

33



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

TENSION SUPERFICIAL DE MEZCLAS BINARIAS  
DE BUTANONITRILLO ( $C_4H_7N$ ) + NONANO ( $C_9H_{20}$ )  
Y DECANO ( $C_{10}H_{22}$ ) CERCA DE LA TEMPERATURA  
CRITICA DE SOLUBILIDAD SUPERIOR (TCSS).

**T E S I S**

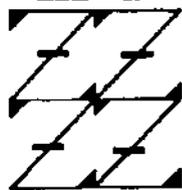
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**HECTOR HILARIO TAPIA MENDOZA**

UNAM  
FES  
ZARAGOZA



LO HUMANO ES  
DE NUESTRA REFLEXIÓN

ASESOR: DR. ARTURO TREJO RODRIGUEZ

200

210873



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.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

**A MIS PADRES:**

*POR LA OPORTUNIDAD DE ELEGIR, POR LA FUERZA DE SUS MANOS Y SU INCONDICIONAL APOYO.*

**A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO:**

*POR HABERME MOSTRADO EL CAMINO PARA CONSEGUIR LA MAYOR DE LAS RIQUEZAS: EL CONOCIMIENTO.*

**AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO:**

*POR ABRIR SUS PUERTAS A QUIENES CAMINAMOS EN BUSCA DE UN MEJOR SENDERO.*

**AL DR. ARTURO TREJO RODRIGUEZ:**

*POR LA TRASCENDENCIA DE SUS PALABRAS Y LA FORMA DE COMPARTIR SUS INVALUABLES EXPERIENCIAS Y CONOCIMIENTOS.*

**AL EQUIPO DEL LABORATORIO DE TERMODINAMICA DEL IMP:**

*POR HACER DE LA TAREA DIARIA UNA ACTIVIDAD SENCILLA Y AGRADABLE.*

**A BLANCA Y COMPAÑIA:**

*POR CADA MINUTO COMPARTIDO... ¡Y LOS QUE FALTAN!*

**A QUIENES DE UNA U OTRA FORMA HAN COLABORADO CON ESTE TRABAJO.**

**A QUIENES NOS RECUERDAN CON SU LABOR COTIDIANA QUE LOS SUEÑOS A MENUDO SE CONVIERTEN EN REALIDADES.**

# CONTENIDO

Lista de figuras .....	II
Lista de tablas .....	IV
Nomenclatura .....	VI
Resumen .....	VIII
Introducción .....	IX
Objetivos .....	X

## CAPITULO 1. TERMODINAMICA DE SUPERFICIES

1.1. Interfase Líquido - Gas .....	2
1.2. Energía libre de superficie .....	4
1.3. Relación entre las propiedades Termodinámicas y la Tensión Superficial .....	5
1.4. Efecto de variables sobre la Tensión Superficial .....	7
1.5. Cohesión y Adherencia .....	9

## CAPITULO 2. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA TENSION SUPERFICIAL

2.1. Tensión Superficial Estática y Dinámica .....	11
2.2. Métodos Estáticos .....	11
2.3. Métodos Dinámicos .....	16
2.4. Descripción del equipo .....	17
2.5. Técnica Experimental .....	23

## CAPITULO 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA TENSION SUPERFICIAL

3.1. Cálculo de Tensión Superficial .....	29
3.2. Obtención de valores de densidad .....	30
3.3. Resultados experimentales (substancias puras y sistemas binarios) .....	33
Análisis de resultados .....	58
Conclusiones .....	61
Bibliografía .....	62
Anexo "A" .....	64
Anexo "B" .....	65
Anexo "C" .....	67

## LISTA DE FIGURAS

### *CAPITULO 1.*

Figura 1.1. Fuerzas de atracción entre moléculas, en la superficie y en el interior del líquido.

Figura 1.2. Trabajo necesario para el aumento de la superficie.

### *CAPITULO 2.*

Figura 2.1. Tensiómetro.

Figura 2.2. Sistema de desgasificado.

Figura 2.3. Equipo para el control de temperatura.

### *CAPITULO 3.*

Figura 3.1. Tensión superficial en función de temperatura para *n*-Octano.

Figura 3.2. Tensión superficial en función de temperatura para *n*-Nonano.

Figura 3.3. Tensión superficial en función de temperatura para *n*-Decano.

Figura 3.4. Tensión superficial en función de temperatura para *n*-Butanonitrilo.

Figura 3.5. Tensión superficial en función de temperatura para *n*-Butanonitrilo. (Resultados de los trabajos desarrollados en el Laboratorio de Termodinámica del IMP).

Figura 3.6. Isotermas de tensión superficial en función de concentración ( $C_4H_7N + C_9H_{20}$ ).  
Densidad a 274.15 K.

Figura 3.7. Isotermas de tensión superficial en función de concentración ( $C_4H_7N + C_9H_{20}$ ).  
Densidad a 279.15 K.

Figura 3.8. Isotermas de tensión superficial en función de concentración ( $C_4H_7N + C_9H_{20}$ ).  
Densidad a 298.15 K.

Figura 3.9. Isotermas de tensión superficial en función de concentración ( $C_4H_7N + C_{10}H_{22}$ ). Densidad a 274.15 K.

Figura 3.10. Isotermas de tensión superficial en función de concentración ( $C_4H_7N + C_{10}H_{22}$ ). Densidad a 279.15 K.

Figura 3.11. Isotermas de tensión superficial en función de concentración ( $C_4H_7N + C_{10}H_{22}$ ). Densidad a 298.15 K.

## LISTA DE TABLAS

### CAPITULO 2.

- Tabla II.1. Datos de calibración de los capilares del tensiómetro "A".
- Tabla II.2. Datos de calibración de los capilares del tensiómetro "B".
- Tabla II.3. Datos de pureza de las sustancias empleadas (*n*-Octano, *n*-Nonano, *n*-Decano y *n*-Butanonitrilo).
- Tabla II.4. Índice de refracción teórico y experimental de las sustancias puras (*n*-Octano, *n*-Nonano, *n*-Decano y *n*-Butanonitrilo).

### CAPITULO 3.

- Tabla III.1. Valores de los coeficientes del polinomio del tipo Redlich-Kister, para el cálculo de volumen de exceso.
- Tabla III.2. Tensión superficial de *n*-Octano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) en función de temperatura.
- Tabla III.3. Tensión superficial de *n*-Nonano (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) en función de temperatura.
- Tabla III.4. Tensión superficial de *n*-Decano (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) en función de temperatura.
- Tabla III.5. Tensión superficial de *n*-Butanonitrilo (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N) en función de temperatura.
- Tabla III.6. Resultados experimentales de tensión superficial en función de temperatura y concentración (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N - C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>), densidad a 274.15 K.
- Tabla III.7. Resultados experimentales de tensión superficial en función de temperatura y concentración (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N - C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>), densidad a 279.15 K.

- Tabla III.8. Resultados experimentales de tensión superficial en función de temperatura y concentración (C4H7N - C9H20), densidad a 298.15 K.
- Tabla III.9. Resultados experimentales de tensión superficial en función de temperatura y concentración (C4H7N - C10H22), densidad a 274.15 K.
- Tabla III.10. Resultados experimentales de tensión superficial en función de temperatura y concentración (C4H7N - C10H22), densidad a 279.15 K.
- Tabla III.11. Resultados experimentales de tensión superficial en función de temperatura y concentración (C4H7N - C10H22), densidad a 298.15 K.
- Tabla III.12. Coincidencia en la aparición de azeotropía y aneutropía para los sistemas binarios *n*-C4H7N + *n*-ALCANO (*n*-C5 → *n*-C14).
- Tabla III.13. Coincidencia en la aparición del punto de inflexión y el rango de temperatura analizado experimentalmente para los sistemas binarios *n*-C4H7N + *n*-ALCANO (*n*-C5 → *n*-C14).

## NOMENCLATURA

### MAYUSCULAS:

A	Area.
$A_0, A_1, A_2$	Constantes en el polinomio de expansión Redlich - Kister.
D	Distancia.
E	Energía libre total de un sistema.
F	Fuerza.
$G^s$	Energía de Gibbs por unidad de superficie.
H	Energía libre de Helmholtz.
$H^s$	Energía libre de Helmholtz por unidad de superficie.
$H_E^s$	Energía libre de Helmholtz en exceso por unidad de superficie.
K	Grados Kelvin.
L	Longitud (ancho).
$M_v$	Volumen molecular.
P	Presión.
$PM_m$	Peso molecular de mezcla.
$PM_1$	Peso molecular del componente uno.
$PM_2$	Peso molecular del componente dos.
R	Constante general de los gases
$R_1$ y $R_2$	Radios de curvatura.
S	Entropía.
$S^s$	Entropía de superficie.
T	Temperatura.
TCSS	Temperatura Crítica de Solubilidad Superior.
$T_r$	Temperatura reducida.
$U^s$	Energía total de superficie.
V	Volumen.
$V^E$	Volumen de exceso.
$V_m$	Volumen de mezcla.
$X_1, X_2$	Concentración de cada componente en las mezclas.
$X^c$	Concentración crítica.

### MINUSCULAS:

a	Constante de capilaridad.
d	Derivada total.
e	Espesor de plato en el método de Wilhelmy.
f	Fuerza.
g	Aceleración de la gravedad.
$h_0$	Altura del líquido en el capilar.
k	Variable de Eötvös en la ecuación de Ramsey y Shields.

$l_0$	Ancho de plato en el método de Wilhelmy.
$m$	Masa.
$n$	Cantidad de sustancia (moles).
$r$	Radio.
$r_i, r_j$ y $r_k$	Radios de los capilares "i", "j" y "k"; en los tensiómetros.
$w$	Peso.

### LETRAS GRIEGAS:

$\Delta$	Cambio o incremento
$\Delta h_{ij}$	Diferencia de altura, de la sustancia pura o mezcla binaria, entre los capilares "i" y "j".
$\Delta h(T)$	Diferencia de alturas corregida a la temperatura T.
$\Delta h'(T)$	Diferencia de alturas leída directamente en el catetómetro a la misma temperatura T.
$\alpha$	Coefficiente de expansión del acero inoxidable ( $1.1 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).
$\delta$	Derivada parcial.
$\rho$	Densidad.
$\rho_m$	Densidad de mezcla.
$\rho_0$	Densidad del vapor alrededor del tubo capilar.
$\sigma$	Tensión superficial.
$\sigma_1, \sigma_2$	Tensión superficial de los componentes de la mezcla binaria uno y dos.
$\sigma_{ij}$	Tensión superficial para el par de capilares "i" y "j".
$\sigma_{o/a}$	Energía interfacial entre un líquido orgánico y aire.
$\sigma_{o/w}$	Energía interfacial entre un líquido orgánico y agua.
$\sigma_{w/a}$	Energía interfacial entre agua y aire.
$\mu$	Potencial químico.
$\omega_{coh(o)}$	Trabajo de cohesión entre moléculas de aceite.
$\omega_{o/w}$	Trabajo de adherencia entre un aceite o un hidrocarburo y agua.

### SUPERINDICES:

$\alpha$	Fase bulto "1".
$\beta$	Fase bulto "2".
$s$	Superficie.

## RESUMEN

La dinámica sociocultural y, particularmente, la económica someten continuamente a prueba a la imaginación y a la capacidad del hombre por encontrar y desarrollar nuevos y mejores caminos para la creación de bienes y servicios; por lo que es imprescindible que el conocimiento científico y el desarrollo tecnológico no permanezcan aislados en tal afán. La industria química, como parte fundamental, y sus diferentes ramas y aplicaciones determinan la posición mundial de nuestro país en un marco altamente competitivo. Es así como el presente trabajo es un esfuerzo más por comprender el fenómeno de tensión superficial concebido como una propiedad termofísica para todas las interfases líquido-gas y común para un gran número de sistemas esencialmente coloidales, y cuya aplicación permite la caracterización de líquidos puros y soluciones, además de la verificación de teorías de interacción molecular, por ejemplo. De esta manera, este documento pretende contribuir en el aumento de información básica y, particularmente, en los casos en que se analicen sistemas de naturaleza similar.

La tensión superficial de sistemas binarios formados por un componente polar + no polar ha sido poco estudiada; especialmente la alta polaridad del grupo CN de los alcanonitrilos ocasiona propiedades termodinámicas y de equilibrio de fases especiales. Los resultados experimentales de tensión superficial ortobárica para los sistemas *n*-butanonitrilo con *n*-nonano a 267.25, 267.65, 268.15, 269.15, 271.15 y 273.15 K; y con *n*-decano a 273.15, 273.65, 274.15, 278.15 y 283.15 K en todo el intervalo de concentración y muy cerca de la Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS), se obtuvieron mediante la técnica de elevación capilar diferencial en un tensiómetro de vidrio (diseñado, construido y calibrado en el Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo), que cuenta con tres capilares de diferentes diámetros y cuya validez se comprobó mediante el cotejo con valores reportados en la literatura para líquidos puros: *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano y *n*-butanonitrilo en función de temperatura, observando que el máximo error relativo promedio fue de 0.87 % que corresponde al *n*-nonano.

De este modo, se ha llegado a observar que la funcionalidad de tensión superficial con la concentración en o cerca de la TCSS tiene la figura típica de una isoterma crítica para una sustancia pura en el plano PV como lo predice Widom; además de que no se puede generalizar sobre la presencia de una tangente horizontal en las isoterma de tensión superficial en función de la concentración; por otro lado y a través de un análisis conjunto de resultados obtenidos con anterioridad en este mismo laboratorio, ha sido posible concluir que en la aparición coincidente de azeotropía y aneotropía ambos fenómenos son de signo opuesto, corroborando la regla enunciada por Defay y Prigogine.

## INTRODUCCION

La industria química requiere del conocimiento de valores confiables de diferentes propiedades termodinámicas de fluidos para el diseño de nuevos procesos. De particular interés son los sistemas binarios formados por un componente polar y un componente no polar, ya que el equilibrio entre fases fluidas, e.g. líquido-líquido y líquido-vapor, muestra desviaciones positivas muy grandes con respecto a la idealidad. Los diferentes miembros de la serie homóloga de los alcanonitrilos han sido estudiados por diferentes laboratorios en virtud del cambio regular que presentan sus propiedades termodinámicas con relación al tamaño de su cadena molecular. En el caso de sistemas binarios del tipo polar + no polar, la alta polaridad del grupo CN de los alcanonitrilos provoca que las propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases presenten desviaciones positivas muy grandes con respecto de la idealidad. Esto se refleja, por ejemplo, en miscibilidad parcial líquido-líquido y formación de azeótropos positivos en mezclas de alcanonitrilos con hidrocarburos (Marongiu et al., 1993).

Por lo anterior, es conveniente para este trabajo estudiar la interfase líquido-vapor de sistemas binarios formados por un alcanonitrilo con un hidrocarburo para establecer si el comportamiento de dicha interfase es congruente con el comportamiento experimentalmente observado de las fases denominadas de bulto (i.e. líquida y vapor). Por otra parte y debido a que los sistemas estudiados en este escrito muestran azeotropía positiva, se tiene como expectativa observar la presencia de aneotropía, i.e. azeotropía en la superficie, de acuerdo con los argumentos presentados por otros laboratorios y aún este mismo: McLure et al. (1983); Papaioannou y Panayiotou (1989); Calado et al. (1978) y Rodríguez Silva et al. (1994). De forma paralela, es útil analizar la aneotropía y definir si es positiva o negativa, en caso de ser detectada, y así obtener conclusiones relevantes respecto al principio de Defay et al. (1966).

Con el fin de encontrar fundamentos en la explicación de los planteamientos antes descritos, en esta obra se presentan resultados experimentales de tensión superficial ortobárica, obtenidos con el método de elevación capilar diferencial, para los sistemas *n*-butanonitrilo con *n*-nonano a 267.25, 267.65, 268.15, 269.15, 271.15 y 273.15 K; y para *n*-butanonitrilo con *n*-decano a 273.15, 273.65, 274.15, 278.15 y 283.15 K. Ambos sistemas fueron estudiados en todo el intervalo de concentración. Es importante hacer notar que la Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS) para estos sistemas es de 266.90 y 273.17 K, respectivamente (Cuevas et al., 1995); por lo que las mediciones se realizaron desde 0.35 K por arriba, en el primer sistema, de su TCSS y en el segundo las mediciones se llevaron a cabo prácticamente desde la TCSS. Este último señalamiento es trascendente debido a que Widom predice que a la TCSS, la tensión superficial como función de la composición tiene un punto de inflexión, como el presentado por una isoterma crítica de una sustancia pura en el plano PV; situación que ha sido señalada por: Khosla y Widom (1980); McLure y Edmonds (1983); Aguila Hernández et al. (1995) y Murguía Rendon et al. (1995).

## OBJETIVOS

- \* Establecer si la funcionalidad de tensión superficial vs concentración en o cerca de la Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS) presenta una tangente horizontal y un punto de inflexión en la concentración crítica, es decir, tiene la figura típica de una isoterma crítica para una sustancia pura en el plano PV.
- \* Establecer el intervalo de temperatura en el que se observa el comportamiento de la figura típica de una isoterma crítica para una sustancia pura en el plano PV.
- \* Confirmar la ocurrencia mutua de azeotropía y aneutropía en los sistemas aquí estudiados.
- \* Verificar el postulado de Defay y Prigogine, en referencia a la observación del signo de la aneutropía, en caso de que tenga lugar, y su relación con el signo de la azeotropía que presentan los sistemas en la fase bulto.

# CAPITULO "1"

## TERMODINAMICA DE SUPERFICIES.

Se entiende por interfase a la región de separación entre dos fases, cuando una de ellas es un gas o un vapor la interfase es llamada superficie, que posee propiedades físicas y químicas, inclusive características energéticas diferentes a las del bulto de las fases. La interfase es normalmente muy delgada, tan sólo algunos Angstroms de espesor; sin embargo, es de vital importancia para determinar el comportamiento de sistemas principalmente de naturaleza coloidal como emulsiones, suspensiones, soluciones detergentes, catálisis, sistemas biológicos, etc.

Una propiedad común a todas las interfases liquido - gas es la tensión superficial ( $\sigma$ ). Existen diferentes razones por las que es importante el estudio de la  $\sigma$ , pero las más significativas son:

- Es un método indirecto, pero poderoso, para estimar la concentración de las moléculas adsorbidas en las interfases fluidas.
- Con el propósito de caracterización de líquidos puros y soluciones, considerando a la tensión superficial como propiedad física.
- Para tener una idea de las fuerzas intermoleculares.
- Para verificar teorías de interacción molecular.

Una interfase puede ser considerada, desde un punto de vista termodinámico, como un plano matemático o como una fase distinta que tiene un espesor finito. Un requisito indispensable para establecer la existencia de una interfase, es que la energía libre de formación de la interfase sea positiva.

De acuerdo al estado de agregación de la materia, se pueden observar las siguientes interfases:

- 1.- Sólido - Sólido
- 2.- Sólido - Líquido
- 3.- Líquido - Líquido
- 4.- Líquido - Gas
- 5.- Gas - Sólido.

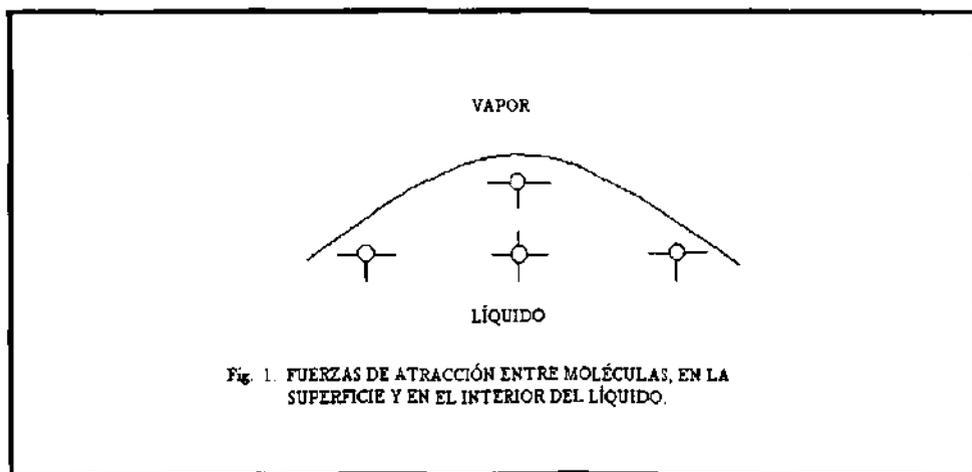
Para fines teóricos en la construcción de modelos moleculares se pueden tener dos puntos de vista, uno que considera a la interfase con espesor mínimo de una sola molécula; y, el más real, en donde la interfase tiene, en toda su extensión, un espesor molecular diferente.

La fisicoquímica de superficies estudia los fenómenos que se producen en estas interfases (fenómenos interfaciales). En los sistemas llamados dispersos, los fenómenos interfaciales son tan evidentes que le otorgan a las superficies propiedades especiales, cuyas aplicaciones aumentan día con día.

### 1.1. INTERFASE LIQUIDO - GAS.

La tensión superficial puede ser definida de formas diferentes pero es más útil describir esta propiedad.

Una molécula de la superficie es atraída únicamente por las moléculas situadas dentro de la semiesfera normal de atracción, dando lugar a una fuerza resultante dirigida hacia abajo que empuja a las moléculas superficiales hacia la masa o seno del líquido. Esta fuerza tiende a hacer que el líquido asuma el estado de energía mínima y como es un hecho que una gota de líquido en caída libre asume el área de superficie más pequeña, correspondiente a la forma esférica, el estado de mínima energía para una gota líquida es el de mínima superficie (fig. 1). Por consiguiente, para aumentar la superficie se deben mover moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie, contra las fuerzas de atracción intermoleculares. De esta manera, para aumentar la superficie debe realizarse trabajo o, lo que es lo mismo, suministrar energía.



Para una superficie plana la tensión superficial es la fuerza que actúa paralelamente a la superficie y a ángulos rectos a una línea de longitud unitaria en todas partes de la superficie. Es preciso señalar que la tensión superficial no es función de la curvatura, excepto para radios de curvatura muy pequeños. La definición termodinámica explícita de la tensión superficial para un líquido puro es:

$$\sigma = (\delta H / \delta A)_{T, V} \quad (1.1)$$

donde: H, es la energía libre de Helmholtz; A, es el área de la superficie; T, corresponde a la temperatura absoluta y V es el volumen.

Es necesario mencionar que la tensión superficial es una propiedad del líquido y los alrededores. Tiene unidades de fuerza por unidad de longitud, generalmente, aunque se puede expresar en energía por área. Lo anterior debido a que existen diferentes relaciones que definen a la tensión superficial, dependiendo del tipo de análisis; pero todas concluyen en que la tensión superficial representa una energía, en cualquiera de sus formas en que se le presente.

Un artificio sencillo para definir el trabajo necesario para aumentar la superficie se muestra en la fig. 2. En un marco rectangular se suspende una película líquida. Para mantener el área (A) es preciso ejercer una fuerza (F) sobre el lado móvil del marco. Esta fuerza es paralela a la superficie y perpendicular al borde de la superficie en contacto con la barra móvil. Si se aumenta F en dF, aumenta A. Si suponemos que se mueve el alambre móvil una distancia D, con el consiguiente aumento de A en 2LD (puesto que en realidad hay dos superficies, una a cada lado de la película), el trabajo realizado es FD y es proporcional al aumento de A. La constante de proporcionalidad es igual a la tensión superficial ( $\sigma$ ).

$$FD = \sigma 2LD \quad (1.2)$$

de donde

$$\sigma = F/2L \quad (1.3)$$

si D = 1 y L = 1, " $\sigma$ " es el trabajo necesario para aumentar en una unidad de área su superficie. Ahora la tensión superficial es la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda línea de 1 cm de longitud en la superficie (dinas/cm), ó en miliNewtons por metro (mN/m).

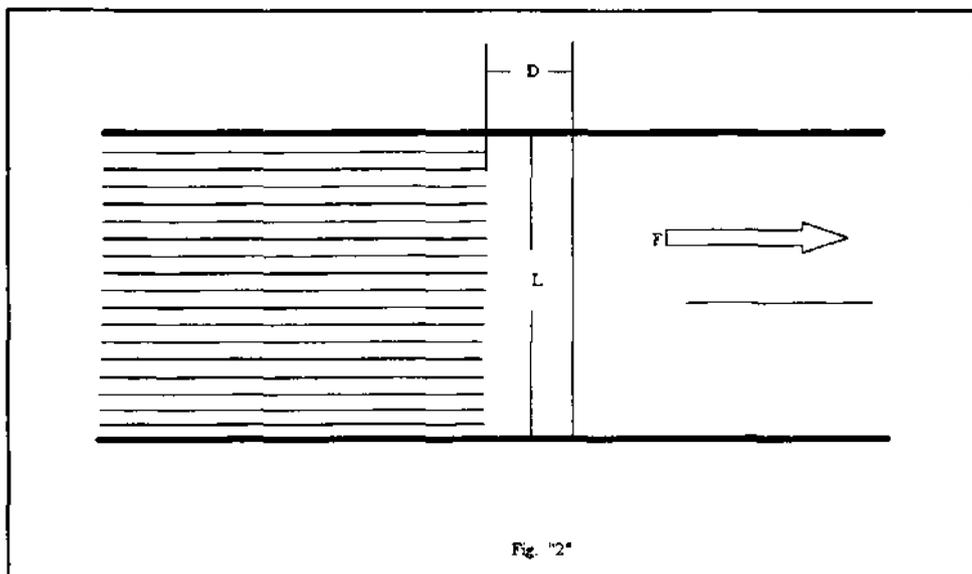


Fig. "2"

Las mismas consideraciones pueden aplicarse a las interfases entre dos líquidos inmiscibles. También en este caso hay desequilibrio de fuerzas intermoleculares, aunque de menor magnitud.

## 1.2. ENERGIA LIBRE DE SUPERFICIE.

Es la energía requerida para extender el área de una superficie, que implica traer moléculas del seno del líquido a la región de superficie, en  $1 \text{ cm}^2$  y es numéricamente igual a la tensión superficial que se opone al incremento. En realidad la energía libre de superficie es considerada como la propiedad fundamental de una superficie, pero para propósitos de cálculo es más conveniente ocupar la tensión superficial; esto se justifica por la equivalencia numérica<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Riddick, J. A. and Bunger, W. B. "Techniques of Chemistry: organic solvents". John Wiley & Sons, 3<sup>o</sup> ed. U. S. A., 1970.

La energía libre total  $E$  de un sistema considerando las dos fases bulto ( $\alpha$  y  $\beta$ ) y la superficie ( $s$ ) es:

$$E = E^\alpha + E^\beta + E^s \quad (1.4)$$

Si ocurre un pequeño cambio reversible en el sistema, la energía libre cambia  $dE$  y se expresa como:

$$dE = dE^\alpha + dE^\beta + dE^s \quad (1.4.1)$$

Para las fases bulto homogéneas, los cambios de energía libre están dados por:

$$dE^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP^\alpha + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots \quad (1.4.2)$$

$$dE^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP^\beta + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots \quad (1.4.3)$$

El término  $n$  se refiere a la cantidad de sustancia en moles de un componente con potencial químico  $\mu$ .

El cambio de la energía libre de superficie puede incluir un término para el trabajo requerido para incrementar el área de la superficie en una cantidad infinitesimal  $dA$ , a temperatura, presión y concentración constantes. El trabajo de expansión de la superficie es en contraste una tensión, referida como tensión superficial; la cual está expresada en la ecuación:

$$\sigma = (\delta E / \delta A)_{T, P, n} = F^s \quad (1.5)$$

### 1.3. RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y LA TENSION SUPERFICIAL.

Por el hecho de adquirir el estado de mínima energía libre, la superficie de una gota de líquido tiende a contraerse espontáneamente.

Si se llama  $\sigma_0$  a la fuerza por centímetro, que tiende a contraer la superficie y  $\mu$  el potencial químico (o energía libre molar normal, °F).

$$dH = -SdT - PdV + \sigma_0 dA + \mu dn_T \quad (1.6)$$

Con  $T$ ,  $V$  y  $n_T$  constantes, la ecuación (1.6) se reduce a:

$$\sigma_0 = (\delta H / \delta A)_{T, V, n} \quad (1.7)$$

En estas condiciones, una contracción espontánea de la superficie ( $-\delta A$ ) hará disminuir  $\delta H$  ( $\delta H$  negativo) si es positivo. Como de hecho la superficie se contrae,  $\sigma_0$  ha de ser positivo para que el proceso sea espontáneo y es, por lo tanto, la tensión superficial como ya se definió anteriormente.

Si se designa ahora  $H^s$  como la energía libre de Helmholtz por unidad de superficie,  $H^s = \sigma_0$  en sistemas líquidos. La razón de ello es que, como en estas condiciones  $d(AH^s) = dH$ , podemos sustituir  $H$  en la ecuación anterior, de lo que resulta:

$$\sigma_0 = H^s + A (\delta H^s / \delta A)_{T, V, n} \quad (1.8)$$

Pero si hay un sólo componente líquido,  $H^s$  depende sólo de la configuración de las moléculas en la superficie y no del área, por lo que  $\delta H^s = 0$  a  $T$ ,  $V$  y  $n_T$  constantes. Así,

$$\sigma_0 = H^s \quad (1.9)$$

Análogamente, a  $T$  y  $P$  constantes,  $\sigma_0 = G^s$ , energía de Gibbs por unidad de superficie.

Como en la práctica los cambios de superficie van acompañados de cambios muy pequeños de  $P$  o  $V$ ,  $G^s$  y  $H^s$  son aproximadamente iguales.

Aunque la energía de Helmholtz se mide en  $J/m^2$  y la  $\sigma$  se mide en  $mN/m$ , las dimensiones son equivalentes.

La relación de la ecuación (1.9) desaparece si el sistema es tan viscoso que el reordenamiento de las moléculas es más lento que la relajación dentro del líquido, al extenderse la superficie.

La tendencia de la superficie a disminuir espontáneamente, esto es, a que los átomos o moléculas de la superficie sean atraídos al seno del líquido, se altera al agregar un segundo componente.

### 1.3.1. ENERGIA TOTAL DE SUPERFICIE, ( $U^s$ ).

Por lo anterior, se sabe que la energía libre de Helmholtz en exceso por unidad de superficie  $H^s_E$  es igual a  $\sigma_0$ , en condiciones de  $T$  y  $V$  constantes. Desarrollando el álgebra necesaria y mediante la primera y segunda ley de la termodinámica, se llega a la siguiente expresión para la energía de superficie:

$$U^s = \sigma_0 + TS^s = \sigma_0 - T(\delta\sigma_0 / \delta T)_{n, V} \quad (1.10)$$

Existen dos teorías moleculares, la de Frenkel y la de Langmuir<sup>1</sup>, que tratan de relacionar la energía total de superficie, con la cohesión molecular en los líquidos. Como las fuerzas de cohesión disminuyen notablemente con la distancia, se pueden considerar como primera aproximación sólo las interacciones entre moléculas más próximas.

### 1.3.2. ENTROPIA DE SUPERFICIE, (S<sup>v</sup>).

En el seno del líquido las moléculas están rodeadas por todos lados de moléculas vecinas. Cuando se forma superficie, las moléculas que se encuentran en ella tienen un ambiente distinto por uno de sus lados, por lo que, comparadas con las demás moléculas (del interior del líquido) tienen una nueva posibilidad de azar, pues una molécula puede ocupar un lugar en la fase del seno inmediatamente subyacente a la superficie o en la propia superficie.

Estas dos posibilidades dan origen a un aumento de entropía, aproximadamente de  $R \ln 2$ , esto es, de +1.4 (J/mol-°K ó J/°K), y éste es el  $\Delta S$  que suele acompañar a la formación de una superficie. Por esta causa,  $(\delta\sigma_s/\delta T)$  tiene en general signo negativo y ésta es la razón de que las fases se vuelvan más inmiscibles al aumentar la temperatura, puesto que:

$$\Delta S = (\delta\sigma_s/\delta T)_{n,v} \quad (1.11)$$

## 1.4. EFECTO DE VARIABLES SOBRE LA TENSION SUPERFICIAL.

### 1.4.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

La agitación cinética de las moléculas y la tendencia de éstas a escapar hacia fuera aumentan al subir la temperatura; por lo que es de esperar que la tensión superficial disminuya al aumentar la temperatura y casi invariablemente ocurre de este modo, salvo excepciones de unas sustancias (principalmente metales). A medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica, disminuye la fuerza ejercida sobre las moléculas de la superficie y, al llegar a la temperatura crítica, la tensión superficial se desvanece.

*Ley de Eötvös.* En muchos casos, la disminución de la tensión superficial con el aumento de temperatura es casi lineal. Eötvös, Ramsey y Shields<sup>2</sup> llamaron la atención a cierta semejanza del cambio de tensión superficial con la temperatura, en estos casos lineales, respecto de la presión de un gas con la temperatura. La tensión superficial aumenta linealmente a medida que la temperatura desciende por debajo de cierto valor ( que es alrededor de 6° más baja que la crítica), mientras que la presión de un gas aumenta linealmente a medida que la temperatura sube desde cero absoluto. La ecuación de Ramsey & Shields, para la variación de la tensión superficial con la temperatura es:

<sup>1</sup> Toral, M. T. "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos". URMO. Bilbao, España 1973.

<sup>2</sup> *Ibidem.*

$$\sigma (Mv)^{2/3} = k (T_c - T - 6) \quad (1.12)$$

"Mv" es el volumen molecular.

La base de la teoría de Eötvös es que las superficies han de compararse en cuanto al número de moléculas por unidad de área, el cual, si las moléculas son de forma similar y están empaquetadas simétricamente, han de ser proporcional a  $(Mv)^{2/3}$ . Se encontró que la constante  $k$  tenía aproximadamente el valor de 2.12 para líquidos normales. Algunos líquidos como el agua y otros que contienen grupos hidroxilos dan un valor más bajo para  $k$ , se supuso que estos valores anormalmente bajos se debían a asociación de las moléculas del líquido. Ahora se sabe que no hay constante de Eötvös, pues los valores de  $k$  varían desde 0.56 hasta 19.3, según el líquido y el intervalo de temperatura.

Por consideraciones cinéticas, además de la asociación, la orientación y la forma de las moléculas de la superficie, el número de sus grados de libertad para movimiento térmico y sus mutuas atracciones y propiedades derivadas de su forma, tamaño y empaquetamiento, así como al número de moléculas en el espesor de la superficie, pueden afectar al valor de la constante de Eötvös y, por ello, esta constante varía enormemente y no puede usarse para llegar a conclusiones acerca del grado de asociación molecular.

De manera similar, existe una gran variedad de relaciones empíricas entre la tensión superficial y la temperatura y que pueden ser ocupadas con fines de interpolación para tener una idea, en muchos casos, suficientemente exactas<sup>1</sup>.

*El "paracoro" de Sudgen.* Se sabe que el volumen molecular de un compuesto orgánico depende de su constitución química, y puede usarse, en el caso de líquidos de constitución desconocida, como guía para determinar esta constitución. La base de lo anterior es que diferentes agrupaciones atómicas tienen forma y tamaño característicos y, por ello probablemente, ocupan volúmenes característicos en los líquidos, cuyo volumen total sería la suma de los volúmenes de las partes que forman su molécula. El problema en la aplicación práctica de este principio era que los volúmenes de los líquidos cambian con la temperatura, a medida que los movimientos térmicos de las moléculas vencen gradualmente las fuerzas de cohesión entre ellas, y que no se disponía de una base satisfactoria para elegir la temperatura a la cual pudieran compararse los volúmenes moleculares. Sin embargo, Sudgen pensó que la relación de McLeod podía servir de base para la comparación de volúmenes moleculares en condiciones en las que el efecto de la temperatura se neutralizara al tener en cuenta la tensión superficial.

<sup>1</sup> Perry, R. H. (†), et al., "Perry: Manual del Ingeniero químico", McGraw-Hill, 6ª ed., México 1994.

$$(Mv / \rho - \rho_0) \sigma^{1/4} \quad (1.13)$$

esta relación no varía con la temperatura. Sudgen llamó a este término "*paracoro*". Puede obtenerse por la suma de los paracoros de los diferentes átomos y agrupaciones atómicas especiales (como dobles enlaces no polares, enlaces semipolares, triples enlaces, anillos cerrados, etc.), siendo el valor observado bastante exacto para sustancias de constitución conocida.

El paracoro representa un volumen molecular convencional, verdaderamente comparable para diferentes sustancias, la razón es que se comparan bajo condiciones similares de tensión superficial.

#### 1.4.2. EFECTO DE LA PRESION.

Es lógico esperar que una presión de vapor alta sobre la superficie de un líquido redujera el valor de la tensión superficial, puesto que, al haber más moléculas gaseosas sobre la superficie, las atracciones de estas moléculas sobre las de la superficie del líquido neutralizarían en cierta medida la atracción desde el interior, y ello disminuiría la tensión superficial. Es preciso señalar que si se evacua el aire y, el líquido queda sólo en contacto con su vapor, la tensión superficial aumenta, aunque normalmente muy poco.

#### 1.4.3. EFECTO DE LA CURVATURA DE LA SUPERFICIE.

Cuando se tiene una superficie curva, es claro que esta curvatura depende de la presión y que esta, en la parte interna de tal curvatura es mayor que la de la cara externa. Esto se puede ilustrar adecuadamente con la ecuación de Young - Laplace (descrita en el capítulo dos).

#### 1.5. COHESION Y ADHERENCIA.

Se puede definir al trabajo de adherencia como el trabajo necesario para efectuar la separación de dos líquidos y que está definido por la ecuación de Dupré, que formuló la expresión entre un aceite y agua:

$$W_{o/w} = \sigma_{o/a} + \sigma_{w/a} + \sigma_{o/w} \quad (1.14)$$

para un sólo líquido, de manera similar se obtiene el trabajo de cohesión:

$$W_{coh. (o)} = 2 \sigma_{o/a} \quad (1.15)$$

es decir, el trabajo de cohesión entre las moléculas de un líquido dado es igual a dos veces su tensión superficial.

Si las moléculas de un líquido atraen a las de otro con la misma magnitud o mayor de lo que se atraen mutuamente las moléculas de cada uno de los líquidos, estos serán totalmente miscibles, pues la energía libre del sistema disminuirá al mezclarse ambos líquidos.

## CAPITULO "2"

### DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA TENSION SUPERFICIAL.

#### 2.1. TENSION SUPERFICIAL ESTATICA Y DINAMICA.

Las diferentes técnicas empleadas para determinar experimentalmente la tensión superficial se pueden agrupar en estáticas y dinámicas.

La tensión superficial *estática* es determinada sólo cuando se ha alcanzado el equilibrio del sistema estudiado; mientras que la *dinámica* se efectúa o corresponde al periodo de tiempo en que se llega a tal equilibrio. Esta última forma de medir la tensión superficial es de particular interés para la teoría de difusión molecular aplicado esto de manera práctica a la velocidad de mojado por soluciones detergentes y la adsorción de estabilizador en sistemas emulsionados, por ejemplo.

A continuación se listan algunos métodos para la determinación de la tensión superficial.

#### 2.2. METODOS ESTATICOS.

##### 2.2.1. METODOS DE PESO Y VOLUMEN DE GOTA.

###### a) Método de peso de gota de Harkins y Brown.

Considerando una gota que está suspendida del extremo de un capilar cilíndrico y que tiene el mismo diámetro de este, es entonces predecible que el peso máximo de la gota ( $w$ ) que puede ser soportado, será exactamente igual al peso del líquido sostenido en el capilar del mismo diámetro, porque la fuerza de tensión superficial actúa a través de una línea de  $2 \pi r$ , como la fuerza es  $2 \pi r \sigma$ , y la forma de la ley de Tate es:

$$w = m g = 2 \pi r \sigma \quad (2.1)$$

Ambas observaciones y la teoría indican que, en los capilares de tamaño ordinario, solamente una fracción de la gota cae, por lo que el peso de esta tiene que ser menor que la predicha por la ecuación (2.1).

###### b) Método de volumen y peso de gota de Harkins en interfases.

El método de peso de gota es directamente aplicable a la determinación de la tensión superficial de hidrocarburos o mercurio en contraste con una fase acuosa, aunque el método de

volumen y peso de gota descubierto por Harkins y Humphery puede tener aplicaciones menos particulares<sup>1</sup>.

En la determinación de la tensión superficial por el método de peso de gota, las gotas son extendidas casi totalmente por succión y poder entonces ser separadas solamente por gravedad. El punto de extensión es determinado en alrededor de 20 segundos.

Diferentes autores han publicado modificaciones de este método, como la modificación de Adam al trabajo de Gaddum<sup>2</sup>. Este puede ser ocupado para determinar tanto tensión superficial como interfacial, además de contar con las ventajas tanto de construcción como de operación, siempre con pequeños volúmenes (0.5 ml., aproximadamente) y con buena precisión (0.5 %).

### **2.2.2. METODO DEL ANILLO.**

Mediciones de la fuerza requerida para separar una estructura, usualmente en forma de anillo, de la superficie de un líquido, forma la base de este método. El equipo es sencillo además de comercial y consta principalmente de una balanza de torsión y un anillo de platino. El método es bastante rápido y sencillo y no requiere de grandes volúmenes de líquido.

### **2.2.3. METODO DE PRESION DE BURBUJA.**

Es de los pocos métodos que están casi en su totalidad automatizados y son de particular interés en sistemas de metales fundidos. Es un método fácil que requiere de aparatos sencillos y tiene una precisión considerable. Como la superficie es renovada sin dificultad (muy pocos segundos) la contaminación de la superficie es minimizada.

### **2.2.4. METODOS BASADOS EN LA FORMA DE LA GOTTA O BURBUJA.**

Considerando a la interfase, cuya tensión será medida, como una gota o burbuja de una fase en otra, su forma geométrica es determinada por la interacción de fuerzas gravitacionales, que disminuyen como el cubo de la dimensión lineal y las fuerzas de superficie, que disminuyen como el cuadrado de la dimensión lineal. Para gotas muy pequeñas las fuerzas superficiales predominan y la interfase será esférica; en cambio para gotas grandes, los efectos gravitacionales serán comparables con los superficiales, mediciones de la desviación de la esfericidad de la gota permiten evaluar la contribución de la tensión superficial.

---

<sup>1</sup> Weissberger, A. and Rossiter B. W. "Physical Methods of Chemistry: Determination of Thermodynamic and Surface Properties". Wiley-Interscience. Part V; U. S. A., 1971.

<sup>2</sup> *idem.*

Si bien este método ha sido establecido ampliamente, el progreso de la tecnología ha permitido recientemente una buena precisión que puede utilizarse para mediciones rutinarias.

Como la gota o burbuja es soportada de manera que permite ser fotografiada, el método es especialmente aplicable a sistemas en que una fase es una sal o metal fundido, y también en los que se desea estudiar los efectos de cambio de temperatura o presión.

*a) Método de la gota suspendida.*

Aquí la gota es suspendida de un orificio apropiado en un termostato que contiene la segunda fase e iluminado por un rayo de luz monocromática paralelo, suministrado por una combinación de lámpara, lente y filtro convencional, y un flash electrónico o un láser. La imagen es afocada por un aumento de la luz al objetivo en una película rápida, y el factor de escala de la fotografía es determinado de la forma geométrica del sistema o por calibración directa. Se pueden lograr mediciones de 0.5 % de precisión.

*b) Método de Sessile de gota o burbuja.*

Es una variación particularmente útil de la técnica anterior, es matemática y experimentalmente simple, con la desventaja de perder precisión. Las mediciones se puede hacer directamente con un catetómetro de la gota o burbuja de la substancia en cuestión que es colocada sobre un plato plano. la tensión superficial es calculada con un nomograma. Simultáneamente, el ángulo de contacto es obtenido por determinación directa o calculado del perfil.

### **2.2.5. METODO DEL PLATO COLGANTE (WILHELMY).**

En este método un plato delgado, usualmente un cubrevidrio de microscopio o una laminilla de platino, son unidos al brazo de una balanza analítica o de torsión e inmersos parcialmente en el líquido bajo estudio.

El procedimiento consiste en medir la fuerza necesaria para separar el plato de la superficie. Bajo estas condiciones y asumiendo un ángulo de contacto de cero grados,

$$f = 2\sigma (l_0 + e) \quad (2.2)$$

" $l_0$ " es lo ancho del plato y " $e$ " su espesor.

### **2.2.6. METODO DEL POTENCIAL DE SUPERFICIE.**

La adsorción de moléculas superficialmente activas en una interfase produce un cambio en el potencial de la superficie, denominado potencial superficial. El método ha sido empleado para sistemas acuosos y tiene la ventaja de no causar disturbios a la superficie.

### **2.2.7. METODOS BASADOS EN LA ASPERSION DE HIDROCARBUROS.**

Con el incremento de la atención de la contaminación de superficies de grandes áreas de agua como ríos y lagos, un método simple y particularmente útil es el de Adam<sup>1</sup>. Una serie de soluciones de una substancia que es esparcida en un vehículo no disperso se prepara y la presión de aspersión de las mezclas determinadas por la localización de una gota sobre una monocapa a diferente presión de superficie.

Observando el cambio de comportamiento de la aspersión a no aspersión con gotas de diferentes soluciones son adicionadas a la superficie del líquido bajo estudio, la tensión superficial puede ser estimada con un error de 1 dina/cm.

### **2.2.8. METODO DE "ONDAS".**

La velocidad de propagación de ondas sobre la superficie de un líquido depende de su longitud de onda y de la tensión superficial del líquido. De estudios experimentales de soluciones se obtiene que la tensión superficial involucrada es la estática.

Esto ha recobrado interés y estudios de soluciones de surfactantes han mostrado una buena relación entre la teoría y la experimentación.

### **2.2.9. POLARIZACION DE MERCURIO CON UN COMPONENTE DE LA INTERFASE.**

El amplio intervalo de valores reportados en la literatura para la tensión superficial de mercurio polarizado cubre las dificultades involucradas en la medición para este elemento. No obstante muchas de las discrepancias son señal de pequeñas impurezas, métodos clásicos de medición de tensión interfacial son inapropiados para la mayoría de sistemas o soluciones de mercurio polarizadas y es importante tener cuidado en la purificación de mercurio.

---

<sup>1</sup> Weissberger, A. and Rossiter B. W. "Physical Methods of Chemistry: Determination of Thermodynamic and Surface Properties". Wiley-Interscience. Part V: U. S. A., 1971.

## 2.2.10. METODO DE CAPILARIDAD.

Es el método más antiguo y aún encuentra una gran importancia por diversas razones tanto teóricas como prácticas. Es uno de los métodos absolutos más exactos y con una precisión mejor del 0.1 %. La amplia variedad en diámetros de capilares hace más general su uso. Es importante señalar que para situaciones prácticas es esencial que el líquido en cuestión moje las paredes del capilar, para dar un ángulo de contacto igual a cero; toda la teoría está desarrollada bajo esta consideración.

### ECUACION DE YOUNG - LAPLACE.

La base teórica del método y algunos otros está en la observación de que una superficie líquida es curva; por lo que se deduce que existe una diferencia de presión, y que además ésta es mayor en el lado cóncavo que en el convexo, por una cantidad que depende de la curvatura y de la tensión superficial.

Para una superficie con radio de curvatura  $R_1$  y  $R_2$ , la diferencia de presión está dada por la ecuación:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \sigma \left\{ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\} \quad (2.3)$$

si  $R_1 = R_2 = r$  (capilar cilíndrico),

$$\Delta P = P_1 - P_2 = 2\sigma / r \quad (2.4)$$

esta ecuación es conocida como la ecuación de Young - Laplace.

Si  $h_0$  es la altura del líquido en el capilar (medida en la base del menisco), entonces:

$$\sigma = (rh_0\rho g / 2) + (mg / 2\pi r) \quad (2.5)$$

Si el diámetro del capilar es suficientemente pequeño, se puede despreciar el segundo término de la ecuación anterior:

$$2\sigma / r = h_0\rho g \quad (2.6)$$

Si el vapor alrededor del tubo capilar tiene una densidad apreciable ( $\rho_0$ ), entonces la parte del peso del líquido es balanceado hidrostáticamente por el vapor y se obtiene:

$$\sigma = [(r h_0 g / 2)(\rho - \rho_0)] + [g v(\rho - \rho_0) / 2\pi r] \quad (2.7)$$

Una cantidad usada frecuentemente es la constante de capilaridad y se define como:

$$a^2 = r h \quad (2.8)$$

$h$ : es la altura en el capilar de radio  $r$ .

### 2.3. METODOS DINAMICOS.

#### 2.3.1. METODO "JET".

Los cambios en la figura de un orificio no circular que tienen lugar a través de un suministrador de líquido es un fenómeno bastante estudiado. Las fuerzas de tensión superficial tienden a rectificar la desviación original de una sección circular, pero el momentum del líquido causa un sobre suministro a la forma circular y este proceso es continuo. De la longitud de onda de las oscilaciones, la tensión superficial dinámica para soluciones puede obtenerse de varios puntos.

#### 2.3.2. METODO DEL POTENCIAL DE SUPERFICIE.

Su fundamento es el descrito en la sección de métodos estáticos (2.2.6), y es en relación al efecto de la adsorción de moléculas superficialmente activas en una interfase.

#### 2.3.3. METODO DE MAASS.

Maass involucra un suministrador de sección circular que tiene caída sobre una superficie plana. La posición de las ondas son fijadas sobre el suministrador, del cual la tensión superficial puede calcularse.

## 2.4. DESCRIPCION DEL EQUIPO.

El equipo empleado en la determinación de la tensión superficial está constituido por diferentes partes igualmente importantes en la experimentación, aunque algunos cobran mayor relevancia por haber sido diseñados y construidos en el Instituto Mexicano del Petróleo y que, además, han mostrado en trabajos anteriores sus bondades.

De esta manera y con fines meramente descriptivos el equipo se puede dividir en los siguientes módulos:

- a) Tensiómetro
- b) Sistema de desgasificado
- c) Control de temperatura
- d) Medidor de alturas (catetómetro).

- a) Tensiómetro.

Ya que en la mayoría de los casos sólo fue posible efectuar la determinación de un sólo punto experimental (tensión superficial a temperatura y concentración constante) en un día completo, sin considerar los contratiempos siempre presentes; se hizo indispensable optimizar los espacios y el equipo disponibles; por lo que se ocuparon dos tensiómetros de vidrio pyrex diseñados y construidos en el Instituto Mexicano del Petróleo, particularmente en el Laboratorio de Termodinámica, y cuyos capilares han sido calibrados anticipadamente<sup>1</sup> en su diámetro nominal.

Los resultados ahí obtenidos se muestran a continuación:

TABLA II.1. TENSÍOMETRO "A".

CAPILAR	AREA (cm <sup>2</sup> )	DIÁMETRO (cm)	RADIO (cm)
<i>i</i>	0.0079	0.1008 ± 0.0021	0.0504
<i>j</i>	0.0051	0.0807 ± 0.0032	0.0404
<i>k</i>	0.0019	0.0504 ± 0.0016	0.0252

<sup>1</sup> Puig, O. J., Tesis, Universidad Autónoma de Puebla, 1986.

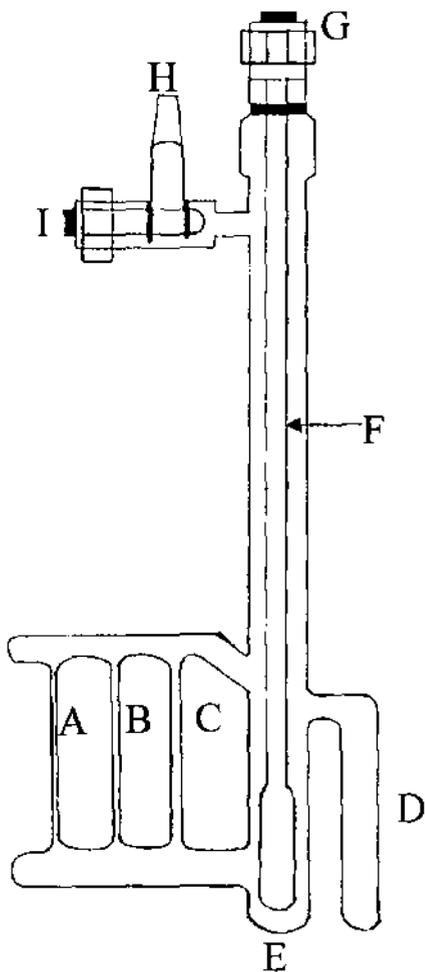


FIGURA 2.1 TENSIOMETRO

TABLA II. 2. TENSIOMETRO "B".

CAPILAR	AREA (cm <sup>2</sup> )	DIAMETRO (cm)	RADIO (cm)
<i>i</i>	0.0080	0.1010 ± 0.0013	0.0505
<i>j</i>	0.0051	0.0807 ± 0.0017	0.0404
<i>k</i>	0.0019	0.0504 ± 0.0016	0.0252

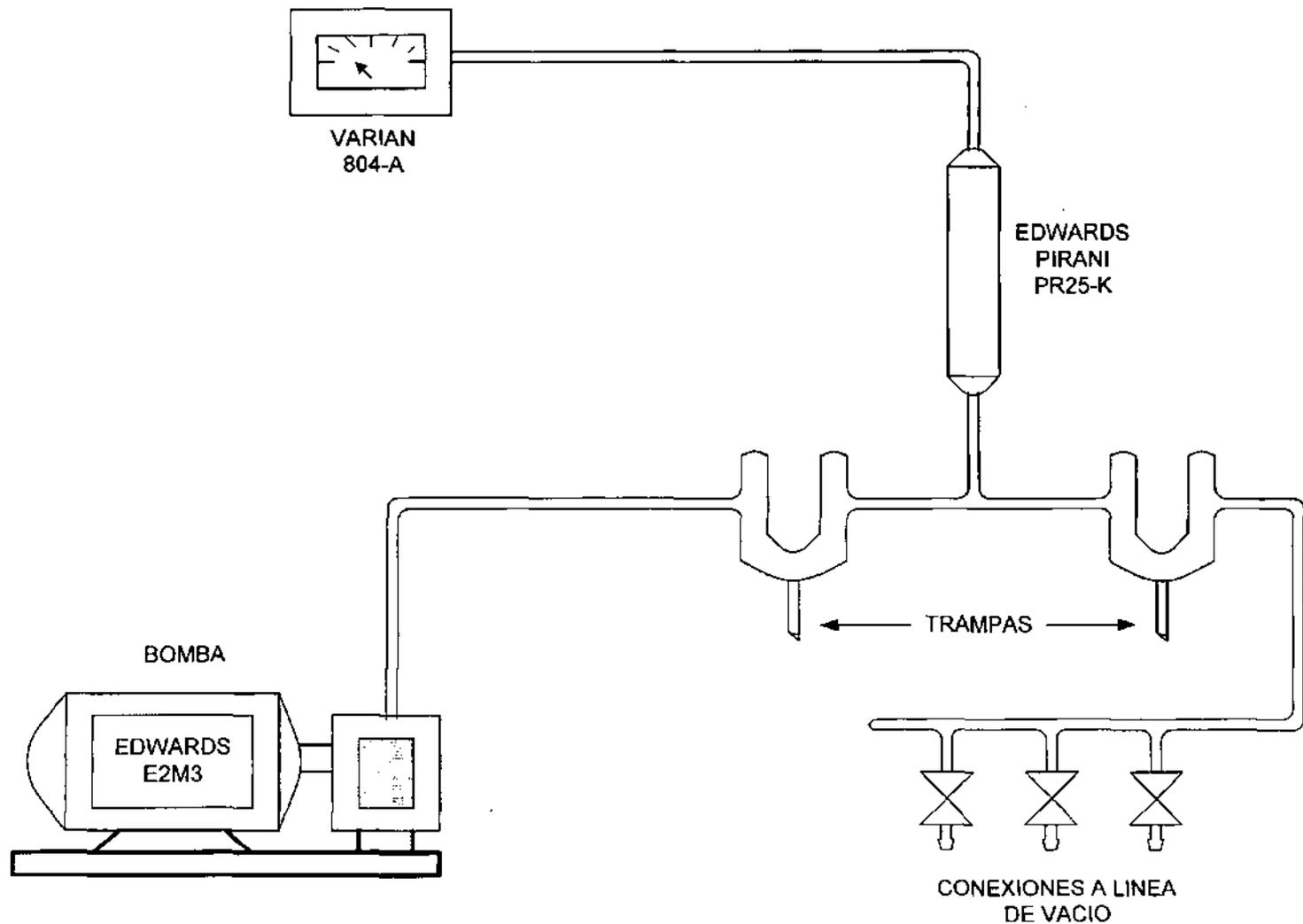
En la figura 2.1, se muestra el tensiómetro y las partes que lo componen: A, B y C corresponden a los capilares *i*, *j* y *k* respectivamente (especificados para cada tensiómetro en las tablas anteriores), en éstos la muestra alcanza el equilibrio para poder hacer las mediciones de las alturas de los meniscos; D, es la celda o brazo en el que primero se deposita la muestra y tiene como finalidad facilitar la evacuación de los gases disueltos en ella (desgasificado); E, es la cámara que contiene la muestra justo antes de que esté en contacto con los capilares y que incluye un pistón (F), que es puesto en movimiento con la ayuda de una válvula Vineland (G), con el objetivo de que el nivel de líquido cambie y con esto las paredes de los capilares se mojen y se pueda obtener un ángulo de contacto igual a cero que permite la lectura correcta de las alturas de los meniscos sin distorsión de estos. Por último, también cuenta con una junta hembra (H) 14 / 23 que permite la conexión a la línea de vacío y que se alinea o pone en contacto con la muestra mediante la remoción de la válvula de teflón Vineland (I).

#### b) Sistema de desgasificado.

Este sistema se encuentra representado en la figura 2.2, en donde se puede observar la bomba para alto vacío EDWARDS E2M3; el nivel de vacío alcanzado es detectado por un sensor EDWARDS PIRANI PR25-K de conductividad térmica y registrado por un medidor VARIAN 804-A. La línea de vacío también esta compuesta por dos trampas de condensación cuyo fin principal es evitar que los gases evacuados lleguen tanto al sensor como a la bomba y sean dañados, para alcanzar tal objetivo las trampas son llenadas con nitrógeno líquido.

El tensiómetro es conectado a la línea por medio de su junta esmerilada en cualquiera de las uniones señaladas en el diagrama y así iniciar con los ciclos de congelación- evacuación- fusión.

FIGURA 2.2 SISTEMA DE DESGASIFICADO.



c) Control de temperatura.

El sistema de control de temperatura (fig. 2.3) consta de:

1. La parte central del sistema la representa un baño térmico con paredes de acrílico y forrado con fibra de vidrio y ésta, a su vez, con papel aluminio y poder evitar altos gradientes de temperatura. En él también se encuentra el líquido responsable de mantener al tensiómetro a temperatura constante; es importante señalar que la selección de tal líquido está en función de las temperaturas a las que se desea trabajar, para el presente experimento se ocupó disolvente GA (grado analítico), puesto que las temperaturas de medición varían de 267.25 - 283.15 K. Es preciso mencionar que debido a la gran volatilidad del disolvente, se redujo la superficie de contacto entre este y el aire del medio ambiente con esferas de plástico y eludir, en lo posible, pérdidas de tal líquido.

2. Un baño recirculador y controlador de temperatura NESLAB EX - 110, con precisión de  $\pm 0.01$  °C, y que opera en un intervalo de temperatura de ambiente a 130 °C. El funcionamiento del baño es recircular el disolvente recibido del refrigerante y controlar la temperatura para enviarlo al baño térmico.

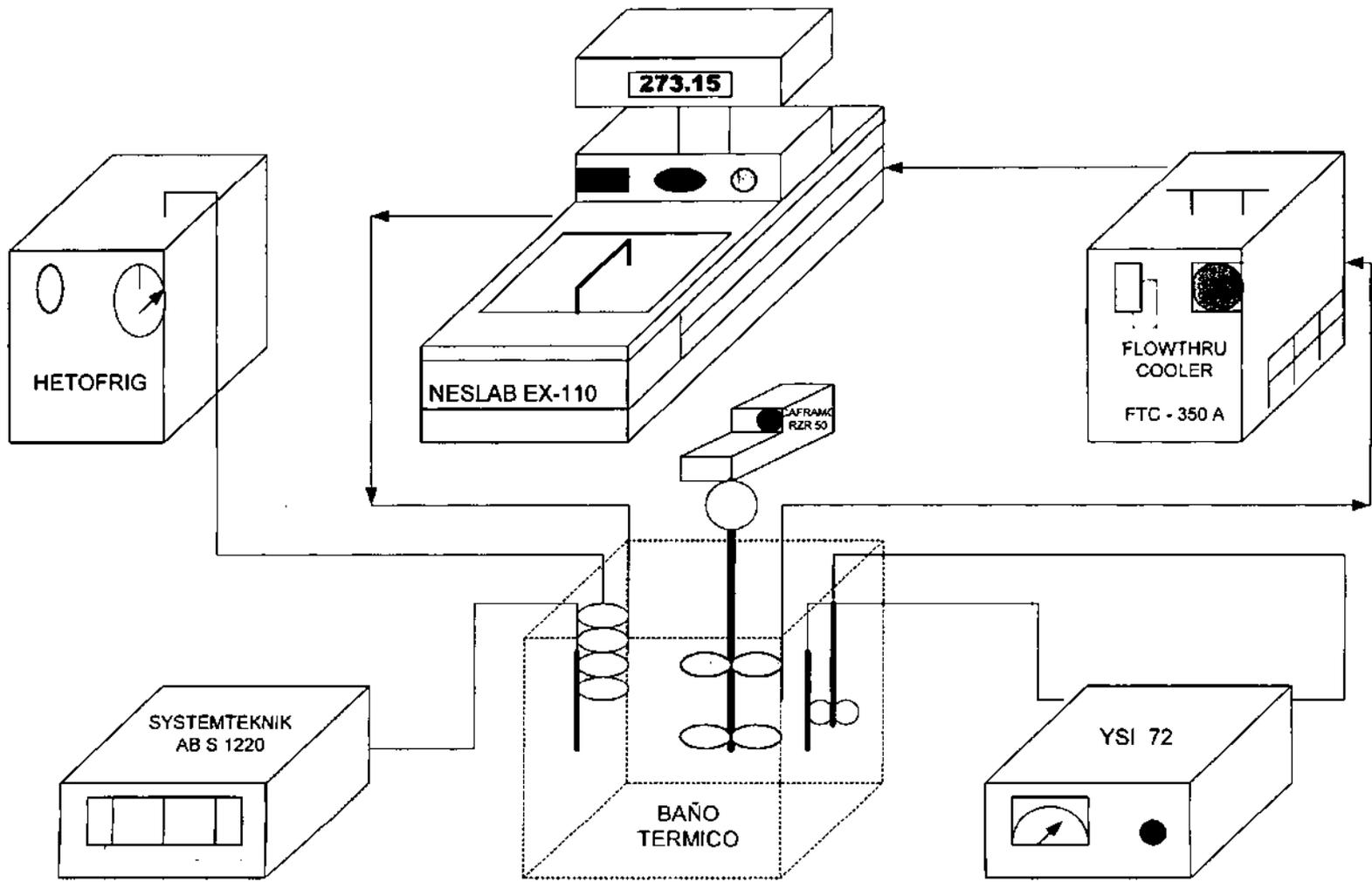
3. Un refrigerante FLOWTHRU COOLER FTC - 350 A, empleado para trabajar con temperaturas menores de la ambiental y que en combinación con el baño recirculador se puede alcanzar una temperatura de -25 °C.

4. Para el caso en que las temperaturas de medición fueron menores a 0 °C se ocupó un dedo frío HETOFRIG, cuyo funcionamiento se encuentra en el intervalo de -40 a 30 °C. Este aditamento facilitó las mediciones a bajas temperaturas en cuanto a tiempo y control.

5. De manera similar al punto anterior respecto a la utilización del dedo frío en temperaturas menores a 0 °C, cuando se hicieron mediciones a temperaturas superiores a 0 °C se requirió de un controlador proporcional de temperatura YSI 72, que trabaja de 0 a 120 °C y precisión de  $\pm 0.001$  °C. Consiste, principalmente, de un termistor de inmersión que manda una señal que depende del "set - point" elegido. El controlador calienta, de ser necesario, por medio de una resistencia eléctrica colocada en el baño térmico.

6. La temperatura en el baño térmico es conocida mediante un termómetro digital SYSTEMTEKNIK AB S 1220, que posee un sensor de platino colocado en el baño térmico; el termómetro registra variaciones de temperatura de hasta 0.001 °C.

FIGURA 2.3 EQUIPO PARA EL CONTROL DE TEMPERATURA.



7. Por último, el sistema de control de temperatura se compone por un agitador mecánico CAFRAMO RZR 50, que asegura la homogeneidad de la temperatura en el baño térmico.

d) Medidor de alturas (Catetómetro).

La técnica de capilaridad para la medición de tensión superficial requiere determinar las diferencias de altura alcanzadas por la fase líquida contenida en los capilares, para lo cual se utilizó un catetómetro GAERTNER que contiene una escala de 0 - 100 cm, con una precisión y exactitud de  $\pm 0.001$  cm.

## 2.5. TECNICA EXPERIMENTAL.

La determinación experimental de la tensión superficial es un proceso que consiste en la preparación de las sustancias o sistemas en cuestión y del equipo empleado. En el primer caso, las muestras utilizadas de los líquidos puros se sometieron a un análisis cromatográfico en un cromatógrafo VARIAN 3400 con el fin de verificar su pureza, en este proceso se observó lo siguiente:

TABLA II.3.

REACTIVO	PUREZA (% MOL)	MARCA
<i>n</i> - Octano	> 99	Sigma
<i>n</i> - Nonano	> 99	Sigma
<i>n</i> - Decano	> 99	Aldrich
Butanonitrilo	> 99	Aldrich

La pureza anterior es el resultado de haber sometido cada reactivo a un proceso de secado; en el caso de los *n* - alcanos con sodio metálico y para el nitrilo con malla molecular (tanto el sodio como la malla se prepararon para ser ocupados, ver anexo "A"). Además de cromatografía como prueba de pureza, se midió el índice de refracción con un refractómetro ABBE 60 con precisión de  $\pm 0.0002$ , obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA II.4.

REACTIVO	$n_D^{25^\circ\text{C}}$ LITERATURA <sup>1</sup>	$n_D^{25^\circ\text{C}}$ OBSERVADO
<i>n</i> - Octano	1.39505	1.39502
<i>n</i> - Nonano	1.40311	1.40306
<i>n</i> - Decano	1.40967	1.40969
Butanonitrilo	1.38200	1.38203

Las mezclas, de concentración definida, fueron preparadas por pesada de los componentes puros en una balanza analítica SARTORIUS 2006 MP con una precisión y exactitud de  $\pm 0.0001$  g, con la ayuda de un vial con capacidad de 5 cm<sup>3</sup>, aunque en realidad se ocuparon 4.7 cm<sup>3</sup> aproximadamente (ver anexo "B"), y el resto del volumen lo ocupó un agitador magnético cuyo propósito es homogeneizar las muestras e impedir así que los valores de tensión superficial observados correspondieran a un sólo componente puesto que como son mezclas binarias y, por lo tanto, densidades distintas es común que uno de ellos se acumule en la parte superior del recipiente que lo contenga. Aquí cabe señalar que el tiempo de preparación debe ser mínimo para evitar pérdidas por evaporación y una subsecuente determinación errónea de tensión superficial. La exactitud obtenida en la preparación de las mezclas es de  $\pm 0.0002$  g.

Concluida la agitación de la muestra, alrededor de 40 minutos, se pasa a la celda "D" del tensiómetro con la ayuda de una jeringa y procurando no tener pérdidas de muestra, además de cerciorarse que todo el material esté completamente limpio. Es recomendable que el tensiómetro permanezca con mezcla crómica 24 horas antes de su utilización para eliminar totalmente las impurezas orgánicas.

El propósito de la cámara "D" es facilitar el proceso de desgasificado, que será descrito más adelante. El desgasificado elimina los gases incondensables solubles en las muestras líquidas estudiadas, tanto para sustancias puras o mezclas de concentración conocida, ya que estos influyen en la determinación de la tensión superficial y su permanencia obligaría conocer su concentración para, de esta manera, identificar la tensión superficial de una nueva mezcla de "*n*" componentes, que no es el fin de este trabajo. Conectado el tensiómetro al sistema de desgasificado o línea de vacío los gases se eliminan con ciclos de congelación - evacuación - fusión que están determinados en su número por la desaparición de burbujas desprendidas por la muestra y la lectura constante del nivel de vacío.

<sup>1</sup> Riddick, J. A. and Bunger, W. B. "Techniques of Chemistry: organic solvents". John Wiley & Sons, 3<sup>a</sup> ed. U. S. A., 1970.

Cuando se pretende desgasificar una muestra se debe realizar lo siguiente: primero, verificar que no existan fugas en la línea de vacío; confirmado lo anterior se conecta el tensiómetro por medio de su junta esmerilada, unión que debe también quedar perfectamente sellada; a continuación se deben llenar las trampas del sistema con nitrógeno líquido, para asegurarse que en cualquier caso no lleguen líquidos a la bomba; el siguiente paso es verificar que la válvula del sistema que conecta con el tensiómetro esté cerrada al igual que las del tensiómetro; en este momento es posible poner en funcionamiento la bomba y el indicador de vacío. Mientras se hace vacío en la línea, se comienza con los ciclos de congelación - evacuación - fusión; la congelación de la muestra se logra mediante la utilización de nitrógeno líquido en un vaso Dewar, el cual se coloca de forma tal que cubra el bulbo "D" en el que se encuentra la muestra. Cuando el indicador de vacío no sufre variaciones se considera que se ha alcanzado el máximo vacío y como la muestra está congelada se alinean las válvulas necesarias para que el aire presente se evacue. En este paso se observa una caída en el nivel de vacío, lo que es lógico, pero en pocos minutos se vuelve a obtener el nivel registrado anteriormente lo que señala el término de la evacuación y se cierran nuevamente las válvulas abiertas en el paso anterior. El último paso del ciclo que es la fusión, se consigue cuando se retira el vaso Dewar de la celda "D"; en este momento del proceso de fusión se observa el desprendimiento de una gran cantidad de burbujas que muestran de manera inequívoca la presencia de gases disueltos. Los ciclos tan mencionados de congelación - evacuación - fusión terminan cuando no se presentan burbujas; de esta manera se tiene plena seguridad que el sistema bajo estudio es la mezcla líquida que se ha elegido, en equilibrio con su vapor únicamente.

Se sugiere que antes del desgasificado de la muestra, se ponga en funcionamiento el baño térmico a la temperatura deseada para ahorrar tiempo ya que este procedimiento es tardado cuando las temperaturas de medición son alejadas a la temperatura ambiente.

Probablemente el desgasificado se finalice antes de haber obtenido en el baño la temperatura deseada y constante; aún y cuando esto ocurra, se coloca el tensiómetro dentro del baño térmico para obtener rápidamente el equilibrio térmico.

Cuando la temperatura del baño térmico sufra variaciones de alrededor de 1 °C, la muestra se debe pasar de la celda "D" a los capilares de manera manual y se vuelve a sumergir en el baño para alcanzar el equilibrio térmico ( $\pm 0.01$  °C), que ocurre después de hora y media a dos horas, y comenzar con las lecturas de las alturas que tiene la muestra en cada capilar y que son diferentes debido al diámetro también distinto de cada uno de ellos. Las lecturas se realizan aproximadamente cada 10 - 15 minutos, manteniendo el control de temperatura hasta que las diferencias entre los capilares ( $\Delta h_b$ ,  $\Delta h_k$ ,  $\Delta h_k$ ), sean constantes.

Es vital que antes de cada lectura se ponga en movimiento el pistón para mojar las paredes de los capilares y lograr un ángulo de contacto de cero necesario para la técnica de capilaridad, dando un tiempo razonable (3 - 5 minutos) para que el nivel del líquido sea estable. Cada una de las ocasiones en que se midan las alturas de los meniscos se debe registrar la temperatura del catetómetro puesto que el fabricante reporta una temperatura de calibración de 20 °C por lo que fue necesario hacer las correcciones en los casos en que la temperatura era diferente de ésta.

Si bien la presentación de resultados, en la elaboración de cualquier proyecto documental y/o experimental, es la culminación y materialización de una gran cantidad de esfuerzos encaminados a un objetivo común; el proceso a través del cual se obtiene tal información es igualmente o más relevante. Lo anterior se puede comprender si se recuerda que la validez, es decir, la trascendencia de la contribución radica en el buen desarrollo del trabajo. Es así como a continuación se enuncian y describen algunos puntos en los que es necesario poner especial atención.

Un aspecto por demás relevante en el análisis es el diseño de los tensiómetros empleados. Ambos, como ya se mencionó anteriormente, tienen su origen en este laboratorio y la característica que los diferencia es únicamente el diámetro de sus capilares que los conforman. En este momento vale mencionar que cada tensiómetro tiene tres capilares y, por lo tanto, tres pares diferentes en la comparación de diferencias de alturas, variable implícita en el cálculo de tensión superficial; aunque el valor utilizado en la ecuación (3.1) es el promedio de los tres valores diferentes es, probablemente, claro que a mayor número de pares de capilares el error en la diferencia de alturas disminuye por lo que se especula que un tensiómetro con un número mayor de capilares con distintos diámetros proporcionaría un error relativo promedio menor en los valores de tensión superficial.

Por otro lado, pero en referencia igualmente al tensiómetro, se encuentra la celda "D" (ver fig. 2.1) que es la involucrada en la preparación de la experimentación y que en ocasiones facilita o retarda esta. Esto ocurre cuando en el proceso de evacuación de los gases disueltos en las muestras (ciclos de congelación - evacuación - fusión) se presentan problemas, por ejemplo: en la congelación, ya que las sustancias sufren una contracción volumétrica no es difícil que si el material del tensiómetro no ha sido bien templado se observen fracturas en el vidrio; en la evacuación ocurre, no con poca frecuencia, que el sistema de vacío normalmente no se encuentre alineada correctamente o sufra de alguna fuga en cualesquiera de sus líneas por lo que una revisión constante y adecuada es recomendable y así evitar este tipo de contratiempos; finalmente en la fusión se puede verificar un problema muy fuerte que si bien es ocasionado principalmente por negligencia del experimentador no por esto es menos recurrente que lo descrito antes, y es que en el intento por acelerar los ciclos de desgasificado se provoquen cambios de temperatura muy grandes y pueden ocurrir dos cosas:

que el desprendimiento de gases disueltos sea demasiado turbulento y originar que la muestra salga de la celda o que, en el peor de los casos, la celda sufra fracturas. Otra parte en que se debe poner especial cuidado es en el manejo del pistón que forma parte del tensiómetro, y que tiene como finalidad principal el mojado de las paredes de los capilares para que el ángulo de contacto sea cero, en donde la manipulación errónea puede ocasionar que la muestra contenida en los capilares, ya en equilibrio estático, se desborde y originar la pérdida de tiempo valioso.

También se pueden presentar problemas en el sistema de desgasificado, particularmente en las líneas que conforman la figura 2.2; por lo que es adecuada una revisión en las válvulas para conexión y en la unión del tensiómetro con la red de vacío; este tipo de dificultades se hacen evidentes cuando el nivel de vacío logrado es mínimo, situación que puede corroborarse en el panel del indicador de vacío. En cualquier situación y pensando en alguna deficiencia en la línea se deben preparar con tiempo suficiente las trampas con nitrógeno líquido.

El cuidado de estos aspectos, sin duda, redundará en una variable que si bien no esta involucrada en el cálculo de alguna propiedad implícita en el cómputo final de tensión superficial, puede definir el camino de un proyecto y es el tiempo.

Por otro lado, y probablemente el parámetro más relevante en la experimentación es la temperatura. A este respecto se han de comentar diversos aspectos involucrados en su control: primero, el diseño y construcción del baño térmico principal en la figura 2.3 involucra materiales como acrílico, fibra de vidrio, papel aluminio y esferas de plástico en algunos casos quienes logran de manera efectiva reducir los gradientes de temperatura con el medio ambiente a través de alguno de los procesos de transferencia calor como son conducción, convección y radiación. Segundo, las esferas de plástico aumentan en su importancia conforme las temperaturas de trabajo se acercan a la temperatura ambiente como una forma de reducir el área de contacto y lograr dos fines a la vez que son mantener una temperatura constante dentro del baño térmico y evitar pérdidas de solvente por evaporación; sin embargo, aún cuando los vapores de este sean pocos, por ningún motivo se debe estar sin el equipo de seguridad y sin el conocimiento de las medidas a seguir ante cualquier contingencia que pudiera presentarse. Tercero, se ha hablado de la necesidad de tener una temperatura constante durante el registro de datos pero el mecanismo a través del cual se obtiene no es del todo claro; el ajuste en las revoluciones que debe mostrar el agitador debe ser regulado de tal forma que no provoque turbulencia en el solvente e impedir la visibilidad a través de él. Estos puntos más los descritos en la sección 2.4 (inciso c), proporcionan los elementos necesarios para que el equilibrio térmico se obtenga cuando menos una hora y media antes del registro de datos.

Por último, y no por eso desdeñable, es la fijación del catetómetro empleado en la medición de alturas de las muestras en cada uno de los capilares, dado que un pequeño movimiento que sufriera puede originar grandes variaciones en los valores de las diferencias

de alturas entre los pares de capilares; además, se debe adherir al catetómetro un termómetro que permita verificar la temperatura ambiente en cada ensayo y poder hacer las correcciones a las diferencias de alturas debidas al fenómeno de dilatación sufridas por el material de construcción.

Los puntos tratados aquí a manera de propuesta y los presentados durante todo el documento guiarán seguramente a un mejor desempeño en la experimentación, una consecuente similitud con lo predicho por la teoría y una eficacia con el trabajo original.

## CAPITULO "3"

### RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA TENSION SUPERFICIAL.

Toda investigación se efectúa con la idea de poder aclarar algún problema o fenómeno que se ha observado; aunque no siempre es alcanzado tal objetivo, si contribuye al conocimiento de la disciplina estudiada. Como parte de la investigación, la experimentación proporciona resultados, que para su validación es necesario compararlos con trabajos anteriores y, más aún, que hayan sido obtenidos con la misma técnica. Cuando se trata de la implementación de un nuevo equipo se deben corroborar los resultados para sustancias ampliamente estudiadas.

En ocasiones, el cotejo de datos no es factible por lo que se deben establecer y definir claramente los fundamentos del trabajo realizado. Particularmente, el método de capilaridad es uno de los más estudiados para tratar la tensión superficial de un gran número de sistemas; propiedad indispensable para el crecimiento de un área importante de la industria actual.

#### 3.1. CALCULO DE TENSION SUPERFICIAL.

Los valores de tensión superficial para los líquidos puros y sistemas aquí estudiados fueron calculados por la relación (3.1) que ya se ha utilizado en trabajos previos en este y otros laboratorios (Aguila Hernández et al., 1995), (Soares et al., 1986); por ejemplo. Aunque también se le ha usado en una forma similar en distintas investigaciones<sup>1,2</sup>.

$$\sigma_{ij} = r_i r_j \rho g [3\Delta h_{ij} - (r_j - r_i)] / 6(r_j - r_i) \quad (3.1)$$

En la expresión anterior se puede observar que el valor de tensión superficial es para un par de capilares y, recordando que el tensiómetro consta de tres, en cada lectura se obtienen igual número de valores de la propiedad.

$r_i$ ,  $r_j$  y  $r_k$  son los radios de los capilares en los distintos tensiómetros y establecidos en la descripción del equipo, además de ser constantes. Otra variable considerada es la aceleración de la gravedad ( $g$ ), que una vez determinada por el Laboratorio de Geofísica de la UNAM para

<sup>1</sup> Papaioannou, D. and Panayiotou, C., J. Colloid Interface Sci. 30:432 (1989).

<sup>2</sup> Calado, J. C. G., et al., Fluid Phase Equilibria, 2:199 (1978).

el Laboratorio de Termodinámica del IMP permanece constante y adquiere el valor de  $9.7795 \text{ m/s}^2$ .  $\Delta h$  es la diferencia de altura alcanzada por la fase líquida para un par de capilares, este valor se consigue con la ayuda del catetómetro para el que debe tomarse en cuenta el efecto de la temperatura ambiental sobre el material, provocando distorsión en las lecturas de las alturas. La temperatura de calibración del catetómetro proporcionada por el fabricante es de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la relación que permite efectuar la corrección es:

$$-\Delta h(T) = \Delta h'(T) [1 - \alpha(T - 20)] \quad (3.2)$$

en donde,  $\Delta h(T)$  es la diferencia de alturas corregida a la temperatura  $T$  y proporcionada en cm.;  $\Delta h'(T)$  es la diferencia de alturas leída de forma directa a la misma temperatura  $T$ , considerada igualmente en cm.; " $\alpha$ " es el coeficiente de expansión del acero inoxidable, material de construcción del catetómetro, cuyo valor es  $1.1 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

### 3.2. OBTENCION DE VALORES DE DENSIDAD.

#### 3.2.1. SUBSTANCIAS PURAS.

Otro aspecto considerado en la ecuación (3.1) es el valor de la densidad ( $\rho$ ) de la fase líquida. Para el caso de los  $n$ -alcanos a diferentes temperaturas fue necesario buscar correlaciones que describieran correctamente el comportamiento de la densidad; para tal fin se cuenta con la ecuación de Rackett modificada<sup>1</sup>, que permite conocer la densidad de algunos hidrocarburos, compuestos orgánicos e inorgánicos; y los polinomios publicados por Orwoll y Flory para  $\text{C}_6$  hasta  $\text{C}_{26}$ <sup>2</sup>. Como el resultado que ofrecían era considerablemente distinto se hizo indispensable averiguar en otra referencia para corroborar los valores, así se comparó con Riddick (1970) a las temperaturas de  $293.15$  y  $298.15 \text{ K}$ ; además con los resultados mostrados por Reid a  $293.15 \text{ K}$ <sup>3</sup>; llegando a la conclusión que las relaciones de Orwoll y Flory eran las más adecuadas para el cálculo de la densidad de  $n$ -Octano,  $n$ -Nonano y  $n$ -Decano a las temperaturas de trabajo y, por lo tanto, las que se ocuparon:

<sup>1</sup> Spencer, C. F. and Danner, R. P., J. Chem. Eng. Data, 15:514 (1970).

<sup>2</sup> Orwoll, R. A. and Flory, P. J., J. Am. Chem. Soc., 89:6814 (1967).

<sup>3</sup> Reid, R. L., et al., "The properties of gases and liquids". McGraw-Hill, U. S. A., 1987.

Para *n*-Octano

$$\rho(T) = 0.7183 - 0.07873 \times 10^{-2} T - 0.00506 \times 10^{-4} T^2 + 0.00198 \times 10^{-6} T^3 - 0.001545 \times 10^{-8} T^4 \quad (3.3)$$

Para *n*-Nonano

$$\rho(T) = 0.7334 - 0.07892 \times 10^{-2} T + 0.00457 \times 10^{-4} T^2 - 0.00676 \times 10^{-6} T^3 + 0.001269 \times 10^{-8} T^4 \quad (3.4)$$

Para *n*-Decano

$$\rho(T) = 0.7454 - 0.07674 \times 10^{-2} T + 0.00188 \times 10^{-4} T^2 - 0.00204 \times 10^{-6} T^3 - 0.000335 \times 10^{-8} T^4 \quad (3.5)$$

Los intervalos de temperatura para las tres ecuaciones anteriores son : 0 – 200 °C, -20 – 150 °C y -20 – 170 °C respectivamente, y las unidades de la densidad en todos los casos son g/cm<sup>3</sup>. Cibulka<sup>1</sup> presenta también una correlación para el cálculo de la densidad de líquido saturado para 1-alcános (C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>) y para *n*-alcános (C<sub>5</sub> a C<sub>16</sub>), a partir de propiedades críticas.

La densidad del *n*-butanonitrilo se calculó a partir de la expresión:

$$\rho(T) = 0.809108 - 0.000910 T \quad (3.6)$$

las unidades para la densidad y temperatura son las mismas que para los *n*-alcános. Esta última ecuación se obtuvo correlacionando los valores presentados por Timmermans<sup>2</sup>, cuyo intervalo de temperatura es de 0 – 30 °C, para las temperaturas de trabajo menores a 0 °C se hizo una extrapolación.

<sup>1</sup> Cibulka, I. Fluid Phase Equilibria, 89:1 (1993).

<sup>2</sup> Timmermans, J. "Physicochemical Constants of pure Organic Compounds". Elsevier Publishing Company, U. S. A., 1950.

### 3.2.2. SISTEMAS BINARIOS.

Para calcular la tensión superficial de las diferentes mezclas es preciso emplear el valor correcto de densidad, es decir, la densidad como función de temperatura y concentración; en esta ocasión se ha tenido la oportunidad de contar con resultados de trabajos que se han desarrollado previamente para los sistemas aquí estudiados. De esta manera, Eustaquio Rincón<sup>1</sup> presenta valores de densidad a la temperatura de 298.15 K para la mezcla *n*-Decano - Butanonitrilo y para una serie de sistemas binarios que tienen como componente en común al Butanonitrilo y que permitieron interpolar los valores de las constantes del polinomio para *n*-Nonano - Butanonitrilo. Este polinomio es una expansión del tipo Redlich - Kister desarrollada para volumen de exceso.

Por otra parte, las densidades utilizadas para derivar los datos de tensión superficial a partir de diferencias de altura de los meniscos en los capilares se determinaron a 274.15 y 279.15 K para ambos sistemas con un densímetro de tubo vibrante por Amezola Guzmán<sup>2</sup>, en donde también se ocupa el desarrollo Redlich - Kister. Ambos trabajos han sido desarrollados en el mismo Laboratorio de Termodinámica del IMP.

A continuación se muestran las ecuaciones involucradas en el cálculo de densidad de mezcla a partir de datos de volumen de exceso:

$$\rho_m = PM_m / V_m = (X_1PM_1 + X_2PM_2) / V_m \quad (3.7)$$

$$V_m = V^E + X_1(PM_1 / \rho_1) + X_2(PM_2 / \rho_2) \quad (3.8)$$

$$V^E = X_1X_2 \sum_{i=0} A_i (X_1 - X_2)^i \quad (3.9)$$

$$V^E = X_2(1 - X_2) [A_0 + A_1(1 - 2X_2) + A_2(1 - 2X_2)^2 + \dots] \quad (3.9')$$

En la tabla (III.1) se exhiben los valores de los coeficientes para la ecuación (3.9') en función de temperatura.

<sup>1</sup> Eustaquio Rincón, R. and Trejo, A., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90:113 (1994).

<sup>2</sup> Amezola Guzmán A. B., et al., "Volumen de exceso de sistemas binarios: Alcanonitrilos + *n*-alcanos., XII Coloquio Anual de Termodinámica, UAM-I, México, Septiembre 1997.

Tabla III.1.

SISTEMA	T(K)	$A_0$	$A_1$	$A_2$
C4H7N - C9H20	298.15	2.25*	-0.57*	0.75*
	279.15	2.07	-0.48	0.15
	274.15	1.99	-0.05	0.22
C4H7N-C10H22	298.15	2.39	-0.17	1.04
	279.15	2.22	-0.23	1.06
	274.15	2.37	-0.32	-0.02

\* Valores interpolados de Eustaquio Rincón (1994).

La ecuación (3.7) permite calcular la densidad de mezclas binarias a la concentración deseada, aunque es importante señalar que los valores considerados en el cálculo de tensión superficial, la densidad es tratada sólo como función de la concentración y no de la temperatura, situación que en rigor debe ocurrir. Es vital reiterar que las densidades a 274.15 y 279.15 K se encuentran localizadas muy próximas al intervalo de temperatura en que se ha desarrollado este trabajo, lo que otorga certidumbre en los resultados; aún para la temperatura de 298.15 K.

Una vez definidas todas las variables de la ecuación (3.1) – el análisis dimensional de esta relación se encuentra descrito en el anexo "C" – se procede al cálculo de la tensión superficial.

### 3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL.

#### 3.3.1. SUBSTANCIAS PURAS.

En seguida se describe la manera en que se han organizado los resultados y se mencionan algunos aspectos importantes en la determinación de éstos.

En la ecuación (3.1) se puede observar que con los tres capilares del tensiómetro se pueden obtener simultáneamente tres diferencias de altura  $\Delta h_j$  y consecuentemente tres valores de tensión superficial para una sustancia pura o para una mezcla de concentración conocida, a una temperatura dada. Luego entonces los valores reportados en este trabajo para la tensión superficial son el promedio de por lo menos cuatro mediciones, cada una de ellas con tres pares de diferencias de altura de los meniscos. No obstante, la medición de la tensión superficial ortobárica, como cualquier otra medición, requiere para su validación, de la

comparación de resultados obtenidos entre diferentes laboratorios; con tal propósito se exhiben en las tablas III.2 a III.5 los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura para los componentes puros *n*-octano, *n*-nonano, *n*-decano y *n*-butanonitrilo, como función de la temperatura; además se puede observar el comportamiento presentado en las tablas de manera esquemática en las gráficas que se incluyen para cada una de las sustancias. Al realizar la comparación correspondiente para las cuatro sustancias se obtiene que el mayor error relativo promedio observado es para el *n*-nonano y es de 0.87 %, mientras que el menor error relativo promedio es de 0.22 % para el *n*-butanonitrilo. Considerando lo anterior podemos establecer que la exactitud de los resultados experimentales es buena y por lo tanto las determinaciones de tensión superficial para las diferentes mezclas aquí estudiadas son altamente confiables.

La certeza en los resultados tiene su origen en dos aspectos importantes: la dominación de la técnica de elevación capilar en la determinación de tensión superficial y los procesos de purificación de las sustancias empleadas. De esta manera, el análisis de las sustancias puras y su posterior comparación con valores reportados proporcionan elementos suficientes para el subsecuente trabajo con mezclas en donde no es posible tal cotejo.

### 3.3.2. SISTEMAS BINARIOS.

La presentación de los resultados para las mezclas binarias inicia con el sistema *n*-butanonitrilo con *n*-nonano, a las diferentes temperaturas estudiadas: 267.25, 267.65, 268.15, 269.15, 271.15, 273.15 K y en todo el intervalo de concentración; el producto de la experimentación se encuentra contenido en las tablas III.6 – III.8, asimismo se cuenta con la representación gráfica de cada uno de los valores mostrados en las tablas. Estos datos fueron obtenidos utilizando resultados experimentales de densidad, como función de la concentración a 274.15, 279.15 K (Amezola Guzmán et al., 1997) y con información obtenida por interpolación a la temperatura de 298.15 K (Eustaquio Rincon et al., 1994). Los datos de tensión superficial para este sistema muestran un comportamiento altamente regular con respecto al cambio de temperatura, al mismo tiempo es importante notar que en cada isoterma existe un punto de inflexión que las hace parecer a una isoterma crítica de una sustancia pura en el plano PV.

De acuerdo con Khosla y Widom<sup>1</sup> la curva de tensión superficial ortobárica de un sistema binario, como función de concentración, a la Temperatura Crítica de Solución Superior (TCSS), presentará una tangente horizontal y una inflexión en la concentración crítica, es decir, toma la forma típica de una isoterma crítica de una sustancia pura.

<sup>1</sup> Khosla M. P. and Widom B., J. Colloid Interface Sci. 76:375 (1980).

Trabajos previos de este Laboratorio para *n*-butanonitrilo con *n*-pentano y con *n*-hexano, a temperaturas no muy cercanas a su correspondiente TCSS<sup>1</sup> y los resultados reportados aquí para el sistema *n*-butanonitrilo con *n*-nonano corroboran la predicción de Khosla y Widom, aunque los puntos de inflexión no aparecen en la concentración crítica del sistema. Se debe observar que el cálculo de la tensión superficial depende del valor de densidad empleado, de esta manera se tiene un desplazamiento de las isotermas calculadas con valores de temperatura distintos, situación que se refleja claramente en las gráficas mostradas. Es por demás evidente que el procedimiento correcto incluye al valor de densidad más cercano a la temperatura y concentración bajo estudio.

Utilizando un promedio en fracción molar para definir una tensión superficial de mezcla ideal, como se muestra en la ecuación (3.10), es claro que los resultados de la tensión superficial para el sistema con *n*-nonano presentan una región con desviaciones positivas y otra con desviaciones negativas, separadas por los puntos de inflexión. Es decir, la interfase líquido-vapor muestra desviaciones importantes con respecto de la idealidad.

$$\sigma (\text{ideal}) = x_1\sigma_1 + x_2\sigma_2 \quad (3.10)$$

Por otra parte, las tablas III.9 – III.11 y su correspondiente gráfico muestran las isotermas de tensión superficial vs concentración en fracción molar para *n*-butanonitrilo con *n*-decano. Estos datos fueron obtenidos utilizando resultados experimentales de densidad, como función de la concentración, a 279.15 K (Amezola Guzmán et al., 1997). Las líneas continuas presentes en los esquemas gráficos pertenecen a ajustes polinomiales de cuarto grado y en todos los casos el coeficiente de correlación es mayor de 99.7.

También se obtuvieron las isotermas de tensión superficial con valores de densidad a 274.15 y 298.15 K, sin embargo, de forma similar que para el sistema *n*-butanonitrilo con *n*-nonano, el comportamiento o funcionalidad observado no cambia, sólo se detecta un desplazamiento de los valores de tensión superficial. Las figuras muestran que cada una de las isotermas estudiadas presenta un punto de inflexión y adicionalmente un punto de tensión superficial mínima. Esto último significa la presencia de aneutropía negativa, i.e. azeotropía en la superficie. A partir de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor, obtenidos en un trabajo previo de este Laboratorio<sup>2</sup>, se estableció que el sistema *n*-butanonitrilo con *n*-decano presenta azeotropía positiva, por lo que con la presente observación de aneutropía se tiene ahora otro sistema con existencia de ambos fenómenos. Se conocen pocos sistemas binarios con el comportamiento descrito. Algunos han sido reportados en la literatura por McLure et al. (Calado et al., 1978; McLure et al., 1983).

<sup>1</sup> Aguila Hernández J., et al., Int. J. Therm., 16:45 (1995).

<sup>2</sup> Elisoa G., et al., Fluid Phase Equilibria, 61:99 (1990).

TABLA III.2. TENSION SUPERFICIAL DE *n*-OCTANO (C8H18) EN FUNCION DE TEMPERATURA.

T (K)	$\sigma^a$ (mN/m)	$\sigma_{EXP.}$ (mN/m)	(%) ERROR RELATIVO
298.15	21.14 <sup>b</sup>	21.17	-0.14
301.15	20.86 <sup>b</sup>	20.79	+0.34
303.15	20.67	20.77	-0.48
305.15	20.48 <sup>b</sup>	20.41	+0.34
308.15	20.19 <sup>b</sup>	20.32	-0.64
313.15	19.71	19.99	-1.42
325.15	18.58 <sup>b</sup>	18.78	-1.08

<sup>a</sup> Jasper J. J., 1972.

<sup>b</sup> Valores interpolados.

Error relativo promedio de 0.63

% Error relativo =  $(\sigma - \sigma_{EXP} / \sigma) * 100$

**FIG. 3.1. TENSION SUPERFICIAL vs TEMPERATURA DE n-OCTANO (C8H18).**

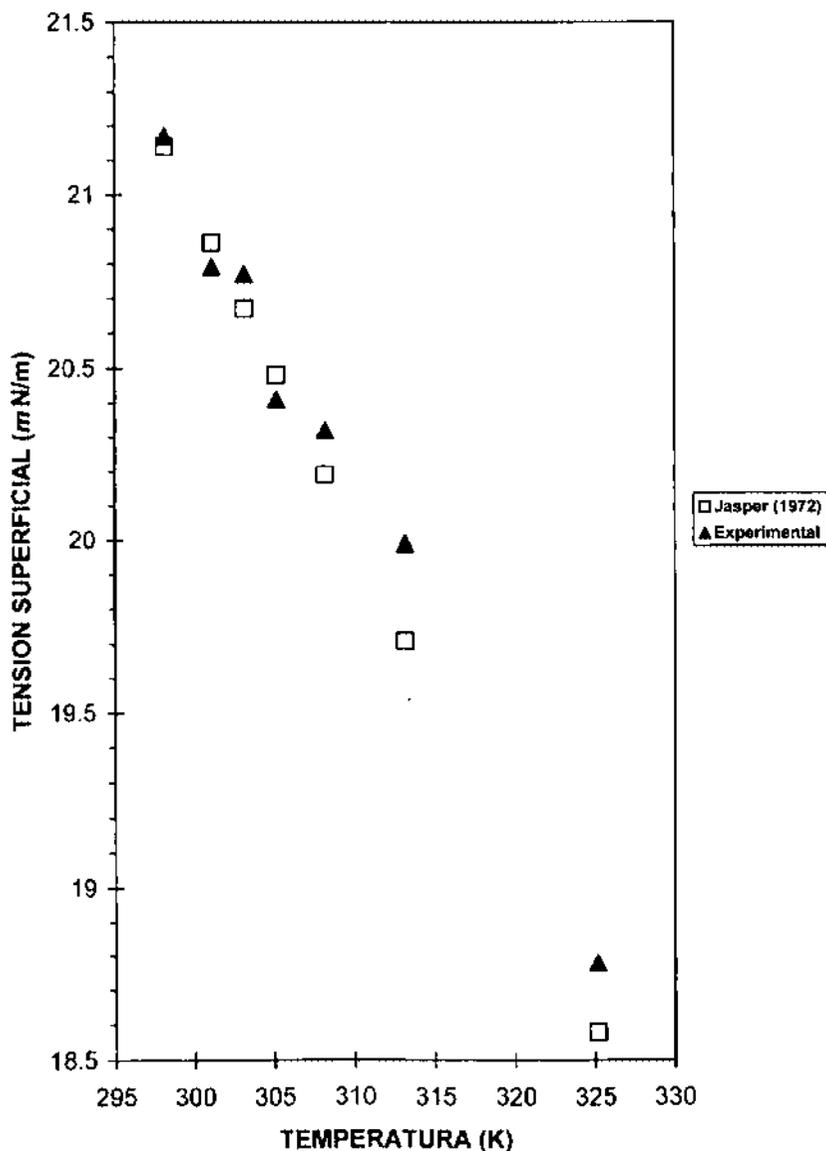


TABLA III.3. TENSION SUPERFICIAL DE *n*-NONANO (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>) EN FUNCION  
 — DE TEMPERATURA.

T (K)	$\sigma^a$ (mN/m)	$\sigma_{EXP.}$ (mN/m)	(%) ERROR RELATIVO
267.25	25.27 <sup>b</sup>	25.46	-0.75
267.65	25.23 <sup>b</sup>	25.41	-0.71
268.15	25.19 <sup>b</sup>	25.39	-0.79
269.15	25.09 <sup>b</sup>	25.29	-0.80
271.15	24.91 <sup>b</sup>	25.19	-1.12
273.15	24.72 <sup>b</sup>	24.98	-1.05

<sup>a</sup> Jasper J. J., 1972.

<sup>b</sup> Valores extrapolados.

Error relativo promedio de 0.87

% Error relativo =  $(\sigma - \sigma_{EXP} / \sigma) * 100$

**FIG. 3.2. TENSION SUPERFICIAL vs TEMPERATURA DE n-NONANO (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>).**

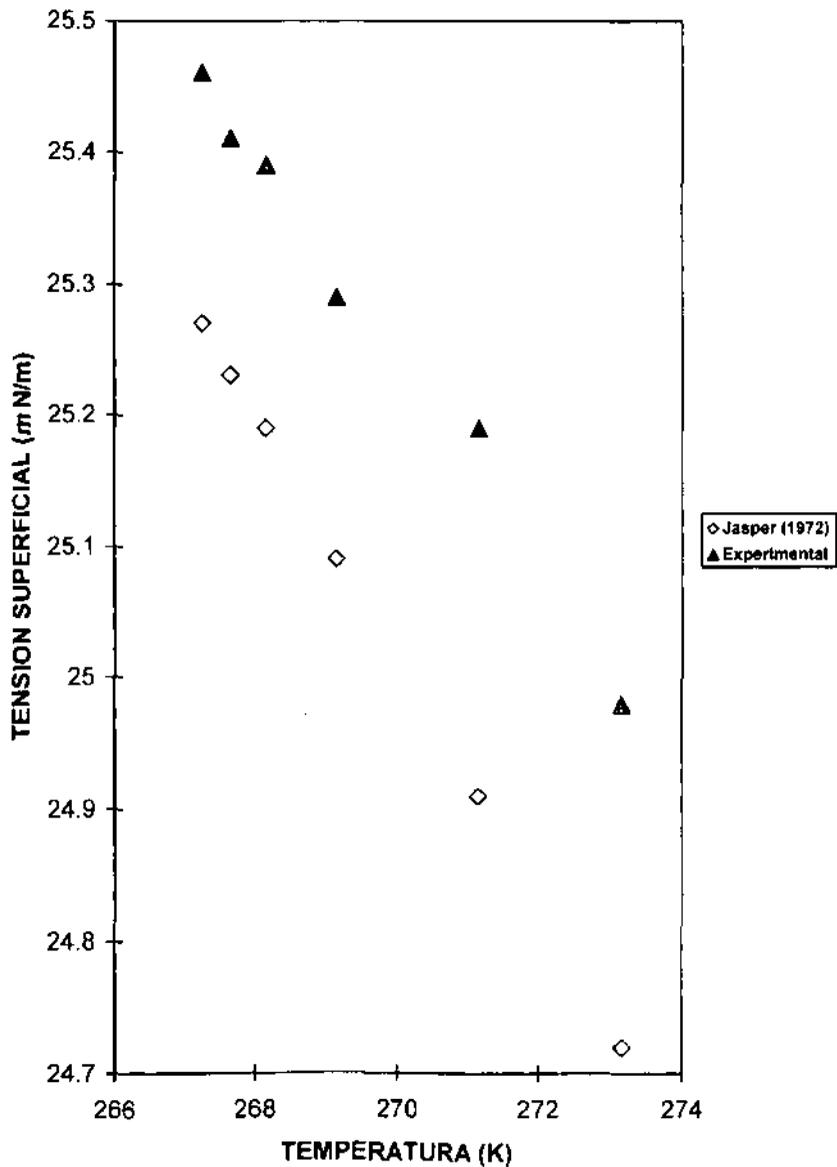


TABLA III.4. TENSION SUPERFICIAL DE *n*-DECANO (C10H22) EN FUNCION DE TEMPERATURA.

T (K)	$\sigma^a$ (mN/m)	$\sigma_{EXP.}$ (mN/m)	(%) ERROR RELATIVO
273.15	25.67 <sup>b</sup>	25.78	- 0.43
273.65	25.62 <sup>b</sup>	25.76	- 0.55
274.15	25.58 <sup>b</sup>	25.66	- 0.31
278.15	25.21 <sup>b</sup>	25.31	- 0.40
283.15	24.75	24.86	- 0.44

<sup>a</sup> Jasper J. J., 1972.

<sup>b</sup> Valores extrapolados.

Error relativo promedio de 0.43

% Error relativo =  $(\sigma - \sigma_{EXP} / \sigma) * 100$

FIG. 3.3. TENSION SUPERFICIAL vs TEMPERATURA DE n-DECANO (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>).

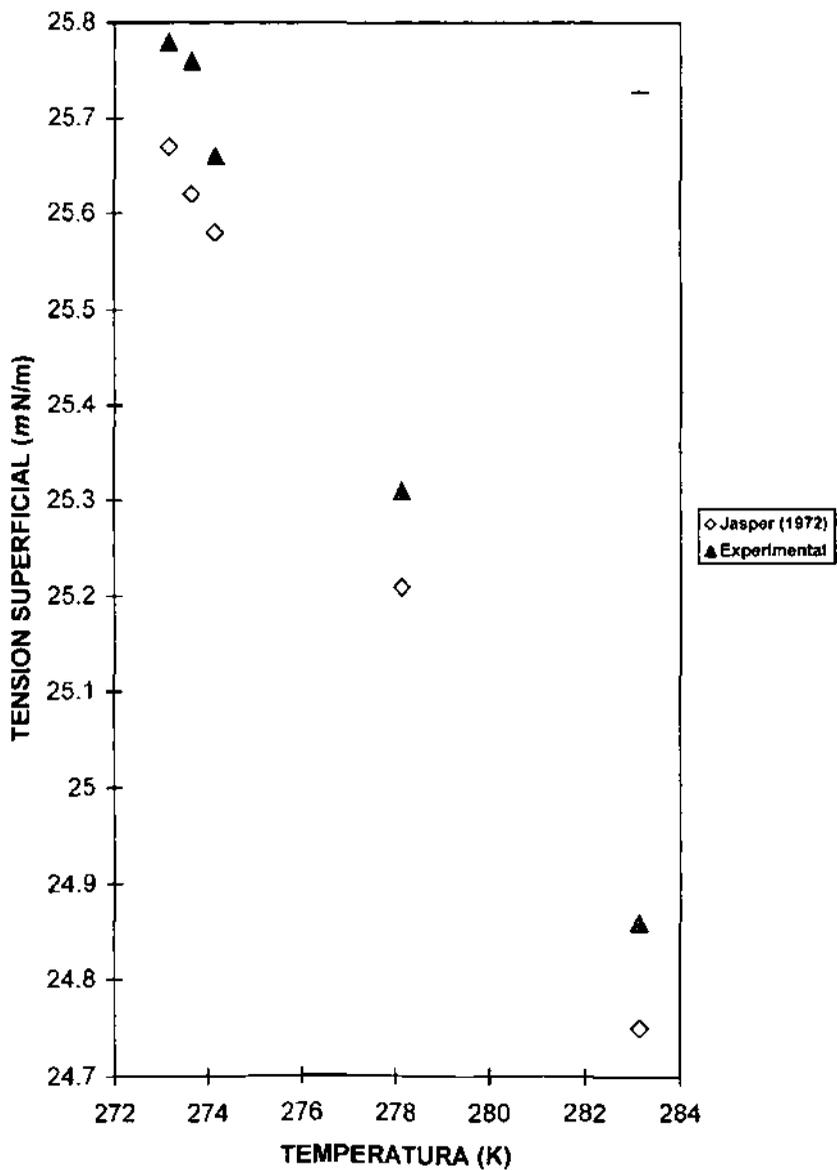


TABLA III.5. TENSION SUPERFICIAL DE *n*-BUTANÓN(TRILO (C4H7N) EN  
 FUNCION DE TEMPERATURA.

T (K)	$\sigma^a$ (mN/m)	$\sigma_{EXP.}$ (mN/m)	(%)ERROR RELATIVO
267.25	30.12 <sup>b</sup>	30.11	+ 0.03
267.65	30.08 <sup>b</sup>	30.08	0.00
268.15	30.03 <sup>b</sup>	29.99	+ 0.13
269.15	29.92 <sup>b</sup>	29.83	+ 0.30
271.15	29.72 <sup>b</sup>	29.68	+ 0.13
273.15	29.51 <sup>b</sup>	29.62	- 0.37
273.65	29.46 <sup>b</sup>	29.57	- 0.37
274.15	29.41 <sup>b</sup>	29.52	- 0.37
278.15	28.99 <sup>b</sup>	29.12	- 0.45
283.15	28.47 <sup>b</sup>	28.45	+ 0.07

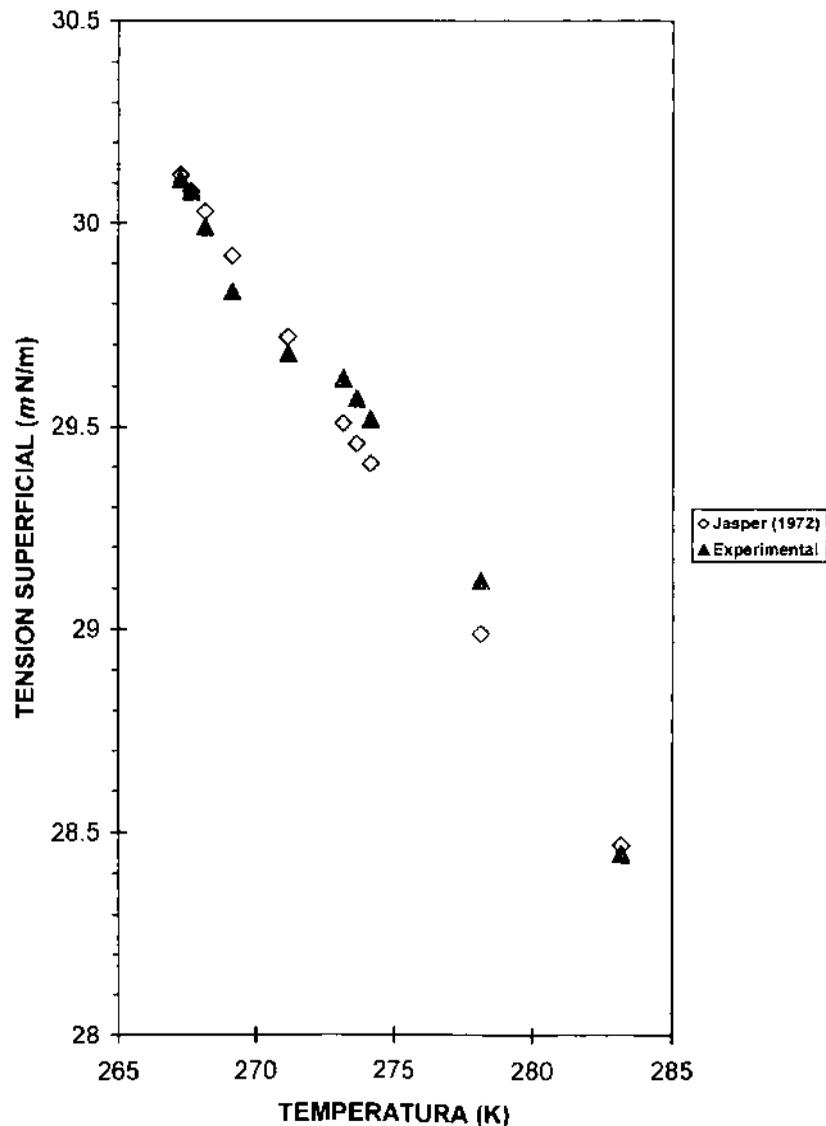
<sup>a</sup> Jasper J. J., 1972

<sup>b</sup> Valores interpolados.

Error relativo promedio de 0.22

% Error relativo =  $(\sigma - \sigma_{EXP} / \sigma) * 100$

**FIG. 3.4. TENSION SUPERFICIAL VS TEMPERATURA DE n-BUTANONITRILO (C4H7N).**



**FIG. 3.5. TENSION SUPERFICIAL vs TEMPERATURA  
DE n-BUTANONITRILO (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N)  
( RESULTADOS DE TRABAJOS DESARROLLADOS EN ESTE  
LABORATORIO )**

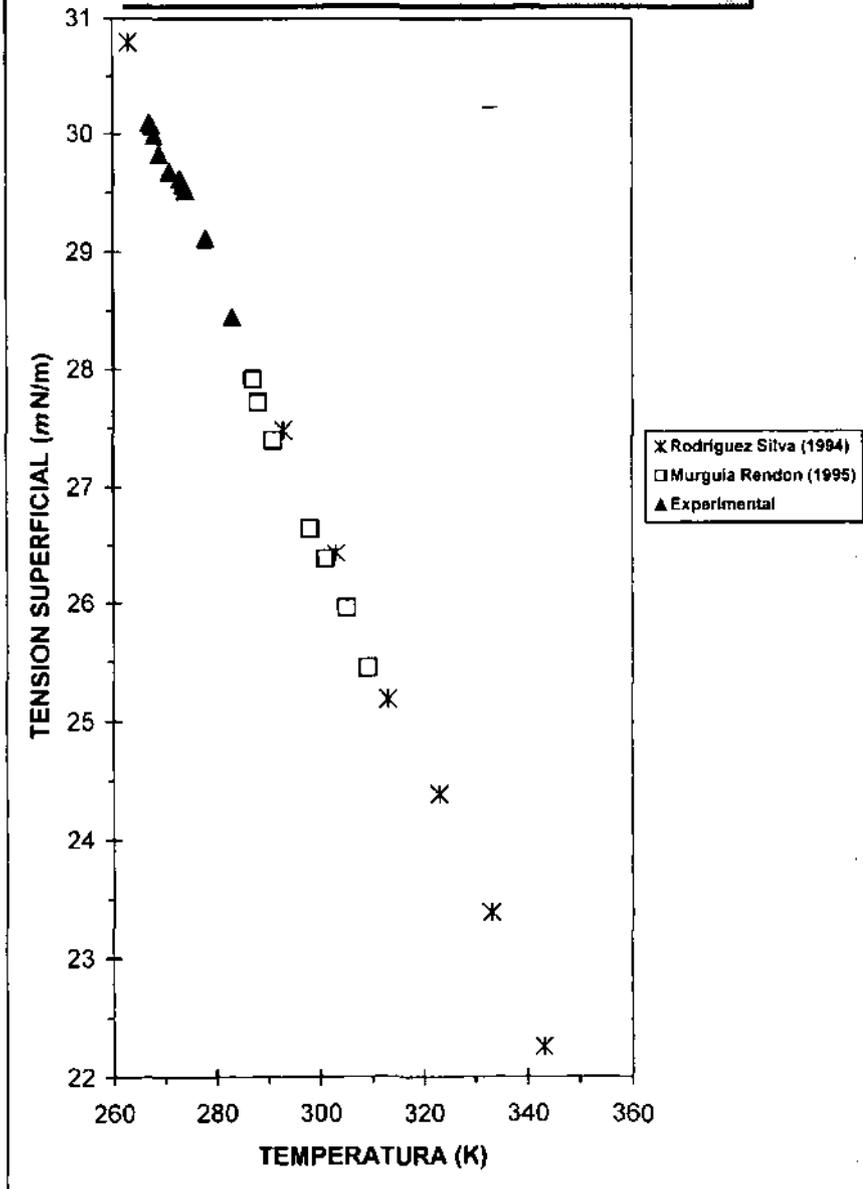


TABLA III.6. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION (C4H7N – C9H20). DENSIDAD @ 274.15 K

T (K) (1 - X1)*	267.25	267.65	268.15	269.15	271.15	273.15
0.0	29.88	29.85	29.78	29.65	29.57	29.58
0.2002	27.15	26.70	26.54	26.39	26.33	26.17
0.3997	25.74	25.54	25.47	25.23	25.17	25.08
0.6004	25.74	25.61	25.56	25.49	25.29	25.21
0.7959	25.62	25.60	25.51	25.51	25.36	25.16
1.0	25.31	25.27	25.26	25.19	25.14	24.98

\* (1 - X1) ES LA FRACCION MOLAR DE n-NONANO.

**FIG. 3.8. ISOTERMAS DE TENSION SUPERFICIAL vs CONCENTRACION (C4H7N + C9H20).**  
 \*Densidad 274.15 K

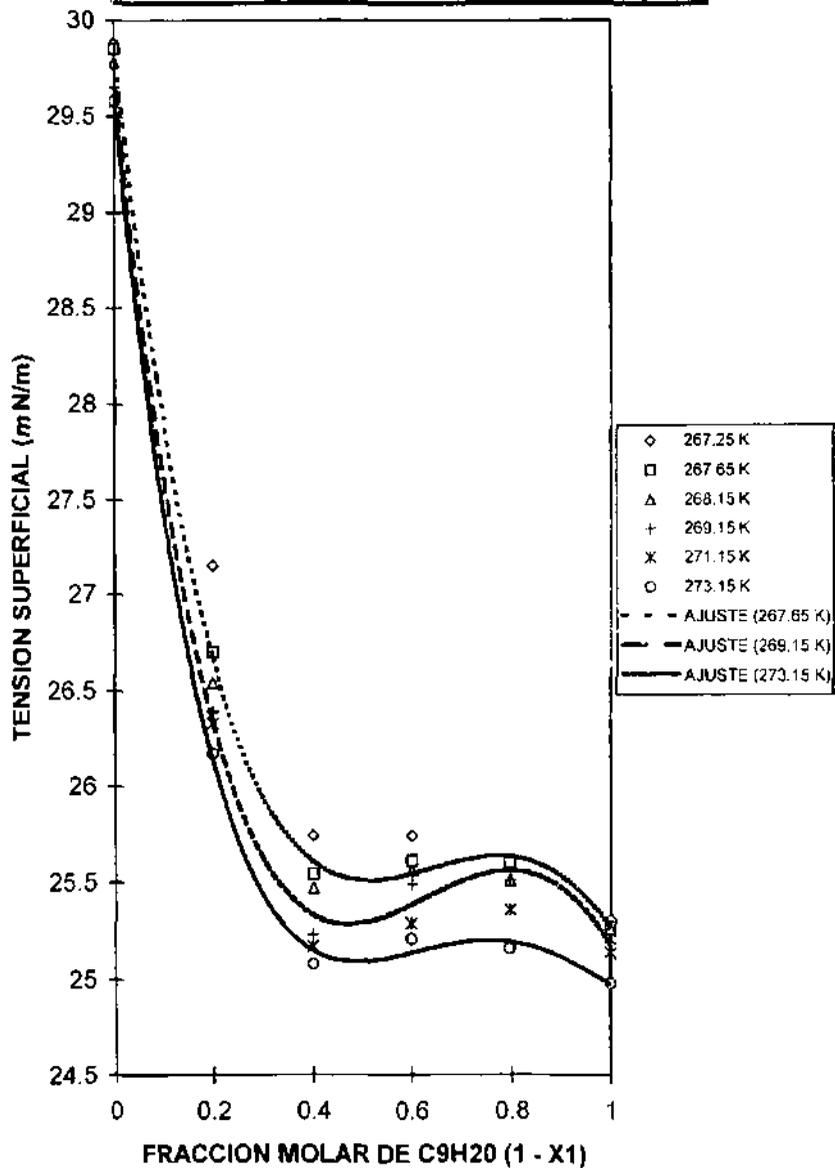


TABLA III.7. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION (C4H7N - C9H20). DENSIDAD @ 279.15 K

T (K) (1 - X1)*	267.25	267.65	268.15	269.15	271.15	273.15
0.0	29.70	29.67	29.60	29.48	29.39	29.40
0.2002	26.80	26.36	26.20	26.05	25.99	25.84
0.3997	25.46	25.26	25.19	24.95	24.89	24.81
0.6004	25.51	25.37	25.33	25.25	25.06	24.98
0.7959	25.43	25.42	25.32	25.32	25.17	24.98
1.0	25.12	25.08	25.07	25.00	24.95	24.80

\* (1 - X1) ES LA FRACCION MOLAR DE n-NONANO.

**FIG. 3.7. ISOTERMAS DE TENSION SUPERFICIAL vs CONCENTRACION (C4H7N + C9H20).**  
 \*Densidad 279.15 K

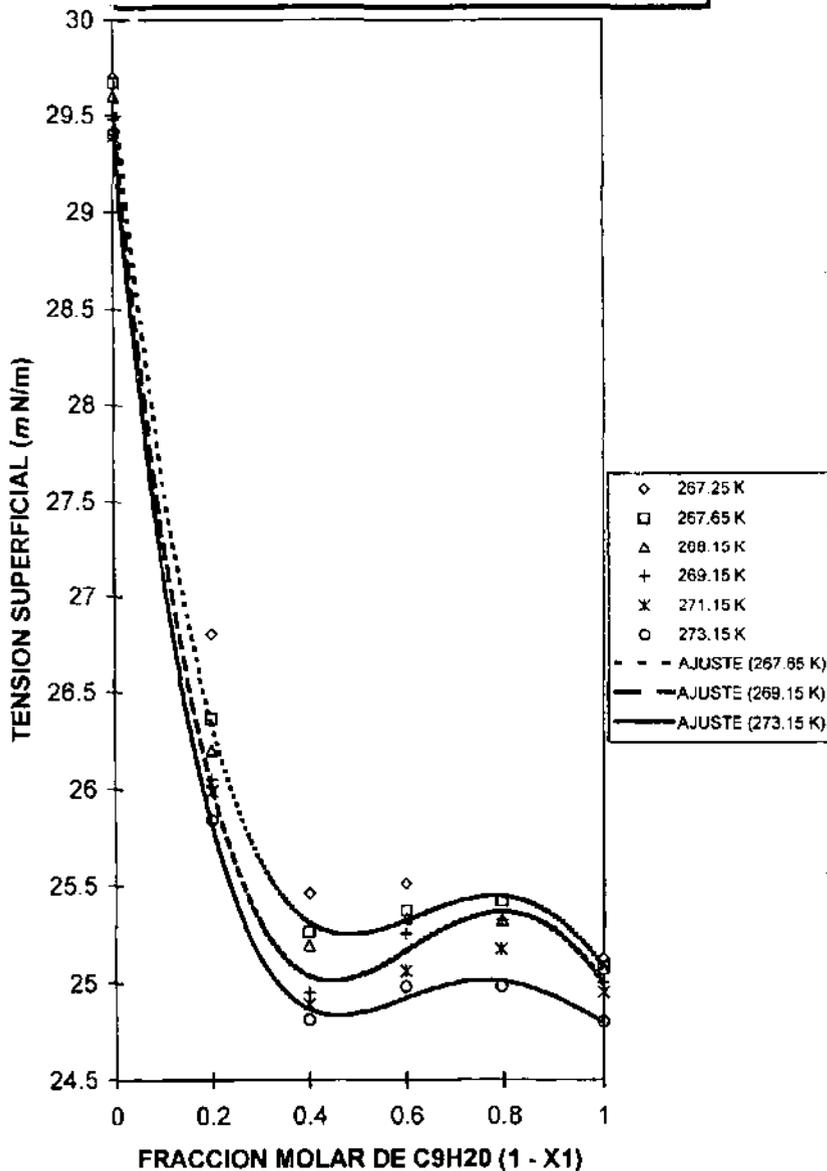


TABLA III.8. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION (C4H7N - C9H20). DENSIDAD @ 298.15 K

$T$ (K) (1 - X1)*	267.25	267.65	268.15	269.15	271.15	273.15
0.0	29.08	29.06	28.99	28.86	28.79	28.79
0.2002	26.25	25.81	25.66	25.51	25.45	25.30
0.3997	24.77	24.59	24.51	24.28	24.22	24.14
0.6004	24.85	24.71	24.67	24.60	24.41	24.33
0.7959	24.91	24.90	24.80	24.80	24.66	24.47
1.0	24.63	24.59	24.58	24.53	24.47	24.31

\* (1 - X1) ES LA FRACCION MOLAR DE *n*-NONANO.

**FIG. 3.8. ISOTERMAS DE TENSION SUPERFICIAL vs CONCENTRACION (C4H7N + C9H20).**  
 \*Densidad 298.15 K

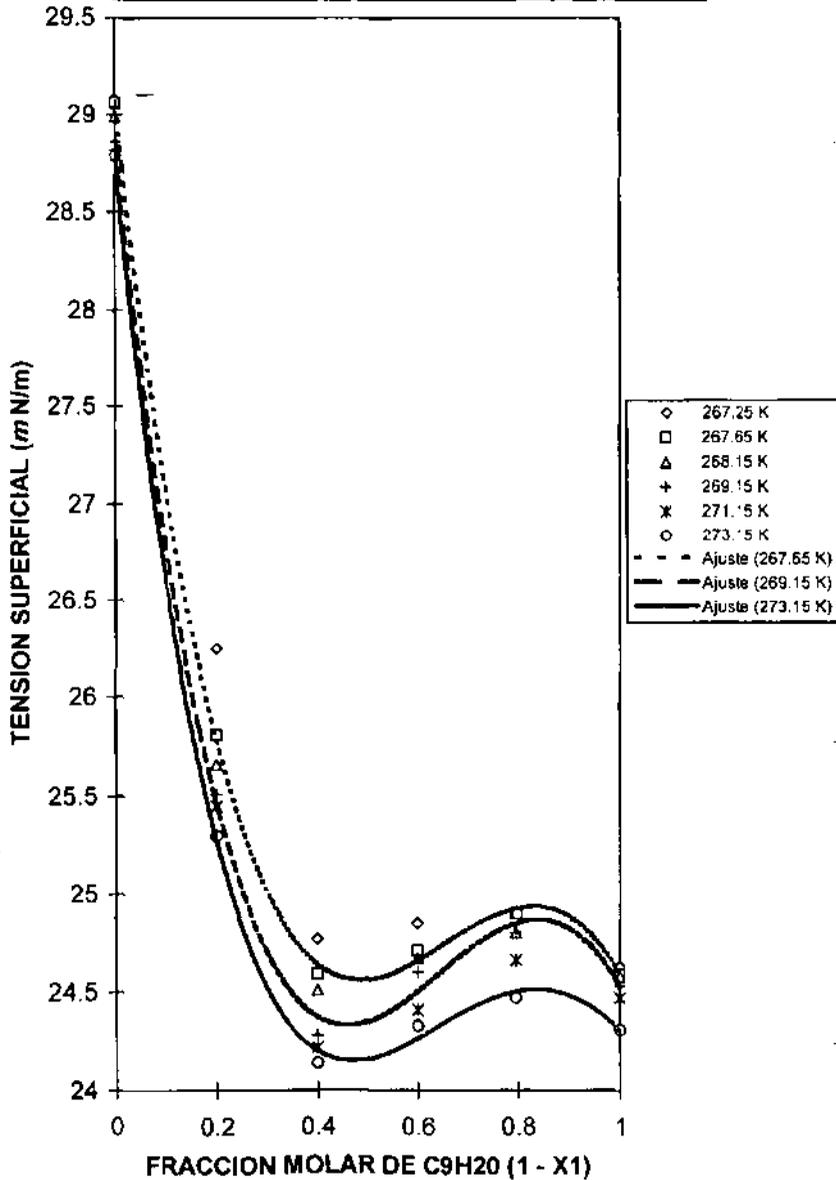


TABLA III.9. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION (C4H17N - C10H22). DENSIDAD @ 274.15 K.

$T(K)$ $(1 - X_1)^*$	273.15	273.65	274.15	278.15	283.15
0.0	29.58	29.54	29.52	29.25	28.74
0.2003	26.98	26.91	26.68	26.48	25.79
0.3993	26.36	26.28	26.19	25.99	25.68
0.5006	26.26	26.19	26.10	25.74	25.42
0.6006	25.94	25.90	25.83	25.59	25.26
0.8012	25.42	25.33	25.23	24.99	24.67
1.0	25.85	25.84	25.76	25.51	25.18

\*  $(1 - X_1)$  ES LA FRACCION MOLAR DE *n*-DECANO.

**FIG. 3.9. ISOTERMAS DE TENSION SUPERFICIAL vs CONCENTRACION (C4H7N + C10H22).**  
 \*Densidad 274.15 K

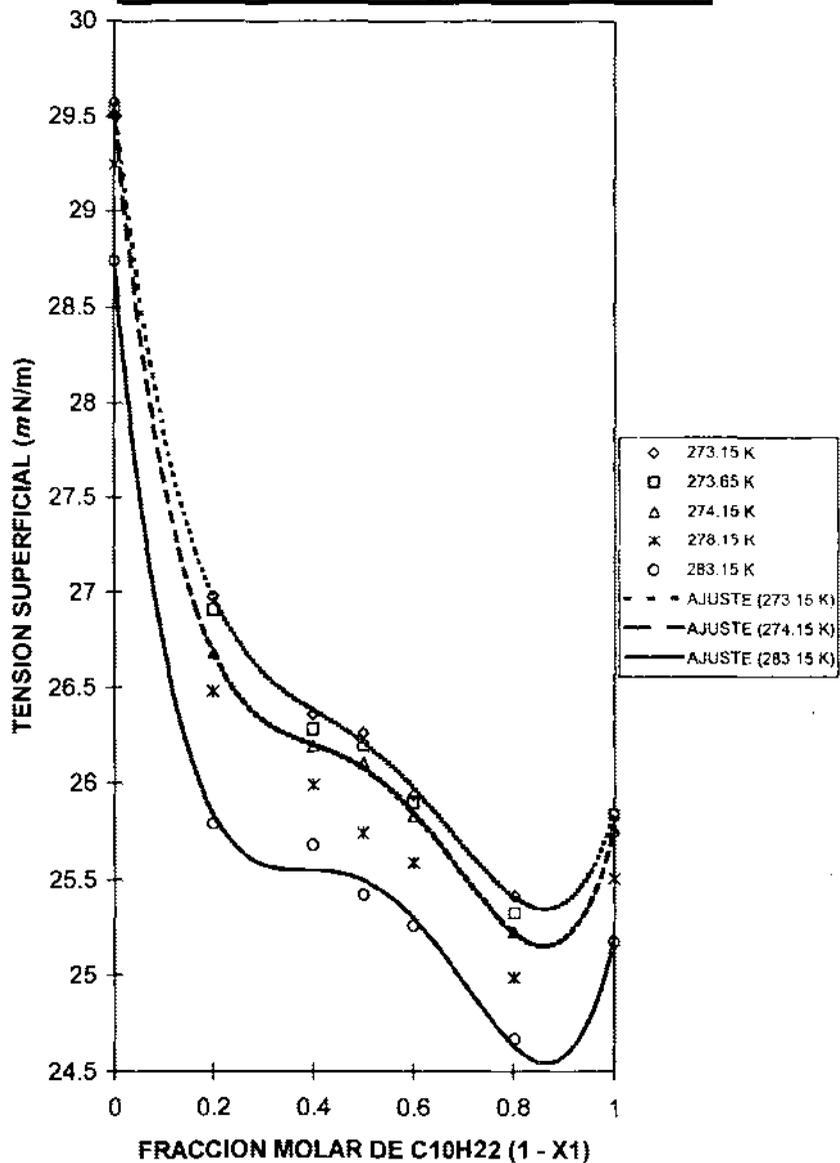


TABLA III.10. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N - C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>). DENSIDAD @ 279.15 K

$T(K)$ $(1 - X_1)^*$	273.15	273.65	274.15	278.15	283.15
0.0	29.40	29.36	29.34	29.07	28.57
0.2003	26.67	26.60	26.37	26.18	25.50
0.3993	26.07	25.99	25.90	25.71	25.39
0.5006	25.97	25.91	25.81	25.47	25.14
0.6006	25.67	25.62	25.55	25.32	24.99
0.8012	25.16	25.07	24.97	24.73	24.42
1.0	25.56	25.55	25.47	25.22	24.90

\* $(1 - X_1)$  ES LA FRACCION MOLAR DE *n*-DECANO.

**FIG. 3.10. ISOTERMAS DE TENSION SUPERFICIAL vs CONCENTRACION (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N + C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>).**  
 \*Densidad 279.15 K

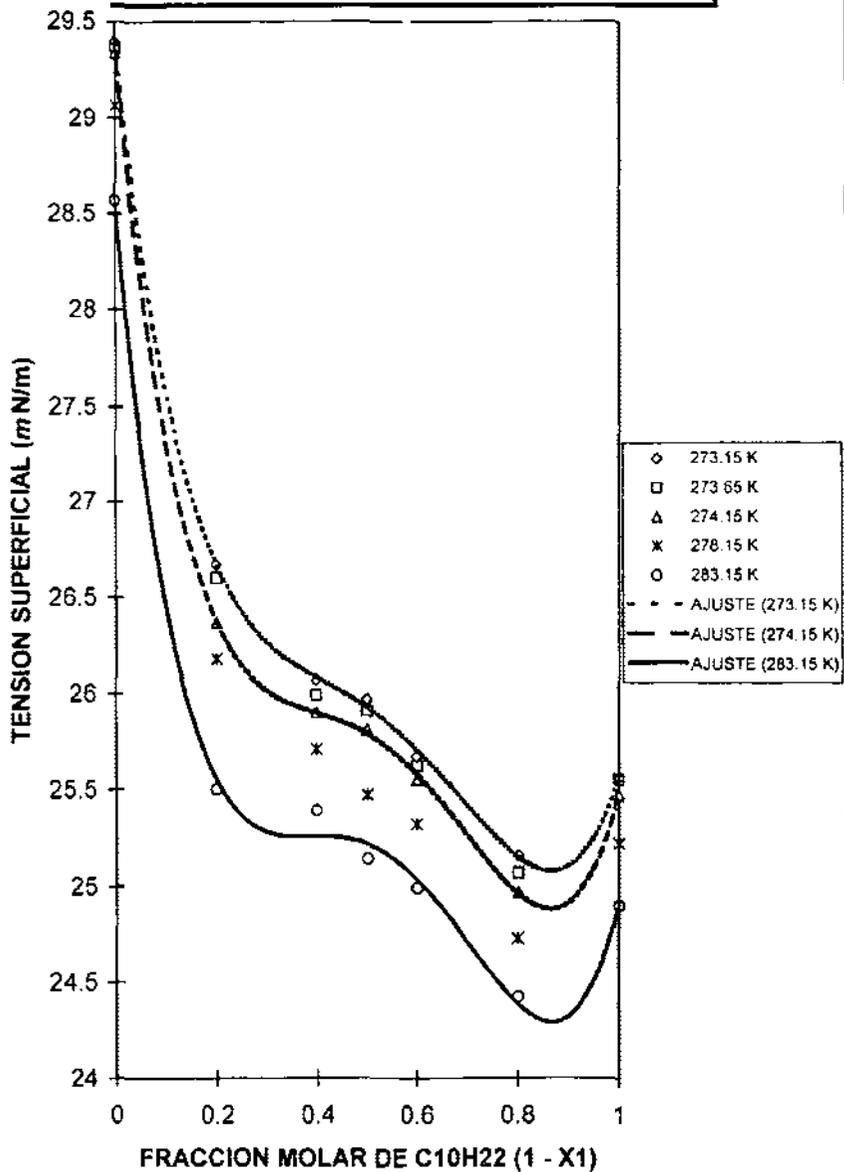


TABLA III.11. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TENSION SUPERFICIAL EN FUNCION DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION (C4H7N - C10H22), DENSIDAD @ 298.15 K

T (K) (1 - X1)*	273.15	273.65	274.15	278.15	283.15
0.0	28.79	28.76	28.73	28.47	27.97
0.2003	26.34	26.28	26.05	25.86	25.18
0.3993	25.58	25.49	25.41	25.22	24.91
0.5006	25.46	25.39	25.30	24.96	24.64
0.6006	25.16	25.12	25.05	24.82	24.50
0.8012	24.76	24.67	24.57	24.33	24.03
1.0	25.12	25.12	25.03	24.79	24.47

\* (1 - X1) ES LA FRACCION MOLAR n-DECANO.

**FIG. 3.11. ISOTERMAS DE TENSION SUPERFICIAL vs CONCENTRACION (C4H7N + C10H22).**  
 \*Densidad 298.15 K

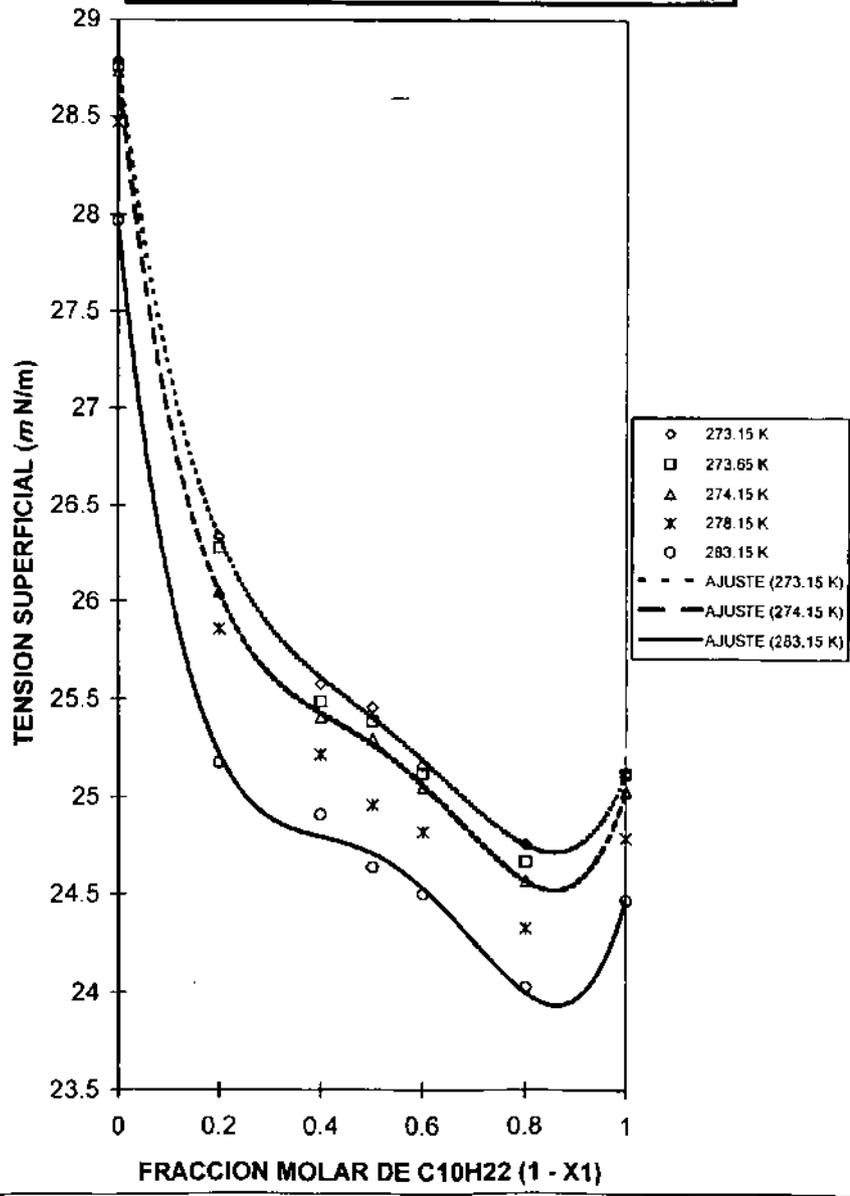


Tabla III.12. Relación entre la aparición de azeotropía y aneotropía en función del tamaño de la cadena del *n*-alcano.

<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N + <i>n</i> -ALCANO	AZEOTROPIA POSITIVA	ANEOTROPIA NEGATIVA
<i>n</i> -C5	Si	No
<i>n</i> -C6	Si	No
<i>n</i> -C7	Si	No
<i>n</i> -C9	Si	No
<i>n</i> -C10	Si	Si
<i>n</i> -C12	Si	Si
<i>n</i> -C14	Si	Si

Tabla III.13. En la siguiente tabla se presenta información que relaciona la cercanía en las temperaturas de medición experimental con la TCSS del sistema binario (Temperatura reducida, *Tr*), y la aparición del punto de inflexión en las isotermas de tensión superficial; ambas en función del tamaño de la cadena de *n*-alcano.

<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N + <i>n</i> -ALCANO	$\Delta Tr$	PUNTO DE INFLEXION
<i>n</i> -C5 <sup>1</sup>	1.2359 - 1.4467	No
<i>n</i> -C6 <sup>2</sup>	1.0776 - 1.4052	Si
<i>n</i> -C7 <sup>3</sup>	1.1619 - 1.3601	No
<i>n</i> -C9	1.0013 - 1.0234	Si
<i>n</i> -C10	1.0018 - 1.0365	Si
<i>n</i> -C12 <sup>4</sup>	1.0080 - 1.0955	Si
<i>n</i> -C14 <sup>5</sup>	1.0044 - 1.0886	Si

En esta tabla se establece el intervalo de temperatura en el que se puede observar el punto de inflexión en la figura del comportamiento de tensión superficial con concentración. También se puede inferir que el tamaño de la cadena de *n*-alcano no es determinante para la existencia de este fenómeno.

<sup>1</sup> Aguila Hernández J., *et al.*, *Int. J. Therm.*, 16:45 (1995).

<sup>2</sup> *Ibidem.*

<sup>3</sup> *Idem.*

<sup>4</sup> Rodríguez Silva, E., Tesis de Licenciatura, UAM-A. México 1994.

<sup>5</sup> *Ibidem.*

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

Uno de los planteamientos iniciales en el desarrollo del presente trabajo es verificar el fenómeno de la presencia de una tangente horizontal y un punto de inflexión en o cerca de la TCSS, que ha sido observado para otros sistemas en este mismo laboratorio, como por ejemplo para el sistema formado por *n*-propanonitrilo con *n*-octano<sup>1</sup>; de esta manera es conveniente recordar que geométricamente cuando se tiene un punto donde la curva es cóncava hacia arriba y si se traza una recta tangente a esta, en el punto indicado, la curva se encontrará arriba de la tangente, mientras que en un punto donde la curva es cóncava hacia abajo, la curva estará debajo de la tangente; particularmente, en un punto de inflexión, la tangente atraviesa la curva. Se puede ver en las figuras 3.6 – 3.8 pertenecientes al *n*-butanonitrilo + *n*-nonano (TCSS de 266.9 K y  $X^c$  de 0.5052 en fracción molar de *n*-butanonitrilo)<sup>2</sup> que existe un cambio en la concavidad de la función de tensión superficial con la concentración del *n*-nonano. Este comportamiento es constantemente detectado en todas y cada una de las isoterms que fueron correlacionadas para este sistema, además de no mostrar cambios relevantes al respecto con la variación del valor de la densidad empleado en el cálculo, de hecho, sólo existe un corrimiento de los datos de tensión superficial y por lo tanto de las figuras debido a las diferentes temperaturas a las que fue determinada la densidad. Aun más, el punto de inflexión se encuentra localizado alrededor del valor de 0.6 en fracción molar de *n*-nonano en todas las isoterms.

En este mismo sentido, se pueden examinar las figuras 3.9 – 3.11 que pertenecen al sistema *n*-butanonitrilo + *n*-decano (TCSS de 273.2 K y  $X^c$  de 0.5412 en fracción molar de *n*-butanonitrilo)<sup>3</sup> y en donde es más evidente la existencia del punto de inflexión, quien de manera similar al sistema descrito con anterioridad está presente en la totalidad de las isoterms; aunque en este caso su ubicación de acuerdo a las figuras descritas por los polinomios de correlación está entre 0.6 y 0.7 en fracción mol de *n*-decano. Por lo anterior y sustentándose en la información contenida en la tabla III.13 referente al gradiente de temperatura reducida que muestra una relación entre los valores mínimos y máximos en que se efectuaron las mediciones dentro de los diferentes trabajos, es posible sugerir que la presencia del punto de inflexión en las isoterms de tensión superficial ortobárica en función de la concentración para los sistemas binarios *n*-butanonitrilo - *n*-alcano es observable siempre y cuando las temperaturas a las cuales se realice la experimentación sean lo suficientemente cercanas a la TCSS.

<sup>1</sup> Murguía Rendón, E. I., Tesis de Licenciatura. UAP, México 1995.

<sup>2</sup> Romero Martínez, A. y Trejo Rodríguez, A., "Equilibrio líquido-líquido: su medición y correlación". IMP, México, 1995.

<sup>3</sup> *Ibidem*.

Si bien una isoterma crítica para una sustancia pura en el plano PV se caracteriza por mostrar una tangente horizontal y un punto de inflexión, es factible mencionar que aunque se logró detectar este último en ambos sistemas, sólo la tangente horizontal se presenta en el sistema *n*-butanonitrilo + *n*-nonano; y lo que se debe destacar en este aspecto es que la aparición de uno o ambos comportamientos no implica que se localicen únicamente a la TCSS ni exclusivamente en la concentración crítica como lo predicen Khosla y Widom<sup>1</sup>.

Por otra parte, y continuando con el análisis de otro de los objetivos planteados al inicio en referencia a inspeccionar la ocurrencia mutua de azeotropía, que se verifica en las fases bulto, y aneotropía, que se logra detectar en la superficie; situación que ha sido observada en el trabajo de Rodríguez Silva<sup>2</sup> sobre la tensión superficial de *n*-butanonitrilo con *n*-dodecano y con *n*-tetradecano; donde además de ocurrir la aneotropía negativa, es posible observar el punto de inflexión en las isotermas. La aneotropía negativa observada en este trabajo, en las figuras descritas por las isotermas para el sistema binario *n*-butanonitrilo + *n*-decano corroborada con los datos de las tablas III.9 – III.11, es consistente con la presencia de azeotropía positiva en el equilibrio de las fases bulto líquido-vapor. Sin embargo, el fenómeno de aneotropía no es detectado en el sistema de *n*-butanonitrilo + *n*-nonano y es, precisamente, el *n*-nonano el *n*-alcano en la serie estudiada en este laboratorio el punto en donde esta relación de azeotropía – aneotropía no se cumple, lo anterior se deduce de la tabla III.12 en donde se exhiben de manera conjunta resultados obtenidos en trabajos previos y se incluyen los sistemas estudiados aquí.

Es así como se puede ver claramente la correspondencia entre la aparición de azeotropía y aneotropía en función del tamaño de la cadena de *n*-alcano según lo muestra la tabla III.12. Pero también se debe observar, aunado a la aseveración anterior, que la correspondencia en la aparición simultánea de ambos fenómenos no depende de la cercanía en las temperaturas experimentales a la TCSS para lograr visualizarla sino únicamente, al parecer, de la naturaleza de la mezcla, es decir, de la estructura molecular de las sustancias y del arreglo que estas tengan. Además, acorde con el postulado de Defay y Prigogine<sup>3</sup>, siempre que se ha presentado paralelamente la azeotropía positiva en la fase bulto ha correspondido con aneotropía negativa en la superficie, es decir, son de signo contrario.

<sup>1</sup> Khosla M. P. and Widom B., J. Colloid Interface Sci. 76:375 (1980).

<sup>2</sup> Rodríguez Silva, E., Tesis de Licenciatura, UAM-A, México 1994.

<sup>3</sup> Defay R., et al. "Surface Tension and Adsorption". Longmans, London, 1966.

Tomando como criterio de no idealidad el comportamiento de miscibilidad parcial y particularmente los valores de la TCSS para los diferentes sistemas de butanonitrilo con los alcanos lineales, los cuales han sido estudiados ampliamente en nuestro Laboratorio, se observa que al aumentar el tamaño de la cadena del alcano la no idealidad del sistema binario aumenta, es decir, la miscibilidad disminuye y por lo tanto la TCSS aumenta de manera casi lineal. Esto indica que las interacciones entre moléculas de las dos especies consideradas son más débiles al aumentar el tamaño del alcano, dando origen a la azeotropía y en algunos casos a la aneotropía.

Luego entonces la aneotropía se debe a las interacciones no específicas o débiles que ocurren entre las moléculas del tipo polar del *n*-butanonitrilo y las moléculas no polares del *n*-alcano.

## CONCLUSIONES

En el marco de una sociedad en proceso de mundialización y por consiguiente cambiante, se presentan día a día nuevas exigencias en los bienes y servicios que se ofrecen en el mercado. Ante tales circunstancias, los procesos de producción se ven en la necesidad de ser modificados al mismo ritmo, como el factor determinante en el avance científico y tecnológico. Los resultados de tensión superficial presentados en este trabajo son una contribución al acervo de información indispensable para responder a estas condiciones.

Es así como a través de todo el proceso descrito en los diferentes apartados de este documento se logran observar las siguientes conclusiones:

- Los resultados obtenidos mediante la técnica experimental descrita en la sección 2.5 muestran un alto grado de confiabilidad, lo anterior está fundamentado en los datos de error relativo promedio para las sustancias puras en donde el mayor corresponde al *n*-nonano (0.87) y el menor es para el *n*-butanonitrilo (0.22), como producto del cotejo con la bibliografía. De esta manera, los valores de tensión superficial de las mezclas binarias gozan de la misma certidumbre.

- Debido a que los sistemas formados por *n*-butanonitrilo + *n*-nonano y *n*-decano, muestran desviaciones positivas con respecto a la idealidad, en las fases bello, que se puede observar por la miscibilidad parcial líquido-líquido y la formación de azeótropos positivos; los resultados experimentales para los dos sistemas binarios aquí estudiados corroboran, en parte, lo predicho por Widom referente a que la funcionalidad de tensión superficial con la concentración en o cerca de la TCSS tiene la figura típica de una isoterma crítica para una sustancia pura en el plano PV; aunque por otro lado no es posible generalizar que la presencia de una tangente horizontal en las isotermas de tensión superficial, en función de la concentración, ocurra en la concentración crítica líquido-líquido, como tampoco es posible concluir que a la misma  $X^c$  corresponda el mínimo de tensión superficial que indica la presencia de aneutropía.

- Los resultados de tensión superficial presentados en este trabajo, junto con datos obtenidos previamente en el Laboratorio de Termodinámica del IMP, muestran que el fenómeno de aneutropía se presenta en sistemas altamente no ideales debido a interacciones moleculares no específicas. Asimismo, la formación de un azeótropo positivo no conlleva necesariamente a la existencia de aneutropía; pero cuando ambas tienen lugar son de signo opuesto, e.g. azeotropía positiva con aneutropía negativa; confirmando, al igual que McLure, la regla enunciada por Defay y Prigogine.

- Debido a que las interacciones entre moléculas de las dos especies consideradas son más débiles al aumentar el tamaño del *n*-alcano, se origina el fenómeno de azeotropía y presumiblemente existe una relación directa con la aparición de aneutropía. También se ha logrado establecer que es posible visualizar el fenómeno de aneutropía siempre que se trabaje a temperaturas próximas a la TCSS, lo cual es una condición necesaria.

## BIBLIOGRAFIA

1. Aguila Hernández J., Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla, 1987.
2. Aguila Hernández J., Hernández I. and Trejo A., Temperature Dependence of the Surface Tension for Binary Mixtures of *n*-Butanenitrile + *n*-Alkanes. *International Journal of Thermophysics*, **16**:45 (1995).
3. Amezola Guzmán A. B., Murrieta Guevara F., Eustaquio Rincon R. y Trejo A., Volumen de exceso de sistemas binarios: Alcanonitrilos + *n*-alcanos. XI Coloquio Anual de Termodinámica, UAM-I, México, Septiembre 1997.
4. Calado J. C. G., McLure I. A. and Soares V. A. M., Surface Tension for Octafluorocyclobutane, *n*-Butane and Their Mixtures from 233 K to 254 K, and Vapour Pressure, Excess Gibbs Function and Excess Volume for the Mixtures at 233 K. *Fluid Phase Equilibria*, **2**:199 (1978).
5. Cibulka, I., *Fluid Phase Equilibria*, **89**:1 (1993).
6. Cuevas R. M., Eustaquio-Rincon R., Romero-Martinez A. and Trejo A., Experimental liquid-liquid miscibility curves for binary systems: ethanenitrile and butanenitrile with *n*-alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, **107**:201-212 (1995).
7. Defay R., Prigogine I., Bellemans A. and Everett D. H., *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, London, p. 180. (1966).
8. Elosa G., Murrieta Guevara F., Reza J. and Trejo A., Gas-Liquid Pressure-Temperature-Composition Critical Loci for *n*-Butanenitrile with C<sub>3</sub> to C<sub>11</sub> *n*-Alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, **61**:99 (1990).
9. Eustaquio Rincon, R. and Trejo, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**:113 (1994).
10. Jasper J. J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (1972).
11. Khosla M. P. and Widom B., *J. Colloid Interface Sci.* **76**:375 (1980).
12. Marongiu B., Pittau B. And Porcedda S., A study of nitrile group interactions in alkane solutions. *Thermochimica Acta*, **221**:143-162 (1993).

13. McLure I. A., Edmons B., and Lal M., The Surface Tension of Hexafluorobenzene and its Binary Mixtures with Benzene, Cyclohexene, and Cyclohexane. *J. Colloid Interface Sci.*, **91**:361-367 (1983).
14. Murguía Rendón, E. L., Tesis de Licenciatura, UAM-A. México 1995.
15. Orwoll, R. A. and Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**:6814 (1967).
16. Papaioannou, D. and Panayiotou, C., *J. Colloid Interface Sci.* **30**:432 (1989).
17. Perry, R. H. (†) . *et al.* . "Perry: Manual del Ingeniero Químico". McGraw-Hill. 6ª ed., México 1994.
18. Porteous, W. J., *Chem. Eng. Data*, **20**:339 (1975).
19. Puig, O. J., Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla. 1986.
20. Reid, R. L., *et al.* . "The properties of gases and liquids". McGraw-Hill. U. S. A., 1987.
21. Riddick, J. A. and Bunger, W. B. . "Techniques of Chemistry: organic solvents". John Wiley & Sons, 3ª ed. U. S. A. . 1970.
22. Rodríguez Silva, E., Tesis de Licenciatura, UAM-A. México 1994.
23. Romero Martínez, A. y Trejo Rodríguez, A., "Equilibrio líquido-líquido: su medición y correlación". Series Científicas, No. 5, IMP, Parte II. Sistemas binarios; México, 1995.
24. Soares V. A. M., de J. V. S Almeida B., McLure I. A. and Higgs R. A., *Fluid Phase Equilibria*, **32**:9 (1986).
25. Spencer, C. F. and Danner, R. P., *J. Chem. Eng. Data*, **15**:514 (1970).
26. Timmermans, J. "Physicochemical Constants of pure Organic Compounds". Elsevier Publishing Company. U. S. A., 1950.
27. Toral, M. T. "Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos". U.RMO. Bilbao, España 1973.
28. Weissberger, A. and Rossiter B. W. "Physical Methods of Chemistry: Determination of Thermodynamic and Surface Properties". Wiley-Interscience. Part V; U. S. A., 1971.

## ANEXO "A"

### I. PREPARACION DE SODIO METALICO.

Como ya es conocido, el sodio se ocupa para eliminar la humedad presente en los *n*-alcanos; aunque también es necesario darle un tratamiento previo, situación que es descrita a continuación:

- 1.- Se corta un trozo de sodio, que debe estar de acuerdo con la cantidad de reactivo que se desea secar (*n*-alcano).
- 2.- Se coloca en un matraz Erlen - Meyer y se lava con pequeñas cantidades de *n*-pentano.
- 3.- Una vez lavado el sodio se evapora el *n*-pentano, para lo cual el matraz se conecta a la línea de vacío con trampas de condensación para captar el *n*-pentano.
- 4.- Se deja secando el sodio a vacío 30 minutos después de que ya no sea visible el *n*-pentano.
- 5.- El sodio seco se coloca en el recipiente en donde se encuentra el *n*-alcano (en esta ocasión se realizó este procedimiento para purificar *n*-octano, *n*-nonano y *n*-decano).

### II. PREPARACION DE MALLA MOLECULAR.

La malla molecular se emplea para retirar la humedad presente en el *n*-butanonitrilo, por lo que también requiere de una preparación:

- 1.- La cantidad de malla necesaria depende del reactivo a secar.
- 2.- Se coloca la malla en un matraz o vaso de precipitados, de manera que la mayor parte de su superficie este expuesta.
- 3.- El recipiente que contenga la malla se pone en la estufa a una temperatura que asegure la remoción de agua, permaneciendo en ella por dos horas aproximadamente.
- 4.- Esperar a que la malla se encuentre a una temperatura cercana a la ambiente, tapando el recipiente que la contiene perfectamente y se transvasa al *n*-butanonitrilo.

## ANEXO "B"

### PASOS PARA ESTIMAR LA CANTIDAD NECESARIA DE CADA COMPONENTE EN LA PREPARACION DE UNA MEZCLA BINARIA.

#### I. Datos necesarios.

- a) Volumen total ( $V_T$ ) de la mezcla de reactivos y que está indicado por el vial, equivalente a  $4.7 \text{ cm}^3$ .
- b) Densidades de los componentes ( $\rho_1$  y  $\rho_2$ ). Los valores de las densidades corresponden a la temperatura más cercana a la ambiental.
- c) Masa molecular de los componentes ( $PM_1$  y  $PM_2$ ).
- d) Los datos de las concentraciones deseadas del sistema ( $X_1$  y  $X_2$ ).

#### II. Valores calculados.

- e) Cálculo del volumen para el componente "1" ( $V_1$ ).

$$V_1 = (X_1 V_T) / \{ [1 - (\rho_1 / PM_1)(PM_2 / \rho_2)] X_1 + (\rho_1 / PM_1)(PM_2 / \rho_2) \}$$

- f) Cálculo del volumen para el componente "2" ( $V_2$ ).

$$V_2 = V_T - V_1$$

- g) Cómputo de la masa necesaria del componente "1".

$$W_1 = \rho_1 V_1$$

- h) Cómputo de la masa necesaria del componente "2".

$$W_2 = \rho_2 V_2$$

III. Obtención de masas reales (de balanza).

i) Masa "1", ( $W_1$ ).

j) Masa "2", ( $W_2$ ).

IV. Cálculo de concentraciones reales.

k) Para el componente "1".

$$X_1 = (W_1/PM_1)/[(W_1/PM_1) + (W_2/PM_2)]$$

l) Para el componente "2".

$$X_2 = (W_2/PM_2)/[(W_1/PM_1) + (W_2/PM_2)]$$

## ANEXO "C"

### ANÁLISIS DIMENSIONAL DE LA ECUACION (3.1)

$$\sigma_{ij} = r_i r_j \rho g [3\Delta h_{ij} - (r_j - r_i)] / 6(r_j - r_i)$$

$r_i$  y  $r_j$  son los radios de un par de capilares;  $\Delta h_{ij}$  es la diferencia de altura del mismo par de capilares; en ambos casos las unidades son centímetros (cm).

$\rho$  es la densidad que puede ser de la sustancia pura o de la mezcla binaria a la temperatura de estudio o especificada para cada situación; las unidades ocupadas son  $g/cm^3$ .

$g$  es la aceleración de la gravedad para el laboratorio de Termodinámica del IMP, con valor de  $977.95 \text{ cm/s}^2$ .

sustituyendo las variables por sus unidades en la fórmula se tiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} & \text{cm cm g cm cm} / \text{cm}^3 \text{ s}^2 \text{ cm} \\ &= \text{g cm} / \text{s}^2 \text{ cm} \\ &= \text{dina} / \text{cm} \end{aligned}$$

y como  $1 \text{ dina/cm} = 1 \text{ mN/m}$  (miliNewton / metro).

por lo tanto, el valor numérico de la tensión superficial es el mismo si se maneja en  $\text{dina/cm}$  o  $\text{mN/m}$ . En el presente trabajo se emplean estas últimas unidades.