conjuntos de datos que ocurren en la naturaleza, la industria y en la investigación figura 2.6.3. El término $(x - \bar{x})$ se denomina desviación de una observación respecto a la media, puesto que éstas se elevan al cuadrado y luego se promedian, el valor de S^2 será menor para un conjunto de valores de x que estén cercanos a la media y mayor para aquellas que varíen considerablemente.

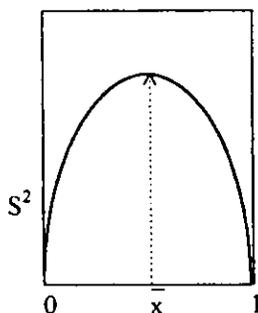


Figura 2.6.3 Dispersión de la variable x (segundo momento central, variancia de un sistema.)

Se observa que este comportamiento es análogo a la descrita por la ecuación de Margules, en donde la simetría de la función está en $x = \bar{x} = 0.5$. Entonces, la variancia del sistema coincide con la función en exceso: Margules con dos sufijos. Para una variable discreta los valores de $f(x_i)$ son $0 \leq f(x_i) \leq 1$, para un estudio estadístico, la variable x corresponde a la propiedad o el parámetro estudiado y $f(x_i)$ su distribución. Entonces, se puede relacionar los dos conceptos (primer momento y segundo momento central) en estudios que exhiban comportamiento cuya

distribución sea análoga a la presentada por estas propiedades. Si aplicamos estos conceptos a mezclas binarias en términos de proponer funciones en exceso para una propiedad termodinámica dada, la media aritmética en términos de la fracción mol corresponde a la propuesta ideal o ley de Raoult. Mostramos esta concepción, aplicado a sistemas binarios en cuanto al comportamiento del exceso de la tensión superficial.

Usando la ecuación 2.71 para un sistema binario ($n = 2$), cuyo estudio para una propiedad relacionada por $x_i = P_i$ y distribución por $f(x_i) = x_i$. El segundo momento central(variancia) se puede expresar como :

$$S^2 = 2\left\{\left(P_1^\circ - \bar{P}\right)^2 x_1 + \left(P_2^\circ - \bar{P}\right)^2 x_2\right\} \quad (2.74)$$

en donde \bar{P} es la media de la propiedad(propuesta ideal), P_1° y P_2° son las propiedades de los componentes 1 y 2.

Desarrollando los términos dentro del paréntesis tenemos :

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 - 2P_1^\circ \bar{P} x_1 + \bar{P}^2 x_1 + P_2^{\circ 2} x_2 - 2P_2^\circ \bar{P} x_2 + \bar{P}^2 x_2 \quad (2.75)$$

donde la media de la propiedad \bar{P} en la ecuación anterior está expresada por 2.69, por lo tanto :

$$\bar{P} = P_1^\circ x_1 + P_2^\circ x_2 \quad (2.76)$$

agrupando los términos de la ecuación 2.75 y tomando como factor común \bar{P} y \bar{P}^2 tenemos :

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 - 2\bar{P}(P_1^{\circ} x_1 + P_2^{\circ} x_2) + P_2^{\circ 2} x_2 + \bar{P}^2 (x_1 + x_2) \quad (2.77)$$

sabiendo que $(x_1 + x_2) = 1$, la ecuación 2.77 queda expresada a la forma :

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 - 2\bar{P}^2 + P_2^{\circ 2} x_2 + \bar{P}^2 \quad (2.78)$$

o bien:

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 + P_2^{\circ 2} x_2 - (P_1^{\circ} x_1 + P_2^{\circ} x_2)^2 \quad (2.79)$$

desarrollando la expresión cuadrática de la ecuación 2.79:

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 + P_2^{\circ 2} x_2 - P_1^{\circ 2} x_1^2 - 2P_1^{\circ} x_1 P_2^{\circ} x_2 - P_2^{\circ 2} x_2^2$$

agrupando términos y tomando como factor común a $P_1^{\circ 2} x_1$ y $P_2^{\circ 2} x_2$ tenemos :

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 (1 - x_1) + P_2^{\circ 2} x_2 (1 - x_2) - 2P_1^{\circ} x_1 P_2^{\circ} x_2 \quad (2.80)$$

en donde $(1 - x_1) = x_2$ y $(1 - x_2) = x_1$, por lo tanto 2.80 resulta:

$$S^2 = P_1^{\circ 2} x_1 x_2 + P_2^{\circ 2} x_2 x_1 - 2P_1^{\circ} x_1 P_2^{\circ} x_2 \quad (2.81)$$

en la ecuación 2.81 se observa que $x_1 x_2$ es un factor común de todos los términos, entonces, queda expresada como :

$$S^2 = (P_1^{\circ 2} + P_2^{\circ 2} - 2P_1^{\circ} P_2^{\circ}) x_1 x_2 \quad (2.82)$$

el término entre paréntesis corresponde el desarrollo del cuadrado de la diferencia de las propiedades P_1^o y P_2^o . Por lo tanto, la ecuación 2.82 se expresa como :

$$S^2 = 2(P_1^{o^2} - P_2^{o^2})^2 x_1 x_2 \quad (2.83)$$

Así la ecuación 2.83 es la expresión del segundo momento central(variancia) en términos de las propiedades de un sistema binario, cuya distribución es análoga a la descrita por la ecuación de Margules(ec. 2.66). Estas funciones en exceso presentan un máximo en $x_1 = x_2 = 0.5$. Por lo tanto, ambas pueden relacionarse para predecir la energía libre en exceso en un sistema cuyo comportamiento es la de una campana simétrica.

2.7.5) *Función en Exceso Aplicado a Tensión Superficial.*

Para el propósito del trabajo aquí presentado, la expresión se desarrolla para describir el comportamiento exhibido del exceso de la tensión superficial de una mezcla binaria(σ^E). Entonces, la ecuación 2.83 se convierte en el estudio de la tensión superficial como :

$$\sigma^E = \pm 2A_o(\sigma_1^o - \sigma_2^o)^2 x_1 x_2 \quad (2.84)$$

en donde σ_1^o y σ_2^o son las tensiones superficiales de los componentes puros 1 y 2, $2A_o$ es una constante característica del sistema binario. Este valor y el término al cuadrado corresponden a la constante "A" de la ecuación de Margules (2.66). El empleo de los signos indica la utilización de la ecuación para mezclas que presenten exceso positivo y negativo respectivamente.

La ecuación 2.84 es análoga a la descrita por Margules, cumpliendo las dos condiciones para el exceso de la tensión superficial, es decir :

$$\sigma^E = 0 \quad \text{para } x_1 = 0$$

así como :

$$\sigma^E = 0 \quad \text{para } x_2 = 0$$

La función en exceso, derivada como variancia de un sistema expresada en términos de las propiedades de una mezcla binaria en la ecuación 2.84 implica simetría en todo el intervalo de x , por lo tanto, su aplicación es directa en aquellas familias que exhiban un comportamiento análogo. Existen mezclas que exhiben comportamientos asimétricos, el máximo de la función se encuentra a composiciones menores, en estos, se consideran los conceptos que interpreten y originen asimetría, como son: volúmenes molares (peso molecular y densidades), el producto del primer y segundo momento central (tipo ecuación 2.73), estos se ilustran para los distintos grupos de familias estudiados. La exposición de las ecuaciones derivadas a partir del modelo original (ec. 2.84) se realiza con la finalidad de encontrar el modelo adecuado que interprete el comportamiento que exhibe cada familia de mezcla considerada.

El empleo de la ecuación 2.84 se realiza en algunos sistemas binarios para predecir el exceso de la tensión superficial, considerando las propiedades de los puros y la composición (fracción mol). Los resultados obtenidos se comparan con los experimentales determinados por la ecuación 2.47, entre los sistemas analizados se encuentran mezclas acuosas de alcoholes, mezclas de algunos hidrocarburos y mezclas no acuosas de alcoholes cuyo abatimiento de la tensión superficial de la

mezcla no es común, es decir, su desviación es del tipo positivo respecto a la idealidad, tipo Raoult. Este último presenta interés sobre todo en la aplicación del modelo y en el cálculo de la constante A_0 .

En el punto (2.5) se mencionan las teorías propuestas que predicen tensiones superficiales en mezclas binarias y en su caso el exceso. En ellas se incluye una constante A , interpretado como el área promedio de los componentes de la mezcla y evaluada por el número de Avogadro y el volumen molar a partir de las ecuaciones 2.55 y 2.60. La constante A , en estos casos se aprecia a temperatura constante, como una función directa de las propiedades de los componentes puros, pero no de la solución, se interpreta como una constante empírica con unidades de energía para todas las mezclas analizadas.

En la ecuación propuesta(2.84), A_0 se interpreta como una constante que relaciona a la concentración del adsorbato en la superficie, es decir, el área ocupada por molécula de soluto en la superficie de la solución cuando este llega a saturarse con la tensión superficial(presión superficial). Los sistemas que exhiben un decaimiento de la tensión superficial, se debe a que el componente de baja tensión superficial se adsorbe en la superficie, originando la formación de una monocapa superficial del adsorbato. La cantidad de material superficial(concentración superficial de saturación Γ_s) puede ser evaluado por diferentes métodos, tales como: ecuación de Adsorción de Gibbs o por las ecuaciones de estado propuestas por Volmer y Langmuir. En estos se determina Γ_s , así como, el área superficial por molécula del adsorbato definida por $A_0 = \frac{1}{\Gamma_s}$. En este trabajo se utiliza la ecuación propuesta por Langmuir para monocapas para determinar los parámetros superficiales en las representaciones π vs x , este modelo incluye dos parámetros ajustables, $P_1 = \Gamma_s RT$ que relaciona a la concentración superficial y $P_2 = \beta$ al coeficiente de reparto bulto-

superficie. La determinación de éstos parámetros depende del sistema binario estudiado, debido, que la ecuación de Langmuir es aplicado en sistemas cuyo propiedad del adsorbato es de abatir la tensión superficial con desviaciones negativas respecto al caso ideal⁽³³⁾.

La constante A_o , (el área superficial por molécula o por mol) en la ecuación 2.84 es interpretado como:

$$A_o = \frac{1}{2P_1} = \frac{1}{2\Gamma_s RT} \quad (2.85)$$

RT es la constante universal de los gases y la temperatura absoluta respectivamente.

En la ecuación 2.62, Prausnitz considera que las mezclas binarias se comportan como con un un líquido ideal, desarrollando una ecuación que describe el comportamiento del exceso de la tensión superficial, además, derivó una expresión análoga a 2.85 pero igualmente considera A(área molecular) como una constante empírica, calculado a partir del número de Avogadro y volúmenes molares. El origen de A_o contenida en el modelo propuesto(definida en ecuación 2.85) contiene los fundamentos teóricos y fenomenológicos que otorgan una descripción detallada de la constante.

Las unidades para la temperatura son T= (°C ó K) y la constante universal de los gases R=(Erg/gmol K)= (din-cm/gmol K), entonces, RT= se define en: din-cm/gmol. El área superficial por mol en la saturación $1/\Gamma_s$ es cm^2/gmol , por lo tanto, el término $\Gamma_s RT$ queda expresada en: dina/cm.

De la ecuación 2.85, las unidades de la constante es expresada en :

$$A_0 = (\text{dina/cm})^{-1}$$

Para aquellos sistemas que muestran un abatimiento de la tensión superficial con desviaciones positivas respecto al caso ideal, la ecuación de Langmuir no puede ser empleado, como se determinó en un trabajo previo de tesis⁽³³⁾ desarrollado por Aviña, G.C.B. en donde éstos sistemas muestran comportamientos no comunes como los sistemas tradicionales. La variación de π vs x es contrario a la forma tradicional a pesar de abatir moderadamente la tensión superficial de la solución, presentan propiedades fuera de lo común y por lo tanto, los modelos de estado tradicionales no pueden ser empleados en éstos sistemas. Entonces, la constante A_0 para éstos sistemas se determina por un método independiente de la concentración superficial. En éstos casos se interpreta como una función solamente de las desviaciones mínimas que existen entre el exceso de la tensión superficial teórico-experimental de los diferentes sistemas estudiados* .

* En el apartado 3.1 se estudia con más detalle para las mezclas no acuosas de *n*-alcoholes