

127



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

VOLUMEN MOLAR APARENTE
DE ANFILOS C_4E_n EN SOLVENTES
POLARES NO ACUOSOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

HÉCTOR NICANDRO RESENOS PADILLA



MÉXICO, D. F.



2000

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

28/3/00



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. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASIN

VOCAL: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

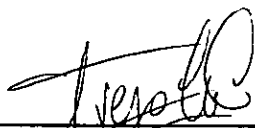
1er. SUPLENTE: Prof. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

2do. SUPLENTE: Prof. VICENTE AUGUSTO TALANQUER ARTIGAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

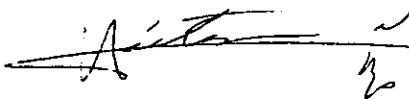
Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dr. Luis Miguel Trejo Candela

SUSTENTANTE:



Héctor N. Resenos Padilla

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su ejemplo, apoyo y por todas las cosas buenas que me han dado.

A mis hermanos, con quienes he compartido felizmente mis primeros pasos, por su confianza y comprensión.

A todos aquellos que honrándome con su confianza y amistad han estado junto a mí y que con su valiosa presencia han hecho más placentero el recorrido de esta parte del camino.

A Luis Miguel Trejo por su enseñanza, paciencia y apoyo incondicionales y por haber dirigido sabiamente este trabajo.

A Miguel Costas y Mauricio Castro por revisar el presente trabajo y haber hecho valiosas aportaciones.

También quisiera dar mi agradecimiento al proyecto PAPIIT No. IN100198 por facilitar la divulgación de los resultados en congresos nacionales.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es analizar la conducta del volumen molar aparente en función de la composición de soluciones de anfífilos del tipo C_mE_n con $m=4$ y n de 0 a 2 (soluto = 1) en solventes polares no acuosos (solvente = 2) que presentan diferente estructura en estado puro: formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol, mediante la medición de la densidad (densímetro de celda oscilante marca Sodev, $\partial\rho \approx 0.00001 \text{ g/cm}^3$) en todo el intervalo de composición en fracción mol (mezclas preparadas por pesada, $\partial X_1 \approx 0.0001$) a 25° C . Con los datos experimentales se calcula el volumen molar aparente ($\partial\phi_v \approx 0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$) y su conducta se analiza considerando tres contribuciones: (i) la modificación de la estructura de los solventes líquidos puros ordenados al mezclarse (efecto solvofóbico), (ii) las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto que tienen lugar en el seno de la solución y (iii) la diferencia en tamaño molecular de los componentes. Se concluye:

I. El comportamiento observado para todos los casos se caracteriza por: a) un volumen molar a dilución infinita (V') menor al del soluto en estado puro; b) un aumento rápido de ϕ_v en la región diluida después del cual el aumento es mucho menor (casi constante) hasta alcanzar el valor del soluto puro.

II. Se comprobó que la conducta del volumen molar aparente de los anfífilos del tipo C_4E_n con n de 0 a 2 al mezclarlos con amidas y alcoholes depende, principalmente, del efecto geométrico.

III. Se obtuvo un comportamiento de ϕ_v para el anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida similar al reportado en la literatura (Zegers, 1984 e Inglese, 1996) lo que valida los resultados obtenidos en este trabajo.

IV. Se encontró que el efecto solvofóbico no influye radicalmente la conducta del volumen molar aparente del anfifilo más hidrofílico del grupo (C_4E_2) y así, su conducta se asemeja más a la reportada para el anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida, donde el efecto geométrico es el más importante.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes	
1.1 Estructura del agua	3
1.2 Efecto hidrofóbico y sus consecuencias	4
1.3 Solventes polares no acuosos y su estructura	7
1.3.1 Propiedades y estructura en Amidas	8
1.3.2 Propiedades y estructura en Polialcoholes	11
1.4 Efecto solvofóbico y sus consecuencias	13
1.5 Estudios Previos de anfifilos C_4E_n en agua	14
1.6 Estudios previos de anfifilos C_4E_n en solventes polares no acuosos.	18
1.7 Hipótesis	23
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	
2.1 Diseño del Experimento	25
2.2 Propiedades de las Substancias Utilizadas	25
2.3 Composición	30
2.4 Densidad	33
2.5 Cálculo del volumen molar aparente	36

Capítulo 3. Análisis de Resultados	
3.1 Sistema C ₄ E ₁ en agua	39
3.2 Sistema C ₄ E ₀ en Amidas	41
3.3 Sistema C ₄ E ₀ en Polialcoholes	45
3.4 Sistemas C ₄ E ₁ en Amidas	47
3.5 Sistemas C ₄ E ₁ en Polialcoholes	50
3.6 Sistemas C ₄ E ₂ en Amidas	52
3.7 Sistemas C ₄ E ₂ en Polialcoholes	54
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones	57
Bibliografía	59
Apéndice	
A. 1 Resultados Experimentales	63
A. 2 Cálculo de Incertidumbres	69

INTRODUCCIÓN

Un anfifilo es una molécula cuya estructura contiene dos porciones distinguibles que son relativamente de carácter polar y de carácter no polar, por ejemplo el n-butanol contiene un grupo butilo (no polar) y un grupo hidroxilo (polar) Cuando los anfifilos tienden a acumularse en forma pronunciada en las interfaces (reduciendo drásticamente la tensión superficial) se les conoce como agentes de actividad superficial o tensoactivos, ya que presentan un comportamiento antagónico frente al agua, el cual es causado por su estructura, formada de dos partes, la llamada cabeza polar de carácter hidrofílico (que consta de una entidad polar) y la llamada cola no polar (formada por una cadena alquílica) que tiene carácter hidrofóbico. Así, en el dodecil sulfato de sodio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}_2$ el grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ es la cola hidrofóbica y el grupo SO_4Na_2 es la cabeza hidrofílica.

La conducta termodinámica de moléculas de anfifilos y tensoactivos en solventes polares no acuosos es un tema de la Físicoquímica del cual se conoce muy poco, no obstante que este conocimiento puede ayudar a optimizar operaciones de limpieza, formulaciones farmacéuticas, flotación de minerales, recuperación de petróleo, detergencia, cosméticos, tecnología de alimentos etc. (Ward, 1993). Además, puede ayudar a comprender el efecto solvofóbico, y éste, a su vez, el efecto hidrofóbico, que se supone es el responsable de : i) la baja solubilidad de solutos no polares en agua, ii) la formación de agregados en agua , iii) las conformaciones que adquieren las proteínas en un medio acuoso (que van desde simples hélices, tales como el ácido poliglutámico, hasta estructuras más complejas tales como las proteínas de la sangre) y iv) la formación de membranas biológicas (Tanford, 1980).

De entre las familias de anfifilos más versátiles y más estudiadas en agua se encuentra el grupo de los alcoxi-alcoholes C_mE_n , donde se puede modificar a voluntad el carácter hidrofílico o hidrofóbico necesario. Estudios recientes (Trejo, 1995) han señalado que a partir de los anfifilos C_4E_n en solución acuosa se presenta una conducta en solución similar a la que presentan los tensoactivos correspondientes (p. ej. $C_{10}E_3$) y que ha sido caracterizada y estudiada por numerosas técnicas. Resulta así interesante estudiar la conducta termodinámica de este tipo de anfifilos en una variedad de solventes polares no acuosos, desde los que tienen una estructura microscópica similar a la tridimensional que tiene el agua y debida a la formación de numerosos enlaces puentes de hidrógeno intramoleculares (glicerol, formamida), pasando por solventes con estructuras bidimensionales y formados por moléculas menor capacidad de formar puentes de hidrógeno (N-metilformamida, etilén-glicol) hasta los solventes que no presentan estructura ya que sus moléculas no tienen habilidad de unirse vía enlaces de hidrógeno (N,N-dimetilformamida, dietilén-glicol, etc.) (Evans, 1994).

Para su presentación, este trabajo se ha dividido en cinco capítulos. En el primero se describe el contexto del trabajo : estructura de los solventes, efectos hidrofóbico y solvofóbico y estudios previos del volumen molar aparente en los anfifilos seleccionados. En el capítulo segundo, se describe la técnica experimental, en el tercero se presentan los resultados y la discusión de los mismos, mientras que en el cuarto se incluyen las conclusiones. Luego se presenta la bibliografía consultada. El apéndice I contiene los resultados experimentales de composición, densidad, volumen molar aparente obtenidos y sus incertidumbre para los sistemas en estudio y el apéndice II indica cómo se calcularon estas incertidumbres.

CAPITULO 1.

ANTECEDENTES

1.1 Estructura del agua

Una molécula de agua (monómero) puede formar hasta cuatro enlaces puente de hidrógeno con otras moléculas de agua. En cualquier estado de agregación los monómeros se pueden agrupar formando cadenas lineales o cíclicas de diversos tamaños pero, en estado sólido y líquido, las cadenas más estables son hexámeros cíclicos que se multiplican en un plano bidimensional. Estos planos se conectan entre sí dando lugar a la estructura microscópica tridimensional característica del agua sólida (Tanford, 1980).

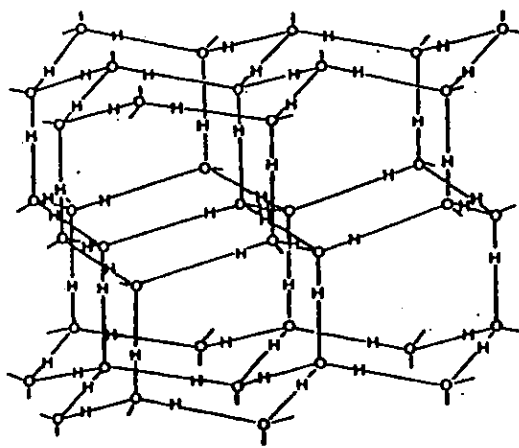


Figura 1. Estructura del agua cristalina (Némethy, 1962)

En estado líquido esta red de moléculas enlazadas se mantiene muy parecida al estado sólido, sólo que ahora sus moléculas forman menos puentes de hidrógeno, se encuentran más libres, etc. (Tanford, 1980).

1.2 Efecto hidrofóbico y sus consecuencias.

El efecto hidrofóbico es un término acuñado para intentar explicar la conducta de solubilidad peculiar en función de composición y temperatura de moléculas no polares y anfifílicas en agua (Tanford, 1979). Se puede considerar que está formada por dos contribuciones (Huque, 1989) : i) la hidratación (o solvatación) hidrofóbica, que puede visualizarse al imaginar moléculas de soluto en dilución infinita rodeadas de moléculas de agua que se "estructuran" en su periferia para evitar mayores interacciones con otras moléculas de agua; y ii) las interacciones hidrofóbicas, que ocurren entre las moléculas no polares (o las porciones hidrofóbicas de las moléculas anfifílicas) solvatadas al aumentar la composición, principalmente via interacciones Van der Waals. En la literatura se ha identificado al efecto hidrofóbico, sobretodo, con la primer contribución.

La conducta de moléculas anfifílicas en agua es de especial interés para este estudio. En contacto con agua, las partes hidrofílica e hidrofóbica presentan comportamientos distintos: la cabeza polar hidrofílica favorece su solubilidad pero la cola no polar hidrofóbica la desfavorece. El resultado neto de estos efectos antagónicos es que cuando se mezcla una sustancia anfifílica con agua, a partir de una composición límite, la disolución resultante contiene estructuras organizadas, es decir, la disolución no es simplemente una dispersión al azar de moléculas anfifílicas en agua sino que éstas se reúnen formando organizaciones con geometrías y tamaños muy diversos (figura 2). En el caso de la mayoría de los tensoactivos comerciales se forman micelas, en algunos tensoactivos se forman fases cristalinas, y otras, como los fosfolípidos, forman membranas celulares.

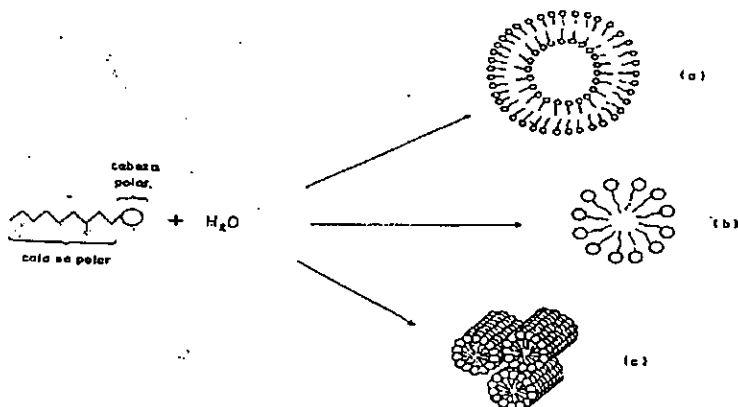


Figura 2. Las mezclas de sustancias anfífilas con agua producen disoluciones que pueden contener estructuras organizadas tales como membranas (a), micelas esféricas (b) y fases cristalinas (c) (Costas, 1987).

En la literatura no especializada se ha identificado al efecto hidrofóbico como la expulsión o repulsión de la sección hidrofóbica de las moléculas anfífilas del medio acuoso. Sin embargo, ésta es una creencia equivocada ya que en la actualidad se ha establecido que la causa del efecto hidrofóbico reside en la poca afinidad entre la cadena hidrocarbonada (sección hidrofóbica) de las moléculas anfífilas y el agua comparada con la gran afinidad entre moléculas de agua. Una forma directa de demostrar el papel dominante de la auto-atracción del agua en el sistema anterior es comparar las energías de cohesión y adhesión de agua, un hidrocarburo y de la interfase agua-hidrocarburo, ya que éstas son representativas de las atracciones entre las sustancias involucradas (Tanford, 1979).

La energía de cohesión (E_{co}) se obtiene al poner en contacto dos porciones de un mismo líquido, previamente expuestas al aire y se calcula multiplicando por dos su tensión superficial (σ_1). Así, por ejemplo a 20 °C, para el agua vale - 145 mJ/m^2 y para el n-dodecano es - 49 mJ/m^2 .

La energía de adhesión (E_{ad}) se obtiene al poner en contacto dos porciones de líquidos diferentes, previamente expuestas cada una al aire y se calcula restando a la tensión interfacial (σ_{12}) la tensión superficial de cada líquido (σ_1 y σ_2). Así, a 20 °C para la interfase agua-n-dodecano vale -45 mJ/m^2 . Este resultado indica que se presenta atracción entre agua y el dodecano. Al comparar los tres valores anteriores se observa claramente que la atracción entre dodecano y el agua es del mismo orden que entre dodecano/dodecano (la antipatía entre agua y alcano no es tal), mientras que la atracción entre moléculas de agua es 3 veces mayor. El dominio de esta atracción sobre las otras en la mezcla es, por otra parte, el resultado de que las moléculas de agua forman puentes de hidrogeno entre sí y de que estos son altamente energéticos (del orden de 5 kcal/mol). La baja solubilidad de los hidrocarburos en agua no se debe a una repulsión entre estos dos tipos de moléculas sino a que a las moléculas de agua prefieren, energéticamente hablando mantenerse juntas.

En conclusión, no existe hidrofobia entre el agua y los hidrocarburos; lo que pasa es que no existe suficiente hidrofilia como para separar las moléculas de agua que están unidas por puentes de hidrogeno. Desde esta perspectiva, el termino "efecto hidrofóbico" usado para referirse a la expulsión de la porción hidrocarbonada de los anfifilos del medio acuoso, es claramente erróneo. Las bicapas lipídicas o membranas y las micelas en la fig. 1 son estructuras cuyo origen no es el efecto hidrofóbico sino el resultado de que la hidrofilia de la cadena no polar es mucho menor que la hidrofilia de las cabezas polares y del agua (Costas, 1987).

1.3 Solventes polares no acuosos y su estructura.

En contraste con la gran cantidad de experimentos realizados en medio acuoso y sobre la estructura del agua, existen muy pocos estudios realizados con solventes polares no acuosos, no obstante el gran número de reacciones química que se realizan en diversos solventes (Reichardt,, 1988).

Para su estudio y aplicación, los solventes pueden clasificarse de acuerdo a: I) su constitución química, II) sus constantes físicas, III) sus propiedades ácido-base y IV) sus interacciones específicas soluto-solvente. Ésta última clasificación es de gran interés para nuestro estudio. En ella, los solventes se clasifican en:

solventes polares	{	polares próticos
		polares apróticos
solventes no polares	{	apolares apróticos

a) Solventes polares, que poseen alta constante dieléctrica y un gran momento dipolar. A su vez, éstos se dividen en dos subgrupos dependiendo de si forman (próticos) o no puentes de hidrógeno (apróticos). Ejemplos de solventes polares próticos son agua, alcoholes, amidas sin substituyentes, ácidos carboxílicos, etc. y ejemplos de solventes polares apróticos son amidas N,N-disubstituidas, cetonas, nitrilos, etc. (Reichardt, 1988). En especial, se sabe que los solventes polares próticos poseen una gran estructura a corto alcance en solución que controla los procesos de solvatación (Rossky, 1985) y agregación en solución, en forma similar a como ocurre en el agua (efecto solvofóbico) (Ray, A. 1971).

b) Solventes no polares, que poseen baja constante dieléctrica, bajo momento dipolar y son incapaces de formar puentes de hidrógeno (p. ej. hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos halogenados, etc.).

1.3.1 Propiedades y estructura en Amidas.

Las amidas son compuestos en los que el grupo hidróxido de un ácido carboxílico se reemplaza con un grupo amino. El nitrógeno del grupo amino puede no llevar algún grupo alquilo o bien portar uno o dos de estos grupos. En la tabla 1 se muestran las amidas más importantes junto con su fórmula química, sus puntos de fusión (p.f. en °C) y ebullición (p. eb. en °C), su constante dieléctrica (ϵ) y su momento dipolar (μ en Debyes) y su tensión superficial (σ en mN/m) a 25 °C.

Amida	Fórmula	p.f.	p. eb.	ϵ	μ	σ
Formamida	HCONH_2	2.5	210	111.0	3.37	58.15
N-Metilformamida	$\text{HCONH}(\text{CH}_3)$	-3.8	180	182.4	3.86	39.46
N,N-Dimetilformamida	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	-60.4	153	36.7	3.24	36.42
Acetamida	CH_3CONH_2	80.0	221.2	59.0	3.44	38.96
N-Metilacetamida	$\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_3)$	30.6	206	191.3	4.27	33.67
N,N-Dimetilacetamida	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	-20	166.1	37.8	3.71	32.43

Tabla 1. Principales amidas y algunas propiedades físicas (Riddick, 1986)

En la tabla se observa que las amidas sin sustituyentes en el Nitrógeno del grupo amino tienen puntos de ebullición, puntos de fusión y tensiones superficiales bastante elevadas, debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno muy estables (figura 3).

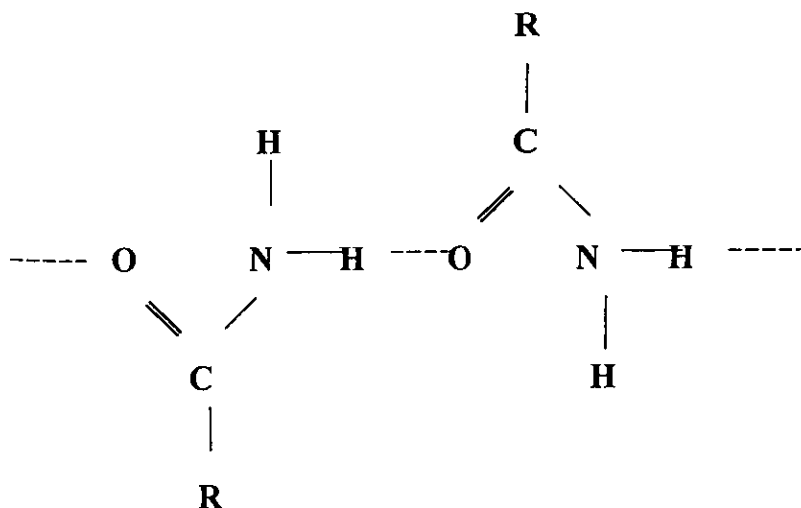


Figura 3. Puentes de hidrógeno entre amidas sin sustituyentes en el grupo amino.

Las amidas monosustituídas (amidas secundarias) aún pueden realizar estos enlaces puente de hidrógeno pero en menor cantidad y así sus puntos de fusión, de ebullición y tensiones superficiales son menores a las de las de las amidas sin sustitución (amidas primarias). Como las amidas disustituídas (amidas terciarias) no pueden formar puentes de hidrógeno sus propiedades correspondientes son las menores (Challis, 1979).

La estructura química de cada molécula de amida determina la estructura tridimensional de su estado líquido. A partir de estudios de difracción y de simulaciones por computadora se ha establecido el número promedio de enlaces puente de hidrógeno en que participa cada molécula: I) cuatro para formamida, lo que implica que en su estructura líquida se presentan principalmente cadenas lineales (figura 3) enroscadas y muy ramificadas (red tridimensional); II) dos para N-Metilformamida, y así en su estructura líquida se presentan principalmente cadenas lineales enroscadas; y III)

las moléculas de N,N-Dimetilformamida no forman puente de hidrógeno alguno y así su fase líquida es, en la práctica, completamente desordenada (Rossky, 1985).

Las amidas primarias y secundarias presentan en el estado líquido puro, además de la estructura mencionada, una pequeña cantidad de dímeros cíclicos unidos por puentes de hidrógeno (figura 4a), mientras que las amidas terciarias pueden formar dímeros unidos por interacciones dipolo - dipolo (figura 4b).

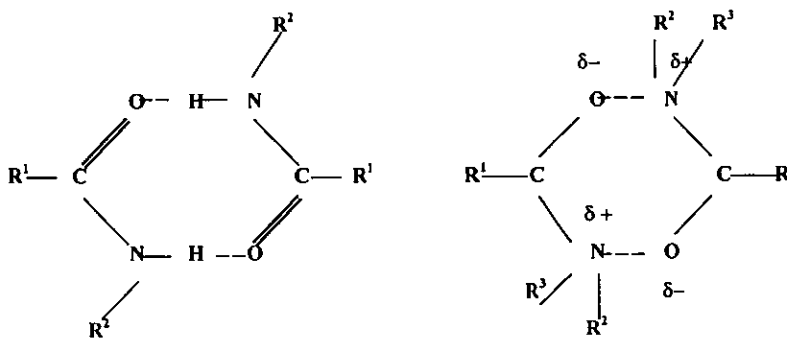


Figura 4. Dímeros de amidas primarias y secundarias (a), y terciarias(b) (Challis, 1979)

Las constantes dieléctricas de las amidas primarias y secundarias son las más altas debido a que forman cadenas lineales enroscadas y a que el momento dipolar de cada monómero en ellas se orienta en forma más o menos paralela a la dirección de la cadena. En el caso de las amidas primarias, la ramificación de la cadena lineal provoca una cancelación mutua de las contribuciones de cada molécula al momento neto del líquido en conjunto.

1.3.2 Propiedades y estructura en Polialcoholes.

Los polialcoholes son compuestos que poseen más de un grupo hidróxilo. En la tabla 2 se presentan los polialcoholes más importantes junto con su fórmula química, sus puntos de fusión (p.f. en °C) y ebullición (p. eb. en °C), su constante dieléctrica (ϵ), su momento dipolar (μ en Debyes) y su tensión superficial (σ en mN/m) a 25 °C.

Polialcohol	Fórmula	p.f.	p. eb.	ϵ	μ	σ
1,2,3-Propanotriol	HOCH(CH ₂ OH) ₂	18.2	290	42.5	2.56	63.32
1,2-Etanodiol	HO(CH ₂) ₂ OH	-12.6	198	37.7	2.31	48.92
1,2-Propanodiol	CH ₃ CHOHCH ₂ OH	-60	188	32.0	2.25	36.51
1,3-Propanodiol	HO(CH ₂) ₃ OH	-26.7	214	35.0	2.55	45.17
1,4-Butanodiol	HO(CH ₂) ₄ OH	-19.6	228	30.2	2.58	44.62
1,5-Pentanodiol	HO(CH ₂) ₅ OH	-15.6	242		2.51	43.42

Tabla 2. Principales polialcoholes y algunas propiedades físicas (Riddick, 1986)

En la tabla se observa que el polialcohol con tres grupos -OH (glicerol) es el que tiene las constantes físicas (punto de fusión, punto de ebullición y tensión superficial) más altas de todos, esto se debe a que puede establecer más puentes de hidrógeno intramoleculares que los dioles. Éstos, tienen dos grupos hidróxilo capaces de formar puentes de hidrógeno, por lo que sus constantes físicas son elevadas (Wilkinson, 1979).

El número y distribución de grupos hidróxilo en cada molécula de polialcohol determina la estructura tridimensional de su estado líquido. Estudios termodinámicos (Gibson, 1941) y de difracción (Garawi, 1987) en la glicerina indican que esta formada principalmente por cadenas en zig-zag y ramificadas formando una red tridimensional

aunque sin la presencia del arreglo tetraédrico característico del agua. Estudios dieléctricos señalan que los dioles poseen una estructura intermedia entre el glicerol y los n-alcoholes (McDuffie, 1962 & Ikada, 1971). Así, como el etanol presenta numerosas cadenas enrolladas de varias longitudes (figura 5) (Jorgensen, 1981), la sustitución de uno de los hidrógenos del grupo metilo por un grupo hidróxilo para formar el 1,2-etanodiol posibilita la formación de puentes de hidrógeno en planos diferentes al mostrado, complicando con ramificaciones la estructura mostrada. Arreglos similares se presentan en dioles de mayor tamaño, mientras que en los dioles ramificados (1,2-propanodiol) y con otros grupos funcionales (dietilenglicol) el efecto estérico simplifica su estructura (Ikada, 1971).

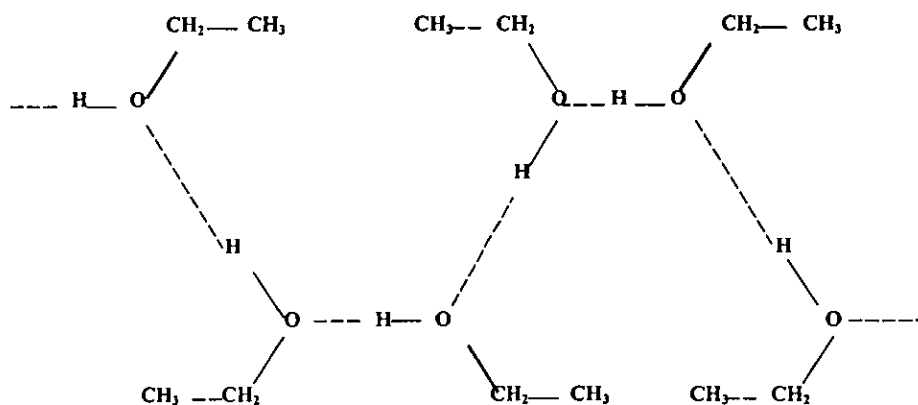


Figura 5. Estructura del etanol con las cadenas en zig-zag unidas por puentes de hidrógeno (Jorgensen, 1981)

Con respecto a la alta constante dieléctrica y momento dipolar que presentan los polialcoholes, ésta se debe a que en el estado puro presentan un equilibrio entre varios

tipos de multimeros, pero en especial domina la cadena enrollada, que tiene un alto momento dipolar (McDuffie, 1962).

1.4 Efecto solvofóbico y sus consecuencias

El efecto solvofóbico se estableció para generalizar la conducta de solubilidad peculiar en función de composición y temperatura de moléculas no polares y anfifílicas en solventes polares próticos con estructura similar al agua, como glicerol, formamida, etilenglicol, nitrato de etil amonio, 2-metilsidona, hidracina, etc. (Evans, 1994). Como el efecto hidrofóbico, está formado por la solvatación solvofóbica y las interacciones solvofóbicas.

La conducta de moléculas anfifílicas en estos solventes es un tema muy poco estudiado. Comparada con la conducta en agua, se ha encontrado: i) una mayor solubilidad de anfifilos en estos solventes, por ejemplo, a temperatura ambiente los n-alcoholes son completamente solubles en agua hasta el n-propanol, mientras que en formamida son solubles hasta n-pentanol (Guzmán, 2000) & ii) una menor disposición para formar organizaciones, así la mayoría de los tensoactivos comerciales necesitan, al menos, concentraciones 100 veces mayores para formar micelas (Ray, 1971).

Al comparar las energías de cohesión y adhesión de varios solventes polares próticos (1), un hidrocarburo (2) y de la interfase solvente-hidrocarburo (12) (tabla 3) se observa que la razón de estas conductas es la disminución del papel dominante de la auto-atracción del solvente en estos sistemas (ver E_{co} tabla 3), ya que las atracciones entre hidrocarburo/hidrocarburo ($E_{co} = -49 \text{ mJ/m}^2$) y entre solvente/hidrocarburo (E_{ad}) son del mismo tamaño, incluso la última interacción aumenta en diez unidades su afinidad con respecto a la que ocurre en agua (Sjöberg, 1992).

Solvente	σ_1 (mJ/m ²)	σ_{12} (mJ/m ²)	E_{co} (mJ/m ²)	E_{ad} (mJ/m ²)
Agua	72.5	52	- 145	- 45
Glicerol	63.3	29	- 127	- 59
Formamida	58.4	27	- 117	- 56
Etilénglicol	46.5	17	- 93	- 54
N-metilformamida	39	10	- 78	- 53

Tabla 3. Energías de atracción entre solventes polares próticos y sus mezclas con n-dodecano a 20 °C (Riddick, 1986 & Sjöberg, 1992)

1.5 Estudios previos de anfífilos C_4E_n en agua.

Los sistemas agua + n-alcohol (C_mE_0) varían desde ser completamente solubles a cualquier temperatura y presión (metanol y etanol), hasta presentar solubilidad parcial en condiciones ambientales con el n-butanol que exhibe una temperatura crítica de solubilidad superior mayor a 100 °C. Este soluto es soluble hasta una fracción mol de 0.0191 en agua y el agua es soluble en n-butanol hasta una fracción mol de 0.5298 a 25 °C (Barton, 1984).

En contraste, el anfífilo C_4E_1 presenta una temperatura crítica de solubilidad inferior a 49 °C mientras que el anfífilo C_4E_2 es completamente soluble a todas composiciones entre 0 y 100 °C (Kahlweit, 1985).

La conducta volumétrica de los anfífilos C_4E_n en agua ha sido estudiada con anterioridad (p. ej. Roux, 1978; Douheret, 1993; Trejo, 1995).

La figura 6 muestra la conducta de la densidad vs la fracción mol de los anfífilos C_4E_0 , C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 en agua a 25 °C (Trejo, 1995). En ella se observa el característico cambio de pendiente alrededor de $X_1 = 0.02$ para estos solutos, que se

asocia, junto con numerosas evidencias de otras técnicas (Quirion, 1990), con la formación de agregados en solución. El n-butanol presenta inmiscibilidad antes de esta composición.

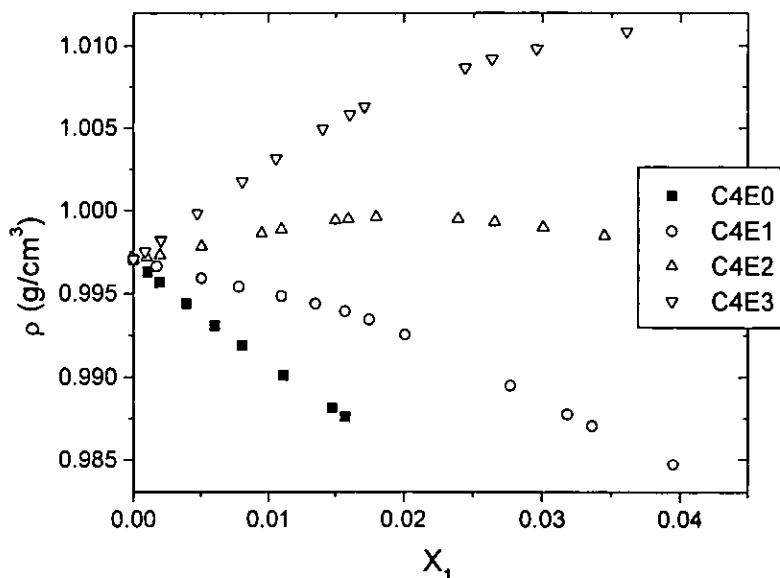


Figura 6. Densidad vs fracción mol de los anfifilos C_4E_0 , C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 en agua a 25 °C en la región diluida (Trejo, 1995).

La conducta del volumen molar aparente ϕ_{V1} de estos anfifilos (figura 7) se asemeja a la que presentan tensoactivos en agua (Roux, 1978) : i) parte de un valor a dilución infinita ($V' = 123.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para C_4E_1 , Figura 7), mucho menor que el volumen molar del soluto puro ($V_1 = 131.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para C_4E_1), lo que indica una gran solvatación hidrofóbica (que se ejemplifica en figura 8a con un tensoactivo en agua); ii) al aumentar la composición este valor disminuye ligeramente indicando el inicio de las

interacciones hidrofóbicas; iii) alcanza un mínimo, asociado al inicio de la agregación (7 moléculas para C_4E_1) y aumenta rápidamente a partir de este valor (que se aprecia en la micelización de la figura 8b en la mayor libertad de movimiento de las colas hidrofóbicas) hasta alcanzar el volumen molar de la especie agregada, a partir del cual el volumen molar aparente aumenta lentamente hasta alcanzar el valor del soluto puro.

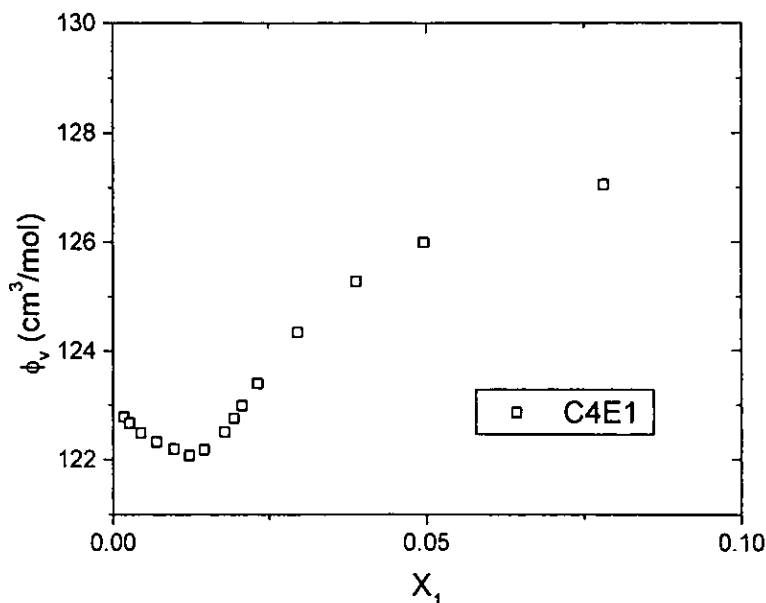


Figura 7. Volumen molar aparente vs fracción mol del anfifilo C_4E_1 en agua a 25 °C (Roux, 1978).

Conductas similares se reportan para los otros anfifilos en agua, por ejemplo $V_1' = 160.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $V_1 = 167.77 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para C_4E_2 y $V_1' = 197.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $V_1 = 208.36 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para C_4E_3 (Douheret, 1993; Trejo, 1995).

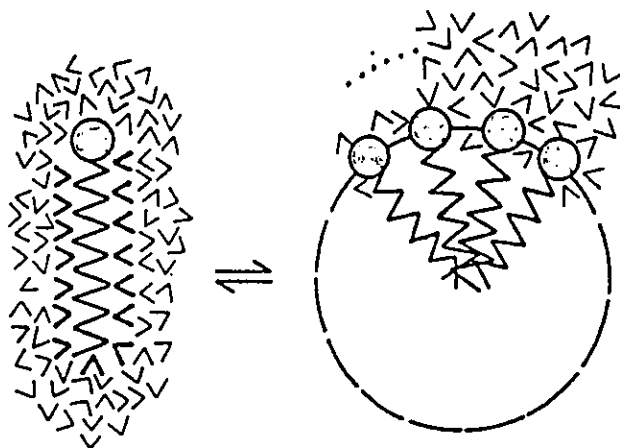


Figura 8. Esquema del cambio en volumen a partir de la solvatación hidrofóbica (a) hasta la micelización de (b) de un tensoactivo en agua

Al calcular el cambio en volumen molar de la situación de dilución infinita al valor del compuesto puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$ se obtienen valores de la misma magnitud para estos anfifilos : 8.86, 7.76 y 11.36 cm^3/mol para C_4E_1 , C_4E_2 y C_4E_3 , respectivamente, que indican el gran efecto hidrofóbico.

Al comparar los volúmenes molares aparentes a dilución infinita de los tres solutos se encuentra que el incremento en V' es $\approx 37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ por cada grupo etoxilado, que es el valor reportado en la literatura (Lepori, 1978).

Una explicación de esta conducta de ϕ_{V_1} considera varias contribuciones (Marcheselli, 1992) : A) La ruptura de la estructura del solvente, que lo disminuye; B) Interacciones intermoleculares, favorables, que lo disminuyen (puentes de hidrógeno) y poco favorables, que lo aumentan (entre CH_3 - y $-\text{CH}_2$ - y los grupos polares); y C) La diferencia en tamaño molecular (efecto geométrico) de los componentes de la mezcla, que lo disminuye si al trasladar una molécula de soluto de su estado puro a un estado

diluido donde estará rodeada de moléculas de solvente de menor tamaño, éste se organizara alrededor de la molécula de soluto y disminuirá su volumen.

Para la mezcla C_4E_1 (1) con agua (2) ocurre ruptura de estructura del solvente (disminución, efecto A); interacciones favorables y poco favorables (contribuciones opuestas ?, efecto B) y una gran diferencia de volúmenes molares puros ($V_1=132 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_2=18 \text{ cm}^3/\text{mol}$) (disminución, efecto C). El mínimo puede deberse a la competencia entre : l) el aumento de las interacciones entre las porciones hidrofóbicas de las moléculas del C_4E_1 con el agua (disminución) y la asociación de sus porciones polares con las moléculas de agua (aumento).

La conducta superficial de los anfifilos C_4E_n en agua es similar a la de un tensoactivo en agua: presentan una gran disminución inicial de tensión superficial en función de la composición, seguida por un cambio drástico de pendiente, asociado a una concentración crítica de agregación X_{cac} de 0.0144 para C_4E_1 , 0.0113 para C_4E_2 y 0.0093 para C_4E_3 . Estos resultados indican que al incrementar el número de grupos etoxilados unidos a una cadena hidrocarbonada pequeña la molécula se torna más hidrofóbica (Smith, 1994).

1.6 Estudios previos de anfifilos C_4E_n en solventes polares no acuosos.

Existen pocos estudios de propiedades termodinámicas de anfifilos C_4E_n en solventes polares no acuosos. En 1984 se determinó la densidad desde metanol hasta n-octanol en N,N-dimetilformamida (DMF) a 25 °C en todo el intervalo de composición (de 0.03 a 1 en fracción mol para C_4E_0) (Zegers, 1984) y se encontró que la conducta densidad vs composición de cada sistema binario podría representarse con un ajuste lineal, i. e. no aparece el cambio de pendiente de la figura 6 en agua. Al calcular el ϕ_{v1} ,

para el C_4E_0 se obtiene una curva que inicia en $92 \text{ cm}^3/\text{mol}$, presenta un máximo en 92.1 y termina en $92.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (soluto puro).

Sin embargo, en 1996 se estudió la conducta de ϕ_{v1} a dilución infinita de varios alcoholes en formamida y N,N-dimetilformamida (de 0.007 a 0.34 en fracción mol para C_4E_0) (Inglese, 1996) y al unir ambas investigaciones se obtiene una representación mas completa (figura 9) : El ϕ_{v1} inicia en un valor de $91.27 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a dilución infinita. De ahí aumenta "rápidamente" ($0.28 \text{ cm}^3/\text{mol}$ cada cambio en fracción mol de 0.01) hasta una fracción mol de 0.25 cuando aumenta a una relación cien veces menor y alcanza lentamente el valor del soluto puro.

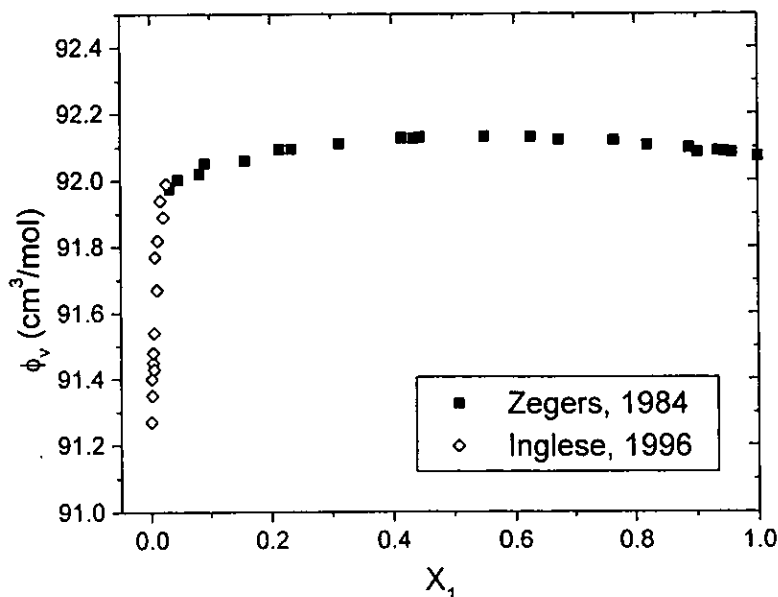


Figura 9. Volumen molar aparente vs fracción mol del anfífilo C_4E_0 en DMF a 25°C .

El cambio en volumen molar de la situación de dilución infinita al valor del compuesto puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$ es de $0.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que es diez veces menor a la encontrada para solutos C_4E_n en agua.

Al considerar las contribuciones que afectan la conducta de ϕ_{V1} : A) se sabe que este solvente no está estructurado, lo que no afecta a ϕ_{Vi} ; B) no se forman puentes de hidrógeno entre soluto y solvente pero sí entre soluto-soluto; puede haber interacciones dipolares y Van der Waals, pero aquí es difícil predecir el efecto en ϕ_{Vi} ; y C) el volumen molar del solvente (76.4) es menor al del soluto (92), lo que puede explicar el ligero aumento $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$.

La conducta volumétrica mostrada en las figuras 7 y 9 no es la única que presentan anfifilos tipo C_mE_n en solventes no acuosos (2). Para tener una idea de la variedad de conductas y del orden de magnitud asociada al cambio se compara a continuación (figura 10) la conducta de ϕ_{V1} a dilución infinita a 25°C para el anfifilo C_4E_0 ($V_1 = 92 \text{ cm}^3/\text{mol}$) en DMF ($V_2 = 76 \text{ cm}^3/\text{mol}$) con la reportada en formamida ($V_2 = 38$), dimetilsulfóxido ($V_2 = 71$) (Inglese, 1996), agua ($V_2 = 18$) y n-heptano ($V_2 = 148$) (Trejo, 1995).

En agua se alcanza a observar la disminución gradual en ϕ_{V1} hasta el límite de solubilidad, en n-heptano se observa un $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$ negativo y grande = 33 (tal vez debido al hecho de que $V_2 > V_1$) y en los otros solventes es muy similar.

En 1995 se determinó el volumen de exceso molar V^E y el volumen de exceso molar parcial en mezclas binarias de C_4E_1 ($V_1 = 136$) en etilénglicol EG ($V_2 = 56$), dietilénglicol DEG ($V_2 = 95$) y propilénglicol PG ($V_2 = 74$) a 25°C y en todo el intervalo de composición (Pal, 1995).

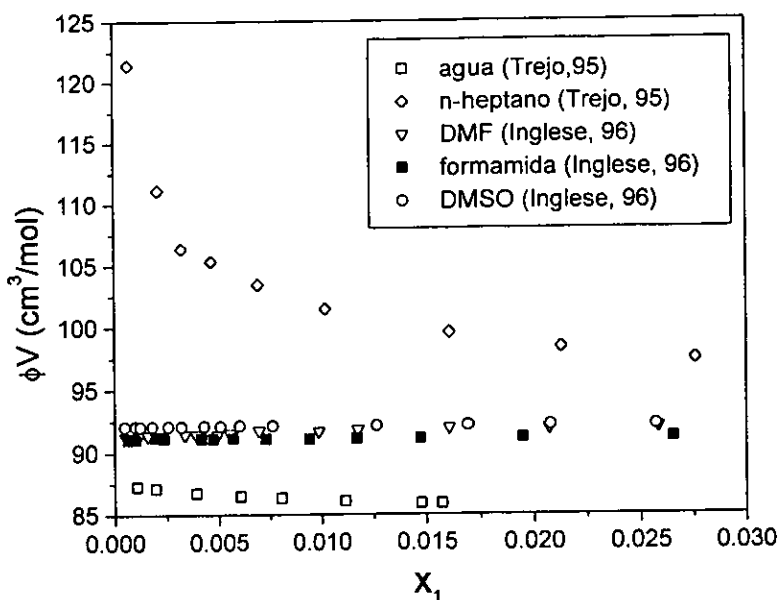


Figura 10. Volumen molar aparente vs fracción mol del anfífilo C_4E_6 en la región diluida en n-heptano, dimetilsulfóxido, formamida, DMF y agua a 25 °C.

Pal *et al* reportan las gráficas de V^E y hacen un ajuste tipo Redlich-Kister. Con los parámetros de ajuste calculan las propiedades molares parciales. Para obtener la conducta de la densidad y ϕ_{vi} , con los parámetros de ajuste se calculó V^E a composiciones seleccionadas y de ellos se obtuvieron las propiedades deseadas. El comportamiento de las densidades calculadas vs composición de cada sistema binario no presenta el cambio de pendiente característico de estos solutos en agua. La conducta del volumen molar aparente se muestra en la figura 11.

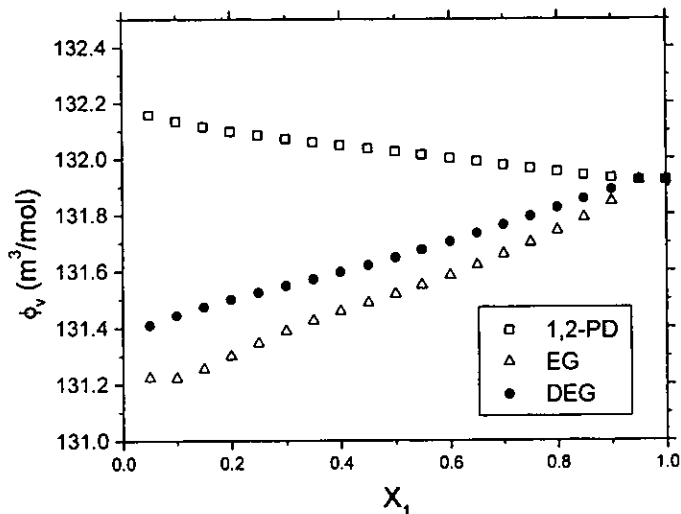


Figura 11. Volumen molar aparente vs fracción mol del anfífilo C_4E_1 en etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol a 25 °C (Pal, 1995)

Es claro que, con base a los resultados hasta ahora mostrados y en el procedimiento de obtención de estos valores de ϕ_{v1} , uno no puede aventurarse a extrapolar la conducta del anfífilo C_4E_1 a dilución infinita en estos solventes, sin embargo, el intervalo mostrado parece indicar que V_1^* de este anfífilo es el menor en EG, muy similar en DEG (ambos menores al V_2) mientras que V_1^* de este anfífilo es mayor que V_2 para PG, lo que indica, al menos valores de $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}} = 0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para EG, de 0.5 para DEG y de -0.3 para PG. Estos resultados y el valor de V_1 mayor al V_2 de PG sugieren que ocurren interacciones poco favorables entre C_4E_1 y PG, similares a las ocurren entre C_4E_0 y n-heptano.

Finalmente, se han reportado resultados de tensión superficial de mezclas binarias del anfífilo C_4E_1 en agua, formamida F, N-metilformamida MF, N,N-

dimetilformamida DMF, glicerol G, etilénglicol EG, dietilénglicol DEG y propilénglicol PG a 25 °C y en todo el intervalo de composición (Quintero, 1995). Se encontraron dos conductas : aunque todos los solventes producían una gran disminución inicial de tensión superficial en función de la composición, sólo pocos presentaban después un cambio drástico de pendiente, asociado a una concentración crítica de agregación X_{cac} . Los resultados de la X_{cac} junto con los valores de presión superficial π asociada a este cambio de muestran en la tabla 4.

Solvente	Agua	Glicerol	Formamida	Etilénglicol
X_{cac}	0.0168	0.0685	0.132	0.157
π (mN/m)	43.9	32.4	14.3	25.6

Tabla 4. Fracción mol asociado a la agregación del anfífilo C_4E_1 en diversos solventes polares próticos a 25 °C (Quintero, 1995)

Estos resultados indican que aparece un cambio superficial a menor composición y de mayor intensidad (mayor π) conforme mayor sea el efecto solvofóbico (agua > glicerol > formamida > etilénglicol).

1.7 Hipótesis de este trabajo.

Se piensa determinar la conducta del volumen molar aparente en todo el intervalo de composición (incluyendo dilución infinita) de los anfífilos C_4E_0 , C_4E_1 y C_4E_2 en solventes polares no acuosos, tanto próticos (formamida, N-metilformamida y etilénglicol) como apróticos (N,N-dimetilformamida, dietilénglicol y propilénglicol). De la investigación de resultados similares reportada en la literatura se puede formular las siguientes hipótesis :

1. El efecto solvofóbico debe influir la conducta del volumen molar aparente del anfifilo más hidrofílico del grupo (C_4E_2) en los solventes próticos de manera que se observe un comportamiento intermedio (con semejanza al que produce el efecto hidrofóbico) entre el que se ha reportado para el mismo soluto en el agua y el reportado para el anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida.

2. La conducta del volumen molar aparente de los anfifilos C_4E_0 y C_4E_1 en los solventes próticos como los apróticos no debe mostrar efecto solvofóbico y así debe depender, principalmente, del efecto geométrico. Esto permite predecir conductas muy similares entre sí : un volumen molar aparente a dilución infinita respectivo de valor menor al de cada soluto puro que aumenta rápidamente en un corto intervalo, seguido de un incremento gradual hasta alcanzar el volumen molar del soluto puro.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Diseño del Experimento.

Se realizan mediciones de densidad en todo el intervalo de composición a 25 °C de los solutos : i) n-Butanol (C₄E₀), ii) 2-Butoxietanol (C₄E₁) y iii) 2-Butoxi(etoxi)etanol (C₄E₂) en algunos de los siguientes solventes polares no acuosos: Formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, propilenglicol, etilenglicol y dietilenglicol. De los datos experimentales se calcula el volumen molar aparente y su conducta experimental en función de la composición se analiza con la información del capítulo I.

2.2 Propiedades de las Sustancias Utilizadas.

n-Butanol (Sinónimo : Alcohol butílico) Fórmula condensada C₄H₁₀O y desarrollada CH₃CH₂CH₂CH₂OH (C₄E₀). Líquido incoloro y parcialmente miscible en agua. Se usa como solvente para grasas, ceras, resinas, barniz, gomas, lacas, etc.. Peso Molecular P.M. 74.12 g/mol, punto de ebullición p.eb. 117-118° C, punto de fusión p.f. -90° C, densidad ρ_{20} 0.810 g/cm³, viscosidad η_{20} 1.3993 cp, tensión superficial σ_{25} 27.4 dina/cm y presión de vapor 6.83 mmHg (Riddick, 1986). Es tóxico si uno se sobreexpone a él y ocasiona irritación en los ojos, nariz y garganta; dolor de cabeza, vértigo y desvanecimiento; inflamación de cornea y visión borrosa (Merck, 1996). El reactivo utilizado es marca Aldrich con pureza > 99% en mol.

2-Butoxi(eto)anol (Sinónimos : Eter monobutílico del etilenglicol; 3-oxaheptanol y butil celosolve) Fórmula condensada $C_6H_{14}O_2$ y desarrollada $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (C_4E_1). Líquido incoloro miscible en agua, alcoholes, éteres, glicerina, acetona y dimetilformamida. P.M. 118.176 g/mol, p.eb. 170.2 °C, p.f. -75 °C, ρ_{25} 0.89625 g/cm³, η_{25} 3.15 cp, σ_{25} 27.4 dina/cm y presión de vapor 0.852 mmHg (Riddick, 1986). Se prepara a partir de la reacción de óxido de etileno con butanol. Puede formar peróxidos explosivos e inestables. Éste compuesto se usa ampliamente en la industria como solvente para celulosa, pinturas, lacas, tintes, barnices y en el lavado en seco. Es dañino si se inhala, traga o absorbe por la piel. Su toxicidad está asociada con cambios en la sangre y con efectos secundarios sobre órganos como el hígado, bazo y riñón. También es irritante del sistema respiratorio (Merck, 1996). El reactivo utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada por el fabricante del 99% en mol.

2-Butoxi(eto)anol (Sinónimos : éter mono butílico del dietilenglicol o butil carbitol) Fórmula condensada $C_8H_{18}O_3$ y desarrollada $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (C_4E_2). Líquido prácticamente inodoro, miscible en agua y en aceites. P.M. 162.23 g/mol, p.eb. 230.4° C, p.f. -68.1° C, ρ_{20} 0.9536 y η_{20} 1.4258 (Riddick, 1986). (Merck, 1996). El reactivo utilizado es marca Aldrich con una pureza 99% en mol.

Agua H₂O. Se usó agua destilada y luego desionizada en un sistema Nanopure de Barnsted (Dubuque, IA, USA) con una resistividad específica de 18 M Ω . Ésta agua se almacenó en un recipiente de teflón libre de impurezas "bag in a bottle" de Berghof (Concord, CA, USA) para mantener su calidad. Se usó como

disolvente para las soluciones acuosas. Sus propiedades son: P.M. 18.015 g/mol, P.eb. 100.0 °C, P.f. 0.0 °C, ρ_{25} 0.997047 g/cm³, η_{25} 0.89025 cp, σ_{25} 71.81 dina/cm (Riddick, 1986).

Formamida HCONH₂. Líquido incoloro, irritante, higroscópico, soluble en agua y acetona (Merck, 1996). P.M. 44.032 g/mol, P.eb. 210.5 °C, P.f. 2.55 °C, ρ_{25} 1.12915 g/cm³, η_{25} 3.302 cp, σ_{25} 58.15 dina/cm (Riddick, 1986). Se prepara a gran escala a partir de monóxido de carbono y amonio a alta presión y temperatura. Líquido ligeramente viscoso, inodoro e incoloro. Miscible con agua, metanol, etanol, acetona, ácido acético, dioxano, etilén glicol, glicerol, fenol. Ligeramente soluble en eter y benceno. Disuelve caseína, glucosa, alcohol polivinílico, nylon y cloruros de zinc, cobalto, cobre, acero aluminio y niquel. Moderadamente irritante a la piel y membranas mucosas. Se debe evitar el contacto e inhalación con éste compuesto ya que afecta el sistema cardiovascular (Merck, 1996). La formamida utilizada es marca Aldrich con una pureza del 99% mol.

N-Metilformamida HCONH(CH₃). Líquido incoloro, irritante, soluble en agua y acetona (Merck, 1996). P.M. 58.059 g/mol, P.eb. 180 - 185 °C, P.f. -3.8 °C, ρ_{25} 0.9988 g/cm³, η_{25} 1.65 cp, σ_{25} 39.46 dina/cm (Riddick, 1986). (Merck, 1996). Produce efectos irritantes en ojos y piel (Sax, 1984). El reactivo utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada por el fabricante del 99% mol.

N,N-Dimetilformamida HCON(CH₃)₂. Líquido incoloro con olor a amina, miscible en agua, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, éter dietílico y acetona (Merck, 1996). P.M. 72.086 g/mol, P.eb. 153.0 °C, P.f. -60.43 °C, ρ_{25} 0.94387 g/cm³, η_{25} 0.802 cp, σ_{25} 36.42 dina/cm (Riddick, 1986). Se obtiene por la

reacción de dimetilamina y ácido fórmico o por la reacción de dimetilamina y cianida de hidrógeno o cianida de hidrógeno y metanol. La N,N-dimetilformamida es moderadamente flamable. Síntomas potenciales por sobreexposición son náusea, anorexia, diarrea, vómito y cólico; daño al hígado, presión arterial alta, dermatitis (Merck, 1996). El líquido y vapor irrita los ojos y piel por sobreexposición puede causar conjuntivitis (Graham, 1992). El reactivo utilizado es marca Aldrich con una pureza del 99%.

Etilenglicol (1,2 -etanodiol, 1,2-dihidroxietano y 2-hidroxietanol) $(\text{CH}_2\text{OH})_2$. Líquido incoloro higroscópico de sabor dulce y viscoso, soluble en agua, compuestos alifáticos, alcoholes, glicerina, ácido acético, acetona, cetonas, etc.. Ligeramente soluble en éter dietílico e insoluble en benceno, hidrocarburos clorados, petróleo y aceites (Merck, 1986). P.M. 62.068 g/mol, P.eb. 197.54 °C, P.f.-12.6 °C, ρ_{25} 1.11 g/cm³, η_{25} 26.09 cp, σ_{20} 48.69 dina/cm (Riddick, 1986). Se obtiene actualmente a través de la hidrólisis de óxido de etileno con un gran exceso de agua bajo condiciones neutrales, produciendo principalmente el monómero. Se usa como humectante industrial, solvente en la pintura y plásticos industriales. En la formulación de tintas para impresora, estampas y bolígrafos. El etilenglicol es un líquido inflamable. A temperaturas elevadas el vapor es tóxico por inhalación y por exposiciones prolongadas puede causar irritación de nariz, garganta, dolor de cabeza y pérdida de color en la visión (Graham, 1992)). Peligroso cuando se ingiere, causa depresión, vómito, coma, falla respiratoria, convulsiones, daño renal el cual puede preceder a anuria, uremia, muerte (Merck, 1996). El etilenglicol utilizado es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

Dietilenglicol (3-oxapentano 1,5-diol) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Líquido incoloro, limpio, viscoso y prácticamente sin olor. Soluble en agua, compuestos alifáticos, alcoholes, etc. e insoluble en benceno e hidrocarburos clorados (Merck, 1996). P.M. 106.121 g/mol, P.eb. 245.69 °C, ρ_{20} 1.1164 g/cm³, η_{25} 30 cp, σ_{20} 48.5 dina/cm (Riddick, 1986). Se obtiene como un subproducto en la producción de etilén glicol o directamente por la reacción de etilén glicol con óxido de etileno. El dietilenglicol es un químico estable e inflamable a altas temperaturas. El dietilén glicol no irrita piel ni ojos; es absorbido por la piel sin producir efectos adversos (Graham, 1992). Síntomas de ingestión similares a los del etilén glicol. Envenenamiento fatal como resultado de su uso como solvente en elixires. (Merck, 1996). El reactivo que se usó es marca Aldrich con una pureza reportada del 99%.

1,2 Propanodiol (Propilenglicol o trimetilglicol) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$. Líquido incoloro viscoso, higroscópico, soluble en agua, alcohol etílico y éter etílico (Merck, 1996). P.M. 76.095 g/mol, P.eb. 187.6 °C, P.f. -60 °C, ρ_{25} 1.0328 g/cm³, η_{20} 56.0 cp, σ_{25} 36.51 dina/cm (Riddick, 1986). Se obtiene por la hidrólisis de óxido de propileno. La hidrólisis es llevada a cabo bajo presión y a altas temperaturas sin catalizador (Graham, 1992). El 1,2 propanodiol es estable bajo condiciones normales, pero tiende a oxidarse a altas temperaturas (Merck, 1996). La inhalación parece no tener efectos adversos. No causa irritación en los ojos y al contacto con la piel puede causar inflamación y úlcera en algunos individuos (Graham, 1992). El 1,2 propanodiol usado es marca Aldrich con una pureza del 99%.

2.3 Composición.

Para todos los sistemas estudiados el primer paso es la selección de al menos diez composiciones de fracción mol alrededor de la región diluida para poder estudiar la conducta volumétrica de los anfífilos C_4E_n (con E de 0 a 2) en esta zona a 25° C. En general, para todos los sistemas se seleccionaron composiciones que van, en fracción mol, desde ≈ 0.002 hasta 1, asegurando de esta manera obtener el comportamiento volumétrico a través de todo el intervalo de composición.

El siguiente paso después de hacer la selección de las composiciones es escoger el volumen total de cada solución y realizar los cálculos necesarios para preparar las mismas. Para cada solución se eligió preparar cinco mililitros totales de cada composición. Como todos los reactivos utilizados son líquidos a temperatura ambiente, se utilizó la ecuación 1 para calcular el volumen del soluto V_1 a agregar para obtener la fracción mol deseada X_1 en el volumen total escogido V_T , conociendo la fracción mol, densidad y peso molecular del solvente (X_2 , ρ_2 y M_2) y la densidad y peso molecular del soluto (ρ_1 y M_1) de cada sistema.

$$V_1 = V_T / (1 + (X_2 \rho_1 M_2 / X_1 \rho_2 M_1)) \quad (1)$$

El volumen del solvente V_2 se calcula de $V_2 = V_T - V_1$. Estos volúmenes son solo aproximados ya que la composición real se obtiene pesando cada componente.

El tercer paso es preparar con extremo cuidado las soluciones requeridas para cada sistema y obtener el peso de cada componente de la solución para después calcular la fracción mol y su incertidumbre. Todas las soluciones se prepararon en matraces aforados de vidrio con tapón esmerilado y capacidad de cinco mililitros. Cada matraz contiene un pequeño imán cubierto de teflón para agitar magnéticamente. El procedimiento consiste en tarar primero el matraz tapado conteniendo el magneto en una balanza analítica Mettler AT250 en el intervalo de precisión $\pm 0.0001\text{g}$. Esta balanza regula automáticamente los factores perturbadores originados por corrientes de aire, atracción terrestre variable, variaciones en la base o fluctuaciones de temperatura. Para preparar las composiciones y evitar pérdidas por evaporación se agregó primero el componente de menor presión de vapor de acuerdo con la tabla 5.

COMPONENTE	PRESIÓN DE VAPOR (mmHg)
C4E0	6.83
C4E1	0.852
C4E2	
Formamida	0.023
N-Metilformamida	0.40 @ 44 °C
N,N-Dimetilformamida	3.70
Etilénglicol	0.089
1,2-Propanodiol	0.133
Dietilénglicol	0.005

Tabla 5. Presión de vapor de los reactivos empleados a 25 °C (Riddick, 1986)

De esta manera, en los sistemas estudiados se agregó primero, de una sola vez y hacia el fondo del matraz, el volumen del soluto sin degasificar contenido en jeringas de vidrio adecuadas. Entonces se tapó el matraz y se leyó el peso del componente uno g_1 hasta en cinco cifras decimales. Para agregar pequeños volúmenes se utilizaron jeringas de vidrio Hamilton de 100 y 500 μl y para volúmenes mayores se emplearon jeringas de vidrio de 2.5 y 5 ml. Todas las jeringas utilizadas cuentan con agujas largas de acero inoxidable. Finalmente se agregó el volumen del solvente sin degasificar utilizando jeringas de vidrio de 2.5 y 5ml y se tapó inmediatamente el matraz. Entonces se leyó el peso del componente dos más el peso del componente uno (g_1+g_2) hasta en cuatro cifras decimales.

Con los valores de los pesos uno g_1 y dos g_2 , sus incertidumbres absolutas ($\delta g_1 = 0.0002\text{g}$ y $\delta g_2 = 0.0003\text{ g}$), los pesos moleculares del soluto M_1 y del solvente M_2 (Riddick, 1986) y sus incertidumbres absolutas ($\delta M_1 = \delta M_2 = 0.001\text{ g/mol}$, Riddick, 1986) se calcularon las fracciones mol de las composiciones preparadas (X_1 y X_2) y sus incertidumbres absolutas (δX_1 y δX_2), siguiendo el procedimiento de propagación de incertidumbres por pasos en operaciones aritméticas (Taylor, 1991).

Los resultados de las fracciones mol calculadas se reportan en el apéndice I junto con el promedio de sus incertidumbres absolutas. Para cada valor experimental de composición se calcula su incertidumbre absoluta siguiendo el procedimiento de propagación de incertidumbres por pasos en operaciones aritméticas (Taylor, 1991). El procedimiento del cálculo de éstas y un ejemplo de aplicación se muestra en el apéndice II.

2.4 Densidad.

Las densidades de las soluciones estudiadas se determinaron con un densímetro de celda oscilante Sodev modelo 03D (Sherbrooke, P.Q., Canadá). Este equipo mide la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico (un tubo conteniendo la solución deseada) excitado electrónicamente. El principio es el siguiente: La masa total M del oscilador comprende la masa del tubo M_0 y la masa de la solución a estudiar $M_s = \rho V$, donde ρ es la densidad de la solución a investigar contenida en un volumen V . El modo de vibración de éste oscilador se supone igual al de una masa M unida a un resorte con una constante de elasticidad C realizando una vibración libre no amortiguada, así que su frecuencia de resonancia es $f = (1/2\pi)(C/M)^{1/2}$. El periodo de oscilación es $\tau = 1/f = 2\pi ((M_0 + \rho V)/C)^{1/2}$ y la densidad es $\rho = -M_0/V + [C/(4\pi^2)] \tau^2$; es decir:

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

de esta manera, la masa de la solución estudiada (contenida en un volumen fijo y determinado entre los puntos de soporte del oscilador al cuerpo del equipo) cambia la frecuencia natural del oscilador y su densidad puede determinarse fácilmente, conociendo su periodo de oscilación en la celda τ y las constantes A y B que sólo dependen del diseño del instrumento (Picker, 1974).

El diseño del densímetro utilizado comprende un tubo de acero inoxidable con forma de V con 0.11 cm ϕ_{ext} . y 0.08 cm ϕ_{int} . que se encuentra soldado a una sección de bronce que cierra un recipiente de cobre. La frecuencia de vibración

del tubo se activa y mantiene con un traductor magnético conectado a un circuito electrónico (figura 12).

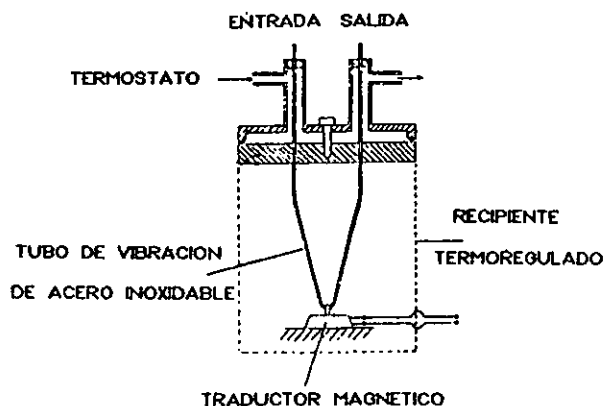


Figura 12. Esquema del densímetro de celda oscilante (Picker, 1974)

El periodo de oscilación del tubo lleno de solución ($\approx 2000 \mu\text{s}$) se mide con un contador universal de alta resolución ($10^{-5} \mu\text{s}$), conectado a un microprocesador que puede calcular valores promedio del periodo entre 10, 100, 1000, 10000 y 100000 ciclos. Mientras más ciclos se toman en el promedio, el periodo es más preciso, pero el tiempo de lectura se alarga. Con promediar 10^4 ciclos, se obtienen periodos con cuatro cifras significativas (en intervalos de ≈ 20 s), suficientes para alcanzar una precisión en la densidad de 3 ppm (Picker, 1974). Para poder obtener esta precisión se necesita además contar con una estabilidad en la temperatura de ± 0.001 K, que se logra con el control de temperatura Sodev modelo CT-L (Sherbrooke, P.Q., Canadá) y una microbomba que circula el fluido termostático (solución acuosa de etilenglicol al 20% peso) por el densímetro con un flujo de 2 L/min.

Este densímetro alcanza un equilibrio térmico rápidamente (\approx 2-3 minutos), y así puede ser trabajado en forma estática, donde sólo se requieren alrededor de 0.5 ml para llenar el tubo oscilante, o en forma continua, donde requiere un flujo de \approx 0.5 cm³/min para obtener lecturas reproducibles. En todos los experimentos se trabajó en la forma continua, a presión atmosférica y a la temperatura de 25 °C oscilando en \pm 0.001 K o menos durante varias horas, medida (en volts) con un termistor calibrado con un termómetro de resistencia de platino.

Los líquidos se introdujeron por gravedad en el densímetro. El flujo se reguló y mantuvo constante en \approx 1 ml/min con ayuda de bombas peristálticas Gilson, modelos Miniplus 2 y 3 (Villers le Bel, Francia) ubicadas a la salida del densímetro. Se introduce primero un líquido de referencia de mayor densidad que los solventes; en este caso se empleó tetracloruro de carbono (CCl₄, ρ = 1.58439 g/cm³ Riddick, 1986); después se introduce el solvente del sistema, después cada solución y al final el otro líquido de referencia, el que posee una menor densidad que cualquiera de los anfilios; en este caso se empleó ciclohexano (C₆H₁₂, ρ = 0.77389 g/cm³, Riddick, 1986). De esta manera, las densidades de las soluciones estudiadas son interpoladas entre dos valores que se conocen con una alta precisión.

Se trabajó en la opción de promediar 10⁴ ciclos y se obtuvieron por lo menos diez periodos promedio con cuatro cifras decimales similares (que se generan en \approx 5 min luego de que cada líquido entra al densímetro), que fueron a su vez promediados. Con estos periodos promedio obtenidos en μ s con cuatro cifras decimales para el solvente y el líquido de referencia correspondiente y con

sus densidades reportadas en la literatura, se obtienen los valores de las constantes A y B utilizando la ecuación 2. Con A y B (obtenidas independientemente en cada experimento, para asegurar su reproducibilidad) y con los periodos promedio de cada solución, se calcula su densidad.

Bajo estas condiciones y considerando el cuidado que se tuvo en la preparación de las composiciones y la precisión con que se conocen las densidades de los líquidos de referencia, se estima que las densidades de todas las soluciones de los sistemas estudiados tienen una incertidumbre experimental de 0.00001 g/cm^3 , que es del orden de las reportadas en la literatura para la misma técnica (Picker, 1974, Roux, 1986, Inglese, 1996).

Los resultados de las densidades calculadas se reportan en el apéndice I junto con el promedio de sus incertidumbres absolutas calculadas para cada valor con el procedimiento de propagación de incertidumbres por pasos en operaciones aritméticas (Taylor, 1991) (ver apéndice II).

2.5 Volumen molar aparente.

Si V es el volumen (en cm^3) de un sistema binario, entonces su valor depende de la temperatura T , la presión P y los números de moles n_1 (soluto) y n_2 (solvente). El volumen molar aparente del soluto $\phi_{v,1}$ (cm^3/mol) se define como:

$$\phi_{v,1} = \frac{V - n_2 V_{\text{molar},2}^{\circ}}{n_1} = \frac{V_{\text{molar}} - x_2 V_{\text{molar},2}^{\circ}}{x_1} \quad (3)$$

donde V es el volumen (en cm^3) extensivo de la solución y del solvente puro, y los parámetros V_{molar} y $V_{\text{molar},2}^{\circ}$ son los volúmenes intensivos respectivos. De acuerdo con esta definición, cuando $x_1 = 1$, $\phi_{v,1}$ será igual al valor $V_{\text{molar},1}^{\circ}$ del soluto puro.

Una forma de interpretar el significado del volumen molar aparente del soluto es considerar el volumen extensivo V total de la solución en función del número de moles de soluto (figura 13). Al restarle a la propiedad total de la solución V la porción extensiva atribuida al solvente $n_1V_1^\circ$ (V_1 en la figura 13), el valor resultante es la contribución extensiva aparente del soluto a V de la solución. Y al dividir esta cantidad por el número de moles del soluto se obtiene la contribución intensiva aparente de V debida al soluto (es decir $\phi_{v,1}$), suponiendo que el solvente se comporta idealmente. En la figura 13 también se aprecia también el valor de la derivada $\partial V/\partial n_i$, i.e. el volumen molar parcial V_i .

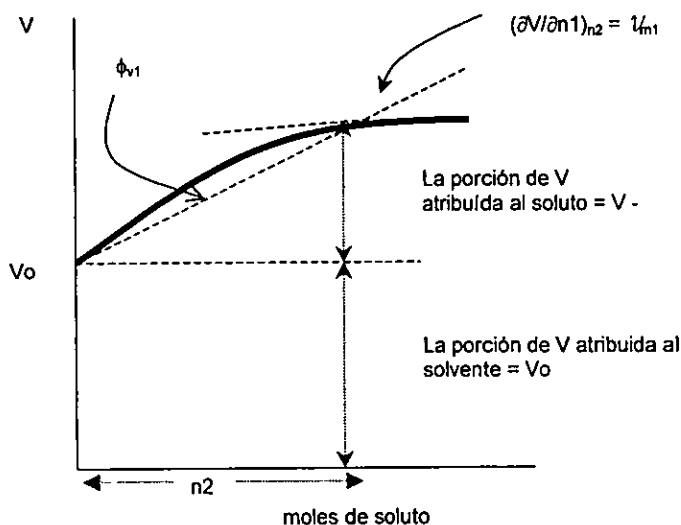


Figura 13. Interpretación de las propiedades molares parcial y aparente (Klotz, 1994).

En la práctica, para calcular la propiedad molar aparente se cuenta con valores de x_1 , x_2 y densidades de cada solución, así como las densidades ρ y los pesos moleculares M de los componentes puros. El primer paso es calcular los valores molares del volumen (en cm^3/mol) de cada componente puro y de la solución utilizando:

$$V_i (\text{cm}^3/\text{mol}) = M_i (\text{g/mol}) / \rho_i (\text{g/cm}^3) \quad (4)$$

Cuando se calculan los valores molares de la solución binaria, su peso molecular requerido en el cálculo se evalúa con:

$$M_{\text{solución}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (5)$$

Con estos valores y la ecuación 3 se calcula fácilmente el volumen molar aparente $\phi_{v,1}$ del soluto en todo el intervalo de composición trabajado.

Para cada valor experimental del volumen molar aparente ($\phi_{v,1}$) se calcula su incertidumbre absoluta siguiendo el procedimiento de propagación de incertidumbres por pasos en operaciones aritméticas (Taylor, 1991). Los resultados experimentales de todos los sistemas medidos y sus incertidumbres promedio se reportan en el Anexo I. El procedimiento del cálculo de éstas y un ejemplo de aplicación se muestra en el apéndice II.

CAPITULO III

ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sistema 2-butoxietanol en agua.

Para verificar la confiabilidad de la técnica empleada y de los resultados experimentales obtenidos, se midió la densidad (ρ) y se calculo ϕ_{V1} del sistema 2-butoxietanol en agua (1), en todo el intervalo de composición a 25° C y los resultados obtenidos se compararon con los valores de la literatura (Roux, 1979). En la figura 14 se observa la reproducibilidad del cambio de pendiente de la densidad alrededor de la agregación del anfifilo, en la zona diluida de composición.

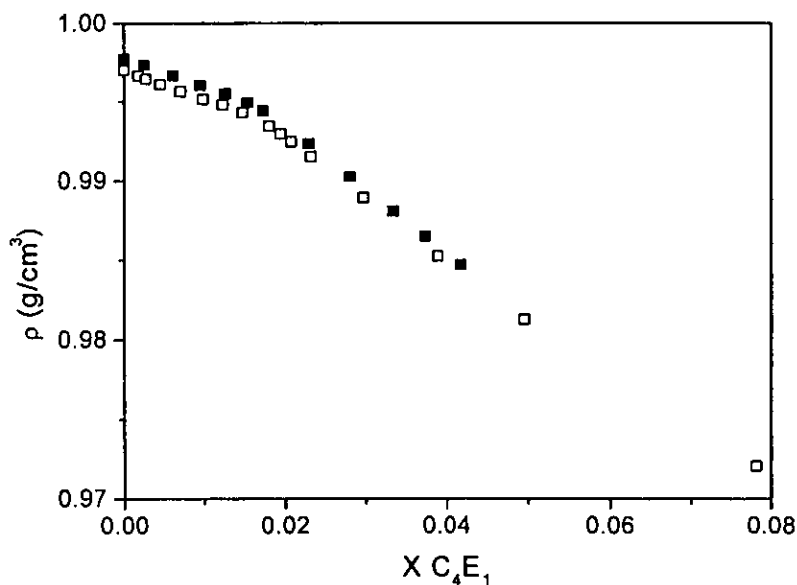


Figura 14. Densidad del sistema 2-butoxietanol + agua experimental (■), y literatura (□)

(Roux, 1979)

Los resultados de ϕ_{V1} en todo el intervalo de composición se muestran en la figura 15. En ella se puede ver que existe una diferencia pequeña en los primeros puntos obtenidos con respecto a los valores reportados : $V_1^* = 123.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Roux, 1979) y $V_1^* = 122.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en nuestros datos, y que el cambio en volumen molar de la situación de dilución infinita al valor del compuesto puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$ es de $8.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y de $7.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en nuestro caso. En el resto de la figura se obtienen la misma conducta para este anfífilo, comprobando así la validez de nuestros resultados.

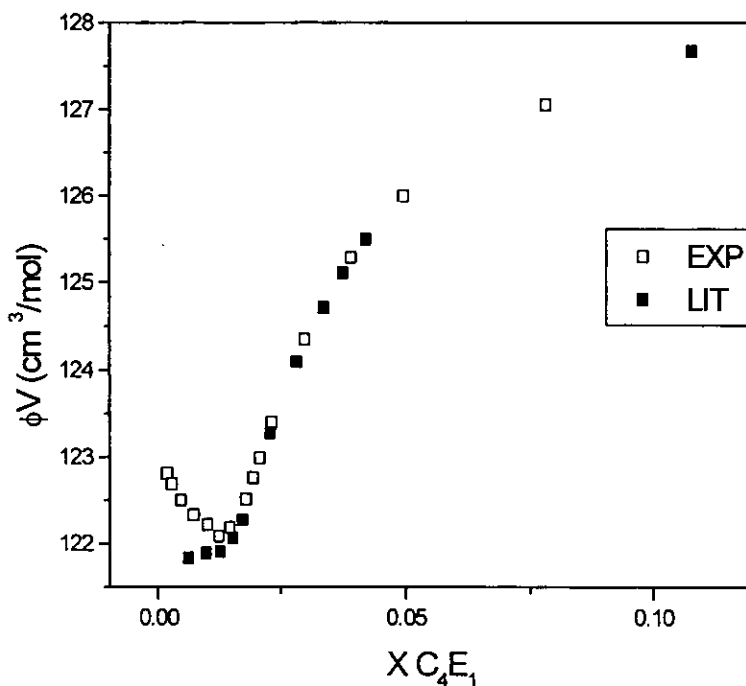


Figura 15. Volumen molar aparente del sistema 2-butoxi etanol + agua (■) experimental, (□) literatura (Roux, 1979) a 25° C.

3.2 Sistema C_4E_0 + Amidas.

Para verificar la confiabilidad de la técnica empleada y de los resultados experimentales obtenidos en sistemas similares a los estudiados se determinó el ϕ_V del anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida (DMF) y los resultados obtenidos se compararon con los reportados en la literatura (Zegers, 1984 & Inglese, 1996) (figura 16).

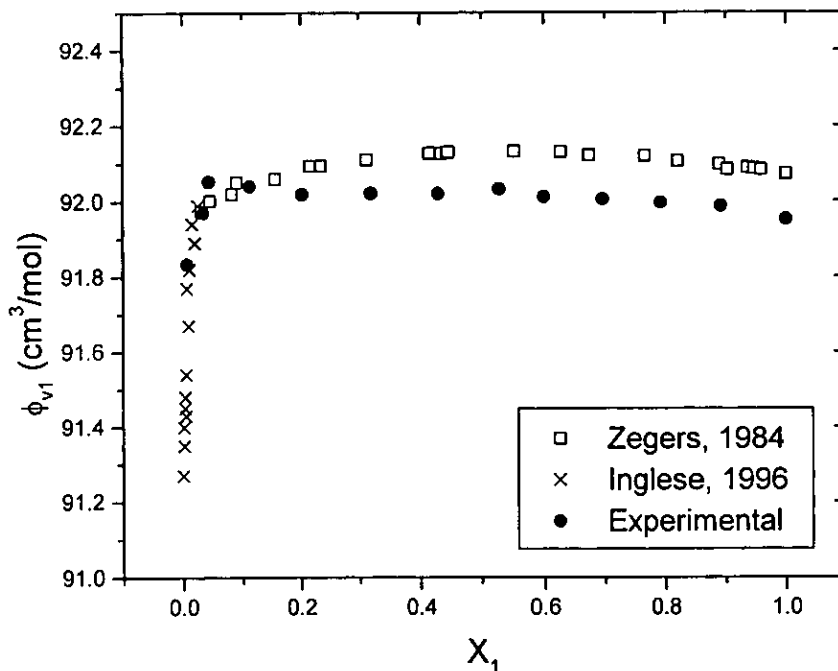


Figura 16. Volumen molar aparente experimental del sistema C_4E_0 + N,N-dimetilformamida a 25°C y su comparación con valores de la literatura.

Se obtuvo un aumento rápido de ϕ_V en la región diluida ($X < 0.1$) después del cual ϕ_V se mantiene prácticamente constante hasta llegar al valor del compuesto puro ($V_1^\circ = 92.078 \text{ cm}^3/\text{mol}$). La desviación de los valores experimentales en la región concentrada es de $0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ con respecto a los valores de la literatura (Zegers, 1984), magnitud que está dentro de nuestra precisión experimental. En la región diluida sólo se obtuvieron pocos puntos y, sin embargo, se ajustan a la conducta reportada (Inglese, 1996).

El valor a dilución infinita ($V_1^\circ = 91.79 \text{ cm}^3/\text{mol}$) se obtuvo de la ordenada al origen al ajustar a una línea recta los primeros datos (figura 17)

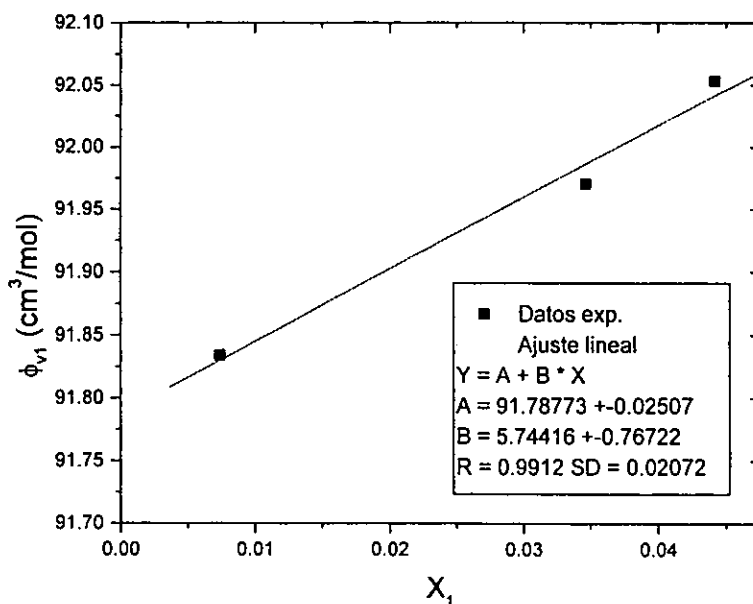


Figura 17. Obtención del ϕ_V a dilución infinita del anfililo C_4E_0 en DMFa 25°C

El valor estándar obtenido $V' = 91.79 \text{ cm}^3/\text{mol}$ se encuentra alejado 0.51 unidades del valor reportado en la literatura ($V' = 91.27 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Inglese, 1996), que significa un error menor al 1 %. De igual forma se obtuvo el valor del volumen estándar para todos los sistemas estudiados.

Para el sistema con N-metilformamida se observa una conducta más radical de ϕ_V que con N,N-dimetilformamida (figura 18).

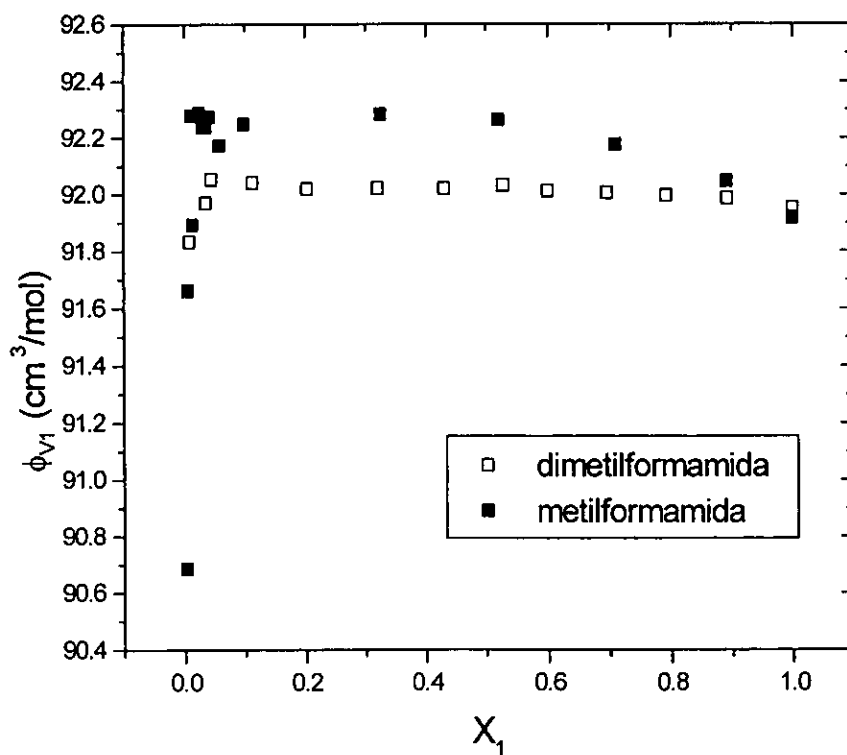


Figura 18. Volumen molar aparente experimental de los sistemas C_4E_0 + (■) N-metilformamida, y (□) N,N-dimetilformamida a 25°C

Se obtuvo un volumen molar a dilución infinita menor que el del soluto puro ($V_1^* = 90.27 \text{ cm}^3/\text{mol}$, obtenido en forma similar al de la figura 17) y también en un aumento rápido en la región diluida, pero éste alcanza en $X_1 \approx 0.1$ un valor de $\phi_V \approx 92.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ que es mayor al del soluto puro. A partir de $X_1 \approx 0.5$ comienza a descender hasta el valor correspondiente a la especie pura.

Para comparar ambas conductas, en la tabla 6 se presenta el volumen molar estándar (V_1^*), el cambio en volumen molar de la situación de dilución infinita al valor del compuesto puro ($\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$) el volumen molar del solvente puro (V_2) y su diferencia con el valor experimental promedio $V_1 = 91.93 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (ΔV).

Solvente	V_1^*	$\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$	V_2	ΔV
N-MF	90.27	1.66	58.03	33.89
N,N-DMF	91.79	0.14	76.36	15.57

Tabla 6. Volumen molar estándar de C_4E_0 en amidas (V_1^* , i. e. a dilución infinita), su diferencia con respecto al volumen molar del C_4E_0 puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, volumen molar del solvente puro y su diferencia con el soluto puro ΔV . Todos los valores están en cm^3/mol .

Se observa que DMF y el anfifilo tienen una diferencia importante en volumen, que puede explicar el ligero, pero menor volumen estándar que posee el anfifilo en estado diluido. El que el cambio sea tan pequeño puede deberse a interacciones favorables pues aunque este solvente no puede formar puentes de hidrógeno intramoleculares si puede formarlos intermolecularmente con el grupo hidroxilo del anfifilo.

La MF tiene una mayor diferencia de volumen con el anfífilo y este mayor efecto geométrico puede ser el responsable del menor volumen estándar que posee el anfífilo en estado diluido. Además, en este sistema pueden existir más interacciones favorables, tanto intra como intermoleculares. Finalmente, la conducta de ϕ_V de ambos sistemas indica que la ruptura de la estructura de estos solventes al introducir moléculas de este soluto es poco importante

3.3 Sistemas C_4E_0 + Polialcoholes.

En la figura 19 se muestran los resultados de ϕ_V del anfífilo C_4E_0 con etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol.

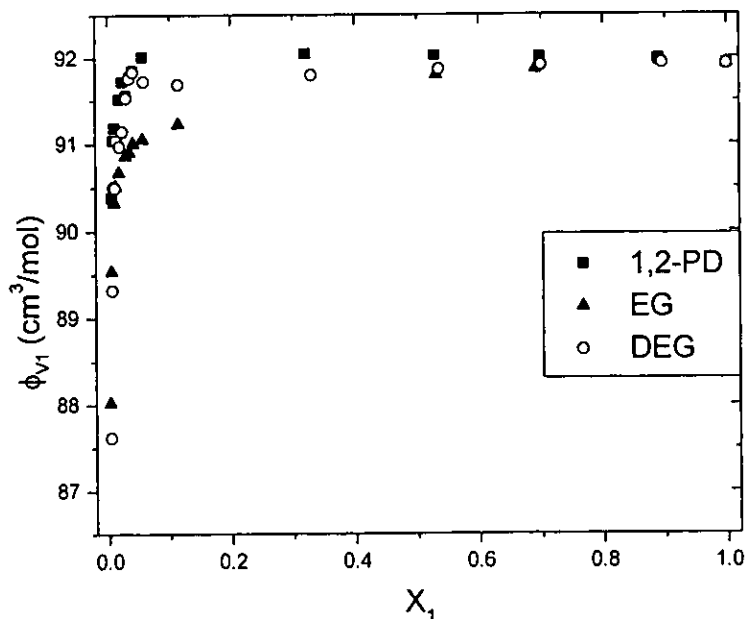


Figura 19. ϕ_V de C_4E_0 en (■) 1,2-propanodiol, (▲) etilenglicol y (○) dietilenglicol a 25° C.

Se observa en la gráfica un comportamiento similar al ya observado : se parte de volúmenes molares a dilución infinita menores al del solvente puro ($U' = 87.68$ en etilenglicol, $U' = 90.31$ en 1,2-propanodiol y $U' = 86.75$ dietilenglicol) , alcanzando en $X < 0.1$ un valor cercano al del soluto puro ($V_1 = 91.93 \text{ cm}^3/\text{mol}$) para propanodiol y dietilenglicol, después de la cual el comportamiento es casi constante hasta llegar al valor del compuesto puro. Esta conducta puede deberse al efecto geométrico y a la existencia de interacciones favorables entre alcoholes.

Es importante notar que en etilenglicol, luego del valor a dilución infinita y del aumento rápido en ϕ_V , en $X \approx 0.1$ se alcanza un valor cercano al del soluto puro pero menor en una unidad, tal vez, debido a la estructura tridimensional del solvente que evita que el soluto se expanda libremente.

Para analizar el primer efecto, en la tabla 6 se presenta el volumen molar estándar (U'), el cambio en volumen molar de la situación de dilución infinita al compuesto puro ($\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$) el volumen molar del solvente puro (V_2) y su diferencia con el valor experimental promedio del soluto $V_1 = 91.93 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (ΔV).

Solvente	U'	$\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$	V_2	ΔV
Etilén glicol	87.68	4.25	55.80	36.13
1,2-propanodiol	90.31	1.62	73.66	18.27
Dietilén glicol	86.75	5.18	95.34	-3.41

Tabla 7. Volumen molar estándar de C_4E_0 en polialcoholes (V_1^* , i. e. a dilución infinita), su diferencia con respecto al volumen molar del C_4E_0 puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, volumen molar del solvente puro y su diferencia con el soluto puro ΔV . Todos los valores están en cm^3/mol .

Con base en la figura 19 y los datos de la tabla 7 se puede decir que: i) a pesar de que estos solventes presentan cierto grado de estructura en estado puro, el rompimiento de ésta al introducir las moléculas de soluto no es importante; ii) el efecto en ϕ_V de las interacciones presentes (favorables entre los grupos hidroxilo del soluto y los del solvente como puentes de hidrógeno soluto-soluto y solvente-solvente, y desfavorables entre los grupos hidroxilo y las cadenas hidrocarbonadas) son difíciles de estimar; y iii) la diferencia en tamaño molecular de los componentes de la mezcla es el efecto predominante en la conducta de ϕ_V , así, una mayor diferencia en los volúmenes molares de soluto y solvente produce una mayor disminución del volumen estándar.

En el caso del dietilenglicol, la mezcla de este solvente con el n-butanol genera un sistema único entre los estudiados donde el solvente posee un volumen molar mayor que el soluto, lo que genera un ΔV negativo pero pequeño. El efecto de este factor es producir el mayor $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$ de los sistemas estudiados, lo que parece indicar que si se quiere disminuir al máximo el volumen estándar de un soluto uno debe mezclarlo con un solvente de mayor volumen molar que el correspondiente al soluto puro.

3.4 Sistema C_4E_1 + Amidas.

Los resultados de ϕ_V obtenidos del soluto C_4E_1 en solución con formamida y sus derivados fueron graficados contra la composición (Figura 20). Se observa que, en los tres casos, se parte de un volumen molar a dilución infinita menor al del soluto puro ($V' = 129.49$ en formamida, $V' = 124.79$ en N-metilformamida y $V' =$

131.21 en N,N-dimetilformamida). En el caso de formamida y N,N-dimetilformamida el aumento obtenido en ϕ_v es lineal, hasta alcanzar el valor del soluto puro ($V_1 = 131.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$), lo que indica que la presencia o ausencia de estructura en el solvente (efecto solvofóbico) no afecta la conducta ϕ_v de este soluto.

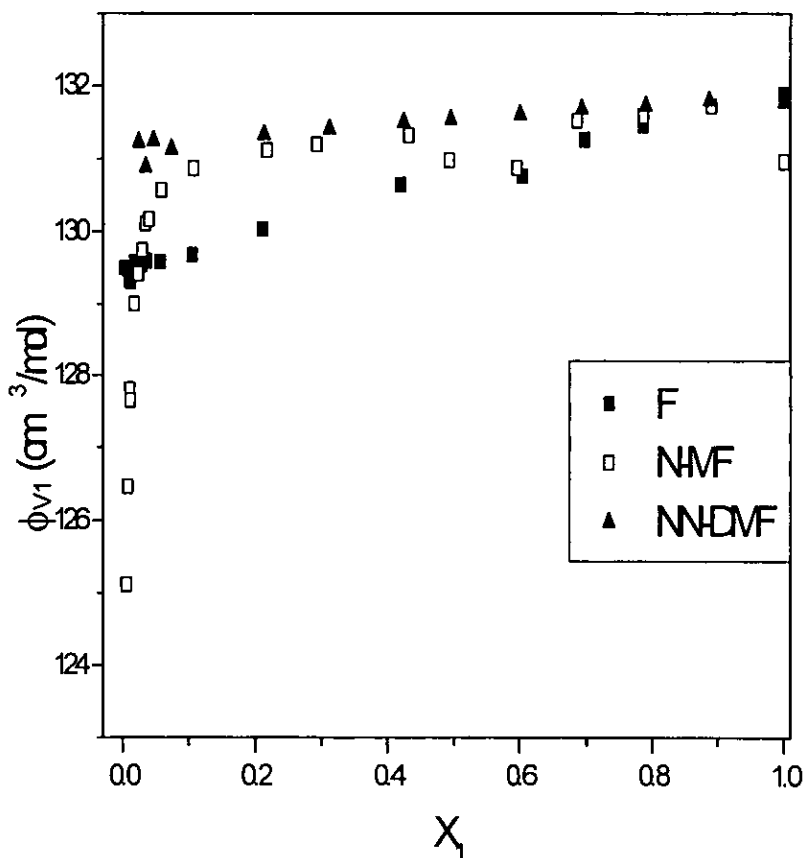


Figura 20. Volumen molar aparente (ϕ_v) del sistema C_4E_1 + (■) formamida, (□) N-metilformamida, (▲) N,N-dimetilformamida, a 25° C

En esta figura se observa que la conducta de ϕ_v en formamida $X \approx 0.1$ inicia en un valor cercano al del soluto puro pero menor en algo mas que una unidad. Aquí, como en el sistema n-butanol con etilenglicol, tal vez esta conducta sea debido a la estructura tridimensional del solvente que evita que el soluto se expanda libremente.

En el caso de la N-metilformamida (donde el efecto de la estructura no es importante) se parte de un valor de $\phi_v = 124.79$ a dilución infinita y desde el cual aumenta rápidamente hasta una fracción mol de ≈ 0.08 , después del cual aumenta a una relación mucho menor hasta alcanzar el valor del soluto puro.

En los tres sistemas existe la posibilidad tanto de formar puentes de hidrógeno entre soluto-solvente como entre soluto-soluto. Es muy probable que existan otras interacciones dipolares así como interacciones de Van der Waals pero es difícil predecir el impacto de éstas a los valores de ϕ_v .

El efecto geométrico (la diferencia en el volumen molar de las especies en estado puro) puede explicar, en los tres casos, que el volumen a dilución infinita sea menor al del soluto puro. Una gran diferencia en volumen molecular puede facilitar la penetración de un componente dentro del otro, y cuanto más grande sea la diferencia más importante es la contribución a ϕ_v , que en estos casos, lo disminuye. Así, en la tabla 8 se presenta el volumen molar estándar (V_1), el cambio en volumen molar de la situación de dilución infinita al valor del compuesto puro ($\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$) el volumen molar del solvente puros (V_2) y su diferencia con el promedio experimental del soluto $V_1 = 131.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (ΔV).

Solvente	\bar{V}_1	$\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$	V_2	ΔV
Formamida	129.49	2.24	38.99	92.74
N-MF	124.79	6.94	58.03	73.70
N,N-DMF	131.21	0.52	76.36	55.37

Tabla 8. Volumen molar estándar de C_4E_1 en amidas \bar{V}_1 , $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, volumen molar (V_2) y diferencia con respecto al C_4E_1 puro (ΔV) en cm^3/mol .

Se observa que no existe correlación entre ΔV y \bar{V}_1 , tal vez porque se necesito la medición de un mayor número de datos en la región diluida.

3.5 Sistemas C_4E_1 + Polialcoholes.

Los resultados de ϕ_V obtenidos del soluto C_4E_1 en solución con etilénglicol, propanodiol y dietilénglicol fueron graficados contra la composición (Figura 21). Se observa que en los tres alcoholes el volumen molar a dilución infinita (\bar{V}_1) es menor que el volumen molar del C_4E_1 en estado puro ($V_1 = 131.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$), obteniendo $\bar{V}_1 = 131.79$ para 1,2-propanodiol, $\bar{V}_1 = 129.64$ en etilénglicol y $\bar{V}_1 = 130.81$ en dietilénglicol. La conducta se caracteriza principalmente por un aumento rápido de ϕ_V en la región diluida ($X < 0.1$). Éste aumento es gradual en etilénglicol y dietilénglicol, en contraste con el observado para 1,2-propanodiol, que aumenta rápidamente a partir del volumen molar a dilución infinita hasta alcanzar un valor muy similar al del compuesto puro ($131.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en $X \approx 0.02$), y a partir de este punto, se mantiene casi constante hasta llegar a $X = 1$ ($V_1 = 131.73$).

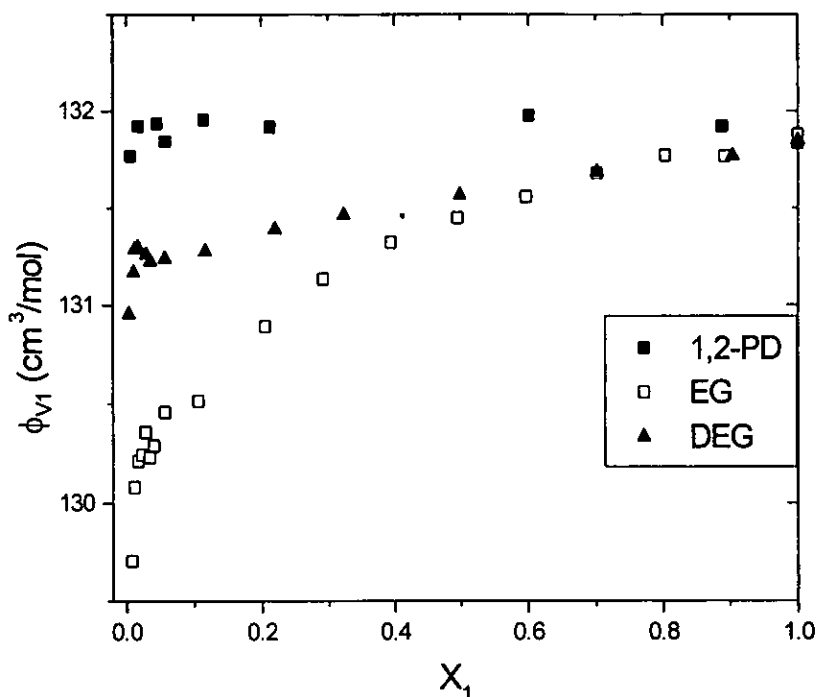


Figura 21. Volumen molar aparente (ϕ_V) del sistema C_4E_1 + (■) 1,2-propanodiol, (□) etilénglico y (▲) dietilénglico a 25 °C.

Es importante notar que en etilénglico y dietilénglico, luego del valor a dilución infinita y del aumento rápido en ϕ_V , en $X \approx 0.05$ se alcanza un valor cercano al del soluto puro pero menor en media unidad (DEG) y en algo más a una unidad (EG), tal vez, debido a la estructura del solvente que evita que el soluto se expanda libremente.

Para intentar analizar el efecto geométrico en la conducta de estos sistemas a dilución infinita se presenta V_1 , $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, V_2 y ΔV en la tabla 9.

Solvente	V_1'	$\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$	V_2	ΔV
Etilén glicol	129.64	2.09	55.80	75.93
1,2-propanodiol	131.79	-0.06	73.66	58.07
Dietylén glicol	130.81	0.92	95.34	36.39

Tabla 9. Volumen molar estándar de C_4E_1 en polialcoholes (V_1' , i. e. a dilución infinita), su diferencia con respecto al volumen molar del C_4E_1 puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, volumen molar del solvente puro y su diferencia con el soluto puro ΔV . Todos los valores están en cm^3/mol .

Se observa que, entre EG y DEG, al aumentar ΔV el volumen estándar V_1' es menor. Esto no ocurre para el PG, tal vez por el insuficiente número de datos en esta región.

Con base en la figura 21 y la tabla 9 se puede decir que: i) no es evidente el efecto de la estructura del solvente en la conducta a dilución infinita de ϕ_V ; ii) es difícil visualizar el efecto de las interacciones presentes en la conducta de ϕ_V en todo el intervalo de medición, y iii) el efecto geométrico juega un papel importante en la conducta a dilución infinita de ϕ_V .

3.6 Sistema C_4E_2 + Amidas.

Los resultados de ϕ_V obtenidos fueron graficados contra la composición (Figura 22) y de estos se puede observar que en ambos casos se parte de un volumen molar a dilución infinita menor al valor promedio del soluto puro ($V_1' = 168.26$ en N-metilformamida y $V_1' = 169.67$ en N,N-dimetilformamida).

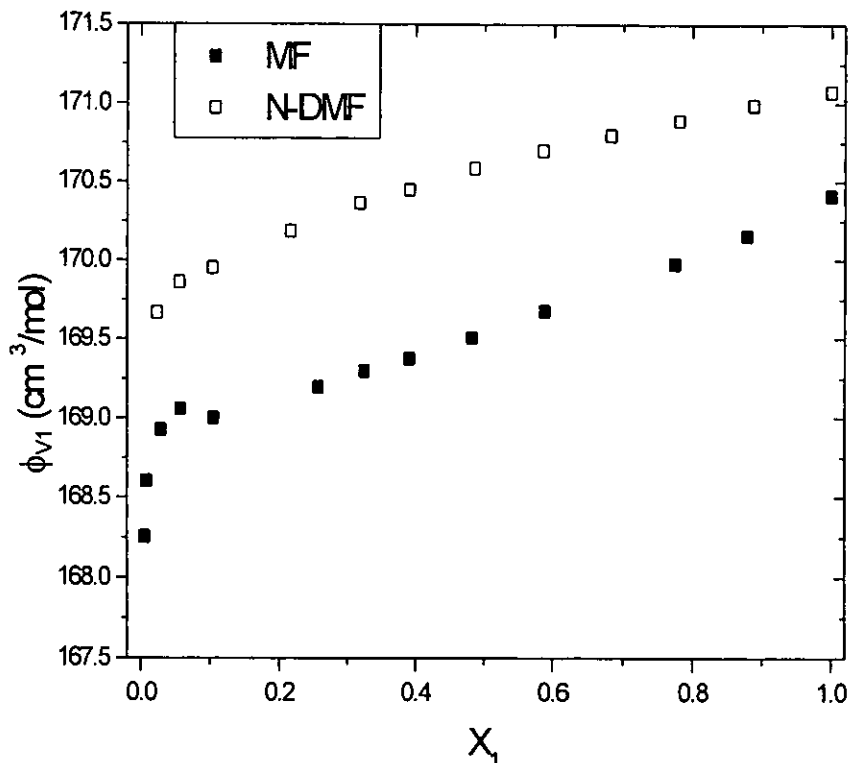


Figura 22. Volumen molar aparente del sistema C_4E_2 + (■) N-metilformamida y (□) N,N-dimetilformamida a 25° C.

En el caso de N-metilformamida el volumen estándar es inferior al del soluto puro en casi dos unidades y en el caso de N,N-dimetilformamida en poco más de una unidad de volumen. Este hecho y la variación menos gradual de la conducta de ϕ_V para NMF con respecto a DMF puede deberse a la presencia de cierto nivel de estructura en este solvente que impide la expansión libre del soluto.

Para intentar analizar el efecto geométrico en la conducta de estos sistemas a dilución infinita se presenta V_1 , $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, V_2 , y su diferencia con el valor experimental promedio del soluto puro ($V_1 = 170.84 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ΔV en la tabla 10.

Solvente	V_1'	$\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$	V_2	ΔV
N-MF	168.26	2.58	58.03	112.81
N,N-DMF	169.67	1.17	76.36	94.48

Tabla 10. Volumen molar estándar de C_4E_2 en amidas (V_1' , i. e. a dilución infinita), su diferencia con respecto al volumen molar del C_4E_2 puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, volumen molar del solvente puro y su diferencia con el soluto puro ΔV . Todos los valores están en cm^3/mol .

Se observa que existe una correlación en ambos casos, ya que al aumentar ΔV el volumen estándar V_1' es menor, y el cambio en volumen $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$ es mayor, como se ha encontrado en la mayoría de nuestros sistemas estudiados.

Con base en la figura 22 y la tabla 10 se puede decir que: i) el efecto de la estructura del solvente puede afectar la conducta ϕ_V (ya que en el solvente que presenta cierta estructura (metilformamida) se obtienen valores de ϕ_V menores); ii) es difícil visualizar el efecto de las interacciones presentes en la conducta de ϕ_V en todo el intervalo de medición, y iii) debido a la gran diferencia en volumen molar que existe entre las especies, puede decirse que el efecto geométrico juega el papel más importante en la conducta a dilución infinita de ϕ_V .

3.7 Sistema C_4E_2 + Polialcoholes.

Con los resultados obtenidos se trazó la gráfica en función de la composición (Figura 23). En ella se observa un comportamiento similar al obtenido para el anfífilo C_4E_1 en los mismos solventes; es decir, que en los tres alcoholes el valor del volumen a dilución infinita es menor que el valor promedio del soluto puro, obteniendo $V_1' = 164.31$ en etilenglicol; $V_1' = 164.88$ en 1,2-propanodiol y $V_1' = 169.08$ en dietilenglicol.

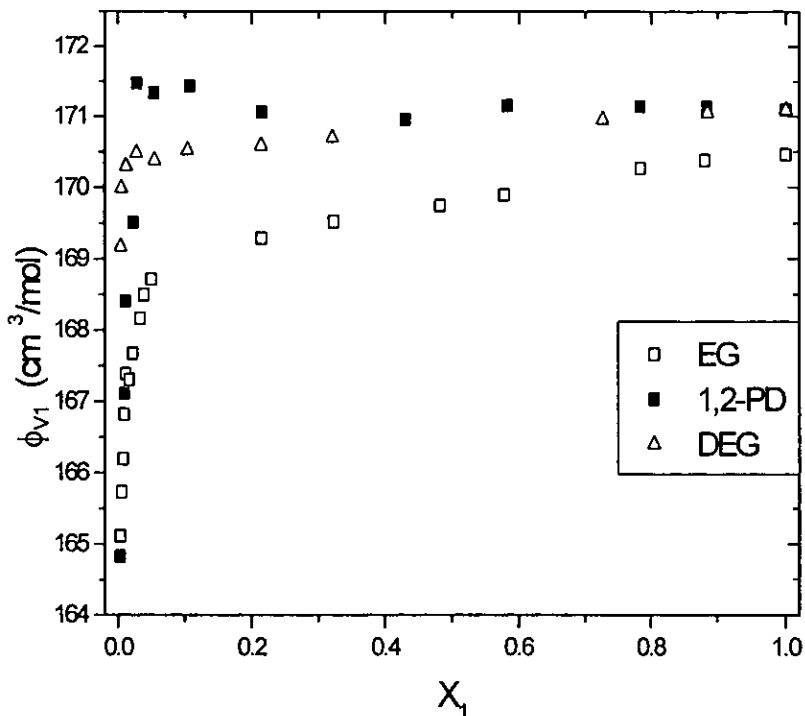


Figura 23. Volumen molar aparente de los sistemas C_4E_2 + (\square) etilénglicol, (\blacksquare) 1,2-propanodiol y (\triangle) dietilénglicol a 25°C .

La conducta de estos sistemas se caracteriza por un aumento rápido de ϕ_v en la región diluida ($X < 0.1$), sin embargo, para etilénglicol a partir de éste aumento el cambio en ϕ_v es gradual, en contraste con el observado para 1,2-propanodiol y dietilénglicol donde se alcanza rápidamente el volumen molar del soluto puro. ($171.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en $X \approx 0.03$). Esto puede deberse, tal vez, a la estructura presente en el etilénglicol.

En la tabla 11 se presentan los valores de V_1^* , $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, V_2 y ΔV .

Solvente	V_1^*	$\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$	V_2	ΔV
Etilén glicol	164.31	6.53	55.80	115.04
1,2-propanodiol	164.88	5.96	73.66	97.18
Dietilén glicol	169.08	1.76	95.34	75.50

Tabla 11. Volumen molar estándar de C_4E_2 en polialcoholes (V_1^* , i. e. a dilución infinita), su diferencia con respecto al volumen molar del C_4E_2 puro $\Delta V_{\infty \rightarrow \text{puro}}$, volumen molar del solvente puro y su diferencia con el soluto puro ΔV . Todos los valores están en cm^3/mol .

A diferencia de la conducta de los sistemas con C_4E_1 con los mismos solventes, aquí los tres solventes tienen un volumen molar menor al del soluto puro y esto permite obtener una correlación donde al aumentar ΔV el volumen estándar V_1^* es menor, lo que puede ser explicado con el efecto geométrico.

Con base en la figura 23 y la tabla 11 se puede decir que: i) a pesar de la existencia de cierto nivel de estructura en EG, ésta no afecta la conducta a dilución infinita de ϕ_v , ii) existen interacciones moleculares, pero es difícil predecir el impacto de estos efectos antagónicos sobre los valores de ϕ_v , y iii) al observar la diferencia en volumen molar de las especies, se puede establecer que el efecto geométrico es, de nueva cuenta, el que influye de manera más importante en la conducta de ϕ_v a dilución infinita.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES.

Mediante el análisis de la conducta del volumen molar aparente de soluciones acuosas del anfifilo del tipo C_mE_n con $m=4$ y $E=1$ y 2 , se obtuvo:

1. El comportamiento observado para todos los casos se caracteriza por: a) un volumen molar a dilución infinita (V') menor al del soluto en estado puro; b) un aumento rápido de ϕv en la región diluida después del cual el aumento es mucho menor (casi constante) hasta alcanzar el valor del soluto puro. El mismo comportamiento se observa para el anfifilo C_4E_2 (el más hidrofílico del grupo), demostrando que el efecto solvofóbico no afecta la conducta de ϕv . Dicho comportamiento es similar al reportado para el anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida. **En resumen, en la conducta volumétrica de estos anfifilos en los solventes tanto próticos como apróticos el efecto solvofóbico no está presente.**

2. Se comprobó que la conducta del volumen molar aparente de los anfifilos estudiados al mezclarlos con amidas y alcoholes depende, principalmente, del **efecto geométrico.**

3. Se obtuvo un **comportamiento de ϕv** para el anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida **similar al reportado en la literatura** (Zegers, 1984 e Inglese, 1996) lo que valida los resultados obtenidos en este trabajo.

4. Se encontró que el efecto solvofóbico no influye radicalmente la conducta del volumen molar aparente del anfifilo más hidrofílico del grupo (C_4E_2) y así, su conducta se asemeja más a la reportada para el anfifilo C_4E_0 en N,N-dimetilformamida, donde el efecto geométrico es el más importante.

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.

1. Completar el estudio termodinámico del volumen molar aparente de los anfifilos C_mE_n en la región diluida de los solventes estudiados en los sistemas donde haga falta, para poder establecer si existe una correlación entre la diferencia en volumen molar de los componentes de cada sistema y el volumen estándar.

2. Realizar estudios del volumen molar aparente con anfifilos de la misma familia pero con $m \gg 4$ y diversas n en una selección de los solventes estudiados para conocer la influencia que tiene el tamaño de la cadena alquílica en la conducta de esta propiedad.

3. Construir un modelo que prediga la conducta volumétrica de estos sistemas y que considere los efectos estructurales, las interacciones solvente-solvente y soluto-soluto presentes, y el efecto geométrico.

4. Determinar propiedades termodinámicas en solución para una selección de estos sistemas que permitan revelar el efecto estructural del solvente cuando este presente (como entalpías, capacidad térmica, etc.). Además, estas mediciones pueden ayudar a identificar cuáles de las interacciones solvente-solvente y soluto-soluto existentes son las dominantes.

CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

- Barton, A.F.M. (ed.) Alcohols With Water en Solubility Data Series A.S. Kertes (ed.) Vol. 15 Pergamon Press (1984).
- Challis B.C. & J.A. Challis "Amines and Related Compounds" en Comprehensive Organic Chemistry. Vol.2. J.O. Sutherland (ed.) pags. 957-999 Pergamon Press (1979)
- Costas, M. "La Fisicoquímica del Efecto Hidrofóbico" Boletín de Educación Química 6 (4) 91-98 (1987)
- Douheret, G; A. Roux, M.I. Davis; M.E.Hernández; H. Hoiland & E.Hogseth "Thermodynamics of aqueous mixtures of 2-(2-Hexyloxyethoxy)etanol at 5°C" *J.Sol.Chem* 22 1041-1062 (1993)
- Evans, D. F. & Wennerström, H. The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet pp 5-35 VCH Publishers (1994)
- Garawi R.E.; J.C. Dore & D.C.Champebney "Structural Studies of Liquid D-glycerol II. Molecular Conformations and Long Range Correlations" *Mol.Phys.* 62 475-487 (1987)
- Gibson R.E. & O.H. Loeffler "Pressure-Volume-Temperature Relations in Solutions. V. The Energy Volume Coefficients of Carbon Tetrachloride, Water and Etylene Glycol" *J.Am.Chem.Soc.* 63 898-906 (1941)
- Graham, T. (ed.) Chemical Safety Data Sheets Vol. 1 Solvents The Royal Society of Chemistry (1992)
- Guzmán, M. "Tensión superficial de n-alcoholes en formamida a 25°C" Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM (2000)
- Huque E. "The Hydrophobic Effect" *J. Chem. Educ.* 66 (7) 581-585 (1989)
- Ikada E. "Dielectric Properties of Some Diols" *J.Phys.Chem.* 75 1240-1246 (1971)

- Inglese, A.; Mavelli, F.; De Lisi, R. & Milioto, S. "Group Contributions to the Infinite Dilution Partial Molar Volumes of Alkanes, Alcohols, and Glycols in Polar Organic Solvents" *J. Sol. Chem.* **26** (3) 319-336 (1997)
- Jorgensen W.L. "Simulation of Liquid Ethanol Including Internal Rotation" *J. Am. Chem. Soc.* **103** 345-350 (1981)
- Kahlweit, M. & R. Strey "Phase behavior of ternary systems of the type H₂O-oil-nonionic amphiphile (microemulsions)" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** 654-668 (1985)
- Lepori, L. & V. Mollica "Volumetric properties of dilute aqueous solutions of poly(ethylene glycols)" *J. Polym. Sc.: Polym. Phys. Ed.* **16** 1123-1134 (1978)
- McDuffie G.E. & T.A. Litovitz "Dielectric Relaxation in Associated Liquids" *J. Chem. Phys.* **37** 1699-1705 (1962)
- Marchesselli, L.; A. Marchetti; M. Tagliazucchi; L. Tassi & G. Tosi "N,N-Dimethylformamide-2-Methoxyethanol Solvent System: Densities and Excess Molar volumes at Various Temperatures" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** (21) 3159-3163 (1992)
- Némethy, G. & H.A. Scheraga "Structure of water and hydrophobic bonding in proteins I. A model for the thermodynamic properties of liquid water" *J. Phys. Chem.* **36** 3382-3400 (1962).
- Pal, A.; Kumar, H. & Singh, W. "Excess Molar Volumes of 2-butoxyethanol + ethylene glycol, + diethylene glycol, + triethylene glycol + propylene glycol, + dimethyl sulphoxide, and + cyclohexane at the temperature 298.15 K" *Indian Journal of Chemistry* **34A** 987-989 (1995)
- Picker, P. ; E. Tremblay & C. Jolicoeur "A high precision digital readout flow densimeter for liquids" *J. Sol. Chem.* **3** 377-384 (1974)
- Quintero, J. "Agregación del Anfífilo 2-Butoxi-etanol en Solventes Polares No Acuosos" Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM (1995)

- Quirion, F.; L. Magid & M. Drifford "Aggregation and critical behavior of 2-butoxyethanol in water" *Langmuir* **6** 244-249 (1990)
- Ray, A. "Solvophobic Interaction and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents" *Nature* **231** 313-314 (1971).
- Reichardt, C., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry 2a. Edición pp 51-70 Verlag (1988).
- Riddick J.A.; W.B. Bunger & T.K. Sakano Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification Techniques of Chemistry Vol II 4a. ed. A. Weissberger (ed.) Wiley-Interscience (1986).
- Rosky, P. J. "The Structure of Polar Molecular Liquids" *Ann. Rev. Phys. Chem.* **36** 321-346 (1985).
- Roux, G.; G. Perron & J.E. Desnoyers "Model Systems for Hydrophobic Interactions: Volumes and Heat Capacities of n-Alkoxiethanols in Water" *J.Sol.Chem.* **7** 639-654 (1978)
- Sax, I. (ed.) Dangerous Properties of Industrial Materials 6a. Ed. Van Nostrand Reinhold Company (1984)
- Sjöberg, M. "Surfactant Aggregation in Nonaqueous Polar Solvents" Tesis Doctoral, Dep. de Fisicoquímica, Instituto Real de Tecnología, Estocolmo, Suecia (1992)
- Smith, S.; P. Wiseman; L. Boudreau; G. Marangoni & R. Palepu "Effect of microheterogeneity on bulk and surface properties of binary mixtures of polyoxyethylene glycol monobutyl ethers with water" *J.Sol.Chem.* **23** 207-222 (1994)
- Tanford, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes John Wiley & Sons (1980)
- Taylor, J. An Introduction to Error Analysis University Science Books Cap. 3 41-63 (1982)
- The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, drugs and biologicals 12 ed. Susan Budavari (ed.) (1996).

- Trejo, L.M. "Estudio Termodinámico de la Agregación de Anfífilos no iónicos C_mE_n en Agua y Disolventes no Polares" Tesis Doctoral, Fac. de Química, UNAM (1995)
- Ward, A. & Du Reau, C. "Surfactant Association in Nonaqueous Media" en E. Matijevic (ed.) Surface and Colloid Science, Vol. 15 cap. 4 pp 153-196 Plenum Press (1993)
- Wilkinson S.G. "Alcohols, Phenols, Ethers and Related Compounds" en Comprehensive Organic Chemistry. 1 J.F. Stoddart (ed.) pp 662-665 Pergamon Press (1979)
- Zegers, H. & Somsen, G. "Partial Molar Volumes and Heat Capacities in (dimethylformamide + an α -alcohol)" J.Chem.Thermodynamics **16** 225-235 (1984).

APENDICE I

Datos experimentales del sistema C4E0 + N-metilformamida

X1 ±7.1701E-07	ρ ±8.2821E-07	ϕV ± 0.007	X1 ±7.1701E-07	ρ ±8.2821E-07	ϕV ± 0.007
0.0000	0.9991	--	0.0408	0.9867	92.274
0.0028	0.9983	90.684	0.0575	0.9819	92.172
0.0053	0.9975	91.661	0.0985	0.9702	92.248
0.0100	0.996	92.278	0.3246	0.9143	92.283
0.0182	0.9935	92.279	0.5197	0.8754	92.263
0.0238	0.9918	92.288	0.7098	0.8441	92.175
0.0295	0.9901	92.238	0.8915	0.8191	92.047
0.0352	0.9884	92.239	1.0000	0.8064	91.918

Datos experimentales del sistema C4E0 + N,N-dimetilformamida

X1 ±8.8558E-07	ρ ±7.8159E-07	ϕV ± 0.004	X1 ± 8.8558E-07	ρ ±7.8159E-07	ϕV ± 0.004
0.0000	0.94381	--	0.4297	0.878	92.021
0.0074	0.9426	91.834	0.5276	0.8644	92.033
0.0346	0.9381	91.970	0.5994	0.8549	92.012
0.0442	0.9365	92.053	0.6960	0.8424	92.006
0.1122	0.9255	92.042	0.7923	0.8304	91.996
0.2026	0.9114	92.020	0.8920	0.8184	91.987
0.3197	0.8938	92.022	1.0000	0.8061	91.952

Datos experimentales del sistema C4E0 + 1,2-propanodiol

X1 ±8.3901E-07	ρ ±8.5221E-07	ϕV ± 0.007	X1 ±8.3901E-07	ρ ±8.5221E-07	ϕV ± 0.007
0.0000	1.0329	--	0.0402	1.0217	91.843
0.0058	1.0314	90.381	0.0564	1.0171	92.014
0.0085	1.0306	91.040	0.3201	0.9486	92.044
0.0107	1.03	91.186	0.5283	0.9003	92.020
0.0181	1.0279	91.521	0.6975	0.8642	92.007
0.0237	1.0263	91.720	0.8898	0.8264	91.974
0.0352	1.0231	91.770	1.0000	0.8064	91.918

Datos experimentales del sistema C4E0 + Etilénglicol

X1 $\pm 6.9532E-07$	ρ $\pm 8.9861E-07$	ϕV ± 0.008
0.0000	1.1101	--
0.0029	1.1089	88.017
0.0056	1.1076	89.535
0.0099	1.1055	90.326
0.0124	1.1043	90.511
0.0181	1.1016	90.669
0.0287	1.0966	90.862
0.0350	1.0937	90.902
0.0407	1.091	91.002
0.0563	1.0839	91.050
0.1139	1.0585	91.228
0.5312	0.9133	91.792
0.6906	0.8719	91.857
0.8932	0.8268	91.942
1.0000	0.8064	91.918

Datos experimentales del sistema C4E0 + Dietilénglicol

X1 $\pm 1.0060E-06$	ρ $\pm 9.1264E-07$	ϕV ± 0.010
0.0000	1.1132	--
0.0041	1.1122	87.619
0.0068	1.1114	89.322
0.0090	1.1107	90.505
0.0115	1.11	90.496
0.0137	1.1093	91.037
0.0190	1.1078	90.973
0.0240	1.1063	91.142
0.0298	1.1045	91.531
0.0353	1.1028	91.760
0.0410	1.1011	91.829
0.0585	1.096	91.723
0.1138	1.0797	91.686
0.3299	1.0149	91.793
0.5355	0.952	91.862
0.7000	0.9009	91.903
0.8956	0.8394	91.930
1.0000	0.8064	91.918

Datos experimentales del sistema C4E1 + Agua

X1	ρ	ϕV	X1	ρ	ϕV
$\pm 3.4906E-07$	$\pm 8.3817E-07$	± 0.002	$\pm 3.4906E-07$	$\pm 8.3817E-07$	± 0.002
0.0000	0.99775	--	0.1077	0.96454	127.673
0.0061	0.99665	121.830	0.1964	0.94716	128.715
0.0095	0.99604	121.890	0.2924	0.93484	129.353
0.0126	0.99551	121.904	0.3909	0.92708	129.616
0.0153	0.99494	122.062	0.4832	0.91908	130.234
0.0173	0.99443	122.273	0.5743	0.91433	130.470
0.0229	0.99235	123.280	0.6399	0.90919	130.969
0.0280	0.99024	124.088	0.7851	0.90291	131.403
0.0334	0.98808	124.712	0.8434	0.9008	131.551
0.0373	0.98649	125.109	1.0000	0.89617	131.868
0.0419	0.9847	125.489			

Datos experimentales del sistema C4E1 + formamida

X1	ρ	ϕV	X1	ρ	ϕV
$\pm 4.2221E-07$	$\pm 9.1801E-07$	± 0.004	$\pm 4.2221E-07$	$\pm 9.1801E-07$	± 0.004
0.0000	1.12761	--	0.0570	1.0916	129.581
0.0030	1.12551	129.496	0.1052	1.06686	129.680
0.0076	1.12232	129.467	0.2117	1.02432	130.035
0.0181	1.11521	129.575	0.4188	0.96997	130.643
0.0229	1.11204	129.574	0.6034	0.94047	130.764
0.0296	1.10785	129.545	0.6972	0.92628	131.268
0.0336	1.10531	129.606	0.7864	0.91604	131.457
0.0365	1.10352	129.589	1.0000	0.89607	131.883

Datos experimentales del sistema C4E1 + N-metilformamida

X1	ρ	ϕV	X1	ρ	ϕV
$\pm 7.2822E-07$	$\pm 8.4347E-07$	± 0.006	$\pm 7.2822E-07$	$\pm 8.4347E-07$	± 0.006
0.0000	0.99866	--	0.0585	0.9872	130.569
0.0035	0.9985	121.008	0.1073	0.9783	130.864
0.0057	0.998	125.120	0.2179	0.9611	131.116
0.0077	0.9976	126.456	0.2934	0.9513	131.197
0.0103	0.997	127.800	0.4304	0.9364	131.318
0.0112	0.9969	127.650	0.4925	0.9325	130.980
0.0176	0.9955	129.001	0.5949	0.9252	130.874
0.0236	0.9943	129.416	0.6861	0.9154	131.518
0.0294	0.9931	129.746	0.7866	0.9088	131.595
0.0343	0.992	130.112	0.8903	0.9024	131.721
0.0395	0.991	130.168	1.0000	0.9024	130.957

Datos experimentales del sistema C4E1 + N,N-dimetilformamida

X1	ρ	ϕV	X1	ρ	ϕV
$\pm 6.9652E-07$	$\pm 8.0803E-07$	± 0.002	$\pm 6.9652E-07$	$\pm 8.0803E-07$	± 0.002
0.0000	0.9444	--	0.4228	0.9189	131.498
0.0243	0.9426	131.229	0.4948	0.9155	131.544
0.0346	0.942	130.885	0.5997	0.9109	131.609
0.0464	0.941	131.248	0.6932	0.907	131.686
0.0738	0.9392	131.131	0.7904	0.9034	131.731
0.2138	0.9302	131.329	0.8874	0.8999	131.800
0.3124	0.9246	131.410	1.0000	0.8968	131.775

Datos experimentales del sistema C4E1 + 1,2-propanodiol

X1	ρ	ϕV	X1	ρ	ϕV
$\pm 6.3338E-07$	$\pm 8.6206E-07$	± 0.005	$\pm 6.3338E-07$	$\pm 8.6206E-07$	± 0.005
0.0000	1.0331	--	0.2124	0.9884	131.918
0.0062	1.0316	131.768	0.6006	0.9327	131.977
0.0182	1.0287	131.922	0.7993	0.9145	131.623
0.0455	1.0223	131.936	0.8886	0.9048	131.919
0.0581	1.0195	131.843	1.0000	0.8964	131.834
0.1142	1.0073	131.955			

Datos experimentales del sistema C4E1 + Etilénglicol

X1	ρ	ϕV	X1	ρ	ϕV
$\pm 5.4081E-07$	$\pm 8.9918E-07$	± 0.004	$\pm 5.4081E-07$	$\pm 8.9918E-07$	± 0.004
0.0000	1.1102	--	0.2052	1.0321	130.891
0.0077	1.1067	129.704	0.2917	1.0075	131.134
0.0115	1.1049	130.080	0.3941	0.9831	131.321
0.0173	1.1022	130.212	0.4946	0.963	131.448
0.0229	1.0997	130.243	0.5965	0.9456	131.558
0.0284	1.0972	130.357	0.7016	0.93	131.678
0.0343	1.0947	130.230	0.8034	0.9169	131.771
0.0405	1.092	130.289	0.8918	0.9073	131.767
0.0566	1.0851	130.457	1.0000	0.8961	131.878
0.1063	1.0657	130.514			

Datos experimentales del sistema C4E1 + Dietilénglicol

X1	ρ	ϕV
$\pm 7.0367E-07$	$\pm 9.2143E-07$	± 0.010
0.0000	1.1133	--
0.0038	1.1122	130.953
0.0110	1.1101	131.167
0.0130	1.1095	131.289
0.0171	1.1083	131.300
0.0300	1.1046	131.261
0.0356	1.103	131.227
0.0575	1.0968	131.240
0.1167	1.0805	131.277
0.2201	1.0534	131.390
0.3235	1.0281	131.465
0.4985	0.9889	131.565
0.7018	0.9482	131.685
0.9040	0.9123	131.767
1.0000	0.8963	131.849

Datos experimentales del sistema C4E2 + N-metilformamida

X1 $\pm 4.6932E-07$	ρ $\pm 8.6062E-07$	ϕV ± 0.005
0.0000	1.0038	--
0.0053	1.0032	168.255
0.0075	1.0029	168.602
0.0282	1.0004	168.927
0.0567	0.9972	169.058
0.1050	0.9926	169.000
0.2567	0.9812	169.195
0.3242	0.9772	169.296
0.3906	0.9738	169.374
0.4824	0.9696	169.504
0.5886	0.9653	169.673
0.7739	0.9589	169.973
0.8778	0.9557	170.154
1.0000	0.952	170.409

Datos experimentales del sistema C4E2 + N,N-dimetilformamida

X1 $\pm 5.8256E-07$	ρ $\pm 8.2839E-07$	ϕV ± 0.002
0.0000	0.9438	--
0.0224	0.9444	169.665
0.0554	0.9451	169.860
0.1035	0.946	169.950
0.2161	0.9474	170.183
0.3174	0.9481	170.365
0.3903	0.9485	170.446
0.4859	0.9487	170.584
0.5857	0.9488	170.699
0.6824	0.9488	170.796
0.7803	0.9487	170.890
0.8872	0.9485	170.989
1.0000	0.9483	171.074

Datos experimentales del sistema C4E2 + 1,2-propanodiol

X1 ±5.2305E-07	ρ ±8.7560E-07	ϕV ± 0.007	X1 ±5.2305E-07	ρ ±8.7560E-07	ϕV ± 0.007
0.0000	1.0332	--	0.1073	1.0142	171.432
0.0027	1.0329	164.834	0.2152	1.0002	171.060
0.0093	1.0319	167.105	0.4297	0.9796	170.957
0.0114	1.0314	168.407	0.5823	0.968	171.151
0.0229	1.0293	169.509	0.7835	0.957	171.138
0.0281	1.0277	171.472	0.8847	0.9525	171.132
0.0539	1.0231	171.336	1.0000	0.9482	171.092

Datos experimentales del sistema C4E2 + Etilénglicol

X1 ±4.3904E-07	ρ ±9.2454E-07	ϕV ± 0.007	X1 ±4.3904E-07	ρ ±9.2454E-07	ϕV ± 0.007
0.0000	1.1166	--	0.0391	1.0997	168.493
0.0030	1.1154	165.115	0.0501	1.0952	168.714
0.0049	1.1146	165.731	0.2146	1.0447	169.287
0.0073	1.1136	166.191	0.3223	1.0221	169.526
0.0089	1.1128	166.819	0.4819	0.9976	169.749
0.0113	1.1117	167.387	0.5777	0.9861	169.893
0.0166	1.1095	167.307	0.7842	0.9663	170.266
0.0223	1.107	167.670	0.8811	0.9591	170.379
0.0335	1.1022	168.163	1.0000	0.9517	170.462

Datos experimentales del sistema C4E2 + Dietilénglicol

X1 ±5.7878E-07	ρ ±9.2734E-07	ϕV ± 0.010	X1 ±5.7878E-07	ρ ±9.2734E-07	ϕV ± 0.010
0.0000	1.1127	--	0.1039	1.085	170.525
0.0041	1.1116	169.173	0.2137	1.0598	170.588
0.0050	1.1113	169.996	0.3205	1.0384	170.700
0.0120	1.1093	170.305	0.7264	0.9774	170.953
0.0280	1.1048	170.483	0.8855	0.9595	171.047
0.0339	1.1034	169.950	1.0000	0.9482	171.092
0.0549	1.0976	170.382			

APENDICE II

Para cada valor experimental de composición en fracción mol, densidad y volumen molar aparente (ϕv) se calcula su incertidumbre absoluta siguiendo el procedimiento de propagación de incertidumbres por pasos en operaciones aritméticas (Taylor, 1991) que considera mediciones directas y comprende las siguientes ecuaciones:

Para el caso de sumas y restas. Si se miden diferentes cantidades x, \dots, w con incertidumbres dx, \dots, dw , y los valores medidos son usados para calcular

$$q = x + \dots + z - (u + \dots + w), \quad (1)$$

entonces la incertidumbre absoluta del valor calculado de q es la suma,

$$dq \approx dx + \dots + dz + du + \dots + dw, \quad (2)$$

de todas las incertidumbres originales.

Para el caso de productos y cocientes debe considerarse la incertidumbre fraccional (relativa) y partiendo de aquí se puede decir que si se miden diferentes cantidades x, \dots, w con incertidumbres dx, \dots, dw , y los valores medidos se usan para calcular

$$q = \frac{x \times \dots \times z}{u \times \dots \times w}, \quad (3)$$

entonces la incertidumbre fraccional (relativa) del valor calculado de q es la suma,

$$\frac{\delta q}{|q|} \approx \frac{\delta x}{|x|} + \dots + \frac{\delta z}{|z|} + \frac{\delta u}{|u|} + \dots + \frac{\delta w}{|w|}, \quad (4)$$

de las incertidumbres fraccionales en x, \dots, w .

Para el caso de potencias se establece que si se mide una cantidad x con incertidumbre δx , y el valor medido se usa para calcular la potencia

$$q = x^n, \quad (5)$$

entonces la incertidumbre fraccional en q es n veces la de x ,

$$\frac{\delta q}{|q|} \approx n \frac{\delta x}{|x|}, \quad (6)$$

Para el caso de mediciones directas e independientes, el autor establece que si se miden cantidades x, \dots, w con incertidumbres $\delta x, \dots, \delta w$, y los valores medidos se usan para calcular

$$q = \frac{x \times \dots \times z}{u \times \dots \times w}, \quad (7)$$

y si las incertidumbres en x, \dots, w son independientes, entonces la incertidumbre fraccional en q es la suma cuadrática de las incertidumbres fraccionales originales,

$$\frac{\delta q}{|q|} = \sqrt{\left(\frac{\delta x}{x}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\delta z}{z}\right)^2 + \left(\frac{\delta u}{u}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\delta w}{w}\right)^2} = \% \quad (8)$$

resultando directamente en una cantidad porcentual.

El calculo de las incertidumbres se llevo a cabo en cinco pasos, que parte desde la incertidumbre en la densidad, hasta el calculo de ϕv .

1. Densidad. La densidad se calcula de manera directa a partir del periodo τ proporcionado por el densímetro, cuya incertidumbre medida fue de aproximadamente 0.001, y considerando que la incertidumbre de la densidad depende solamente de la de τ , y no del calculo de las constantes A y B, que entonces

$$\rho = \tau^2 \quad (9)$$

y aplicando la ecuación 6 nos da:

$$\frac{\delta\rho}{|\rho|} = 2 \frac{\delta\tau}{|\tau|}, \quad (10)$$

es decir, que la incertidumbre absoluta calculada para la densidad es:

$$\delta\rho = 2 \frac{\delta\tau}{\tau} \times |\rho| \quad (11)$$

Puesto que todas las cantidades medidas y calculadas tienen valor positivo, a partir de aquí, se omitirán las barras del valor absoluto, que tienen como único fin el proporcionar incertidumbres con valor positivo.

2. Fracción molar. La fracción mol empleada en los cálculos se obtuvo a través de las cantidades medidas directamente por pesada en la balanza analítica (cuya incertidumbre es de 0.0001g), para lo cual, se pesó primero el picnómetro vacío (W_p , $\delta p \approx 0.0001g$), se puso en cero la balanza y después se pesó el picnómetro con la masa de soluto (g_1 , $\delta p \approx 0.0002g$) y finalmente se pesó la masa del solvente ($g_1+g_2=W_2$, $\delta g_1+g_2 \approx 0.0003g$). Con estos datos, se calculó la fracción molar con la siguiente ecuación:

$$x_1 = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + [W_2 - g_1] / M_2} \quad (12)$$

donde M_1 y M_2 son los pesos moleculares del soluto y solvente respectivamente (δM_1 y $\delta M_2 \approx 0.001g/gmol$). Entonces, la incertidumbre fraccional de x se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\delta x}{x} = \left[2 \frac{\delta g_1}{g_1} + \frac{\delta M_1}{M_1} + \frac{\delta W_2}{W_2} + \frac{\delta M_2}{M_2} \right] \quad (13)$$

es decir,

$$\frac{\delta x_1}{x_1} = 3 \frac{\delta g_1}{g_1} + 2 \frac{\delta M_1}{M_1} + \frac{\delta W_2}{W_2} + \frac{\delta M_2}{M_2} \quad (14)$$

como los valores de M_1 y M_2 son muy grandes con respecto a su incertidumbre ($\delta M \approx 0.001$); la aportación de estos al valor de δx_1 es tan pequeña que puede omitirse; y como las incertidumbres de g_1 y W_2 son independientes, se aplica la ecuación 8 resultando

$$\frac{\delta x_1}{x_1} = \sqrt{3 \left(\frac{\delta g_1}{g_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta W_2}{W_2} \right)^2} \quad (15)$$

entonces, la incertidumbre absoluta δx_1 es

$$\delta x_1 = \frac{\sqrt{3 \left(\frac{\delta g_1}{g_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta W_2}{W_2} \right)^2}}{100} \times x_1 \quad (16)$$

como se tiene que $x_2 = 1 - x_1$, entonces se considera que $\delta x_1 = \delta x_2$.

3. PESO MOLECULAR DE LA SOLUCIÓN. El peso molecular de la solución (M_{sol}) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$M_{sol} = x_1 \times M_1 + x_2 \times M_2 \quad (17)$$

y haciendo uso de la ecuación 4 se obtiene

$$\frac{\delta M_{sol}}{M_{sol}} = \frac{\delta x_1}{x_1} + \frac{\delta M_1}{M_1} + \frac{\delta x_2}{x_2} + \frac{\delta M_2}{M_2} \quad (18)$$

como las incertidumbres absolutas δM_1 y δM_2 son muy pequeñas con respecto a M_1 y M_2 , la contribución de estos términos no afecta en nada al valor de δM_{sol} , por lo que pueden despreciarse. La incertidumbre absoluta δM_{sol} es

$$\delta M_{sol} = \left(\frac{\delta x_1}{x_1} + \frac{\delta x_2}{x_2} \right) \times M_{sol} \quad (19)$$

4. VOLUMEN MOLAR DE LA SOLUCIÓN. El volumen molar de la solución (V_m) se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$V_m = \frac{M_{sol}}{\rho_{sol}} \quad (20)$$

donde M_{sol} y ρ_{sol} son el peso molecular de la solución y la densidad respectivamente. Aplicando la ecuación 4 para el cálculo de incertidumbres en productos y cocientes, se obtiene la incertidumbre absoluta

$$\delta V_m = \left(\frac{\delta M_{sol}}{M_{sol}} + \frac{\delta \rho_{sol}}{\rho_{sol}} \right) \times V_m \quad (21)$$

5. VOLUMEN MOLAR APARENTE (ϕV). El volumen molar aparente se obtuvo por medio de la siguiente ecuación:

$$\phi v_1 = \frac{V_m - x_2 \times V_{m2}^o}{x_1} \quad (22)$$

donde V_{m2}^o es el volumen molar del solvente puro calculado mediante

$$V_{m2}^o = \frac{M_2}{\rho_2} \quad (23)$$

y cuya incertidumbre se calcula de la misma manera que en el punto anterior.

Empleando la ecuación 4, y considerando $\delta x_1 = \delta x_2$, se obtiene para la incertidumbre absoluta de ϕv :

$$\delta \phi v_1 = \left(\frac{\delta V_m}{V_m} + 2 \frac{\delta x_1}{x_1} + \frac{\delta V_{m2}^o}{V_{m2}^o} \right) \times \phi v_1 \quad (24)$$

Finalmente y para fines prácticos, se calcula el promedio de las incertidumbres, y es éste último el que se reporta en las tablas de datos del apéndice I.

A continuación se presenta un ejemplo de la aplicación del cálculo de incertidumbres por pasos para uno de los sistemas estudiados:

SISTEMA C4E0 + N-MF
(25°C)

$\delta\tau$ 0.001 aprox.

g1	g1+g2	τ	ρ	$\delta\rho$	X1	$\delta X1$
0	5	2292.1281	0.9991	8.71766E-07	0.0000	#jDIV/0!
0.0158	4.3836	2292.0347	0.9983	8.71104E-07	0.0028	6.20472E-07
0.0298	4.3752	2291.9507	0.9975	8.70438E-07	0.0053	6.20759E-07
0.0554	4.3397	2291.7903	0.996	8.69189E-07	0.0100	6.27203E-07
0.1007	4.356	2291.5198	0.9935	8.6711E-07	0.0182	6.26209E-07
0.1318	4.3683	2291.3346	0.9918	8.65696E-07	0.0238	6.25486E-07
0.1629	4.3596	2291.1474	0.9901	8.64283E-07	0.0295	6.27865E-07
0.1927	4.3307	2290.9626	0.9884	8.62869E-07	0.0352	6.33068E-07
0.2242	4.3488	2290.7808	0.9867	8.61453E-07	0.0408	6.31645E-07
0.3129	4.3297	2290.2566	0.9819	8.57459E-07	0.0575	6.37936E-07
0.5172	4.2263	2288.9935	0.9702	8.47709E-07	0.0985	6.63226E-07
1.6042	4.2182	2282.9154	0.9143	8.00993E-07	0.3246	7.38069E-07
2.4026	4.142	2278.6833	0.8754	7.68338E-07	0.5197	8.3851E-07
3.237	4.2735	2275.2639	0.8441	7.4198E-07	0.7098	9.08471E-07
3.7865	4.1474	2272.5355	0.8191	7.20869E-07	0.8915	1.03975E-06
5	5	2271.1463	0.8064	7.10126E-07	1.0000	9.16515E-07
				SUMA=	1.32514E-05	SUMA= 1.07552E-05
				$\delta\rho$ prom=	8.28211E-07	$\delta X1$ prom= 7.17013E-07

X2exp	$\delta X2$	M	δM	Vm	δVm	ϕV	$\delta\phi V$	
1.0000	#jDIV/0!	58.0590	#jDIV/0!	58.1113	0.0001	#jDIV/0!	#jDIV/0!	
0.9972	6.20472E-07	58.1044	0.0128	58.2033	0.0128	90.684	0.040	
0.9947	6.20759E-07	58.1448	0.0068	58.2906	0.0069	91.661	0.022	
0.9900	6.27203E-07	58.2201	0.0037	58.4539	0.0037	92.278	0.012	
0.9818	6.26209E-07	58.3513	0.0020	58.7331	0.0021	92.279	0.007	
0.9762	6.25486E-07	58.4411	0.0016	58.9243	0.0016	92.288	0.005	
0.9705	6.27865E-07	58.5330	0.0013	59.1183	0.0013	92.238	0.004	
0.9648	6.33068E-07	58.6243	0.0011	59.3123	0.0012	92.239	0.004	
0.9592	6.31645E-07	58.7150	0.0009	59.5064	0.0010	92.274	0.003	
0.9425	6.37936E-07	58.9828	0.0007	60.0700	0.0008	92.172	0.002	
0.9015	6.63226E-07	59.6407	0.0004	61.4726	0.0005	92.248	0.002	
0.6754	7.38069E-07	63.2740	0.0002	69.2048	0.0003	92.283	0.001	
0.4803	8.3851E-07	66.4070	0.0002	75.8590	0.0003	92.263	0.001	
0.2902	9.08471E-07	69.4615	0.0003	82.2906	0.0004	92.175	0.001	
0.1085	1.03975E-06	72.3802	0.0008	88.3655	0.0010	92.047	0.002	
0.0000	9.16515E-07	74.1228	#jDIV/0!	91.9182	0.0408	91.918	#jDIV/0!	
SUMA=		1.07552E-05	SUMA=	0.0329	SUMA=	0.0749	SUMA=	0.105
$\delta X2$ prom=		7.17013E-07	δM prom=	0.0023	δVm prom=	0.0047	$\delta\phi V$ prom=	0.007