

00521
170



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES
DE ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA
A PARTIR DE TENSIÓN SUPERFICIAL ”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
FRANCISCO VÁZQUEZ RAMÍREZ

..76



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D. F. 2003





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

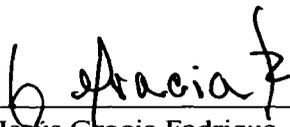
Jurado asignado:

PRESIDENTE: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE
VOCAL: Prof. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN
SECRETARIO: Prof. REYNALDO SANDOVAL GONZÁLEZ
1er. SUPLENTE: Prof. JOSE FERNANDO BARRAGÁN AROCHE
2do. SUPLENTE: Prof. ÁNGEL PIÑEIRO GUILLÉN

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Físicoquímica de Superficies
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:


Dr. Jesús Gracia Fadrique

SUSTENTANTE:


Francisco Vázquez Ramírez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la Facultad de Química y sus Profesores por la formación que me han brindado tanto profesional como personalmente.

A los miembros del H. Jurado por su valiosa aportación al presente trabajo.

Al Dr. Ángel Piñeiro Guillén por el tiempo, el apoyo y los consejos que me brindo para la realización de este trabajo.

Especialmente al Dr. Jesús Gracia Fadrique por brindarme su amistad, su confianza, su tiempo, su apoyo y sus conocimientos, gracias por la formación profesional y personal que me ha sabido transmitir.

A mis papás por todo el amor y el apoyo que me han brindado, por que este esfuerzo es tan mío como de ustedes, por las palabras de aliento que siempre tuvieron para mí. Gracias mamá por enseñarme que con trabajo y perseverancia todo se puede alcanzar. Gracias papá por todo tu cariño, comprensión y tu amistad. Gracias por que este es el mejor regalo que un hijo puede recibir, los quiero mucho.

Con todo mi cariño para Roberto el mejor hermano que puedo tener, por saber que siempre podré contar contigo y tú conmigo.

Para mi amor Alejandra, gracias por todo tu amor, tu comprensión, tu cariño y tu apoyo, por el maravilloso tiempo que has compartido conmigo, por que a pesar de lo sinuoso del camino me haces sentir la persona mas dichosa, afortunada y feliz. Todo mi ser y mi amor para ti.

Gracias Víctor por tu amistad, por todos estos años de trabajo y esfuerzo que nos ha tocado compartir, por ser como un segundo hermano para mi.

A mis compañeros de laboratorio: Lupita, Miriam, Norma, Glinda, Lulú, Humberto, Oscar, Efrén, Moisés por su apoyo y amistad.

A mi tío Miguel gracias por las palabras de apoyo que siempre tuviste para mí por que además de un tío has sido un gran amigo.

A mi tío Roberto por que tu apoyo fue fundamental durante todo mi transcurso por la universidad, por que siempre estuviste conmigo a pesar de encontrarte tan lejos.

A Javier, Brenda, Iván, Alfredo, Fajardo, David, Andrea, Minerva, Luis, Diego, Blanca, Erasto, Alejandro, Ricardo, Jorge, Ana Laura, Gerónimo, Esteban y todos mis demás compañeros de la generación 97 por ser los mejores amigos y por hacer de la Facultad de Química una experiencia inolvidable.

Con cariño para Ale:

In my life

*There are places I remember
All my life, though some have changed,
Some forever, not for better,
Some have gone and some remain.
All this places had their moments
With lovers and friends I still can recall.
Some are dead and some are living,
In my life I've loved them all.*

*But of all these friends and lovers,
There is no one compares with you,
And these memories lose their meaning
When I think of love as something new
Though I know I'll never lose affection
For people and things that went before,
I know I'll often stop and think about them,
In my life I love you more.*

*Though I know I'll never lose affection
For people and things that went before,
I know I'll often stop and think about them,
In my life I love you more
In my life I love you more*

Lennon/McCartney

**ÍNDICE**

OBJETIVO	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA	4
Primera ley de la termodinámica	4
Entalpía	4
Segunda ley de la termodinámica	5
Entropía	5
Ecuación Fundamental	6
Energía libre de Helmholtz	6
Energía libre de Gibbs	7
Bibliografía	8
CAPÍTULO II TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES	9
Potencial químico	9
Propiedades residuales	10
Propiedades molares parciales	10
Ecuación de Gibbs-Duhem	11
Fugacidad, actividad y coeficiente de fugacidad	13
Fugacidad y coeficiente de fugacidad para especies en solución	15
Ley de Raoult	16
Propiedades en exceso y coeficientes de actividad	18
Energía de Gibbs en exceso y Coeficientes de actividad a dilución infinita	20
Modelos para el desarrollo de coeficientes de actividad a dilución infinita a partir de la energía de Gibbs en exceso	23
Bibliografía	29



CAPÍTULO III TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES	30
Fenómenos superficiales	30
Tensión superficial	31
Energía interna	32
Entalpía	33
Energía libre de Helmholtz	34
Energía libre de Gibbs	34
Ecuación de Gibbs-Duhem	36
Ecuación de adsorción de Gibbs	37
Presión de superficie	38
Ecuación del gas ideal bidimensional	38
Ecuaciones de superficie no ideales	43
Bibliografía	44
CAPÍTULO IV COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA A PARTIR DE TENSIÓN SUPERFICIAL	45
Construcción del potencial químico de superficie ideal	45
Construcción del potencial químico de superficie real	48
CAPÍTULO V MANEJO DE DATOS PARA LA OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA	53
CAPÍTULO VI ANÁLISIS DE RESULTADOS	72
Ácidos grasos + Agua	76
Comentarios Ácidos Grasos + Agua	85
Alcoholes + Agua	91
Comentarios Alcoholes + Agua	153
Cetonas + Agua	161
Comentarios Cetonas + Agua	171
Glicoles + Agua	173
Comentarios Glicoles + Agua	185
Amidas + Agua	186



Comentarios Amidas + Agua	189
Nitrilos + Agua	190
Comentarios Nitrilos + Agua	192
Aminas + Agua	193
Comentarios Aminas + Agua	213
Éteres + Agua	214
Comentarios Éteres + Agua	220
Alcoholes + 1, 4-Dioxano	221
Alcoholes + Hidrocarburos	227
Alcoholes + Alcoholes	230
Comentarios Alcoholes + 1, 4-Dioxano	231
Comentarios Alcoholes + Hidrocarburos	231
Comentarios Alcoholes + Alcoholes	231
Hidrocarburos + Tetrahidrofurano	232
Comentarios Hidrocarburos + Tetrahidrofurano	239
Cetonas + Ácidos Grasos	240
Comentarios Cetonas + Ácidos Grasos	244
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	245
CONCLUSIONES	248
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	249

Comentarios Amidas + Agua	189
Nitrilos + Agua	190
Comentarios Nitrilos + Agua	192
Aminas + Agua	193
Comentarios Aminas + Agua	213
Éteres + Agua	214
Comentarios Éteres + Agua	220
Alcoholes + 1, 4-Dioxano	221
Alcoholes + Hidrocarburos	227
Alcoholes + Alcoholes	230
Comentarios Alcoholes + 1, 4-Dioxano	231
Comentarios Alcoholes + Hidrocarburos	231
Comentarios Alcoholes + Alcoholes	231
Hidrocarburos + Tetrahidrofurano	232
Comentarios Hidrocarburos + Tetrahidrofurano	239
Cetonas + Ácidos Grasos	240
Comentarios Cetonas + Ácidos Grasos	244
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	245
CONCLUSIONES	248
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	249



OBJETIVO

Determinar coeficientes de actividad a dilución infinita mediante equilibrio líquido-superficie a partir de la igualdad de los potenciales químicos de la especie que presenta actividad superficial.



INTRODUCCIÓN

Los conceptos de fugacidad y actividad representan la transición entre la termodinámica básica y la teoría de las fuerzas intermoleculares. Los métodos comunes para determinar actividades y coeficientes de actividad en sistemas líquido-líquido y líquido-vapor, utilizan las composiciones al equilibrio donde se identifican las concentraciones de bulo en las fases conjugadas. Estas alternativas fracasan cuando se determinan actividades y coeficientes de actividad en sustancias con baja volatilidad, como polímeros o proteínas, donde se presentan dificultades o no es posible determinar concentraciones en la fase vapor. La termodinámica ofrece un camino alternativo para obtener coeficientes de actividad, a partir de los potenciales químicos de bulo y superficie.

Hasta hace poco tiempo, no existían publicaciones que relacionen coeficientes de actividad a dilución infinita con datos de tensión superficial, recientemente se publicó el primer trabajo donde se hace uso de una nueva alternativa^{*}. Este trabajo es una extensión a diversos sistemas (líquidos simples) para obtener el coeficiente de actividad mediante esta nueva alternativa y compararlo con los ya reportados mediante métodos convencionales.

En el primer capítulo se hace una breve descripción de los fundamentos de la termodinámica como son: la primera ley, la entalpía, la segunda ley, la entropía y la ecuación fundamental de la termodinámica entre otros.

El segundo capítulo trata sobre la termodinámica de soluciones bajo conceptos importantes para este trabajo como lo son: el potencial químico, la ecuación de Gibbs/Duhem, fugacidad, actividad, coeficiente de fugacidad, solución ideal, propiedades en exceso y coeficientes de actividad a dilución infinita.

* Gracia Fadrique J; Brocos Pilar; Piñeiro Ángel; Amigo Alfredo. Langmuir 2002, 18, 3604-3608



El capítulo tres aborda la termodinámica de superficies, se construye el concepto de tensión superficial, presión de superficie, la ecuación de adsorción de Gibbs, la ecuación del gas ideal bidimensional, y ecuaciones de estado de superficie no ideales.

En el cuarto capítulo a partir del potencial químico de bulto, del potencial químico de superficie y de una ecuación de estado no ideal para superficies, se presenta el desarrollo del modelo que permite la evaluación del coeficiente de actividad a dilución infinita utilizando datos de tensión superficial.

El quinto capítulo describe el tratamiento de los datos destinados a la obtención del coeficiente de actividad a dilución infinita, empleando diversas gráficas y mencionando la utilidad que tiene cada una de ellas. Se presenta como ejemplo el sistema 1-Propanol + Agua, donde se compara el coeficiente de actividad a dilución infinita obtenido mediante esta técnica y los obtenidos por métodos convencionales.

Finalmente en el capítulo seis se presentan los sistemas con los que se trabajo agrupados en familias homólogas, cada una de estas presenta en su mayoría los coeficientes de actividad a dilución infinita calculados vía tensión superficial y los reportados en la literatura vía propiedades de bulto (L/V).



CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE TERMODINÁMICA

Primera ley de la termodinámica.

Una de las manifestaciones de la naturaleza es la energía asociada a los cambios y transformaciones, dos formas de energía muy comunes son el calor y el trabajo, la primera ley de la termodinámica establece la conservación de la energía, no importando que formas pueda adoptar esta, la cantidad total de energía siempre es constante y cuando desaparece en una forma aparece simultáneamente en otras. Para un sistema cerrado, la primera ley se expresa como:

$$dU = dQ + dW \quad (1.1)$$

donde U se refiere a la energía interna total del sistema, Q se refiere al calor y W al trabajo, en un proceso que no experimenta flujo y que es mecánicamente reversible el trabajo esta dado por:

$$dW = -Pd(nV) \quad (1.2)$$

Entalpía.

Los cambios térmicos a presión constante es posible expresarlos definiendo una función H , llamada entalpía o contenido calorífico, esta función esta relacionada con la energía interna:

$$H = U + PV \quad (1.3)$$

para un cambio diferencial:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.4)$$



Segunda ley de la termodinámica.

La segunda ley establece las restricciones en cuanto a la dirección en la que ocurren los procesos, éstos tienden a cambiar de manera espontánea en una dirección que los conduzca al estado de equilibrio, la segunda ley establece:

- Ninguna máquina puede funcionar de modo tal que toda la cantidad de calor absorbida por esta pueda convertirse en su totalidad en trabajo.
- El flujo de calor es unidireccional y se lleva a cabo desde una temperatura más elevada a otra de menor magnitud.

Entropía.

Es necesario establecer una función que pueda utilizarse para predecir la dirección de un cambio espontáneo y el estado de equilibrio de un sistema, por lo que se define la cantidad matemática S llamada entropía, el cambio de entropía dS esta dado por:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (1.5)$$

dQ_{rev} representa una cantidad infinitesimal de calor absorbido en un proceso reversible a una temperatura T .



Ecuación Fundamental.

Existen propiedades mecánicas como P y V , también tres propiedades fundamentales T , U y S que están definidas por las leyes de la termodinámica y tres propiedades compuestas H , F y G . Combinando las ecuaciones (1.1), (1.2) y (1.5) se tiene:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.6)$$

esta ecuación es la combinación de la primera y la segunda ley y se conoce como ecuación fundamental de la termodinámica.

Energía libre de Helmholtz.

Es posible utilizar la entropía para evaluar la tendencia de un sistema a experimentar un cambio, sin embargo, en las condiciones más habituales es preferible el uso de las energías libres F y G . La primera es conocida como la energía libre de Helmholtz y se define mediante:

$$F = U - TS \quad (1.7)$$

a temperatura constante, el trabajo máximo del sistema es realizado a expensas de un decremento en la energía libre de Helmholtz. Por esta razón se designa a F como el contenido de trabajo máximo de un sistema. Diferenciando la ecuación (1.7) y sustituyendo la ecuación (1.6) se obtiene:

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.8)$$



Energía libre de Gibbs.

El trabajo máximo que proporciona un sistema, no siempre es igual a la cantidad de energía disponible para realizar un trabajo útil, aunque el proceso sea reversible. Para definir con mayor precisión la cantidad máxima de energía disponible se define una función de estado G , conocida como energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (1.9)$$

a T y P constantes $-\Delta G$ representa la máxima disponibilidad de energía neta para realizar un trabajo útil. Anteriormente definimos a la entalpía como:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

sustituyendo la ecuación (1.6) en la expresión anterior:

$$dH = TdS + VdP \quad (1.10)$$

finalmente diferenciando la ecuación (1.9) y sustituyendo en ella la (1.10):

$$dG = VdP - SdT \quad (1.11)$$

las ecuaciones (1.8), (1.10) y (1.11) también se conocen como ecuaciones fundamentales, pues son diferentes maneras de expresar a la ecuación (1.6):

$$dU = TdS - PdV \quad (1.6)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1.8)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1.10)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (1.11)$$



Bibliografía:

1. Smith J. M. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", quinta edición. Mc-Graw-Hill, México, 1997.
2. Maron S. H. "Fundamentos de Físicoquímica", decimoctava impresión. Limusa-Noriega, México, 1990.



CAPÍTULO II

TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

Potencial químico.

La ecuación (1.11) puede escribirse como:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (2.1)$$

suponga que el sistema es abierto, es decir, que puede intercambiar materia con el entorno que lo rodea, ahora además de ser función de la presión y la temperatura, G también es función del número de moles de las especies químicas existentes:

$$nG = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

i es el número de especies químicas existentes. La diferencial total de nG es:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} dn_i$$

n_j expresa que el número de moles de todas las especies químicas permanecen constantes, excepto para la especie i . Simplificando esta expresión:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.2)$$



la derivada de nG con respecto al número de moles tiene un significado especial, un símbolo propio y se le conoce como potencial químico de la especie i :

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.3)$$

finalmente se expresa la ecuación (2.2) como:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

Propiedades residuales.

Una propiedad residual M^R es la diferencia entre el valor real de la propiedad M , y el valor que esta asumiría como gas ideal M^{gi} por lo tanto:

$$M^R \equiv M - M^{gi} \quad (2.5)$$

M es el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva como: V , U , H , S o G .

Propiedades molares parciales.

Si M es una propiedad molar extensiva, la propiedad molar parcial del componente i en la mezcla se define como:

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (2.6)$$



cada componente en la mezcla tiene una propiedad molar parcial asociada a él. Esta función representa el cambio en la propiedad M a temperatura y presión constantes debido a la adición de una cantidad diferencial de la especie i a una cantidad finita de la solución. El potencial químico y la energía molar parcial de Gibbs son idénticos:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (2.7)$$

las propiedades molares parciales cumplen las siguientes expresiones:

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (2.8)$$

$$nM = \sum_i n_i \bar{M}_i \quad (2.9)$$

las ecuaciones (2.8) y (2.9) son conocidas como relaciones de actividad o adición y permiten el cálculo de propiedades de una mezcla a partir de las propiedades parciales.

Ecuación de Gibbs/Duhem.

Sea M una propiedad extensiva del sistema que es función de P y T y del número de moles:

$$nM = f(P, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i)$$

la diferencial total de M esta dada como:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial M}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i$$



es posible describir la ecuación así:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \bar{M}_1 dn_1 + \bar{M}_2 dn_2 + \dots + \bar{M}_i dn_i$$

a temperatura y presión constantes:

$$dM = \bar{M}_1 dn_1 + \bar{M}_2 dn_2 + \dots + \bar{M}_i dn_i \quad (2.10)$$

utilizando el teorema de Euler de funciones homogéneas es posible integrar la ecuación anterior:

$$M = \bar{M}_1 n_1 + \bar{M}_2 n_2 + \dots + \bar{M}_i n_i$$

la diferencial total de la última ecuación es:

$$\begin{aligned} dM &= \bar{M}_1 dn_1 + n_1 d\bar{M}_1 + \bar{M}_2 dn_2 + n_2 d\bar{M}_2 + \dots + \bar{M}_i dn_i + n_i d\bar{M}_i \\ dM &= (\bar{M}_1 dn_1 + \bar{M}_2 dn_2 + \dots + \bar{M}_i dn_i) + (n_1 d\bar{M}_1 + n_2 d\bar{M}_2 + \dots + n_i d\bar{M}_i) \end{aligned} \quad (2.11)$$

igualando las ecuaciones (2.10) y (2.11):

$$n_1 d\bar{M}_1 + n_2 d\bar{M}_2 + \dots + n_i d\bar{M}_i = 0 \quad \sum_i n_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.12)$$

o

$$x_1 d\bar{M}_1 + x_2 d\bar{M}_2 + \dots + x_i d\bar{M}_i = 0 \quad \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.13)$$

las ecuaciones (2.12) y (2.13) se conocen como ecuación de Gibbs/Duhem y muestran que las cantidades molares parciales no son independientes entre sí y que la variación de una afecta a las restantes.



Fugacidad, actividad y coeficiente de fugacidad.

Se puede expresar el potencial químico para una sustancia pura en relación con la temperatura y presión mediante la siguiente ecuación:

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP \quad (2.14)$$

observe que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = V_i$$

para un gas ideal:

$$V_i = \frac{RT}{P}$$

entonces a temperatura constante:

$$d\mu_i = RT \frac{dP}{P}$$

integrando esta última ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2.16)$$

el cambio en el potencial químico para un gas ideal que va de P^0 a P a temperatura constante es igual al producto RT por el logaritmo del cociente de P/P^0 . Esta ecuación relaciona una abstracción matemática que es el potencial químico, con una propiedad intensiva como la presión.



Lewis definió una función f llamada fugacidad definiendo una ecuación análoga a la (2.16) que se puede aplicar a cualquier sistema, sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.17)$$

la fugacidad es una medida real de la tendencia de escape de un componente en una solución, para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para el componente i en una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial. Se puede pensar en la fugacidad como una presión corregida.

La actividad se define como el cociente f_i/f_i^0 , se denota por el símbolo a y proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado estándar.

$$a = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.18)$$

Para una especie pura, la energía de Gibbs residual se expresa como:

$$\begin{aligned} G^R &= G_i - G_i^{gl} \\ G^R &= RT \ln \frac{f_i}{P} \end{aligned} \quad (2.19)$$

la relación adimensional f_i/P se denomina coeficiente de fugacidad y se le denota mediante el símbolo ϕ :

$$G_i^R = RT \ln \phi \quad (2.20)$$



Fugacidad y coeficiente de fugacidad para especies en solución.

Es posible expresar el potencial químico de una especie en solución como:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.21)$$

$\Gamma_i(T)$ es una constante de integración que depende de la temperatura y \hat{f}_i es la fugacidad de la especie i en solución. El potencial químico proporciona un criterio para el equilibrio de fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.22)$$

otro criterio igualmente válido es la igualdad de fugacidades para una especie en las diferentes fases:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (2.23)$$

expresando ahora la energía residual parcial de Gibbs, G_i^R :

$$G_i^R = G_i - G_i^{gi}$$

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

$$G_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i P$$

por lo que:

$$G_i^R = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.24)$$



por definición:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.25)$$

ϕ_i se denomina coeficiente de fugacidad de la especie i en solución.

Ley de Raoult.

Considere la ecuación de equilibrio para un sistema de dos fases líquido-vapor:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (2.26)$$

el superíndice L se refiere al líquido y V al vapor. Ahora se relacionan las fugacidades con las fracciones mol, para ello es necesario plantear las siguientes hipótesis:

- La fugacidad del componente i en la mezcla para la fase vapor es proporcional a su fracción mol:

$$\hat{f}_i^V = y_i f_i^V \quad (2.27)$$

f_i^V es la fugacidad del componente i puro a T y P de la mezcla.

- La fugacidad del componente i en la mezcla para la fase líquida es proporcional a su fracción mol:

$$\hat{f}_i^L = x_i f_i^L \quad (2.28)$$

f_i^L es la fugacidad del componente i puro a T y P de la mezcla.



Estas hipótesis plantean que tanto la fase líquida como la fase vapor se comportan idealmente y son expresiones de la regla de la fugacidad de Lewis. Sustituyendo estas ecuaciones en la condición de equilibrio:

$$y_1 f_1^V = x_1 f_1^L \quad (2.29)$$

Es posible simplificar esta última relación introduciendo dos hipótesis más:

- El componente 1 puro, en fase vapor, a la temperatura T y presión P , es un gas ideal por lo tanto:

$$f_1^V = P \quad (2.30)$$

- El efecto de la presión sobre la fugacidad de una fase condensada, a presiones moderadas es despreciable. Además, se supone que el vapor en equilibrio con el líquido 1 puro, a la temperatura T , es un gas ideal por lo tanto:

$$f_1^L = P_1^S \quad (2.31)$$

donde P_1^S es la presión de saturación del líquido 1 a la temperatura T .

sustituyendo (2.30) y (2.31) en (2.29):

$$y_1 P = x_1 P_1^S \quad (2.32)$$

esta última expresión es conocida como la ley de Raoult.



Propiedades en exceso y coeficientes de actividad.

Una propiedad en exceso se define como la diferencia entre el valor real de una propiedad en solución y el valor que tendría como solución ideal a las mismas condiciones de presión y temperatura. Si M representa el valor molar de una propiedad termodinámica extensiva como V , U , H , S , G entonces:

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.33)$$

expresada como propiedad molar parcial:

$$\bar{M}^E = \bar{M} - \bar{M}^{id} \quad (2.34)$$

la energía de Gibbs es de interés particular:

$$G^E = G - G^{id} \quad (2.35)$$

expresando la ecuación de la energía libre de Gibbs para la especie i en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos:

$$G_i = \mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.36)$$

mientras que para una solución ideal se tiene:

$$G_i^{id} = \mu_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (2.37)$$



restando la ecuación (2.37) de la (2.36) se obtiene la energía parcial de Gibbs en exceso:

$$G_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.38)$$

el cociente $\hat{f}_i / x_i f_i$ se denomina coeficiente de actividad de la especie i en solución y se le denota con el símbolo γ_i :

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.39)$$

bajo condiciones de idealidad:

$$\gamma_i = \frac{P y_i}{P_i^S x_i}$$

expresando la ecuación (2.38) en términos del coeficiente de actividad:

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.40)$$

el $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial de G^E/RT :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial ({}_n G^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (2.41)$$



es posible escribir las formas siguientes de las ecuaciones de adición y de Gibbs/Duhem:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2.42)$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.43)$$

Energía de Gibbs en exceso y Coeficientes de actividad a dilución infinita.

Desarrollando la ecuación de Gibbs/Duhem para un sistema binario:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (2.44)$$

dividiendo esta ecuación por el producto $x_1 x_2$:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_1 x_2} + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 x_2} \quad (2.45)$$

esta magnitud es indeterminada, tanto para $x_1 = 0$ como para $x_1 = 1$ pues en ambos límites G^E es cero, como también lo es el producto $x_1 x_2$. Aplicando la regla de l'Hopital para $x_1 \rightarrow 0$:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E / RT}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} \quad (2.46)$$



diferenciando la ecuación (2.44) con respecto a x_1 :

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} - \ln \gamma_2 \quad (2.47)$$

dividiendo la ecuación de Gibbs/Duhem entre dx_1 :

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (2.48)$$

combinando las ecuaciones (2.47) y (2.48) es posible obtener la siguiente expresión:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (2.49)$$

ahora es posible aplicar el límite cuando $x_1 \rightarrow 0$ ($x_2 \rightarrow 1$):

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1^\infty \quad (2.50)$$

en correspondencia con la ecuación (2.46):

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_1^\infty \quad (2.51)$$



de manera similar, a medida que $x_1 \rightarrow 1$ ($x_2 \rightarrow 0$):

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_2^\infty \quad (2.52)$$

así, los valores limitantes de $G^E/x_1 x_2 RT$ son iguales a los límites de dilución infinita de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$.



Modelos para el cálculo de coeficientes de actividad a dilución infinita a partir de la energía de Gibbs en exceso.

En la mayoría de los casos G^E/RT es función de la temperatura, la presión y la composición, existen modelos matemáticos que describen el comportamiento de esta función:

- Para líquidos a presiones bajas o moderadas G^E/RT es prácticamente independiente de la presión, y trabajando a temperatura constante:

$$\frac{G^E}{RT} = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i) \quad (T \text{ constante})$$

- Para sistemas binarios, la función utilizada con mayor frecuencia esta dada como G^E/x_1x_2RT y es posible expresarla como una serie de potencias en x_1 :

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \dots \quad (T \text{ constante})$$

- Otra serie de potencias equivalentes es conocida como la expansión de Redlich/Kister:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots$$



En la siguiente tabla se muestra un resumen para los diferentes modelos de la energía de Gibbs en exceso:

TABLA I^a

<i>Ecuación</i>	G^E/RT
Simétrica	Ax_1x_2
Margules	$(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2$
van Laar	$1/(1/A_{12}x_1 + 1/A_{21}x_2)$
Wilson	$-x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2)$
T-K-Wilson	$x_1 \ln \frac{x_1 + V_2x_2/V_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + x_2 \ln \frac{V_1x_1/V_2 + x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}$
NRTL	$x_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}x_1 + x_2} \right]$
UNIQUAC	$x_1 \left[\ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{q_1z}{2} \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2\tau_{21}) \right] +$ $x_2 \left[\ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{q_2z}{2} \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} - q_2 \ln(\theta_1\tau_{12} + \theta_2) \right]$
Scatchard-Hildebrand	$\frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT \left(\frac{1}{V_1x_1} + \frac{1}{V_2x_2} \right)}$



Tomando la ecuación de Margules es posible construir γ_1^∞ y γ_2^∞ , este es un ejemplo de cómo a partir de la energía de Gibbs en exceso es posible calcular los coeficientes de actividad a dilución infinita, tomando en cuenta la definición dada por la ecuación (2.41) se tiene:

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2$$

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial nG^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Expresando la energía de Gibbs en exceso en términos del número de moles:

$$\frac{nG^E}{RT} = (A_{21}n_1 + A_{12}n_2) \frac{n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

Diferenciando respecto a n_i se obtiene la expresión para $\ln \gamma_i$:

$$\left(\frac{\partial nG^E / RT}{\partial n_1} \right) = (A_{21}n_1 + A_{12}n_2) \left[\frac{(n_1 + n_2)^2 n_2 - 2n_1n_2(n_1 + n_2)}{(n_1 + n_2)^4} \right] + A_{21} \left[\frac{n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right]$$

Simplificando esta expresión:

$$\ln \gamma_1 = x_2 [A_{12}x_2 + 2A_{21}x_1x_2 - 2A_{12}x_1x_2]$$

De manera similar se obtiene para n_2 que:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$



Por lo tanto si: $\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2)x_1x_2$

$$\text{Entonces: } \ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

Tomando el límite de las últimas dos ecuaciones, cuando $x_1 \rightarrow 0$ y cuando $x_1 \rightarrow 1$ respectivamente, se obtienen los coeficientes de actividad a dilución infinita :

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$$



En la tabla II se muestran las correlaciones para los coeficientes de actividad a dilución infinita:

TABLA II⁴

Van Laar & Margules

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2^\infty$$

Scatchard-Hildebrand

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{V_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Scatchard-Hildebrand-Flory-Huggins

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{V_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 + \ln \frac{V_2}{V_1} + 1 - \frac{V_2}{V_1}$$

Wilson

$$\ln \Lambda_{12} + \Lambda_{21} = 1 - \ln \gamma_1^\infty = k_1$$

$$\Lambda_{12} + \ln \Lambda_{21} = 1 - \ln \gamma_2^\infty = k_2$$

$$\Lambda_{12} = \exp(k_1 - \exp(k_2 - \Lambda_{12}))$$

$$\Lambda_{21} = \exp(k_2 - \Lambda_{12})$$

**T-K-Wilson**

$$\ln \Lambda_{12} + \Lambda_{21} = \ln \frac{V_2}{V_1 \gamma_1^\infty} + \frac{V_1}{V_2} = k_3$$

$$\Lambda_{12} + \ln \Lambda_{21} = \ln \frac{V_1}{V_2 \gamma_2^\infty} + \frac{V_2}{V_1} = k_4$$

$$\Lambda_{12} = \exp[k_3 - \exp(k_4 - \Lambda_{12})]$$

$$\Lambda_{21} = \exp(k_4 - \Lambda_{12})$$

NRTL

$$\tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) + \tau_{21} = \ln \gamma_1^\infty = k_5$$

$$\tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) = \ln \gamma_2^\infty = k_6$$

$$\tau_{21} = k_5 - \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$$

$$\tau_{12} = k_6 - \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

UNIQUAC

$$k_7 = \frac{1}{q_1} \left[\ln \frac{r_1}{r_2} - \ln \gamma_1^\infty + 5q_1 \ln \frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} - \frac{r_1 l_2}{r_2} + q_1 + l_1 \right]$$

$$k_8 = \frac{1}{q_2} \left[\ln \frac{r_2}{r_1} - \ln \gamma_2^\infty + 5q_2 \ln \frac{q_2 r_1}{q_1 r_2} - \frac{r_2 l_1}{r_1} + q_2 + l_2 \right]$$

$$\tau_{12} = \exp[k_8 - \exp(k_7 - \tau_{12})]$$

$$\tau_{21} = \exp(k_7 - \tau_{12})$$

**Bibliografía:**

1. Smith J. M. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", Quinta Edición. Mc-Graw-Hill, México, 1997.
2. Maron S. H. "Fundamentos de Fisicoquímica", Decimoctava Impresión. Limusa-Noriega, México, 1990.
3. Prausnitz J. M. "Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases", Tercera Edición. Prentice-Hall, España, 2000.
4. Walas S. M. "Phase Equilibria in Chemical Engineering" Primera Edición. Butterworth Publishers, USA, 1985.



CAPÍTULO III

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Fenómenos superficiales.

La región limitrofe entre dos fases homogéneas se denomina interfase, si una de las dos fases es gaseosa a esta frontera se le denomina como superficie. El término superficie también puede ser definido como la frontera del estado de bulbo, en esta región es necesario incorporar el término de área a las ecuaciones termodinámicas para describir el comportamiento del estado físico del sistema. Una superficie no está necesariamente confinada a un diámetro mono-molécula en un líquido o un cristal, sino que puede consistir de una capa extendida dentro del bulbo, por ejemplo la región superficial o cerca de ella donde la simetría del bulbo es perturbada dando como resultado un aumento en las fuerzas de interacción. Esta asimetría es la responsable del comportamiento peculiar de las superficies e interfases que conduce a fenómenos como la tensión superficial o la capilaridad. La superficie o interfase se presenta en los siguientes sistemas:

Sólido-Sólido

Sólido-Líquido

Sólido-Gas

Líquido-Líquido

Líquido-Gas

Con cada una de ellas está asociado un cambio en la energía libre debido a su formación, llamado energía libre en exceso interfacial o energía libre en exceso de superficie, esta energía representa el exceso de energía libre que las moléculas poseen por el hecho de estar en la región interfase / superficie.



Tensión superficial.

Las fuerzas de atracción de van der Waals entre las moléculas (además de otras como los enlaces polares, los puentes de hidrógeno etc.) son las responsables de la existencia del estado líquido. El fenómeno de tensión superficial se explica en términos de estas fuerzas: las moléculas localizadas dentro del bulbo de una fase líquida están sujetas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las moléculas localizadas en la interfase gas-líquido experimentan fuerzas atractivas desequilibradas (Figura 3.1) teniendo como resultado una atracción de estas hacia el seno del líquido. Tantas moléculas como sea posible migran de la superficie del líquido hacia el bulbo por lo tanto la superficie tiende a contraerse espontáneamente. Es debido a este fenómeno que las gotas de un líquido o las burbujas de un gas tienden a adoptar una forma esférica.

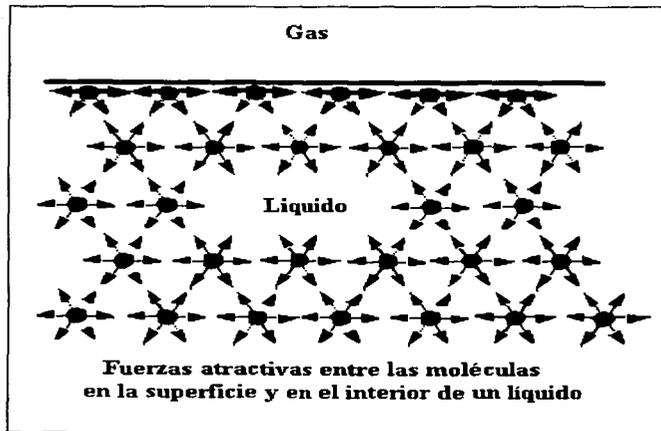


Figura 3.1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



La energía libre de superficie es el trabajo requerido para incrementar el área de una superficie isotérmica y reversiblemente por unidad de masa:

$$\text{Trabajo} = \sigma \cdot dA \quad (3.1)$$

σ denota energía por unidad de área, llamada tensión superficial, por lo que se define a la tensión superficial como la fuerza a la que está sometida la superficie de un líquido, debido al cambio de fase, con lo que se produce un cambio en las uniones intermoleculares de la superficie del líquido.

Ecuaciones termodinámicas.

Energía interna.

Considere dos fases homogéneas α y β (Figura 3.2) separadas por una interfase S , la frontera entre la interfase y la región homogénea α está dada por el plano AA' y la frontera entre la interfase y la región homogénea β está dada por el plano BB' .

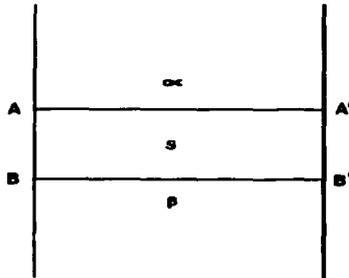


Figura 3.2



La interfase se considera también como un sistema que puede ser abierto o cerrado, se considera abierto cuando permite la transferencia de materia y energía a través de su frontera y cerrado cuando sólo existe transferencia de energía. La primera ley de la termodinámica establece:

$$dU = dq + dw \quad (3.2)$$

considerando el trabajo realizado en la superficie y en el bulto se tiene:

$$dW = -PdV + \sigma dA \quad (3.3)$$

y dq se refiere a la cantidad de calor absorbida debido a un cambio diferencial reversible:

$$dq = TdS \quad (3.4)$$

sustituyendo las ecuaciones (3.3) y (3.4) en la ecuación (3.2):

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA \quad (3.5)$$

considerando un sistema abierto de composición variable, se debe involucrar el potencial químico y el número de moles de las especies químicas i :

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.6)$$

Entalpía.

La entalpía se define por la siguiente ecuación:

$$H = U + PV \quad (3.7)$$



diferenciando esta ecuación y sustituyendo la expresión para dU :

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA \quad (3.8)$$

para un sistema abierto:

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.9)$$

Energía libre de Helmholtz.

La energía libre de Helmholtz se define por la siguiente ecuación:

$$F = U - TS \quad (3.10)$$

diferenciando esta ecuación y sustituyendo la expresión para dU :

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA$$

para un sistema abierto:

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.11)$$

Energía libre de Gibbs.

La energía libre de Gibbs se define por la siguiente ecuación:

$$G = U + PV - TS \quad (3.12)$$



diferenciando esta ecuación y sustituyendo la expresión para dU :

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA \quad (3.13)$$

para un sistema abierto:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.14)$$

De las ecuaciones anteriores es posible deducir expresiones termodinámicas para la tensión superficial y el potencial químico:

$$\begin{array}{ll} \left[\frac{\partial U}{\partial A} \right]_{S,V,n_i} = \sigma & \left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{S,V,A,n_j} = \mu_i \\ \left[\frac{\partial H}{\partial A} \right]_{S,P,n_i} = \sigma & \left[\frac{\partial H}{\partial n_i} \right]_{S,P,A,n_j} = \mu_i \\ \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T,V,n_i} = \sigma & \left[\frac{\partial F}{\partial n_i} \right]_{T,V,A,n_j} = \mu_i \\ \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T,P,n_i} = \sigma & \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,A,n_j} = \mu_i \end{array}$$



Integrando las ecuaciones (3.6), (3.9), (3.11), (3.14) tomando las variables intensivas constantes:

$$U = TS - PV + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (3.15)$$

$$H = TS + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (3.16)$$

$$F = -PV + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (3.17)$$

$$G = \sigma A + \sum_i \mu_i n_i \quad (3.18)$$

Ecuación de Gibbs-Duhem.

La energía interna quedó definida por la ecuación (3.15)

$$U = TS - PV + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i$$

diferenciando esta ecuación:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$$

finalmente igualando estas dos ecuaciones, se obtiene:

$$SdT - VdP + Ad\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.19)$$

esta es la ecuación de Gibbs-Duhem expresada para una interfase.



Ecuación de Adsorción de Gibbs.

La cantidad de componentes adsorbidos en la superficie es un parámetro significativo, pero también lo es la relación existente entre el grado de adsorción y la tensión superficial. Para estudiar este fenómeno es necesario simplificar algunos factores y poder controlar mejor el sistema, en este caso el sistema trabaja a temperatura y presión constantes para analizar el grado de adsorción con la tensión superficial, expresando la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$A d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.20)$$

dividiendo esta ecuación sobre A aparece un nuevo parámetro:

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (3.21)$$

Γ_i representa la cantidad de la especie i por unidad de área en la interfase, y la ecuación de adsorción de Gibbs queda expresada como:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.22)$$

esta ecuación expresa que la variación de tensión superficial en un sistema multicomponente depende la concentración de cada una de las especies por su potencial químico. Para un sistema binario (de aquí en adelante los subíndices 1 se refiere al solvente y 2 al soluto):

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.23)$$



Presión de superficie.

Esta se define como la diferencia entre la tensión superficial del solvente y la tensión superficial de la solución:

$$\pi = \sigma_{\text{solvente}} - \sigma_{\text{solución}} \quad (3.24)$$

es posible expresar la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de este nuevo parámetro:

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.25)$$

Ecuación del gas ideal bidimensional.

En el caso de soluciones diluidas (Figura 3.3) las interacciones soluto-soluto no son considerables y la variación de la tensión superficial con la concentración es lineal:

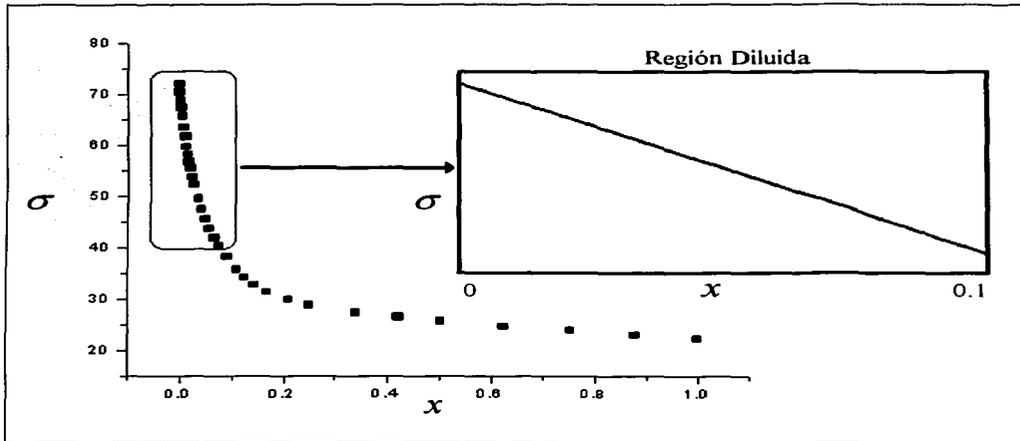


Figura 3.3



Sólo en el caso de soluciones donde la tensión superficial decae linealmente de extremo a extremo (Figura 3.4):

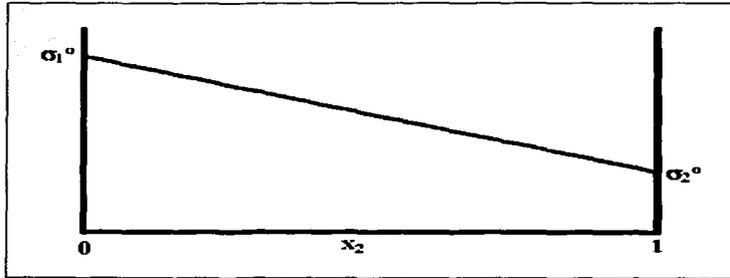


Figura 3.4

es posible expresar la siguiente relación matemática:

$$\sigma_{mez} = \sigma_1^0 x_1 + \sigma_2^0 x_2 \quad (3.26)$$

expresando todo en términos de la fracción mol de soluto y reacomodando la expresión:

$$\sigma_1^0 - \sigma_{mez} = \sigma_1^0 x_2 - \sigma_2^0 x_2 \quad (3.27)$$

en términos de presión de superficie:

$$\pi = x_2 \pi^0 \quad (3.28)$$

π^0 denota la diferencia entre la tensión superficial de los componentes puros.



Usando la ecuación de adsorción de Gibbs para un sistema binario (Ec. 3.25):

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

junto con la ecuación de Gibbs-Duhem en la fase líquida para un sistema binario (Ec. 2.13):

$$(1 - x_2)d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

combinando estas dos ecuaciones se tiene:

$$d\pi = \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \Gamma_1 \right) d\mu_2 \quad (3.29)$$

y dado que la zona de interés es la región diluida donde $x_2 \rightarrow 0$ la expresión anterior se reduce a:

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.30)$$

a partir de aquí los símbolos μ , Γ y x son reservados para referirse al soluto o componente 2. El potencial químico de la superficie está en equilibrio con el potencial químico de bulto por lo que:

$$\mu^s = \mu^b \quad (3.31)$$

utilizando el potencial químico de bulto ideal:

$$\mu^b = \mu^\circ + RT \ln x \quad (3.32)$$

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (3.33)$$



sustituyendo en la ecuación de adsorción de Gibbs:

$$d\pi = \Gamma_2 RT \ln x \quad (3.34)$$

$$d\pi = \Gamma RT \frac{dx}{x} \quad (3.35)$$

reacomodando la ecuación:

$$\Gamma_2 = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (3.36)$$

diferenciando la ecuación (3.28) respecto a x_2 :

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial x} \right) = \pi_0 \quad (3.37)$$

y sustituyendo en la ecuación (3.36):

$$\Gamma = \frac{x\pi_0}{RT} = \frac{\pi}{RT}$$

o

$$\pi A = RT \quad (3.38)$$

La ecuación (3.38) se conoce como la ecuación del gas ideal bidimensional, A denota el área promedio que ocupa una molécula en la superficie, esta ecuación es análoga a la ley de los gases ideales y es aplicable en soluciones diluidas. Definimos la fracción de superficie cubierta como:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_S} \quad (3.39)$$



donde Γ_s representa la concentración de saturación de la superficie. El parámetro β mide el efecto hidrofóbico del soluto y se define mediante:

$$\beta = \frac{\theta}{x} \quad (3.40)$$

expresando la ecuación del gas ideal bidimensional en términos de estos dos parámetros:

$$\begin{aligned} \pi &= \Gamma RT \\ \pi &= \Gamma_S RT \theta \\ \pi &= \Gamma_S RT \beta x \end{aligned} \quad (3.41)$$

sólo en la región diluida son validas las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \Gamma_S RT \beta \quad (3.42)$$

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \ln \Gamma_S RT + \ln \beta \quad (3.43)$$

estas expresiones son de gran utilidad en el desarrollo del modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad a dilución infinita que se presenta en el siguiente capítulo.



Ecuaciones de superficie no ideales.

Cuando las soluciones no se comportan de manera ideal, no pueden ser descritas por el modelo planteado anteriormente, su comportamiento requiere el uso de ecuaciones de estado no ideales. Ecuaciones empíricas pueden describir diferentes tipos de capas como la ecuación de Schofield-Rideal:

$$\pi(A - A_0) = iRT \quad (3.44)$$

El término A_0 es la coárea molecular, el término i es una medida de las fuerzas cohesivas. En el caso particular cuando $i=1$, la ecuación (3.44) se reduce a una expresión conocida como la ecuación de Volmer:

$$\pi(A - A_0) = RT \quad (3.45)$$

A_0 es un término análogo al covolumen b en la ecuación de estado para gases reales de van der Waals. A_0 es un área excluida, es decir, el área de la interfase que no está disponible para ser ocupada por una molécula debido a la presencia de otra.

En el presente trabajo son de gran importancia la ecuación ideal y la ecuación de Volmer para el desarrollo del modelo matemático que se presenta en el siguiente capítulo.

**Bibliografía:**

1. Klaus Christmann. "Introduction to Surface Physical Chemistry", Springer-Verlag New York, 1991.
2. Jaycock M. J. "Chemistry of Interfaces" Jonh Wiley & Sons, USA, 1986.
3. Arthur W. Adamson. "Physical Chemistry of Surfaces", Sixth Edition, Jonh Wiley & Sons, USA, 1997.
4. Duncan J. Shaw. "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Second Edition, Butterworth Publishers, England, 1970.



CAPÍTULO IV
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA
A PARTIR DE TENSIÓN SUPERFICIAL

Este capítulo presenta el desarrollo del modelo matemático para la evaluación de coeficientes de actividad a dilución infinita mediante datos de tensión superficial para mezclas binarias. Este modelo se desarrolla a partir de las condiciones de equilibrio existentes entre el bulto y la superficie, combina la ecuación de estado de superficie de Volmer con la ecuación de adsorción de Gibbs obteniendo una expresión para el potencial químico de superficie, y escogiendo el mismo estado de referencia para las dos fases.

Construcción del potencial químico de superficie ideal.

A partir de la ecuación de adsorción de Gibbs (3.30) :

$$d\pi = \Gamma d\mu^s$$

y de la ecuación del gas ideal bidimensional (3.38) expresada en términos de concentración de superficie:

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT}$$

se obtiene el potencial químico de superficie ideal al combinar estas últimas expresiones:

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^s \quad (4.1)$$



integrando:

$$RT \int_{\pi_0}^{\pi} \frac{d\pi}{\pi} = \int_{0,s}^s d\mu^s$$

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_0} \right) \quad (4.2)$$

donde π_0 es la presión de superficie de referencia correspondiente al potencial químico estándar, que frecuentemente es 1 mN/m. En condiciones de equilibrio, la igualdad de la ecuación (4.2) con el potencial químico de bulto ideal $\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(x)$ conduce a la definición clásica de la energía libre estándar de adsorción:

$$\mu^{0,s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_0} \right) = \mu^{0,b} + RT \ln(x) \quad (4.3)$$

$$-\Delta G^0 = \mu^{0,b} - \mu^{0,s} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (4.4)$$

Si en lugar del potencial químico de bulto ideal, se utiliza el potencial químico de bulto real con el correspondiente coeficiente de actividad $\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma x)$ y se toma el límite a dilución infinita, se está en posibilidades de calcular coeficientes de actividad a dilución infinita a partir de datos de tensión superficial o al inverso, se pueden predecir actividades de superficie a partir de coeficientes de actividad a dilución infinita reportados en la literatura.



La operación clave es elegir el mismo estado estándar en las dos fases, $\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$, por lo que ahora la presión de superficie de referencia π_0 es igual a la diferencia entre la tensión superficial de los componentes puros π^0 de esta manera:

$$\mu^{0,s} = \mu^{0,s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi^0} \right) \quad (4.5)$$

mientras que el potencial químico de bulto a dilución infinita:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma^\infty x)$$

igualando los potenciales químicos:

$$RT \ln(\gamma^\infty x) = RT \ln(\pi^*) \quad (4.6)$$

donde $\pi^* = \pi/\pi^0$ es la presión de superficie reducida y $\pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$ denota la presión de superficie de referencia, que se alcanza cuando $x \rightarrow 1$. Por lo tanto, se está en acuerdo con los estados estándar, definidos para coeficientes de actividad convencionales bajo normalización simétrica: $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$ si $x \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow 1$ si $x \rightarrow 1$. Debe resaltarse que cuando se define $\pi_0 = \pi^0$, se asume un comportamiento lineal de la tensión superficial en función de la fracción mol en todo el intervalo de composición. De esta manera, por consistencia con las condiciones de las cuales la ecuación (4.2) fue derivada, la ecuación (4.6) obedece el comportamiento de la ley de Raoult para mezclas binarias en superficie.



Se expresa la ecuación (4.6) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 RT(\ln \gamma^\infty + \ln x) &= RT \ln \pi^* \\
 \ln \gamma^\infty &= \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \\
 \gamma^\infty &= \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \tag{4.7}
 \end{aligned}$$

Tomando en cuenta esta expresión, se encuentra que $\gamma^\infty=1$ cuando π es función lineal de x en todo el intervalo. Aunque se ha encontrado una correlación lineal entre los valores de π^*/x y los coeficientes de actividad a dilución infinita, no se ha obtenido la igualdad esperada (Ec. 4.7), los valores de π^*/x son alrededor de 4 veces más grandes que los coeficientes de actividad. Esto sugiere una habilidad insuficiente del potencial químico de superficie ideal para describir un comportamiento real.

Construcción del potencial químico de superficie real.

Debido a lo mencionado anteriormente se decidió utilizar una ecuación de estado de superficie no ideal de tipo van der Waals, la ecuación de Volmer, en la cual el factor de área de la ecuación (3.38) es modificado de la misma manera en la que el factor volumétrico de la ecuación del gas ideal es modificado en la ecuación de van der Waals:

$$\pi(A - A_0) = RT \tag{3.45}$$

donde A_0 es el área ocupada de superficie por mol de soluto en condiciones de saturación de la superficie. En términos de adsorción relativa Γ , la última ecuación se puede expresar como:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{RT}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_m} \tag{4.8}$$



Al reemplazar Γ en la ecuación de adsorción de Gibbs permite la evaluación del potencial químico de superficie derivado de la ecuación de Volmer:

$$d\pi = \Gamma d\mu$$

$$d\mu = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_m}$$

$$\int_{0,s}^s d\mu = RT \int_{\pi_0}^{\pi} \frac{d\pi}{\pi} + \int_{\pi_0}^{\pi} \frac{d\pi}{\Gamma_m}$$

integrando:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \left(\frac{\pi}{\pi_0} \right) - \frac{\pi_0 - \pi}{\Gamma_m}$$

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \pi^* - \frac{\pi_0 - \pi}{\Gamma_m} \quad (4.9)$$

tomando el límite a dilución infinita donde $x \rightarrow 0$, $\pi \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow \gamma^\infty$:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \pi^* - \frac{\pi_0}{\Gamma_m} \quad (4.10)$$

de la misma manera para el potencial químico de bulo real a dilución infinita:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \gamma^\infty x \quad (4.11)$$



bajo condiciones de equilibrio, $\mu^b = \mu^s$, y nuevamente se elige el mismo estado de referencia en la superficie y en el bulto, esto es, el estado en el cual $x=1$, $\pi_0 = \pi^0$ por lo que $\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$ y por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma^\infty x &= RT \ln \pi^* - \frac{\pi^0}{\Gamma_m} \\
 \ln \gamma^\infty x &= \ln \pi^* - \frac{\pi^0}{\Gamma_m RT} \\
 \ln \gamma^\infty &= \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_m RT} \tag{4.12}
 \end{aligned}$$

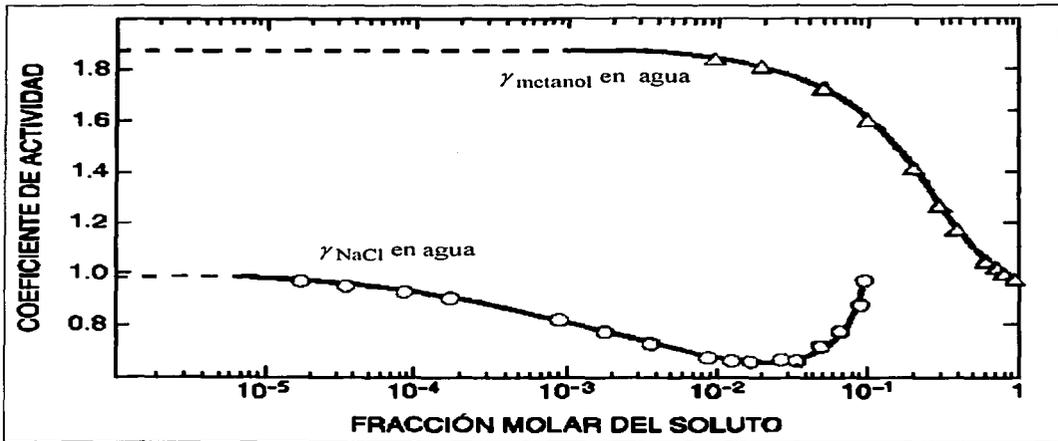
esta es la expresión requerida para calcular γ^∞ , π^0 es determinable experimentalmente y los parámetros $\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ y $\Gamma_m RT$ pueden ser obtenidos de la misma ecuación de estado de superficie empleada en la construcción del potencial químico de superficie.



Combinando la ecuación de adsorción de Gibbs con la ecuación de Volmer, y aplicando condiciones de equilibrio:

$$RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_m} = RT d \ln \gamma \tag{4.13}$$

como γ es constante en la región diluida (Figura 4.1):



Coefficients de actividad a dilución infinita (Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Third Edition; Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo)

Figura 4.1

se puede establecer para la región de soluto diluido que:

$$RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_m} = RT d \ln \gamma^\infty + RT d \ln x = RT \frac{dx}{x} \tag{4.14}$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



y dado que $d \ln \gamma^\infty = 0$ entonces:

$$\frac{d\pi}{\pi} + \frac{d\pi}{\Gamma_m RT} = \frac{dx}{x} \quad (4.15)$$

integrando:

$$\int_{\pi_0}^{\pi} \frac{d\pi}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_m RT} \int_{\pi_0}^{\pi} d\pi = \int_{x_0}^x \frac{dx}{x}$$

$$\ln \pi - \ln \pi_0 + \frac{\pi - \pi_0}{\Gamma_m RT} = \ln x - \ln x_0$$

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi_0}{x_0}\right) - \frac{\pi - \pi_0}{\Gamma_m RT} \quad (4.16)$$

tomando el límite a dilución infinita donde $x_0 \rightarrow 0$, $\pi_0 \rightarrow 0$:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (4.17)$$

en términos de presión reducida:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (4.18)$$

los parámetros requeridos se obtienen de la relación entre $\ln(\pi^*/x)$ vs π . La ecuación (4.17) ó (4.18) predice un comportamiento lineal al menos en la región diluida, la pendiente es el inverso del parámetro $\Gamma_m RT$ y la ordenada al origen es el valor de $\ln(\pi^*/x)$ a dilución infinita. Ahora es posible regresar a la ecuación (4.12) y evaluar el coeficiente de actividad a dilución infinita.



CAPÍTULO V MANEJO DE DATOS PARA LA OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A DILUCIÓN INFINITA

Los datos de tensión superficial en función de la composición se utilizaron para construir diferentes gráficas a partir de las cuales se obtuvo información acerca del comportamiento del sistema y también se obtuvieron los parámetros necesarios para calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita. Cada vez que se trabajaba con un sistema se construían las siguientes gráficas:

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| 1. π vs x | 3. π/x vs π |
| 2. π vs $\ln x$ | 4. $\ln \pi/x$ vs π |

La primera gráfica construida es la de presión de superficie contra la composición (Figura 5.1), esta gráfica muestra la magnitud de la caída en la tensión superficial del sistema, también en ella es posible apreciar si es que existe la formación de agregados en la solución, observándose un fuerte cambio en la pendiente de esta, por último en la región diluida la pendiente de esta gráfica expresa una medida de la actividad del tensoactivo.

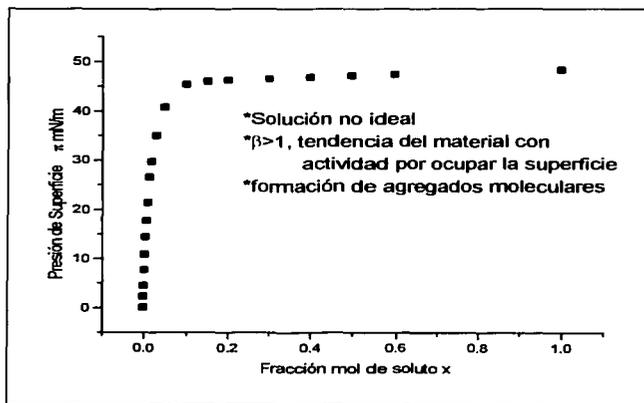


Figura 5.1



Cuando la presión superficial se comporta linealmente de extremo a extremo en todo el rango de composición (Figura 5.2) se trata de una solución perfecta, donde el coeficiente de reparto $\beta=1$ y no existe preferencia de las moléculas de tensoactivo por alojarse en el bulto o en la superficie, y su coeficiente de actividad a dilución infinita es uno.

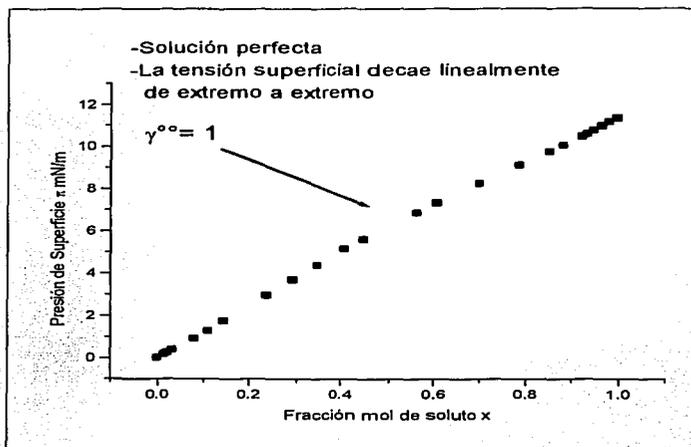


Figura 5.2

- * $\beta=1$, no hay preferencia del tensoactivo por ocupar el bulto o la superficie
- *no hay formación de agregados moleculares



Es decir:

$$\begin{aligned}\pi &= \pi^0 x \\ \left(\frac{\pi}{x}\right) &= \pi^0 \\ \ln\left(\frac{\pi}{x}\right) &= \ln \pi^0\end{aligned}$$

por lo que la ecuación (4.17) se reduce a:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln \pi^0$$

sustituyendo en la ecuación (4.12) se obtiene el coeficiente de actividad a dilución infinita para una solución perfecta:

$$\begin{aligned}\ln \gamma^\infty &= \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_m RT} - \ln \pi^0 \\ \ln \gamma^\infty &= \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln \pi^0 \\ \ln \gamma^\infty &= 0\end{aligned}$$

y por lo tanto:

$$\gamma^\infty = 1$$



Otra gráfica es de la presión de superficie contra el logaritmo de la composición, esta gráfica es muy utilizada para comprobar la existencia de agregados en la solución (Figura 5.3) los cuales se forman debido a que la superficie se satura obligando a las moléculas con actividad superficial a formar agregados al interior del líquido:

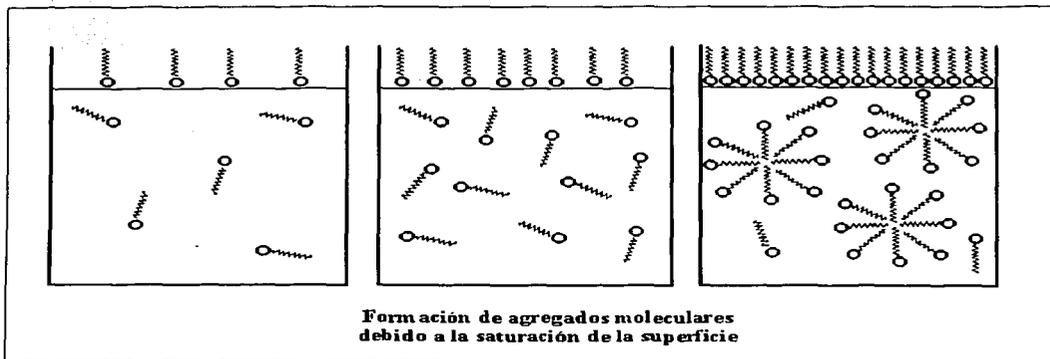


Figura 5.3



La gráfica de π vs x muestra la existencia de agregados pero es difícil calcular el punto en el cual se forman estos, sin embargo al graficar la presión de superficie contra el logaritmo de la composición (Figura 5.4), es mucho más sencillo localizar el comienzo de formación de agregados pues en este punto la gráfica tiene un cambio de pendiente muy radical, pasa de una pendiente mayor a una menor.

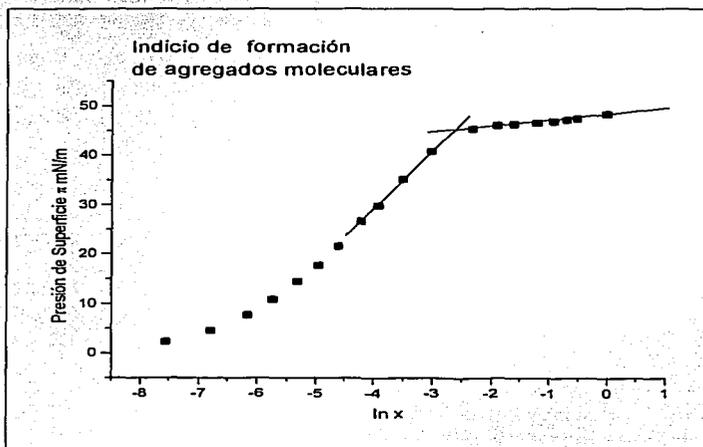


Figura 5.4



En caso de que no haya formación de agregados, la gráfica simplemente no presenta este quiebre y crece monótonamente (Figura 5.5):

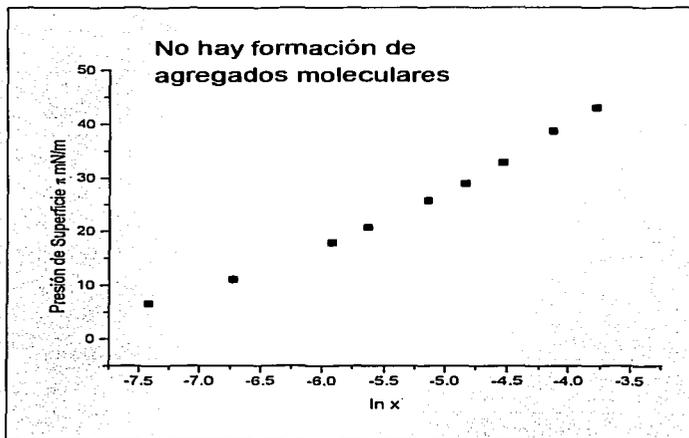


Figura 5.5



La tercera gráfica construida es del cociente π/x contra la presión de superficie (Figura 5.6), nótese que π/x es el cociente de dos variables intensivas por lo que esta cantidad es altamente sensible a las fluctuaciones experimentales y puede ser utilizada como una prueba para analizar la calidad de los datos utilizados.

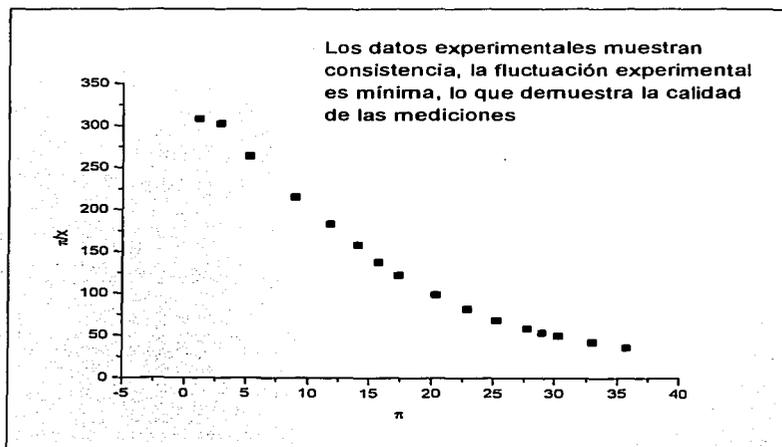


Figura 5.6



Las fluctuaciones experimentales se ven reflejadas en este tipo de gráfica (Figura 5.7):

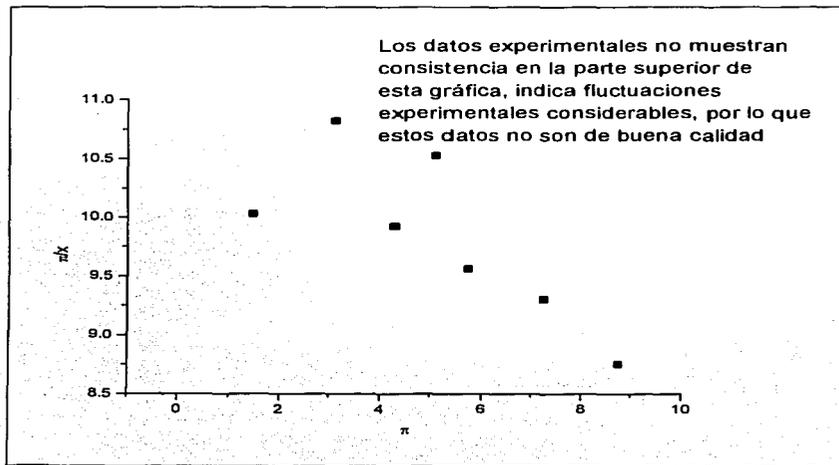


Figura 5.7



La última de las gráficas es la del logaritmo de π/x vs π (Figura 5.8) de la cual se obtienen los parámetros requeridos por la ecuación de ajuste (4.17), al trazar esta gráfica se debe obtener una zona lineal en la región diluida, de donde se extrapola para obtener el valor de la ordenada al origen y el de la pendiente.

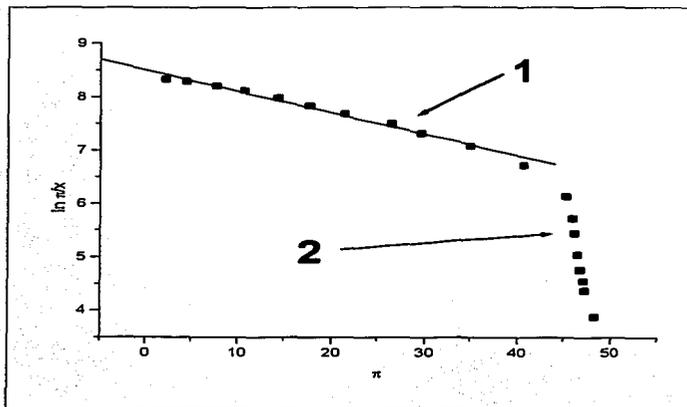


Figura 5.8

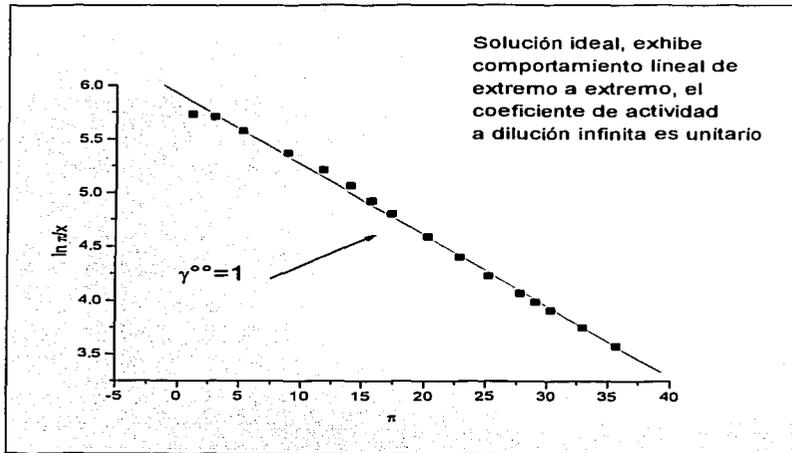
$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (4.17)$$

Podemos observar dos regiones lineales en la gráfica:

1. la de menor pendiente comprendida entre la región diluida y la de concentraciones moderadas de la cual se obtienen los parámetros requeridos por la ecuación de ajuste.
2. la zona de mayor pendiente obedece a la formación de agregados moleculares.



Los casos donde se observa un comportamiento lineal en todo el intervalo de composición, (Figura 5.9) indica que en el bulto no se forma una estructuración o agregación de las moléculas de anfífilo, estas migran a la superficie, pero dentro del bulto no forman ningún tipo de estructura:



Se cumple el modelo de Volmer para toda x ($0 \leq \pi \leq \pi^0$)

Figura 5.9



**Ejemplo de obtención de coeficientes de actividad
a dilución infinita mediante tensión superficial**

Sistema: 1-Propanol + Agua 25°C*

- 1.- Disponer de datos de tensión superficial en función de la composición a temperatura constante (Tabla 5.1):

Tabla 5.1

Fracción mol soluto 1-Propanol x	Tensión superficial mN/m σ
0.00000	71.97
0.00053	69.79
0.00113	67.50
0.00212	64.35
0.00323	61.20
0.00496	57.60
0.00709	54.29
0.01000	50.53
0.01490	45.45
0.02000	42.27
0.03000	36.96
0.04970	31.25
0.09920	26.67
0.15000	26.00
0.20000	25.77
0.30000	25.48
0.40000	25.18
0.49840	24.88
0.59700	24.67
1.00000	23.66

* Reinhard Strey et al; Journal of Physical Chemistry B, 103, 9112-9116 (1999)



- 2.- Generar a partir de las columnas anteriores los valores de presión de superficie π , el cociente π/x , el logaritmo de π/x , y el logaritmo de la fracción mol del soluto x (Tabla 5.2):

Tabla 5.2

x	σ mN/m	π mN/m	π/x	$\ln \pi/x$	$\ln x$
0.00000	71.97	0.00	--	--	--
0.00053	69.79	2.18	4113.20	8.32195	-7.54263
0.00113	67.50	4.47	3955.75	8.28292	-6.78553
0.00212	64.35	7.62	3594.33	8.18711	-6.15633
0.00323	61.20	10.77	3334.36	8.11203	-5.73527
0.00496	57.60	14.37	2897.17	7.97149	-5.30635
0.00709	54.29	17.68	2493.65	7.82150	-4.94907
0.01000	50.53	21.44	2144.00	7.67042	-4.60517
0.01490	45.45	26.52	1779.86	7.48429	-4.20639
0.02000	42.27	29.70	1485.00	7.30317	-3.91202
0.03000	36.96	35.01	1167.00	7.06219	-3.50655
0.04970	31.25	40.72	819.31	6.70847	-3.00175
0.09920	26.67	45.30	456.65	6.12392	-2.31061
0.15000	26.00	45.97	306.46	5.72510	-1.89712
0.20000	25.77	46.20	231.00	5.44241	-1.60943
0.30000	25.48	46.49	154.96	5.04321	-1.20397
0.40000	25.18	46.79	116.97	4.76196	-0.91629
0.49840	24.88	47.09	94.48	4.54841	-0.69635
0.59700	24.67	47.30	79.22	4.37234	-0.51583
1.00000	23.66	48.31	48.31	3.87763	0.00000



- 3.- Generar la gráfica π vs x (Figura 5.10) observando el comportamiento del tensoactivo, la caída en tensión superficial, su pendiente en la región diluida y la posible formación de agregados moleculares.

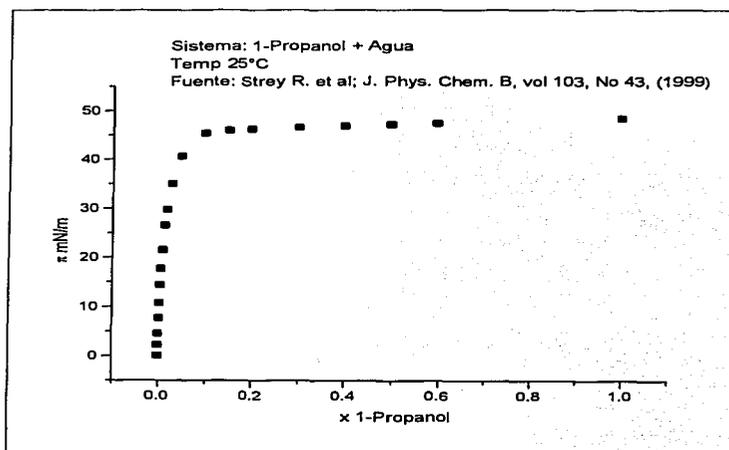


Figura 5.10



- 4.- Construir la gráfica de π vs $\ln x$ (Figura 5.11) para comprobar la existencia de agregados moleculares de una manera más precisa que con la gráfica anterior.

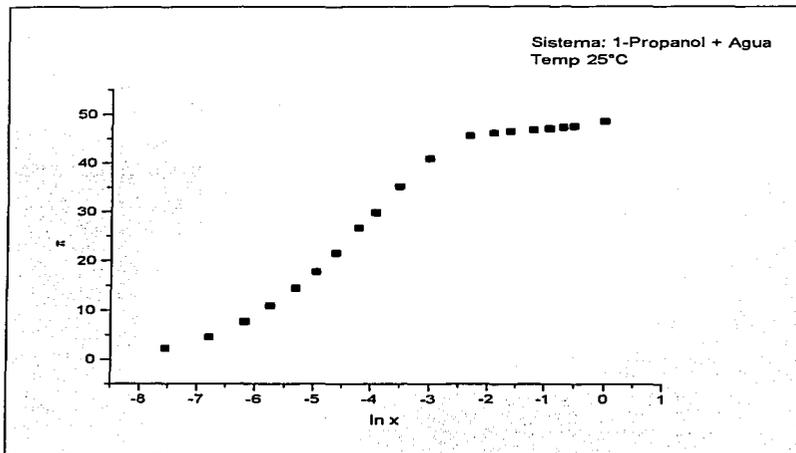


Figura 5.11



5.- Certificar que la fluctuación no sea muy elevada mediante la gráfica de π/x vs π (Figura 5.12) garantizando la calidad de los datos experimentales.

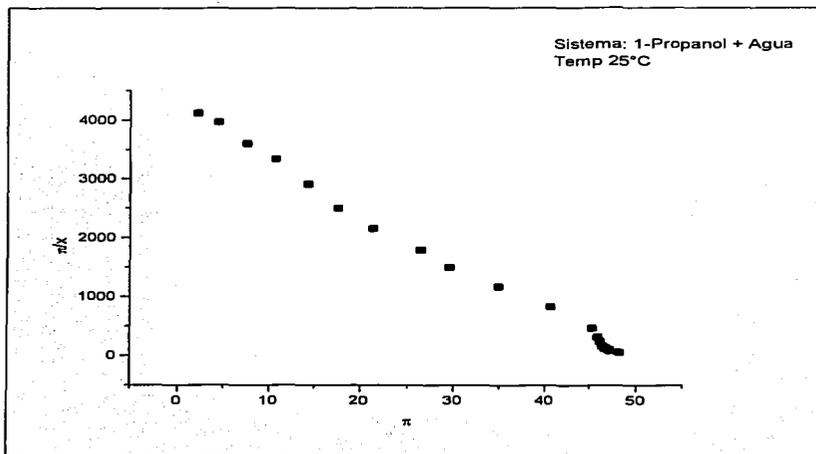


Figura 5.12



6.- Trazar la gráfica de $\ln \pi/x$ vs π (Figura 5.13):

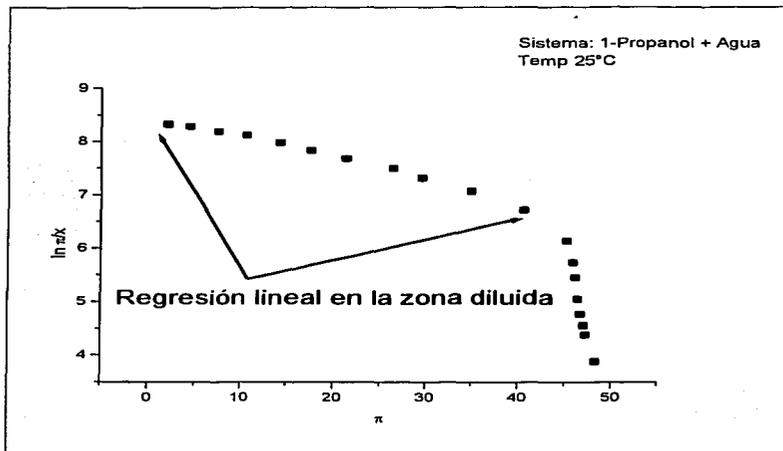


Figura 5.13



- 7.- Trazar una regresión lineal en la zona diluida (Figura 5.14) para obtener los parámetros requeridos por nuestro modelo (Ecuación 4.17):

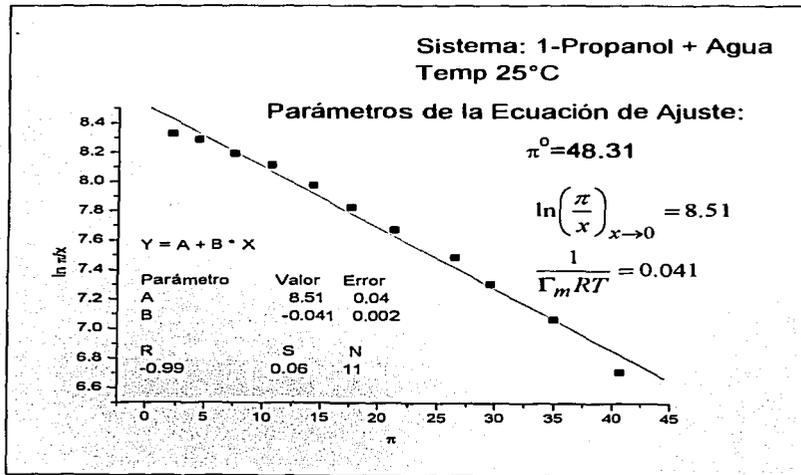


Figura 5.14

Ecuación de Ajuste:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (4.17)$$



8.- Una vez obtenidos los parámetros de la ecuación de ajuste:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = 8.51$$

Ordenada al origen

$$\frac{1}{\Gamma_m RT} = 0.041$$

Pendiente

9.- Se evalúa el coeficiente de actividad a dilución infinita empleando la ecuación maestra:

$$\ln \gamma^\infty = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_m RT} - \ln \pi^0$$

Ecuación maestra

$$\pi^0 = 48.31$$

Sustituyendo los parámetros en la ecuación maestra se tiene:

$$\ln \gamma^\infty = 2.635$$

Por lo que el coeficiente de actividad a dilución infinita es:

$$\gamma^\infty = 13.95$$



- 10.- Finalmente se procede a efectuar una comparación (Tabla 5.3) entre el coeficiente obtenido y los coeficientes reportados en la literatura vía propiedades de bulo (L/V):

Tabla 5.3
Sistema 1-Propanol + Agua

$T^{\circ}\text{C}$	γ^{∞}_*	Referencia	$T^{\circ}\text{C}$	γ^{∞}_h	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia
25.0	13.36	14	25.0	13.95	8.51	24.16	48.31	2.00	34
25.0	14.17	14							
25.0	13.50	14							
25.0	17.20	14							
25.0	10.90	14							
25.0	15.00	14							
25.0	13.80	14							
25.0	11.20	14							
25.0	10.90	101							
25.0	11.20	107							
25.0	13.76	100							
25.0	14.10	108							



CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo presenta la compilación de todos los casos que fueron analizados mediante la aplicación de equilibrio líquido-superficie para la obtención de los coeficientes de actividad a dilución infinita. Las tablas contenidas en este capítulo proporcionan en primer lugar los coeficientes de actividad a dilución infinita reportados en la literatura empleando propiedades de bulto líquido-vapor junto con su temperatura y referencia correspondiente. A continuación aparecen los coeficientes de actividad a dilución infinita a partir de propiedades líquido-superficie junto con una serie de parámetros empleados para su análisis, también se reporta su temperatura, referencia y el método experimental mediante el cual fueron obtenidas las mediciones de tensión superficial. Los miembros de las familias homólogas aparecen en orden creciente de peso molecular y en orden creciente de temperatura.

Se muestran las gráficas que permiten la obtención de los parámetros requeridos por la ecuación maestra para la evaluación de γ^{∞} :

1. π vs x
2. π vs $\ln x$
3. π/x vs π
4. $\ln \pi/x$ vs π

Al final de cada familia homóloga se presenta un breve análisis de los resultados obtenidos.



Para los coeficientes de actividad a dilución infinita vía tensión superficial, en algunos casos aparece la columna “Teórico” la cual corresponde al valor que asume el coeficiente de actividad a dilución infinita bajo dos condiciones especiales:

- Cuando la presión de superficie se comporta linealmente de extremo a extremo en todo el intervalo de composición tratándose de una solución perfecta (ver Capítulo IV página 54).
- Cuando la representación de Volmer ($\ln \pi/x$ vs π) se comporta linealmente de extremo a extremo (Figura 6.1) se trata de una solución ideal.

Para el segundo caso se demostrará que cuando la representación de Volmer se cumple en todo el intervalo de composición entonces el coeficiente de actividad a dilución infinita vía tensión superficial es igual a uno:

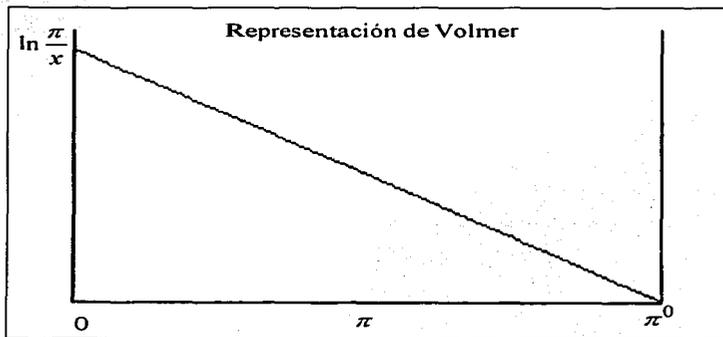


Figura 6.1



La pendiente de la Figura 6.1 viene dada por:

$$m = \frac{\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \ln(\pi^0)}{\pi^0} \quad (6.1)$$

expresándola en términos de presión reducida:

$$m = \frac{\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0}}{\pi^0} \quad (6.2)$$

por otra parte, de la ecuación 4.18 que es la representación matemática del modelo de Volmer:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_m RT} \quad (4.18)$$

la pendiente viene dada por:

$$m = \frac{1}{\Gamma_m RT} \quad (6.3)$$

por lo que igualando las ecuaciones 6.2 y 6.3 :

$$\frac{1}{\Gamma_m RT} = \ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \left(\frac{1}{\pi^0}\right)$$



La ecuación 4.12 proporciona el modelo para calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita vía tensión superficial:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_m RT} \quad (4.12)$$

sustituyendo en ella el valor de la pendiente dado por la ecuación 6.2:

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \pi^0 \left(\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\pi^0} \right) \right)$$

$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0}$$

$$\ln \gamma^\infty = 0$$

por lo que:

$$\gamma^\infty = 1$$

FÓRMULA

SISTEMA

ÁCIDOS GRASOS

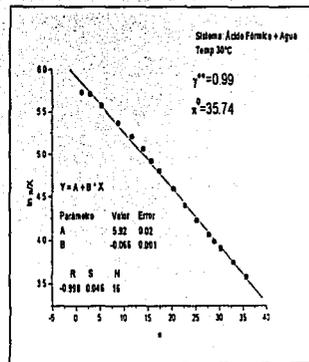
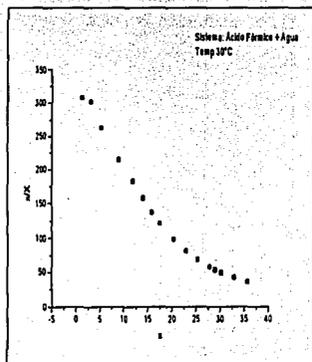
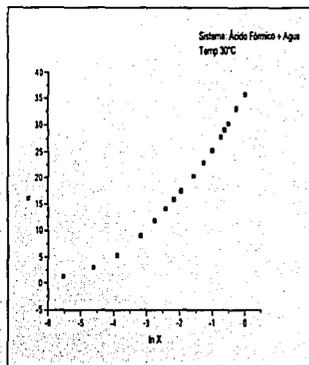
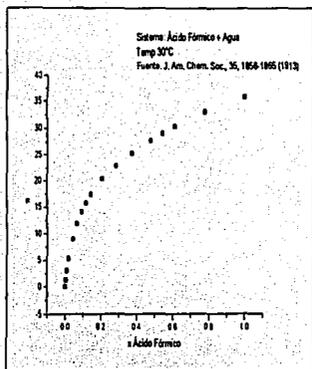
 $\text{CH}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

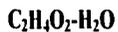
Ácido Fórmico + Agua 30°C

$\gamma^{\text{oo}}_{\text{b}}$			$\gamma^{\text{oo}}_{\text{s}}$								
$T^{\circ}\text{C}$	Lit	Referencia	$T^{\circ}\text{C}$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
30.0	0.71	1	30.0	0.99	1.00	5.922	15.18	35.74	2.35	3	Peso de gota
50.0	0.76	1									
55.0	0.64	2									



Ácido Fórmico + Agua 30°C

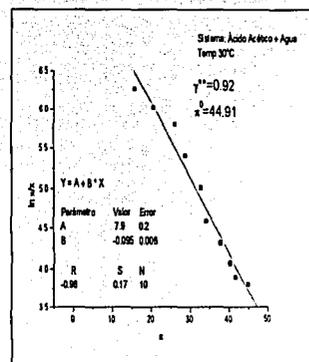
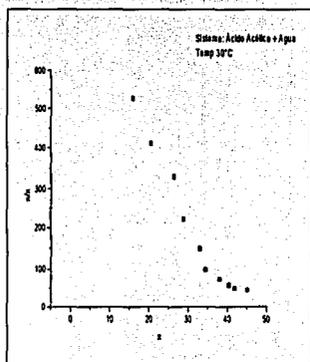
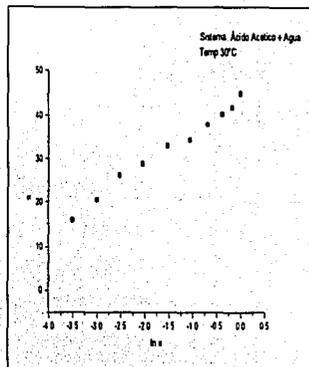
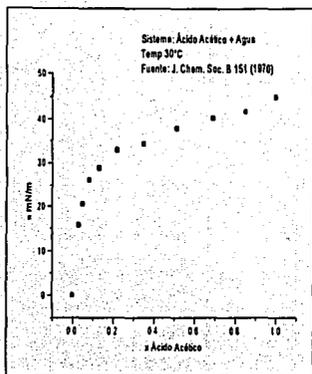




Ácido Acético + Agua

$T^\circ C$	γ^{oo}_b Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	γ^{oo}_s Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	3.24	4									
25.0	3.51	4									
25.0	2.97	5									
30.0	3.39	4	30.0	0.91	1.00	7.992	10.50	44.91	4.27	85	Capilar
			30.0	2.68		7.198	18.88	45.30	2.39	3	Peso de gota
35.0	2.83	4									
35.0	3.98	5									
40.0	2.82	4									
40.0	3.63	7									
45.0	2.76	5									
45.0	2.94	4									
50.0	2.98	4									
55.0	2.73	5									
60.0	3.12	7									
65.0	2.76	5									
69.7	4.28	8									
70.0	2.86	9									
75.0	2.73	5									
79.9	3.96	8									
80.0	2.86	10									
89.9	3.02	8									
90.0	2.79	10									
99.65	3.42	11									
100.0	2.61	10									
139.45	3.28	11									

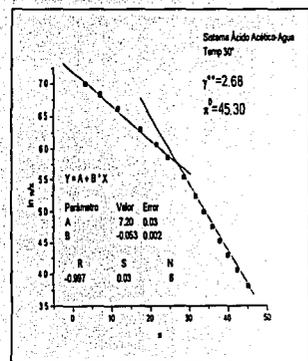
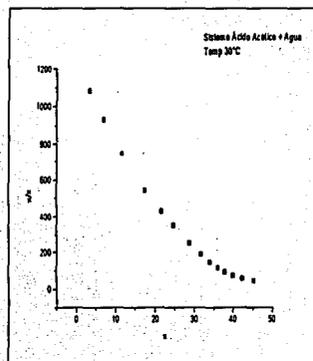
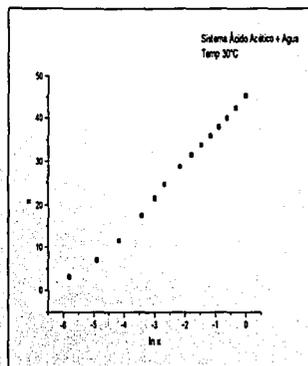
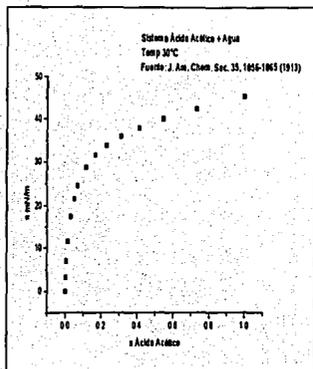
Ácido Acético + Agua 30°C



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



Ácido Acético + Agua 30°C



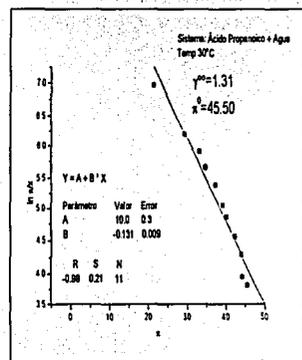
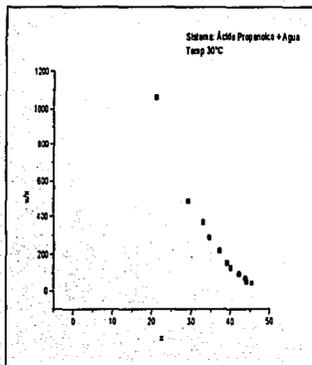
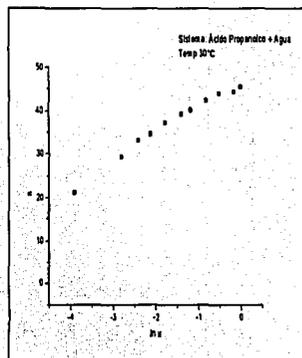
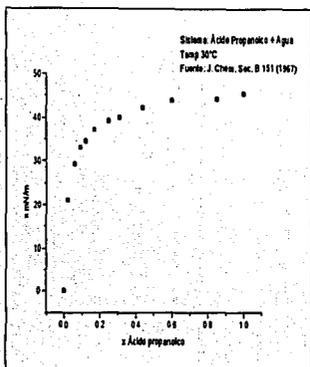
$C_3H_6O_2-H_2O$

Ácido Propanoico + Agua 30°C

$T^{\circ}C$	γ^{00}_b	Referencia	γ^{00}_s				Referencia	Método			
			$T^{\circ}C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$			$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$
			30.0	1.31	1.00	10.032	7.65	45.50	5.94	86	Capilar
40.0	14.13	12									
50.0	13.61	12									
60.0	12.69	12									
60.0	12.63	13									
80.0	10.81	13									
90.0	10.85	13									
100.0	11.60	13									



Ácido Propanoico + Agua 30°C



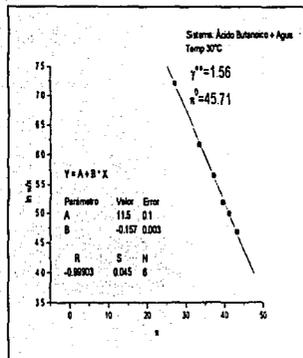
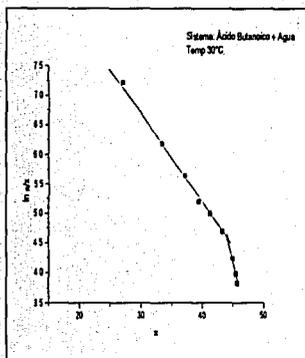
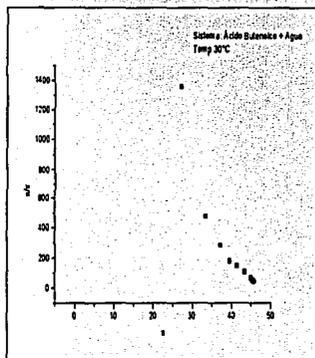
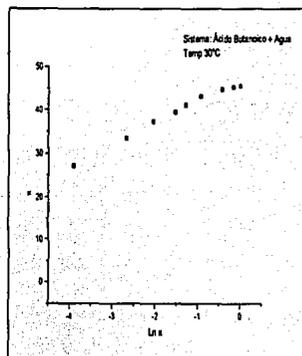
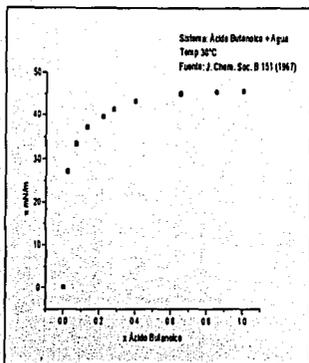
$C_4H_8O_2-H_2O$

Ácido Butanoico + Agua 30°C

$T/^\circ C$	γ^{oo}_b	Referencia	$T/^\circ C$	γ^{oo}_s	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	52.9	14								
			30.0	1.56	11.469	6.35	45.71	7.20	86	Capilar



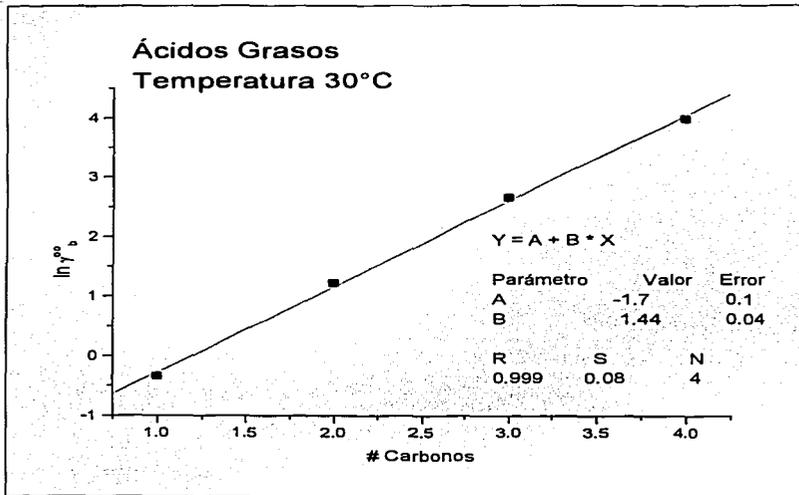
Ácido Butanoico + Agua 30°C





Ácidos Grasos:

La figura 6.1 presenta los coeficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos reportados en la literatura usando propiedades de bulto (*L/V*):

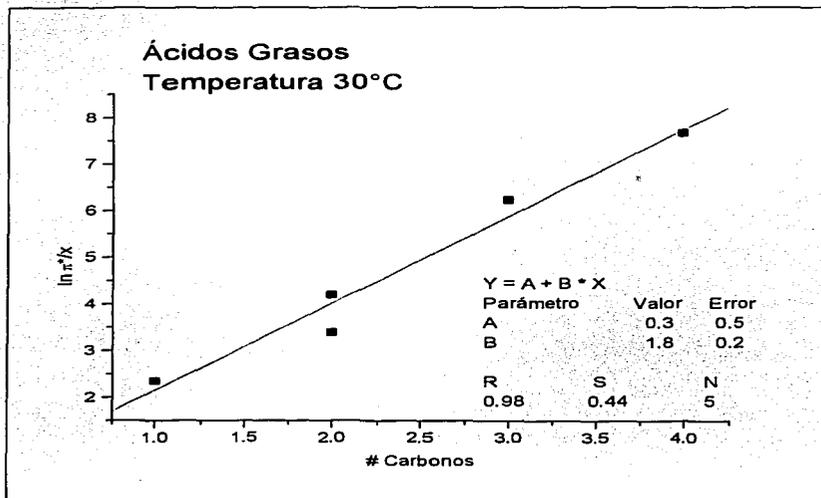


Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos para ácidos grasos a 30°C reportados en la literatura

Figura 6.1

La contribución por el grupo $-CH_2-$ es de 1.44 unidades, la correlación que presenta la figura 6.1 y su tendencia, aseguran la consistencia de los datos reportados.

Así mismo la relación $\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ a dilución infinita exhibe un comportamiento lineal en función del número de carbonos:



Comportamiento lineal de $\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ en función del número de carbonos para los ácidos grasos a 30°C

Figura 6.2

La regla de Traube establece un incremento lineal de la energía estándar de adsorción en función del número de carbonos, la contribución por cada grupo $-CH_2-$ de la figura 6.2 es de 1.8 unidades cercana a la contribución de los coeficientes de actividad a dilución infinita (Figura 6.1)



A pesar de que las pendientes son cercanas el pronóstico para γ^{∞} presenta variaciones significativas:

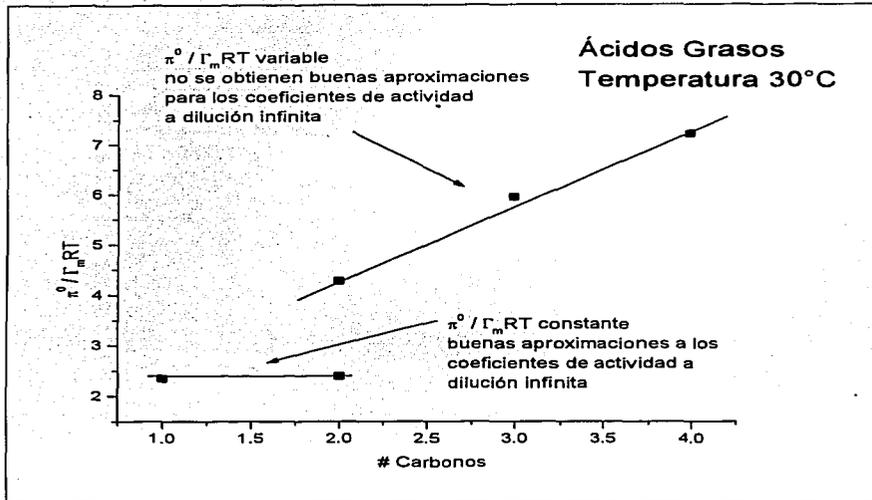


Figura 6.3

El origen de estas diferencias sólo puede ser atribuido a valores inconsistentes del parámetro $\Gamma_m RT$ que tendría que presentar un valor constante (Figura 6.3), debido a que las moléculas con actividad presentes en la superficie están orientadas de manera vertical por lo que un incremento en la cadena no representa cambio alguno en el área que ocupa esta molécula en la superficie.

La ecuación (6.1) muestra la relación del coeficiente de actividad a dilución infinita con los parámetros $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ y $\pi^0/\Gamma_m RT$:

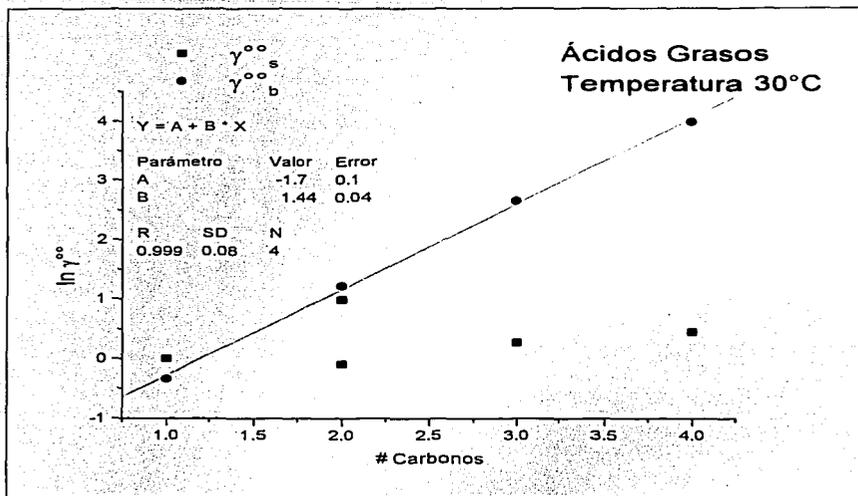
$$\ln \gamma^\infty = \ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi^0}{\Gamma_m RT} \quad (6.1)$$

Existe una similitud entre la regla de Traube y el $\ln \gamma^\infty$ con el número de carbonos, dado que no existen diferencias significativas entre estas dos cantidades, por lo que $\frac{\pi^0}{\Gamma_m RT}$ es constante.

De aquí que en los casos donde $\frac{\pi^0}{\Gamma_m RT}$ permanece constante se obtienen buenas aproximaciones para γ^∞ .



La figura 6.4 presenta la comparación entre los coeficientes reportados en la literatura y los obtenidos vía tensión superficial:



Comparación de los coeficientes de actividad a dilución infinita vía tensión superficial y los reportados en la literatura (*L/V*)

Figura 6.4

donde γ^{∞}_s se refiere a los coeficientes de actividad calculados vía tensión superficial y γ^{∞}_b se refiere a los coeficientes reportados en la literatura utilizando propiedades de bulbo (*L/V*).



El modelo se ajusta solamente para las dos primeras especies, ácido fórmico y ácido acético, para los ácidos propanoico y butanoico no fue posible calcular los coeficientes de actividad a dilución infinita mediante esta técnica. Un punto determinante de estos resultados es la variación de $\pi^0/\Gamma_m RT$ dado que en los primeros dos ácidos de la familia homóloga este parámetro permanece constante y las aproximaciones a los coeficientes de actividad a dilución infinita son satisfactorios, mientras que los casos donde $\pi^0/\Gamma_m RT$ varía existe una notoria diferencia entre los coeficientes a dilución infinita reportados en la literatura y los calculados vía tensión superficial. La tabla 6.1 presenta un resumen de los coeficientes de actividad a dilución infinita y los parámetros utilizados.

Tabla 6.1

No. Carbonos	$\ln \gamma^{\infty}_b$	Referencia	$\ln \gamma^{\infty}_s$	$\ln \pi^*/x$	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia
1	-0.342	1	0.000	2.344	2.350	3
2	1.221	4	0.000	4.187	4.270	85
2	-	-	0.985	3.385	2.390	3
3	2.648*	12	0.270	6.215	5.940	86
4	3.968**	14	0.444	7.647	7.200	86

Resumen de los coeficientes de actividad a dilución infinita para los ácidos grasos a 30°C (* reportado a 40°C; ** reportado a 25°C)

FÓRMULA

SISTEMA

ALCOHOLES

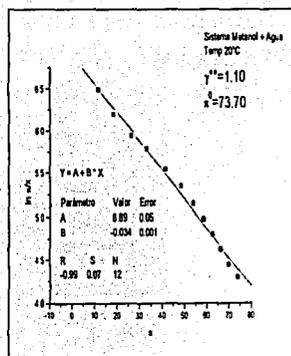
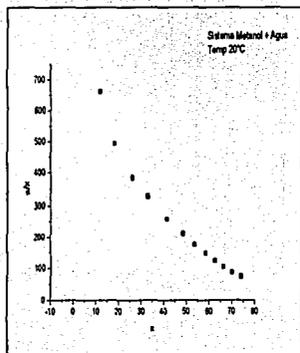
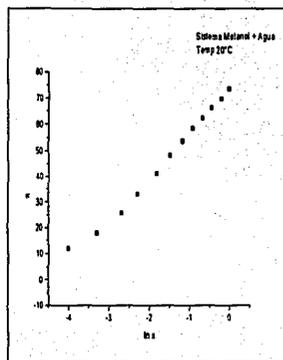
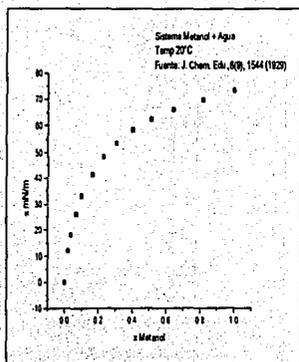
CH₃O-H₂O

Metanol + Agua

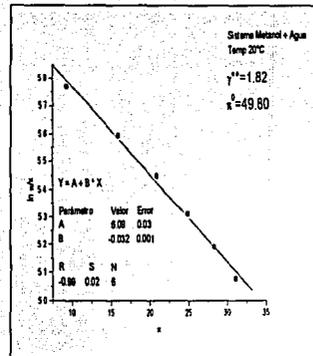
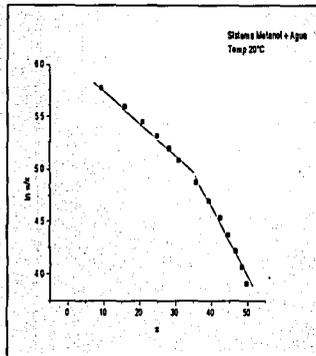
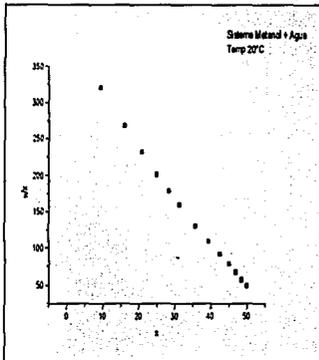
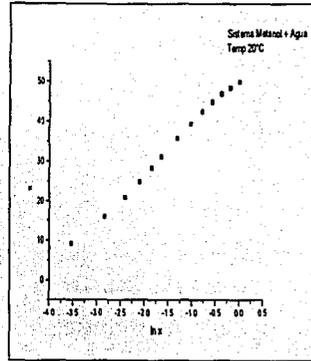
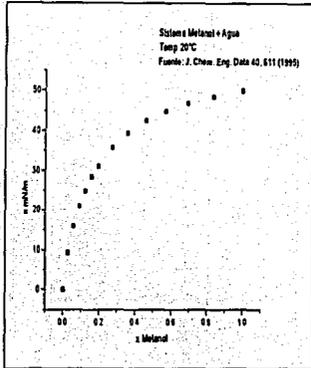
$T^{\circ}\text{C}$	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{b}}$	Referencia	$T^{\circ}\text{C}$	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{s}}$	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^{p}	$\pi^{\text{p}}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	1.68	106	20.0	1.10	6.892	29.54	73.70	2.49	34	Se desconoce
20.0	2.69	105	20.0	1.82	6.086	31.60	49.80	1.57	21	Placa de Wilhelmy
24.99	1.74	15								
25.00	1.88	16	25.0	1.02	5.720	27.90	49.90	1.79	22	Presión máxima
25.0	1.53	108	25.0	1.83	6.082	31.43	49.50	1.57	21	Placa de Wilhelmy
25.0	1.64	104								
25.0	1.64	107								
25.0	1.65	101								
25.0	1.66	100								
27.3	2.20	97								
30.0	1.77	106	30.0	1.69	6.333	26.37	49.90	1.89	3	Peso de gota
30.0	2.53	105	30.0	1.82	6.085	30.97	49.20	1.59	21	Placa de Wilhelmy
			35.0	1.81	6.095	30.33	48.90	1.61	21	Placa de Wilhelmy
39.90	1.59	17								
40.0	1.81	98	40.0	1.82	6.074	30.33	48.39	1.59	21	Placa de Wilhelmy
40.0	1.92	106								
40.0	2.30	105								
44.7	1.46	94								
45.00	1.97	18	45.0	1.81	6.095	29.67	48.23	1.62	21	Placa de Wilhelmy
			50.0	1.82	6.084	29.46	47.71	1.62	21	Placa de Wilhelmy
53.0	1.69	110								
55.0	2.13	102								
60.0	2.18	19								
60.0	2.13	98								



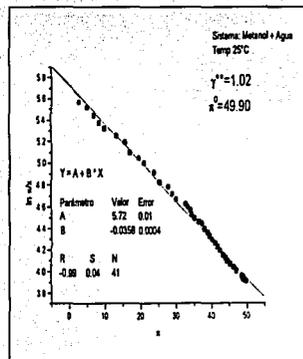
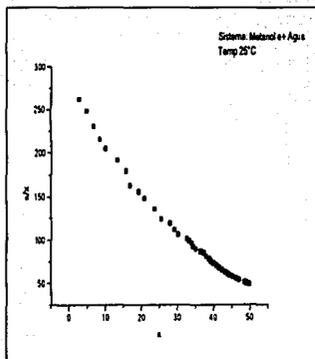
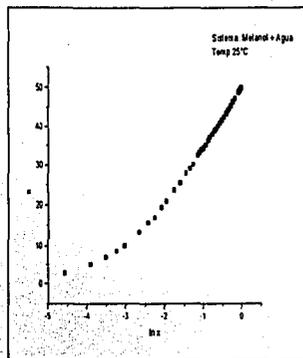
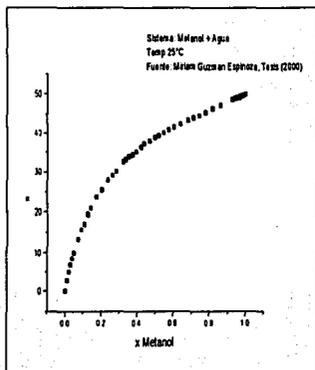
Metanol + Agua 20°C



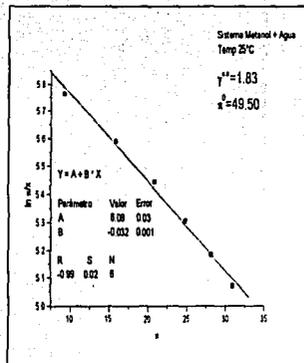
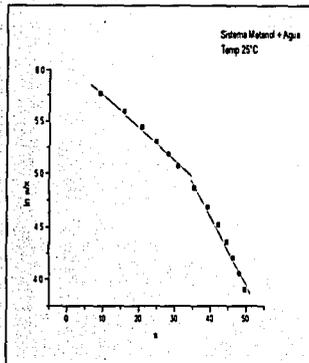
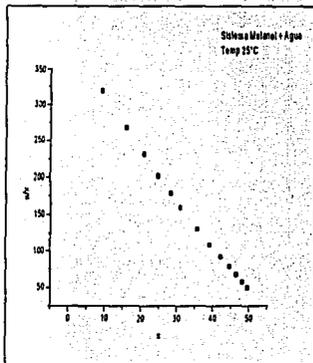
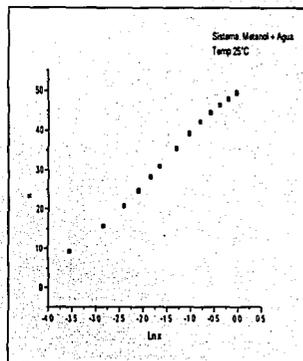
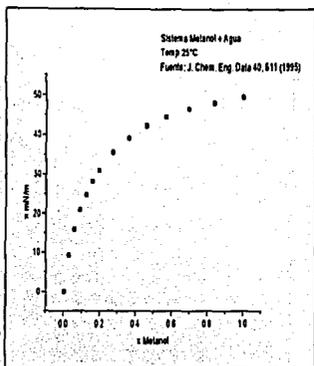
Metanol + Agua 20°C



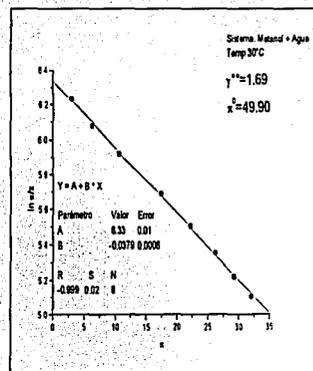
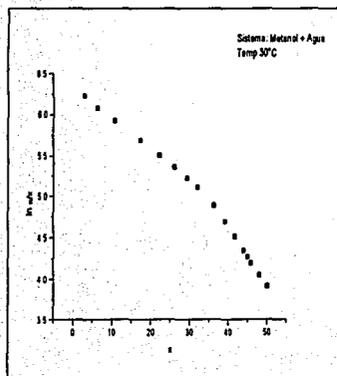
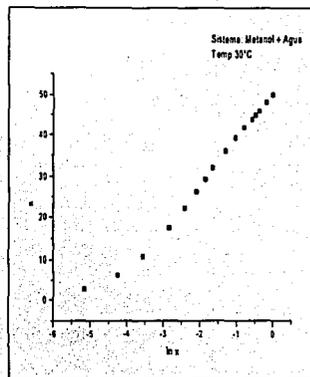
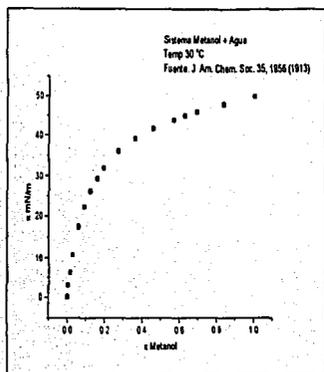
Metanol + Agua 25°C



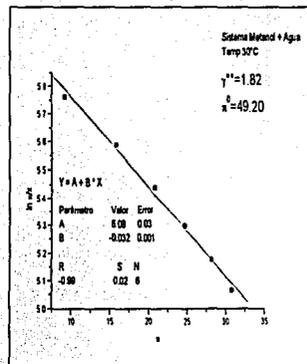
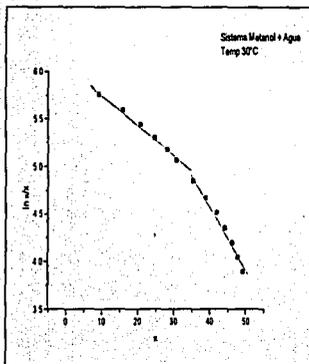
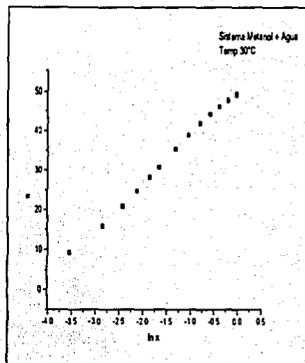
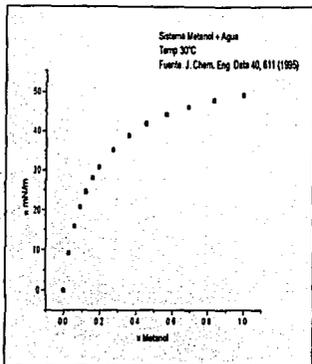
Metanol + Agua 25°C



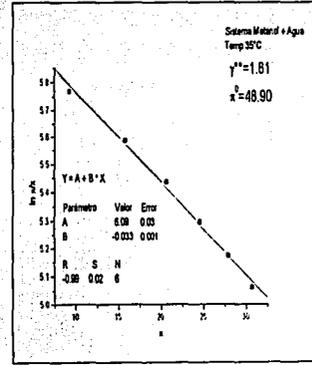
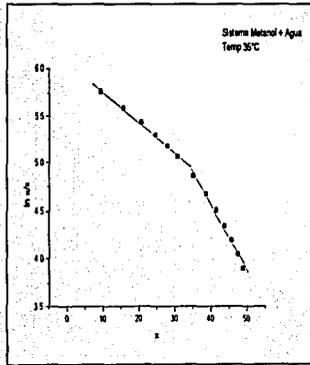
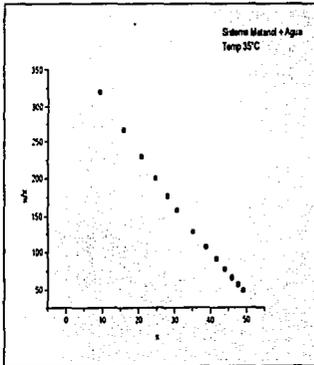
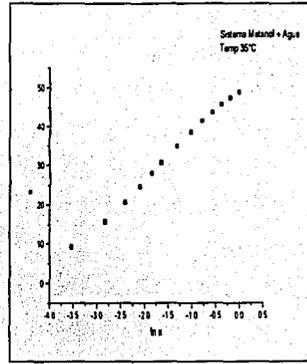
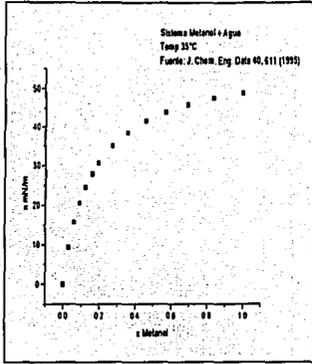
Metanol + Agua 30°C



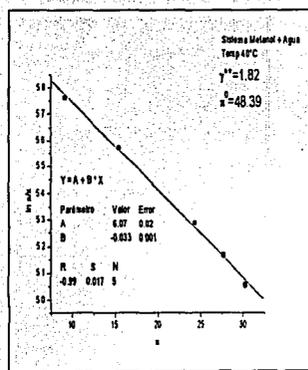
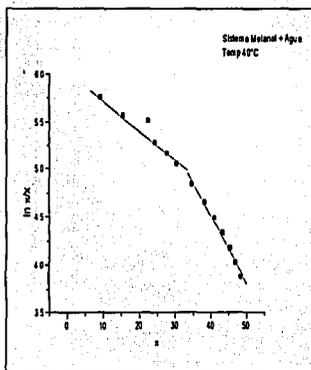
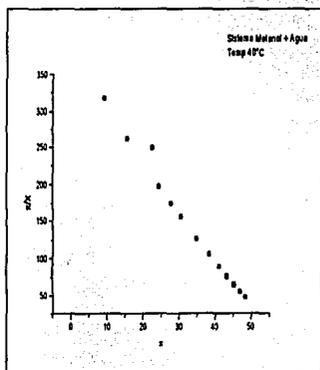
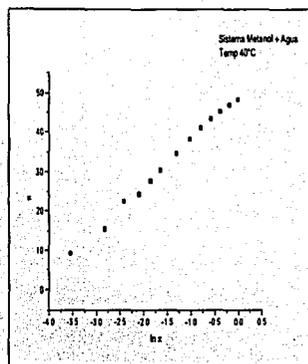
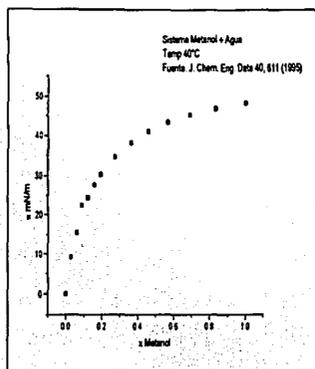
Metanol + Agua 30°C



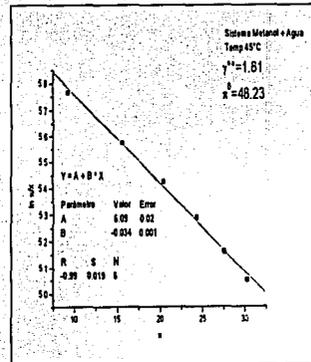
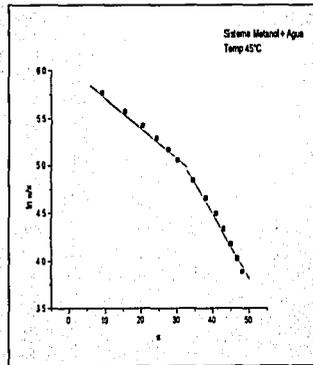
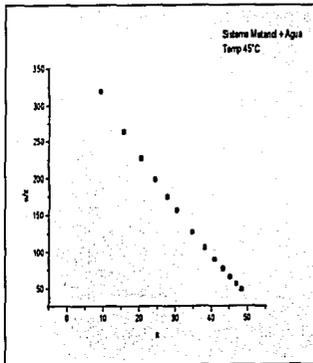
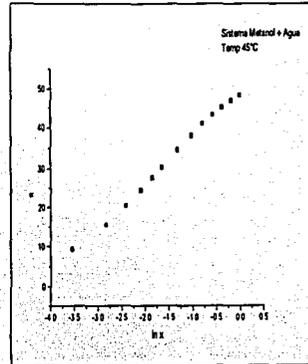
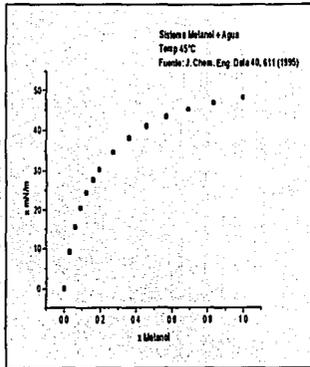
Metanol + Agua 35°C



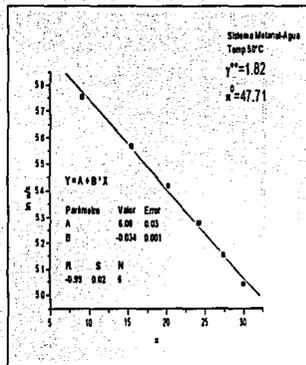
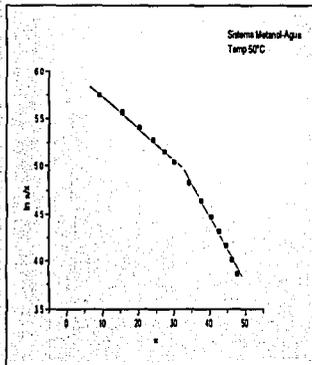
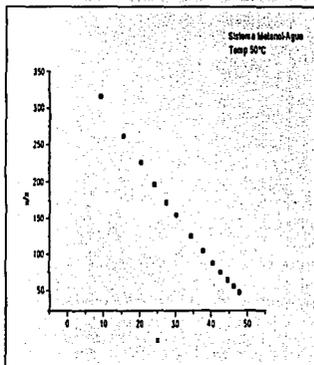
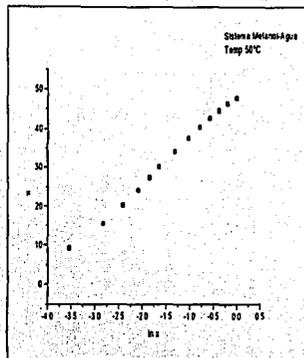
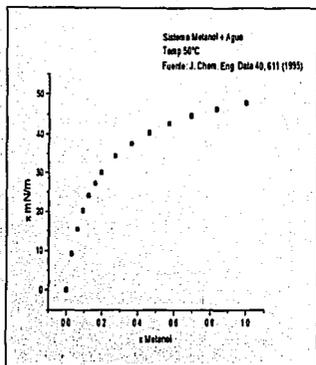
Metanol + Agua 40°C



Metanol + Agua 45°C



Metanol + Agua 50°C





Etanol + Agua

$T^{\circ}C$	γ°_b	Referencia	$T^{\circ}C$	γ°_s	TS	$\ln(\pi^{\circ})_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π°	$\pi^{\circ}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
10.0	3.18	110									
10.0	4.38	106									
			15.0	2.83	7.732	18.47	50.99	2.76	23		Capilar
20.0	4.81	106	20.0	3.65	7.445	22.67	50.50	2.23	42		Se desconoce
20.0	6.51	105	20.0	3.85	7.402	23.69	50.44	2.13	21		Placa de Wilhelmy
25.0	3.27	101	25.0	3.83	7.422	22.89	49.72	2.17	24		Peso de gota
25.0	3.55	107	25.0	2.77	7.688	18.24	50.20	2.75	23		Capilar
25.0	3.73	108	25.0	3.86	7.398	23.56	50.19	2.13	21		Placa de Wilhelmy
25.0	3.76	74									
25.0	3.91	100									
25.0	3.92	104									
25.0	4.03	99									
25.0	4.02	25									
25.0	4.31	25									
25.0	4.25	16									
30.0	4.47	26	30.0	2.77	7.662	18.13	49.66	2.74	23		Capilar
30.0	4.71	27	30.0	3.88	7.391	23.42	49.80	2.13	21		Placa de Wilhelmy
30.0	6.15	105									



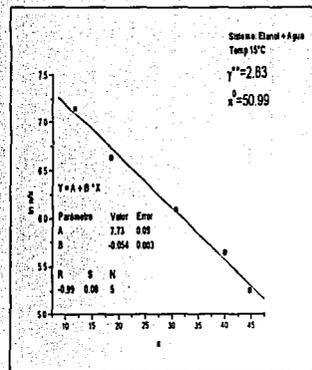
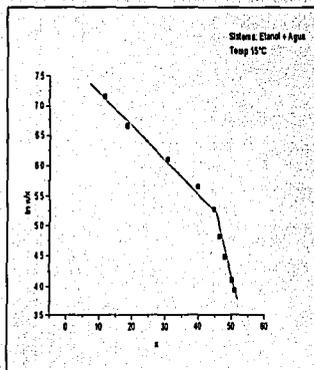
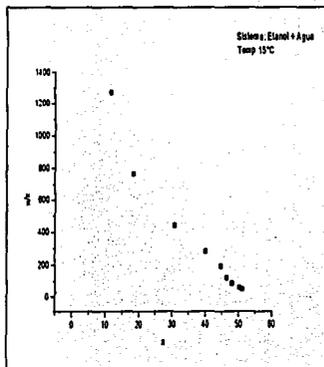
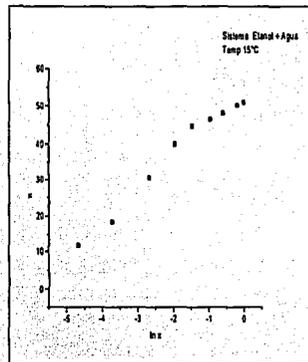
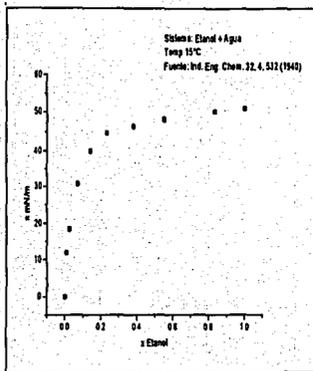
C₂H₆O-H₂O

Etanol + Agua

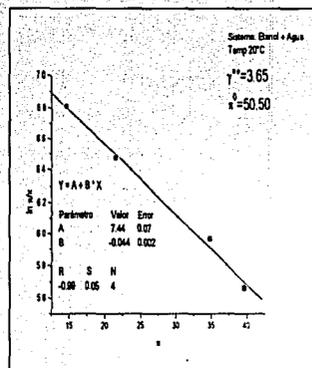
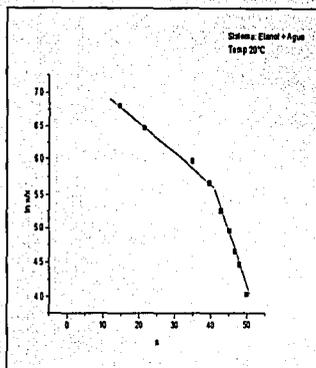
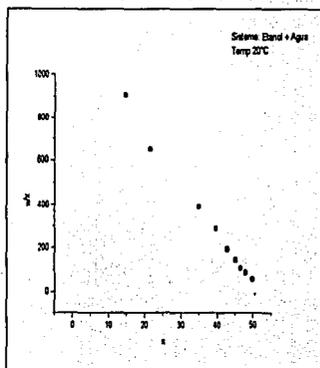
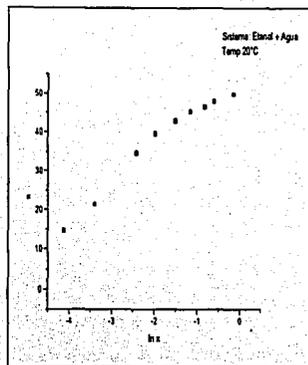
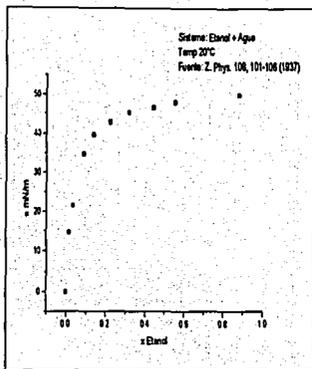
	γ°_b				γ°_s						
T°C	Lit	Referencia		T°C	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
35.0	4.91	27		35.0	3.91	7.385	23.26	49.38	2.12	21	Placa de Wilhelmy
40.0	5.17	106		40.0	3.90	7.374	23.03	48.90	2.12	21	Placa de Wilhelmy
40.0	5.50	105		45.0	3.92	7.377	22.86	48.62	2.12	21	Placa de Wilhelmy
50.0	5.53	28		50.0	3.92	7.374	22.54	48.10	2.13	21	Placa de Wilhelmy
50.0	5.32	29									
50.0	4.81	30									
50.0	5.30	26									
50.0	5.43	31									
55.0	5.32	102									
60.0	5.59	106									
65.0	5.99	32									
70.0	5.66	26									
70.0	4.83	32									
75.0	5.12	32									
80.0	4.42	32									
90.0	5.92	26									
90.0	6.01	33									
100.2	6.00	96									



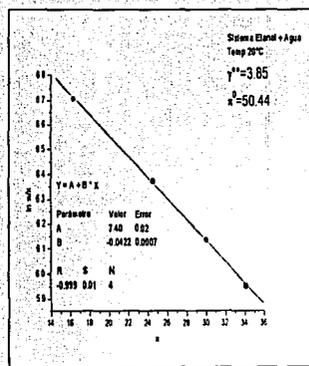
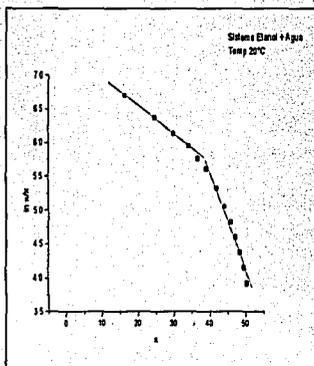
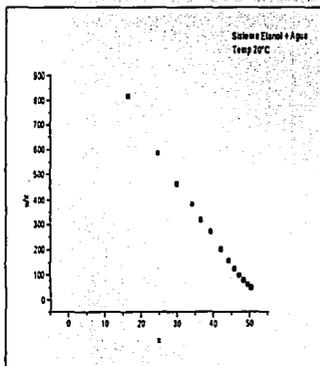
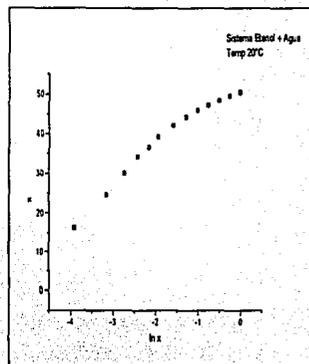
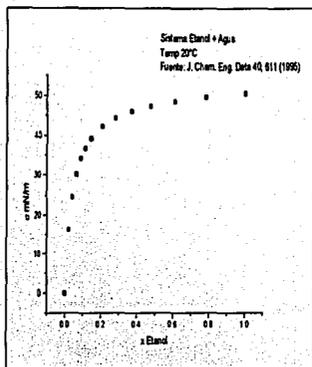
Etanol + Agua 15°C



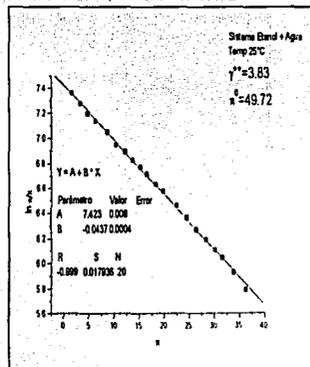
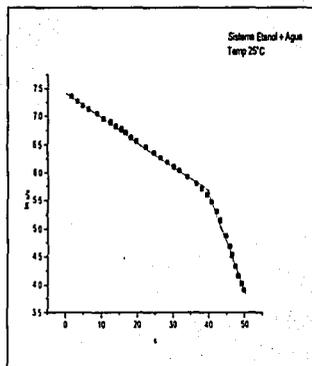
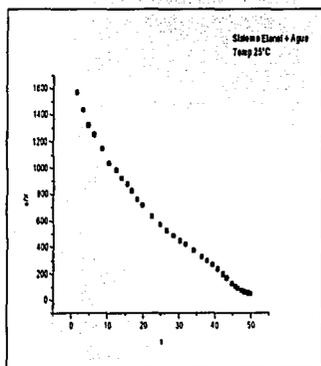
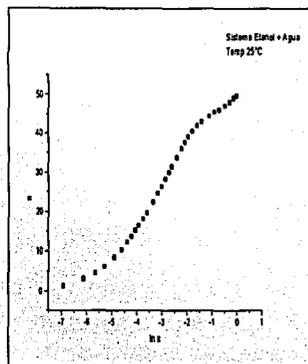
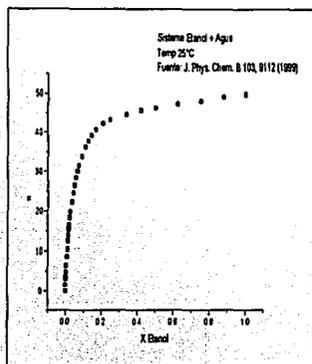
Etanol + Agua 20°C



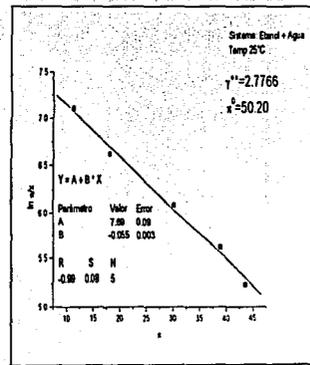
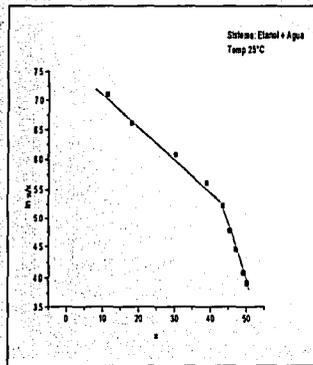
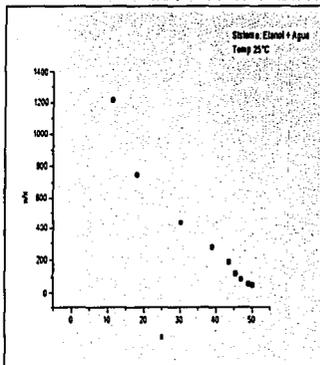
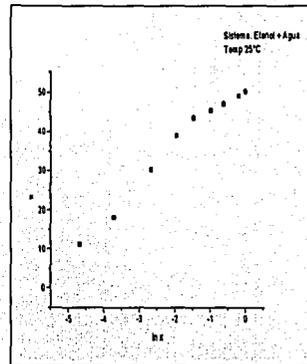
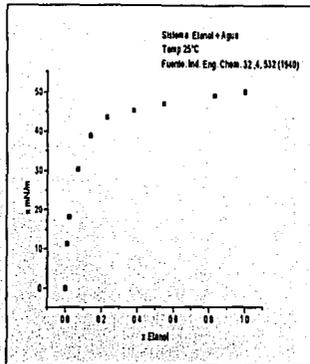
Etanol + Agua 20°C



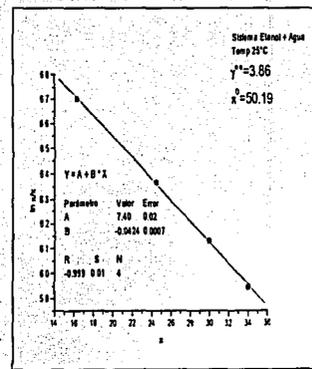
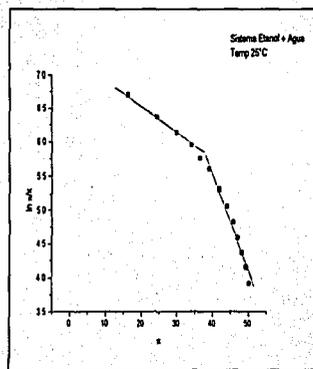
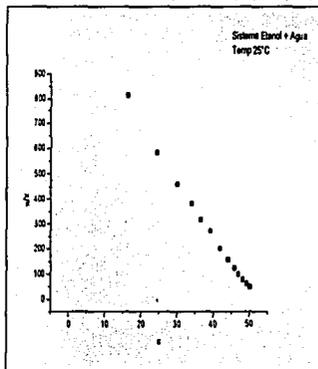
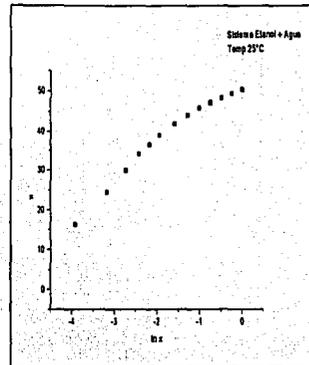
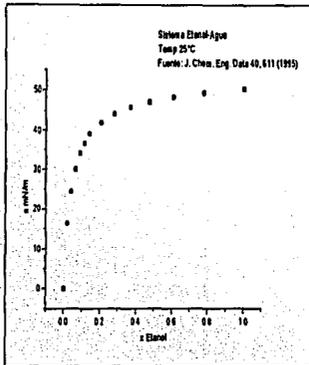
Etanol + Agua 25°C



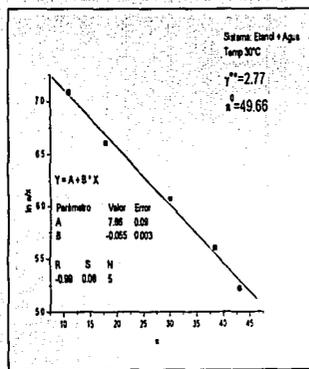
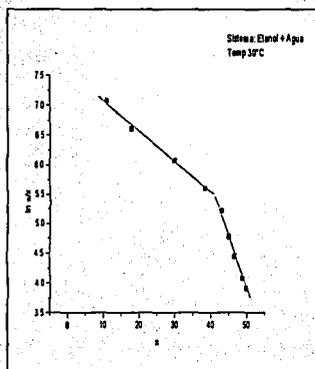
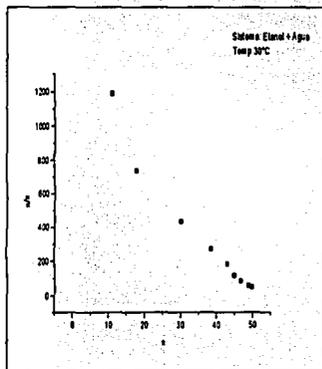
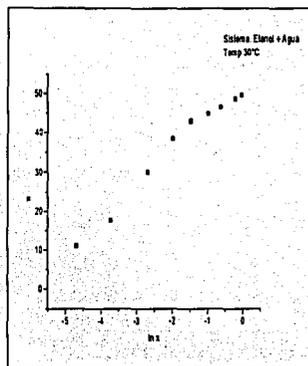
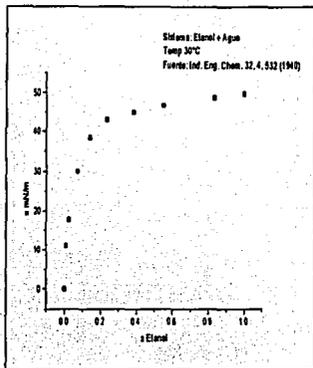
Etanol + Agua 25°C



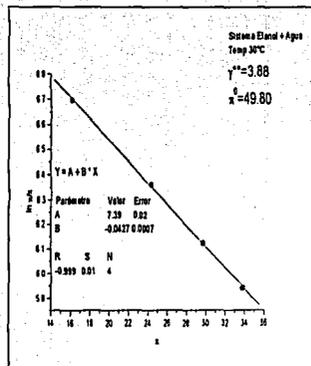
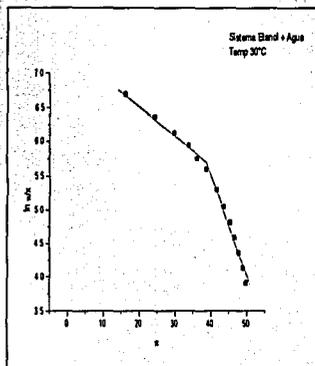
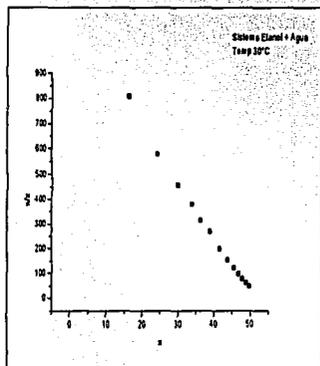
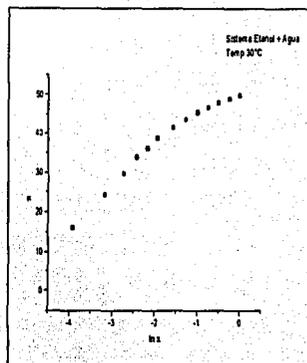
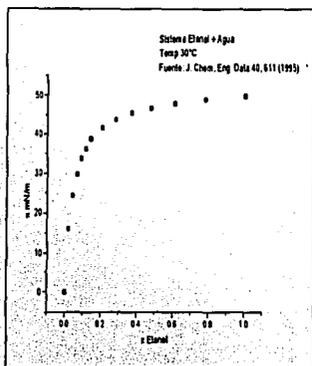
Etanol + Agua 25°C



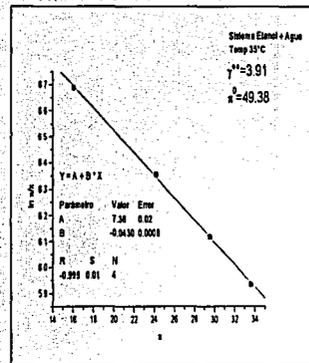
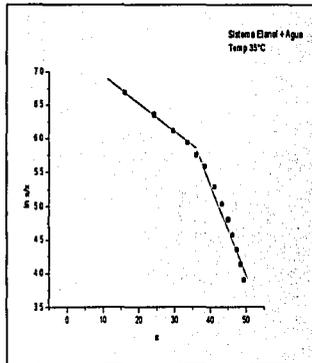
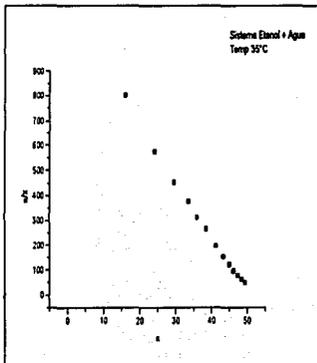
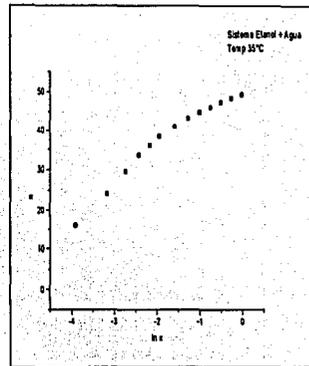
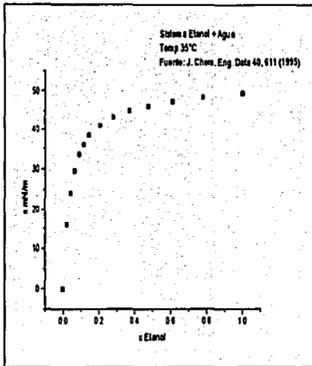
Etanol + Agua 30°C



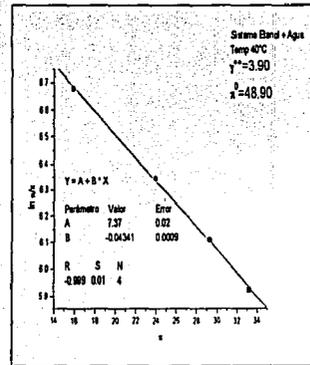
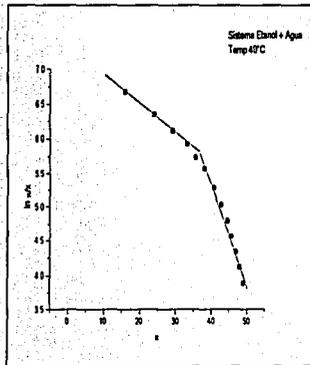
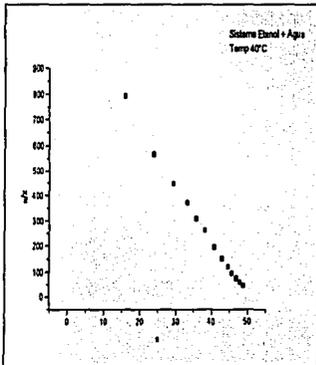
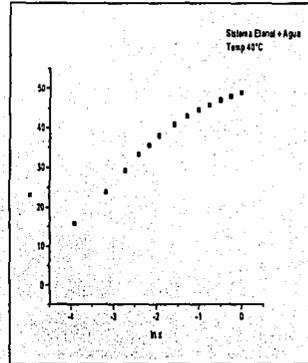
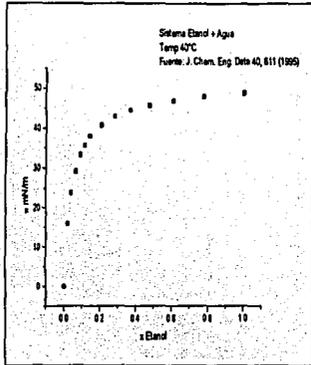
Etanol + Agua 30°C



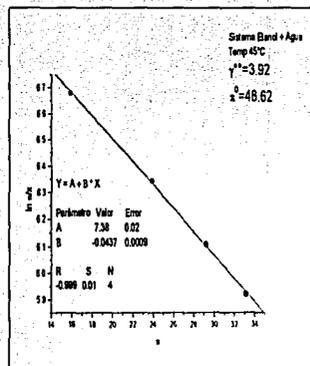
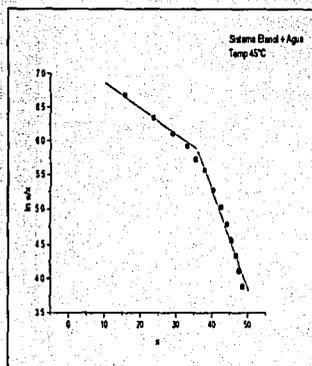
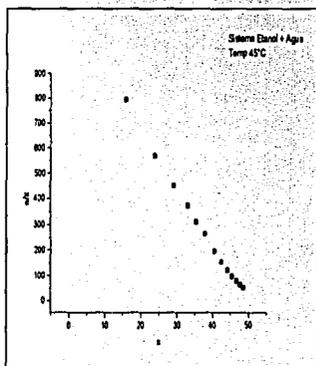
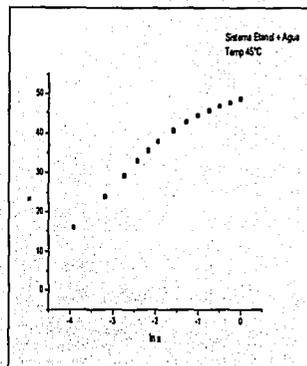
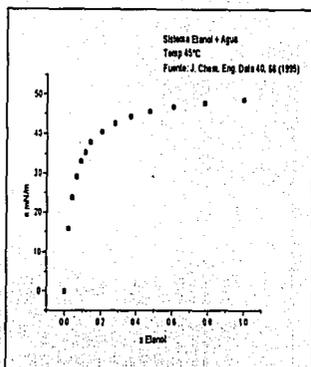
Etanol + Agua 35°C



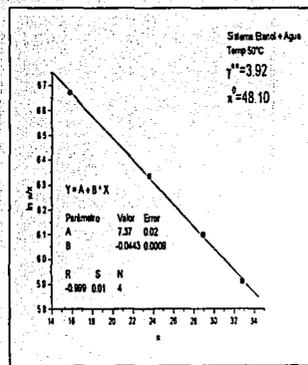
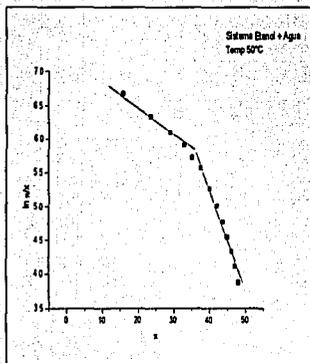
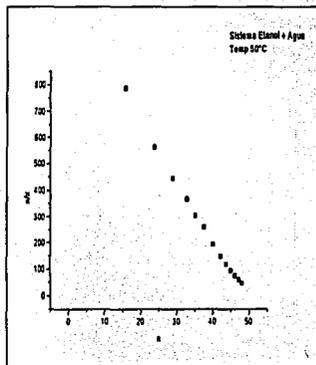
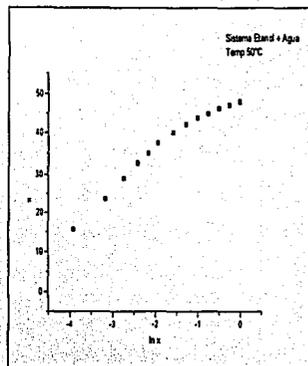
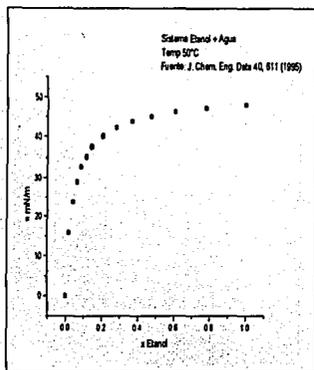
Etanol + Agua 40°C



Etanol + Agua 45°C



Etanol + Agua 50°C



$C_3H_8O-H_2O$

1-Propanol + Agua

$T^{\circ}C$	γ^{oo}_b Lit	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{oo}_s TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	24.00	14	20.0	10.72	9.637	14.54	49.06	3.37	21	Placa de Wilhelmy
24.1	17.20	111								
25.0	10.90	101	25.0	13.95	8.51	24.16	48.31	2.00	24	Peso de gota
25.0	11.20	107	25.0	10.68	9.67	14.25	48.73	3.42	21	Placa de Wilhelmy
25.0	13.76	100	25.0	14.48	8.52	24.54	48.47	1.97	35	Placa de Wilhelmy
25.0	14.10	108								
25.0	1.34	36								
25.0	13.36	14								
25.0	14.17	14								
25.0	13.50	14								
25.0	17.20	14								
25.0	10.90	14								
25.0	15.00	14								
25.0	13.80	14								
25.0	11.20	14								
25.0	133.50	14								



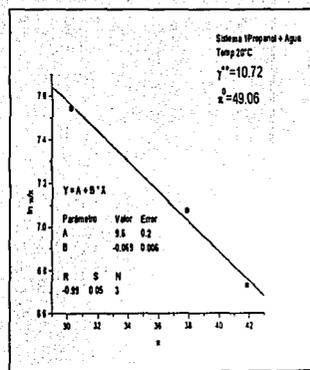
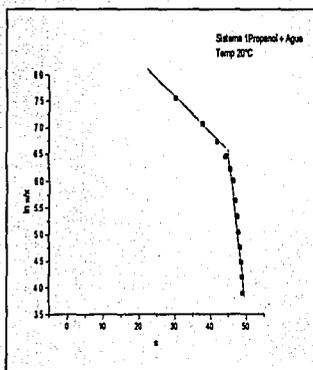
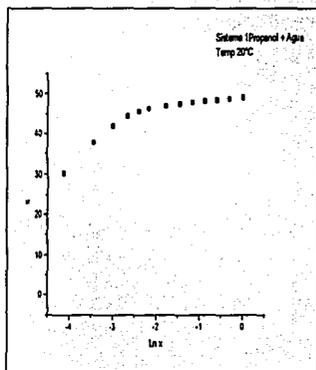
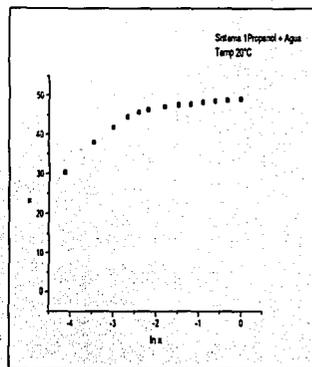
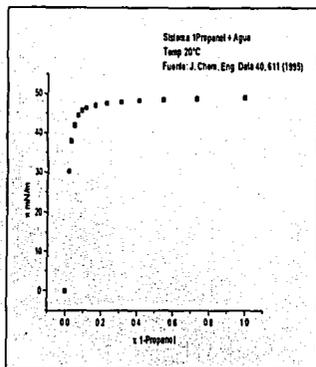


1-Propanol + Agua

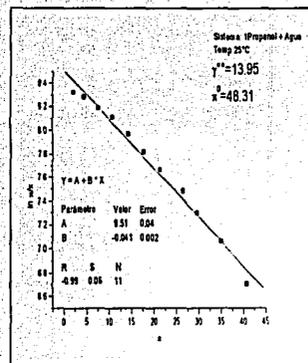
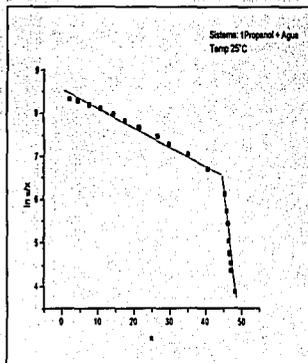
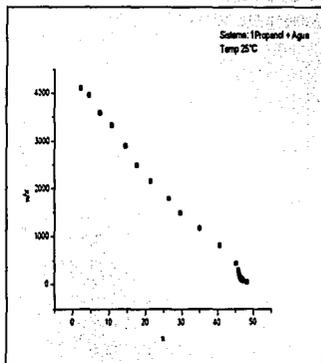
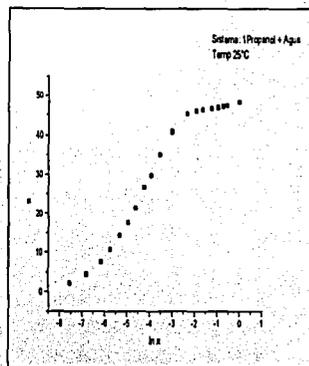
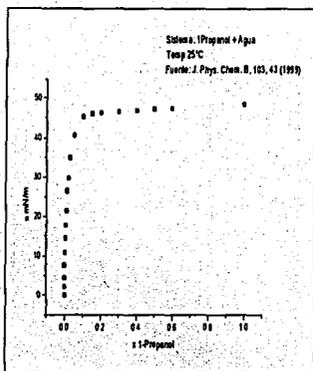
$T^{\circ}C$	γ^{∞} Lit	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{∞} TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^{θ}	$\pi^{\theta}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
30.0	26.00	14	30.0	10.63	9.706	13.94	48.32	3.46	21	Placa de Wilhelmy
			35.0	10.65	9.721	10.74	47.91	4.46	21	Placa de Wilhelmy
40.0	22.00	14	40.0	10.65	9.735	13.50	47.41	3.51	21	Placa de Wilhelmy
			45.0	10.72	9.757	13.34	47.15	3.53	21	Placa de Wilhelmy
			50.0	8.32	10.933	9.37	46.61	4.97	21	Placa de Wilhelmy
55.0	21.20	14								
55.0	18.53	14								
55.0	20.44	14								
100.0	19.35	14								



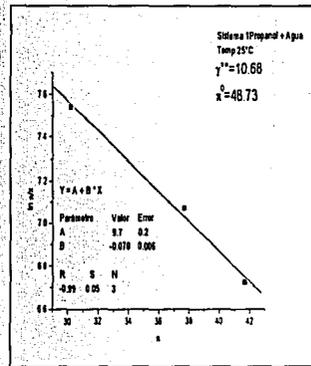
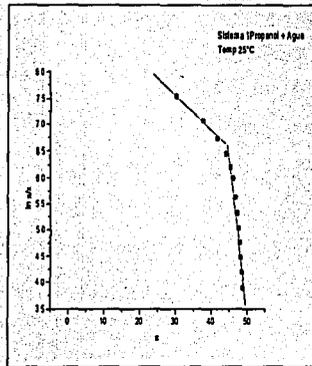
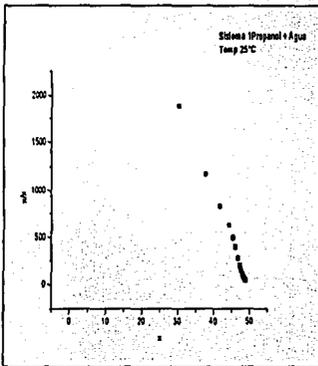
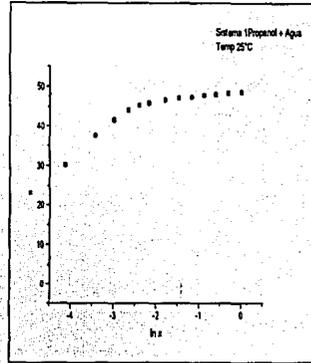
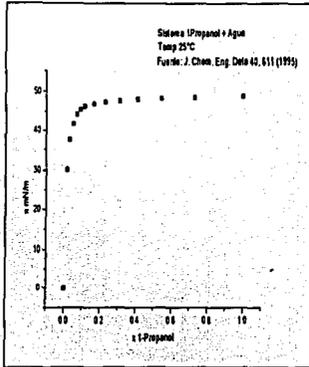
1-Propanol + Agua 20°C



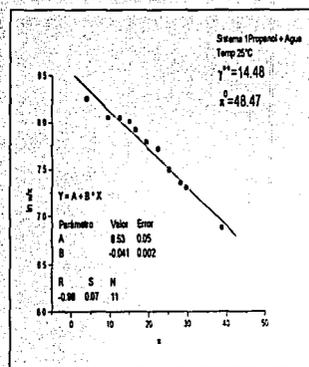
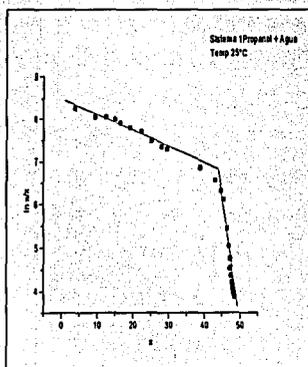
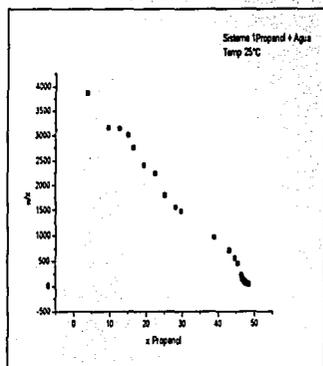
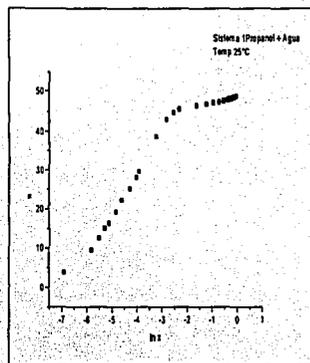
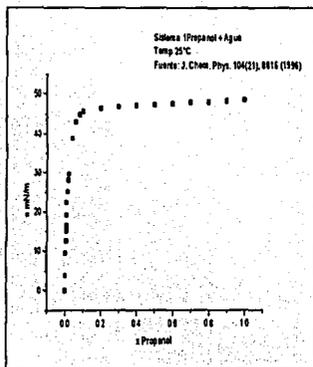
1-Propanol + Agua 25°C



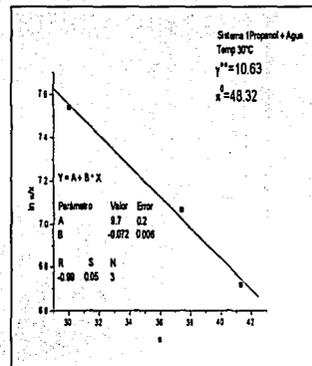
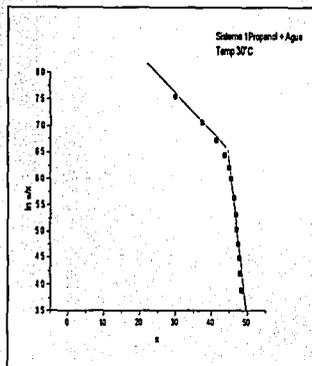
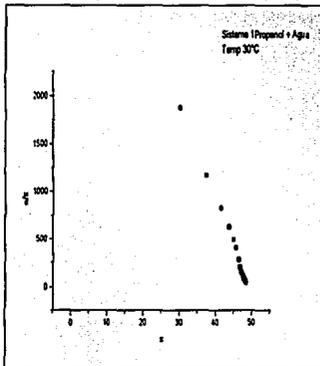
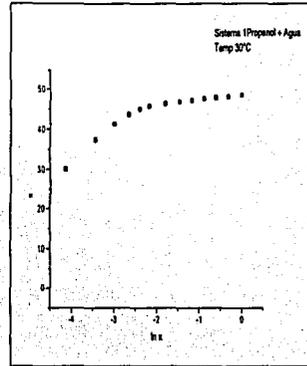
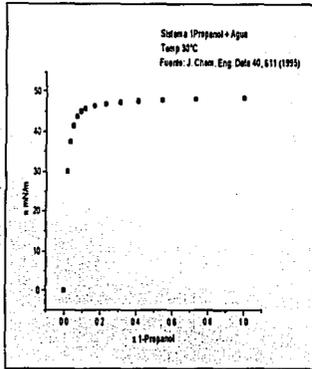
1-Propanol + Agua 25°C



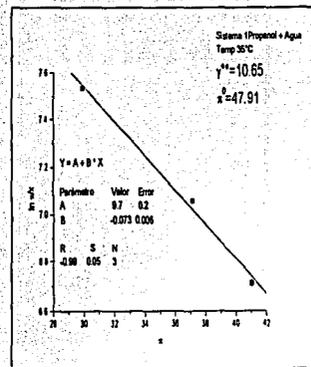
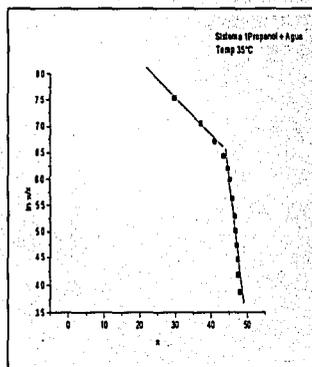
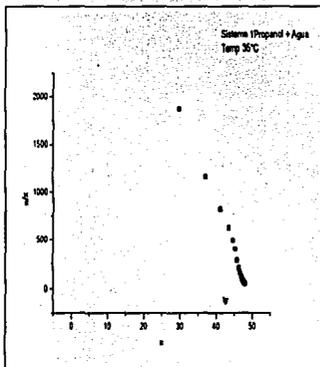
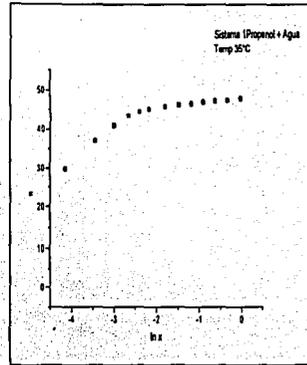
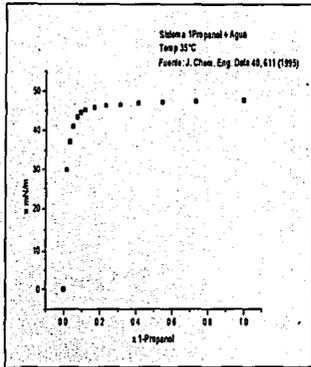
1-Propanol + Agua 25°C



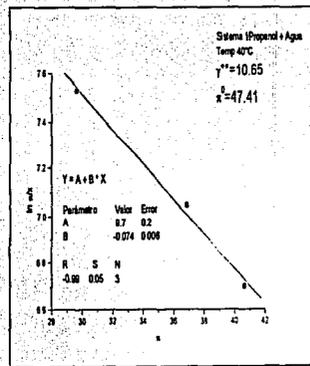
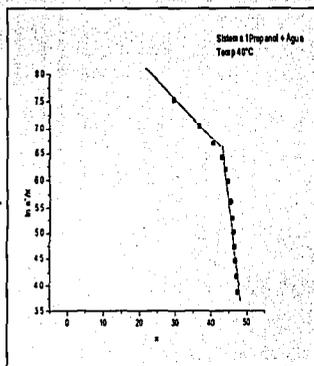
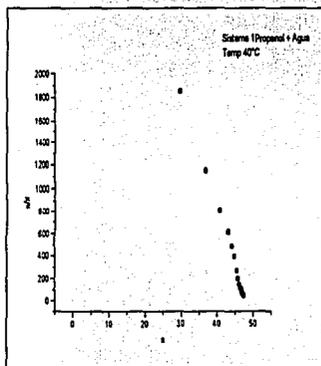
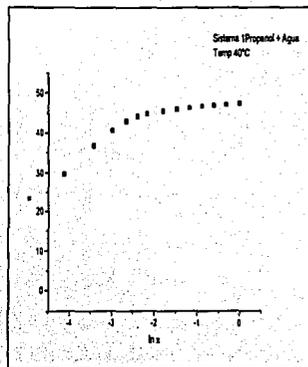
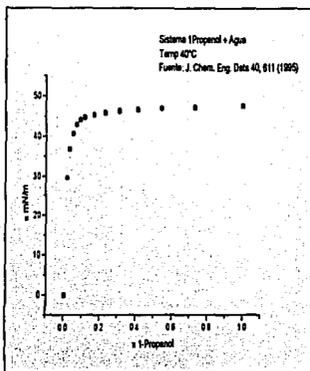
1-Propanol + Agua 30°C



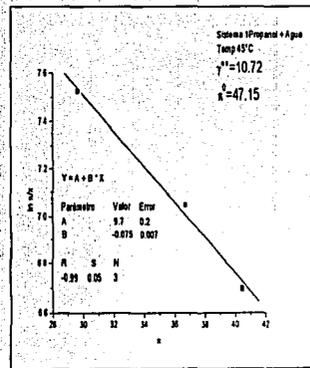
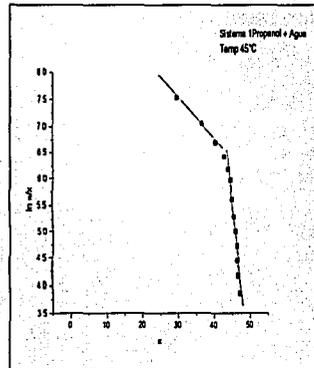
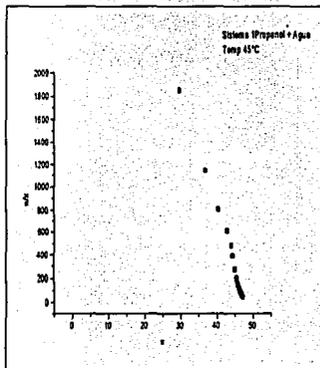
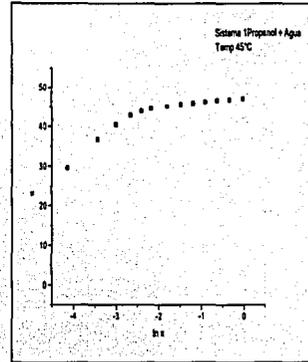
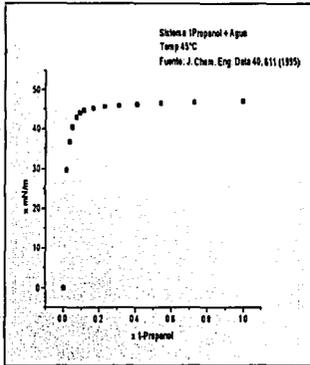
I-Propanol + Agua 35°C



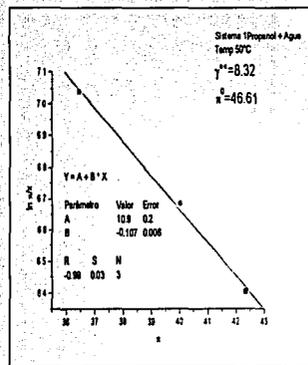
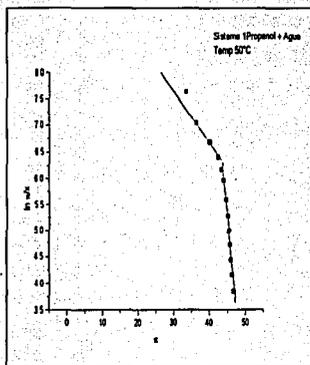
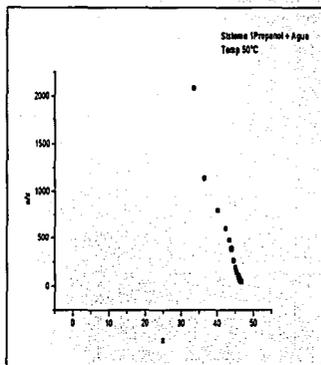
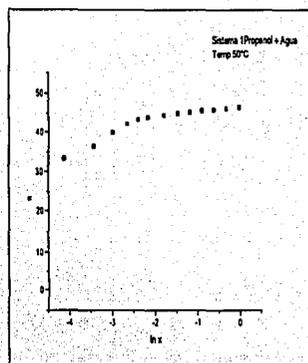
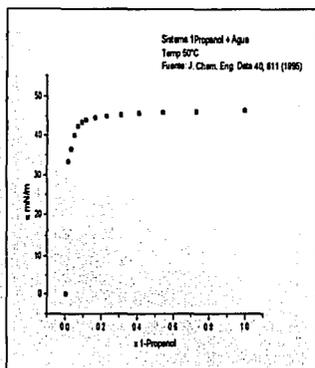
1-Propanol + Agua 40°C



1-Propanol + Agua 45°C



1-Propanol + Agua 50°C

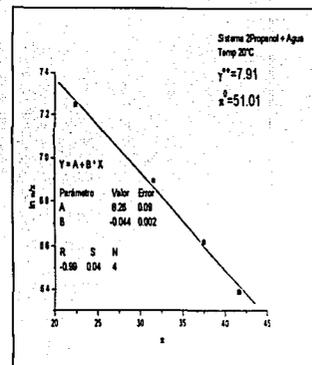
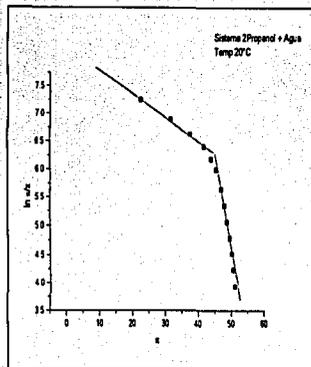
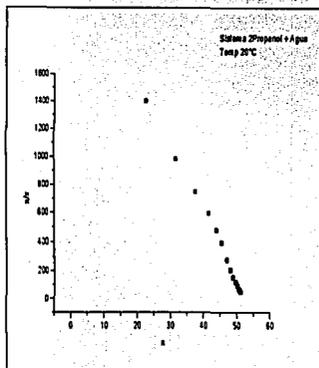
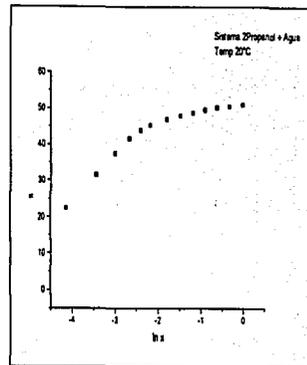
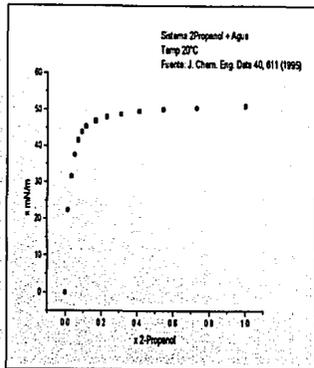


C₃H₈O-H₂O

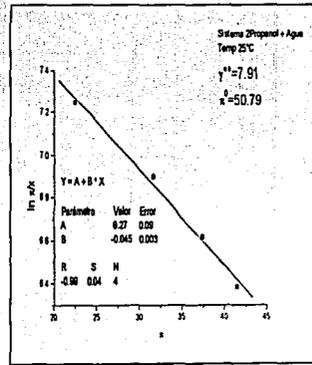
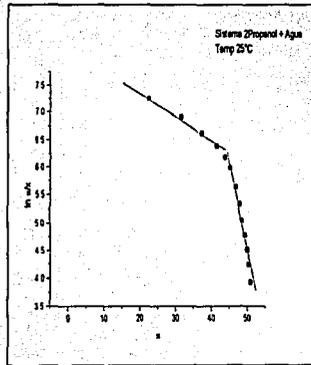
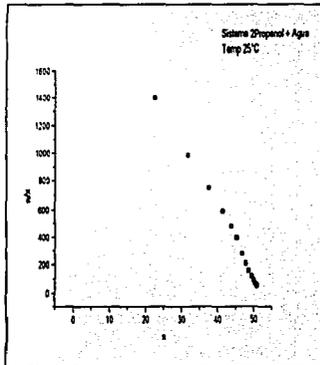
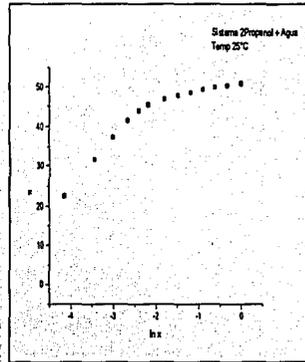
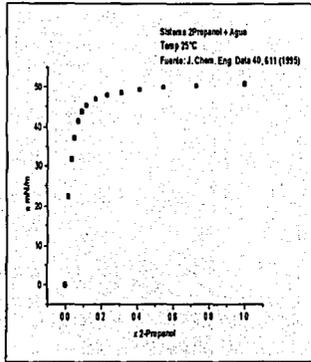
2-Propanol + Agua

T ^o C	γ^{oo}_b Lit	Referencia	T ^o C	γ^{oo}_s TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
15.0	12.90	106								
			20.0	7.91	8.259	22.58	51.01	2.26	21	Placa de Wilhelmy
25.0	7.30	37	25.0	7.91	8.274	22.29	50.79	2.28	21	Placa de Wilhelmy
25.0	8.42	38								
25.0	7.61	108								
25.0	7.75	99								
25.0	8.13	104								
25.0	8.14	100								
			30.0	7.93	8.273	22.14	50.49	2.28	21	Placa de Wilhelmy
			35.0	7.96	8.274	21.98	50.19	2.28	21	Placa de Wilhelmy
			40.0	7.93	8.277	21.67	49.81	2.30	21	Placa de Wilhelmy
44.7	8.80	94								
			45.0	7.95	8.289	21.47	49.63	2.31	21	Placa de Wilhelmy
			50.0	7.90	8.302	21.05	49.23	2.34	21	Placa de Wilhelmy
54.9	9.60	94								
55.0	16.10	2								
55.0	12.25	102								
64.4	9.50	94								
76.0	11.00	94								
80.0	13.62	112								
84.6	11.60	94								
90.0	13.68	112								
100.0	14.0	112								
150.0	13.20	39								

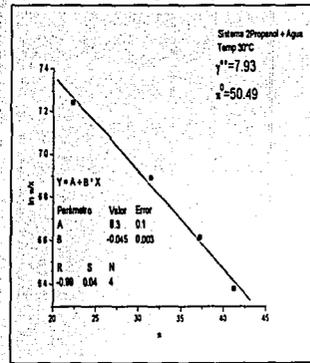
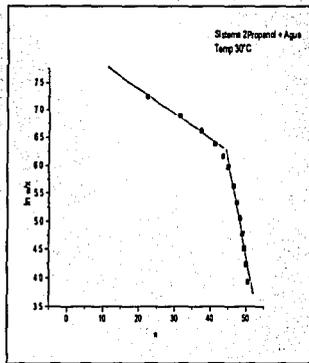
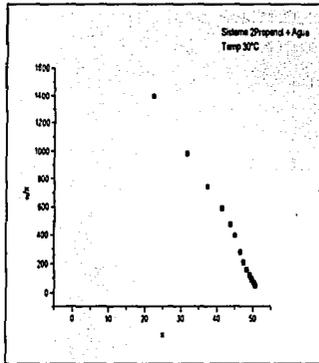
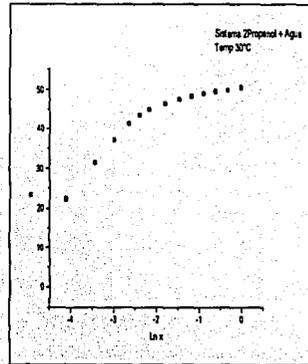
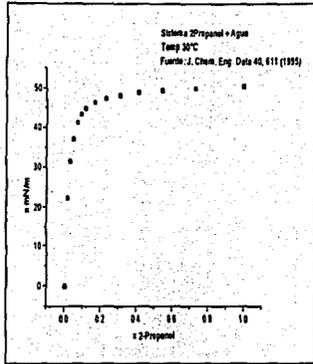
2-Propanol + Agua 20°C



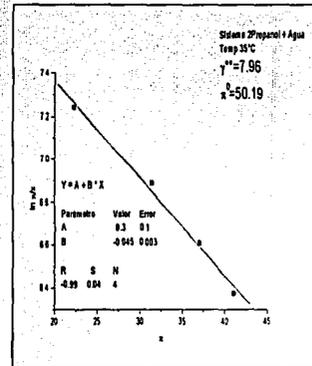
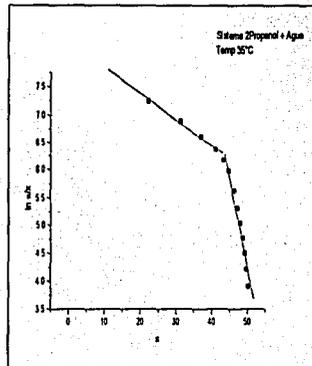
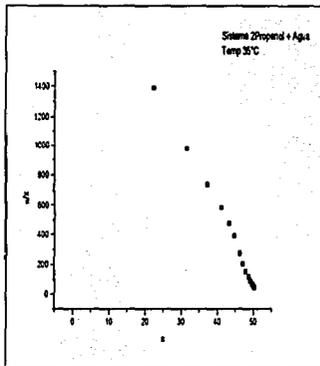
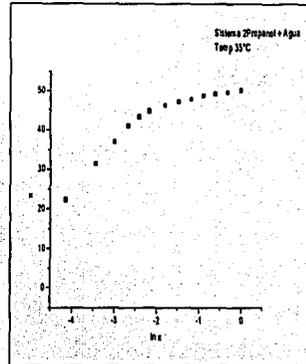
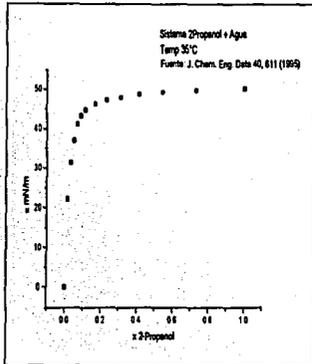
2-Propanol + Agua 25°C



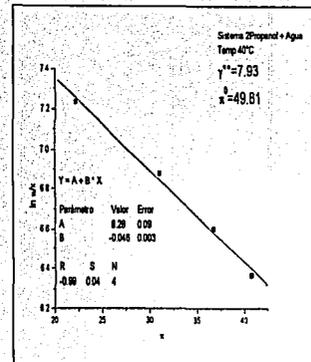
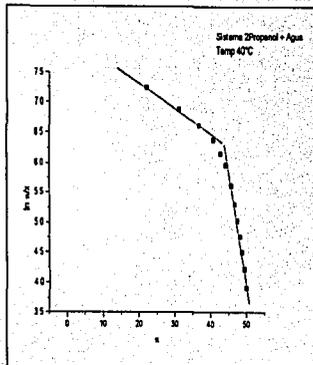
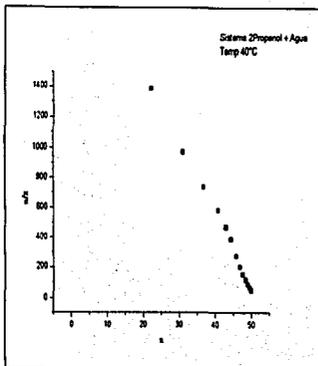
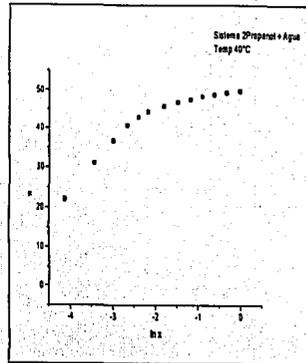
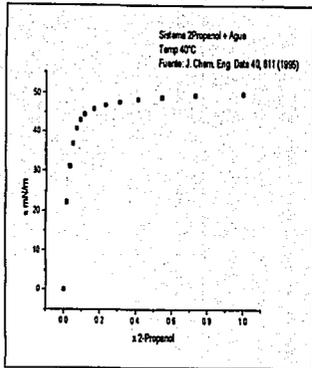
2-Propanol + Agua 30°C



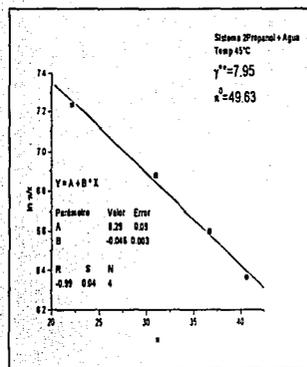
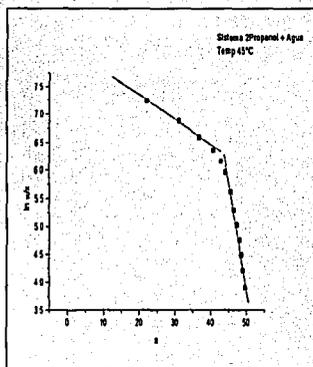
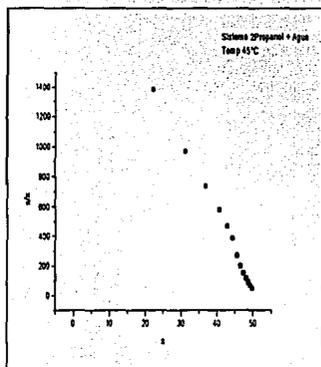
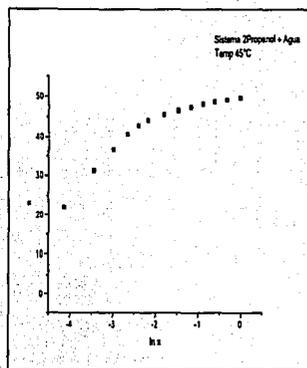
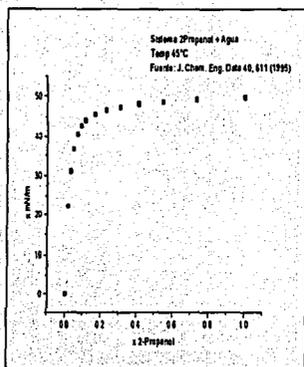
2-Propanol + Agua 35°C



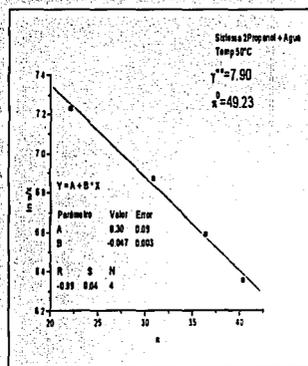
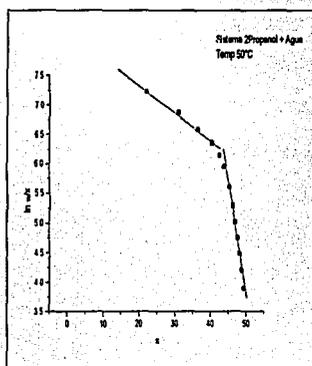
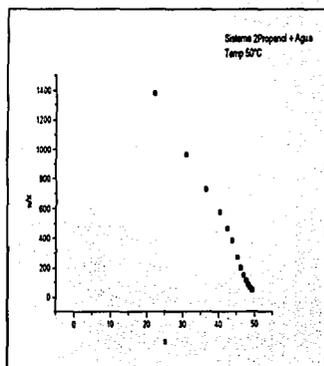
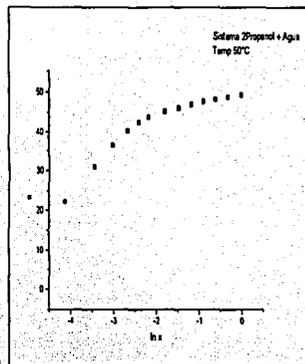
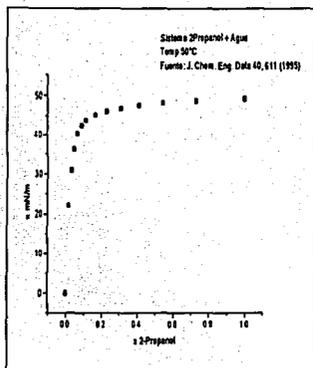
2-Propanol + Agua 40°C



2-Propanol + Agua 45°C



2-Propanol + Agua 50°C



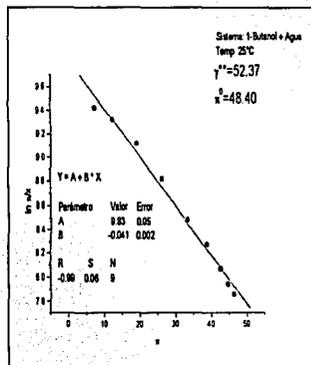
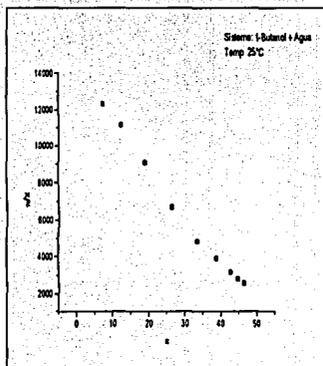
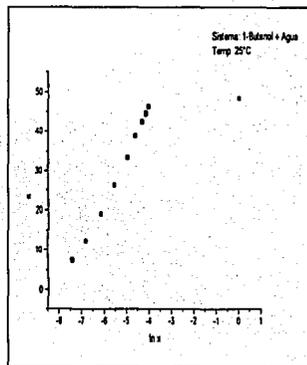
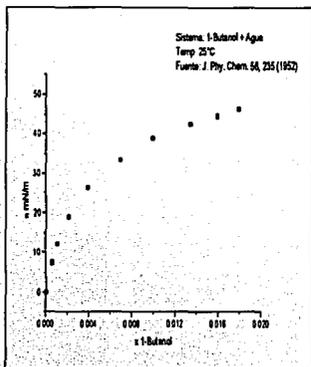
$C_4H_{10}O-H_2O$

1-Butanol + Agua

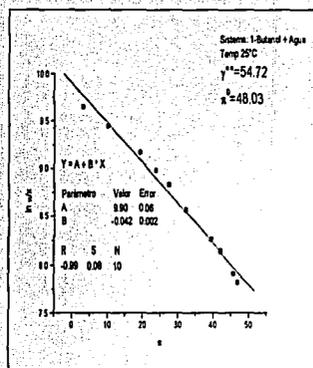
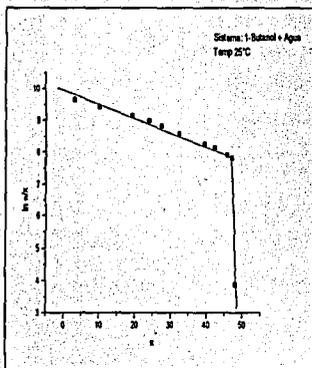
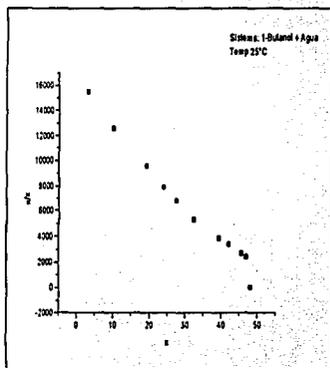
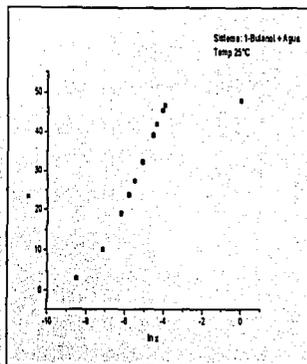
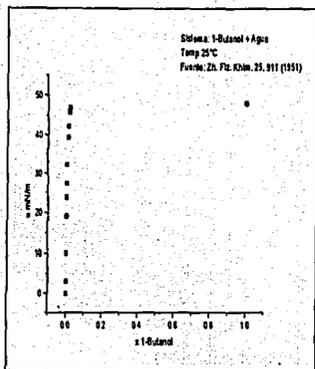
$T^{\circ}C$	γ^{∞}_b	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{∞}_s	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	41.4	109								
25.0	45.1	101	25.0	52.37	9.830	24.29	48.40	1.99	83	Capilar
25.0	50.5	100	25.0	54.72	9.900	23.70	48.03	2.03	3	Se desconoce
25.0	51.6	104								
25.0	52.8	108								
25.0	53.7	99								
25.0	205.6	95								
40.0	49.5	98								
50.0	86.8	40								
60.0	59.3	98								
70.0	66.3	40								
70.0	59.3	113								
70.0	67.8	103								
80.0	46.5	103								
80.0	57.2	113								
90.0	55.5	40								
99.0	27.1	103								
100.0	54.0	113								
130.0	38.5	40								



1-Butanol + Agua 25°C



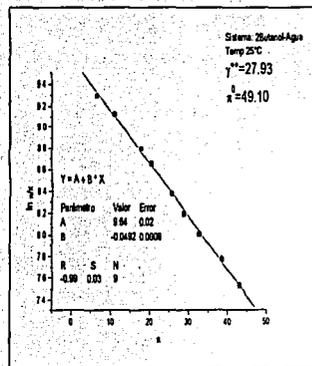
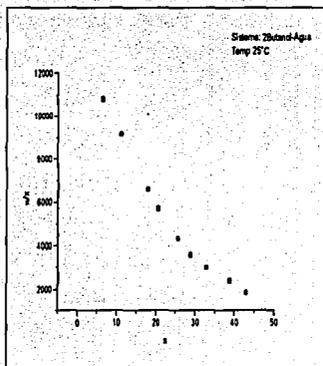
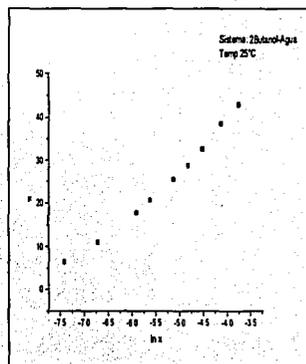
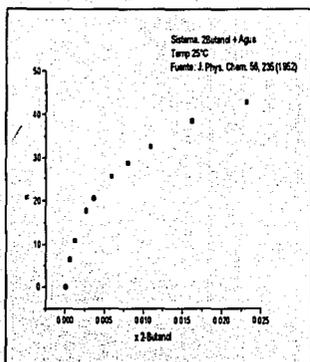
1-Butanol + Agua 25°C

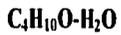


C₄H₁₀O-H₂O**2-Butanol + Agua**

	γ°_b				γ°_s							
T°C	Lit	Referencia		T°C	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método	
20.0	20.8	109										
25.0	22.4	99		25.0	27.93	9.640	20.32	49.10	2.42	83	Capilar	
25.0	24.8	108										
25.0	26.2	104										
25.0	26.32	100										
40.0	49.9	41										

2-Butanol + Agua 25°C

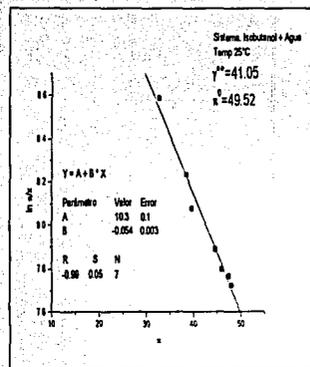
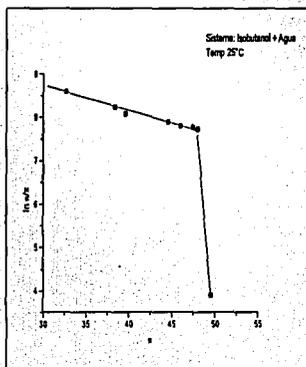
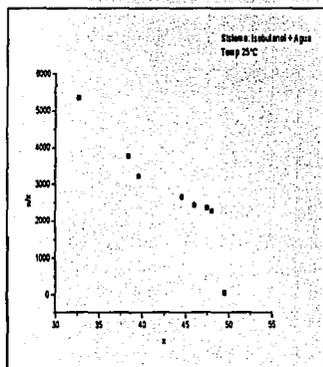
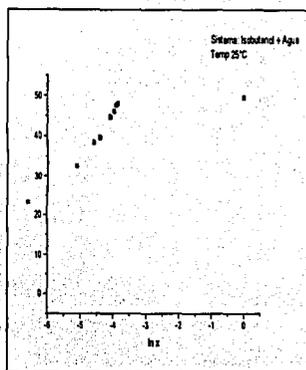
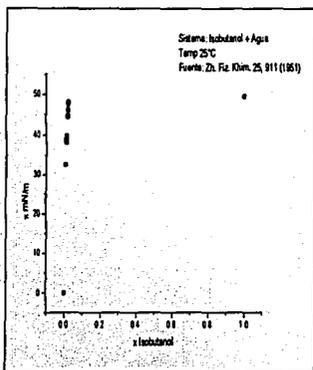




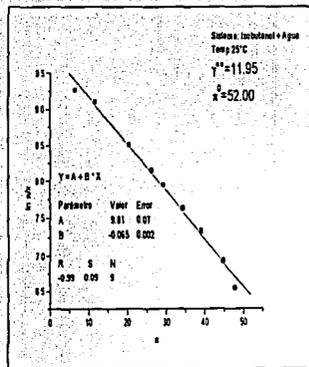
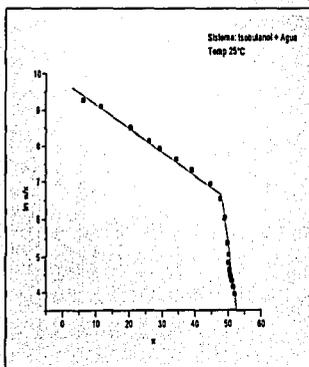
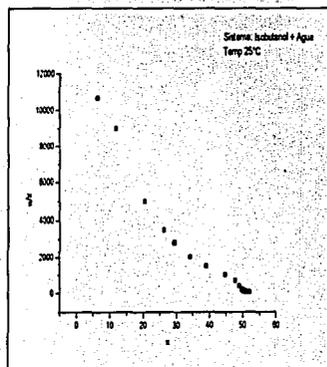
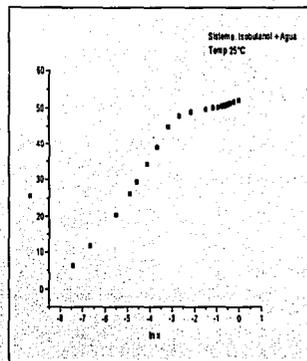
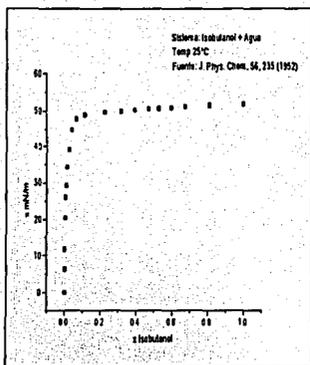
Isobutanol + Agua

	γ^{oo}_b				γ^{oo}_s						
$T^\circ C$	Lit	Referencia		$T^\circ C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	44.4	109									
25.0	44.5	108		25.0	41.05	10.320	18.32	49.52	2.70	88	Se desconoce
25.0	47.1	100		25.0	11.95	9.810	15.39	52.00	3.37	83	Capilar
25.0	48.4	104									
35.0	50.81	43									

Isobutanol + Agua 25°C



Isobutanol + Agua 25°C



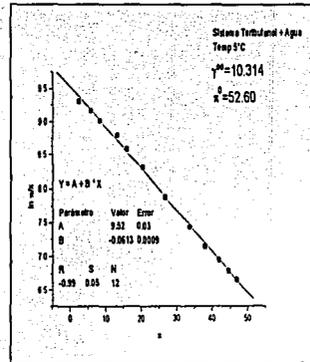
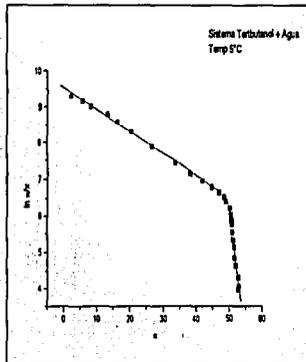
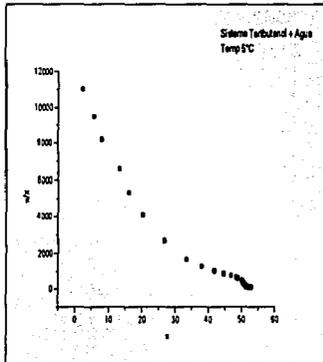
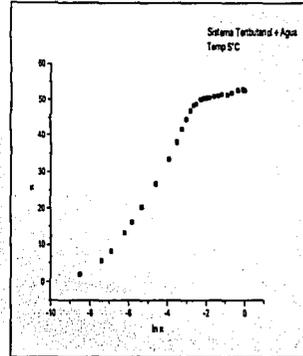
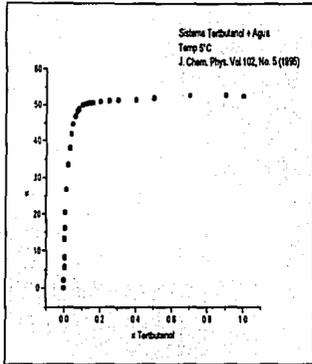


Tertiarybutanol en Agua

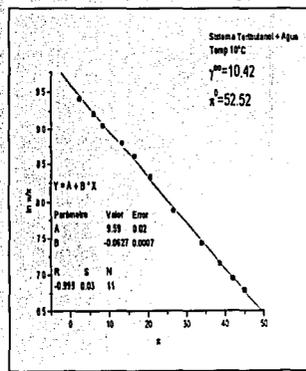
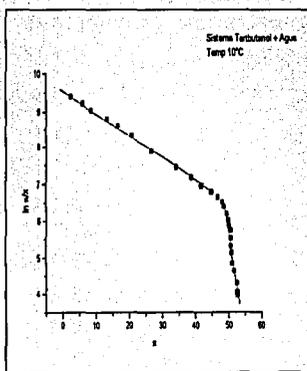
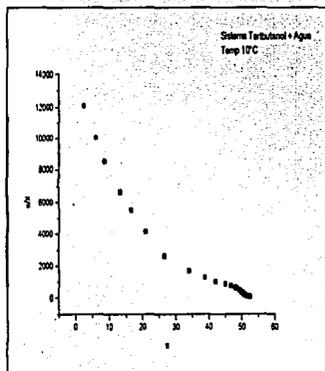
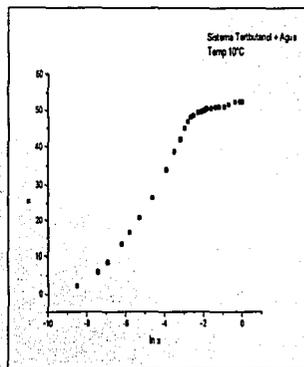
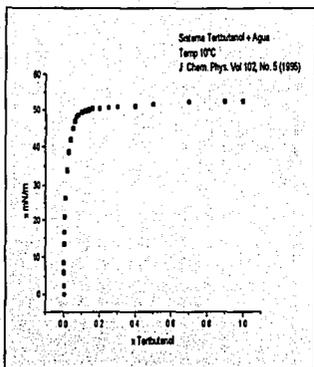
$T^{\circ}C$	γ^{∞}_b	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{∞}_s	$\ln(\pi^{\infty})_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^{ρ}	$\pi^{\rho}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
			5.0	10.31	9.522	16.30	52.60	3.23	45	Placa de Wilhelmy
			10.0	10.42	9.597	15.94	52.52	3.29	45	Placa de Wilhelmy
			15.0	10.97	9.618	16.00	52.29	3.27	45	Placa de Wilhelmy
20.0	11.4	109	20.0	11.60	9.615	16.20	52.05	3.21	45	Placa de Wilhelmy
25.0	17.41	46	25.0	11.43	9.702	15.63	51.87	3.32	45	Placa de Wilhelmy
25.0	12.20	104								
25.0	12.27	100								
25.0	12.90	108								
30.0	21.89	46	30.0	12.03	9.730	15.62	51.58	3.30	45	Placa de Wilhelmy



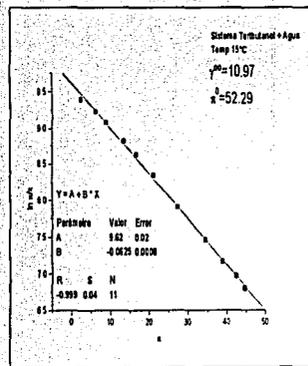
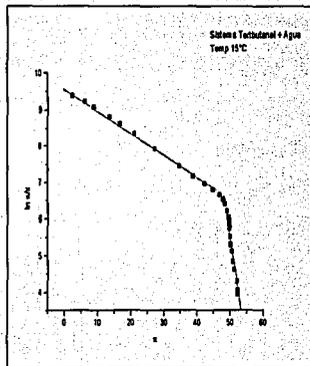
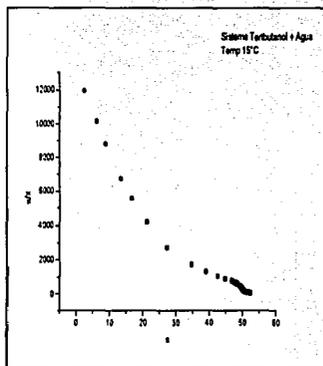
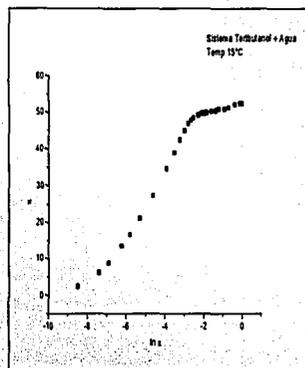
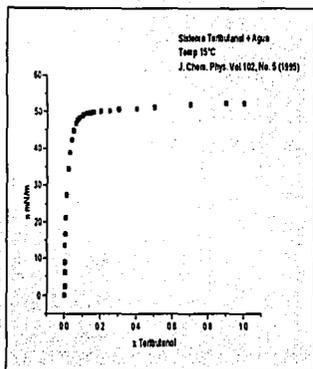
Tertbutanol + Agua 5°C



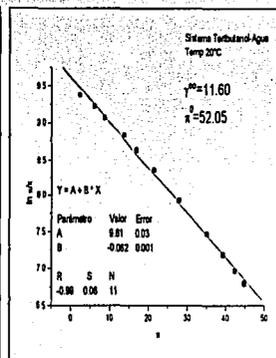
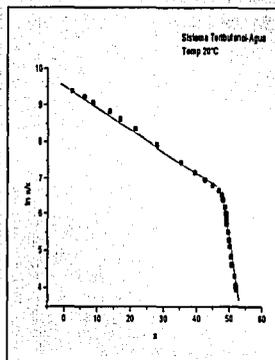
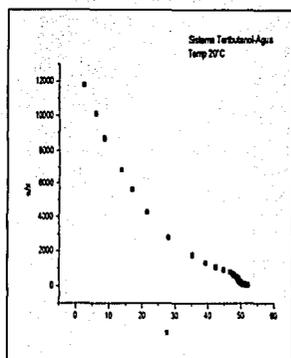
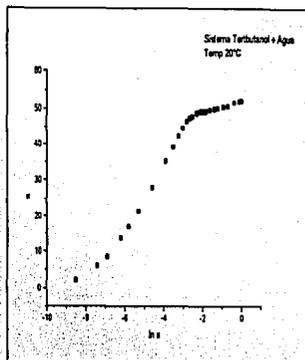
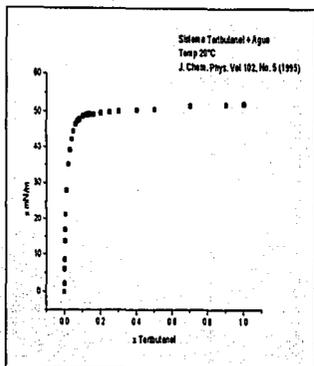
Tertbutanol + Agua 10°C



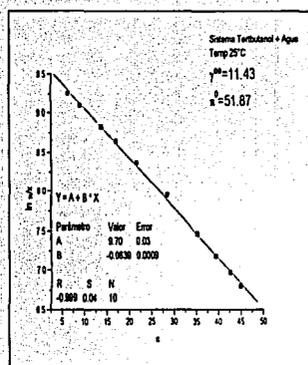
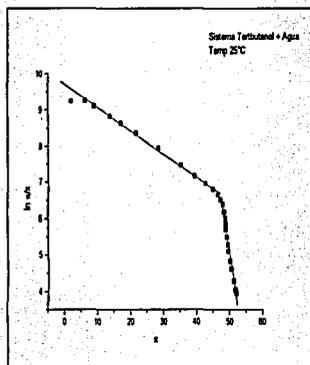
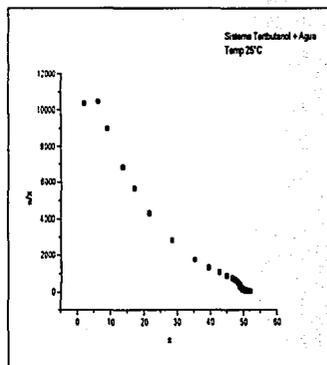
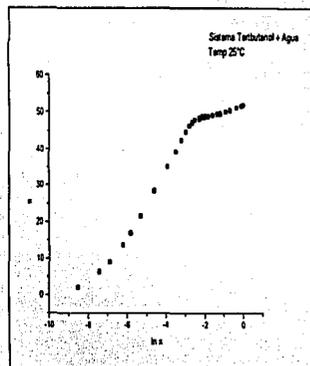
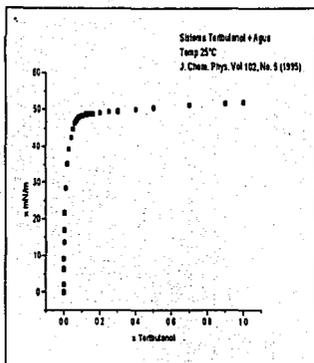
Tertbutanol + Agua 15°C



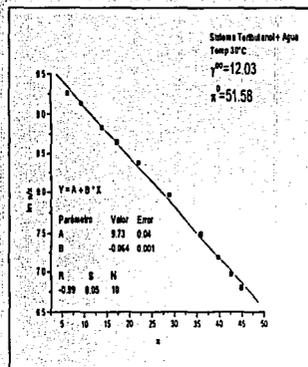
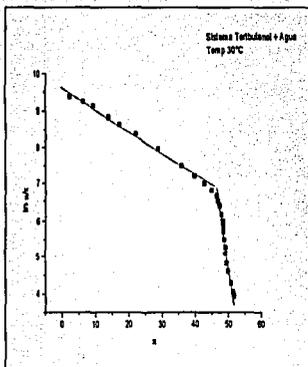
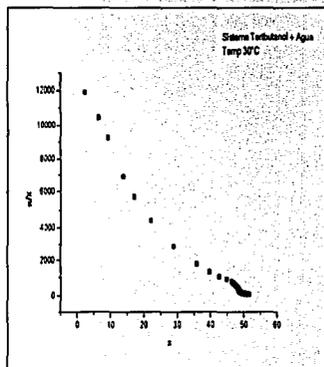
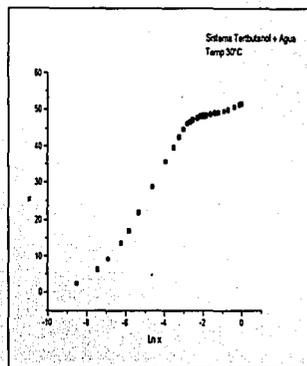
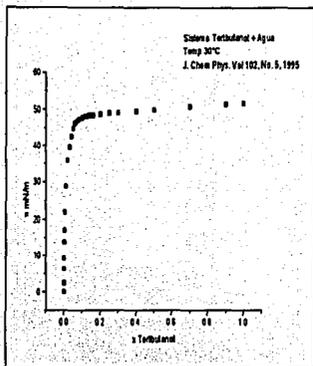
Tertbutanol + Agua 20°C



Tertbutanol + Agua 25°C



Tertbutanol + Agua 30°C

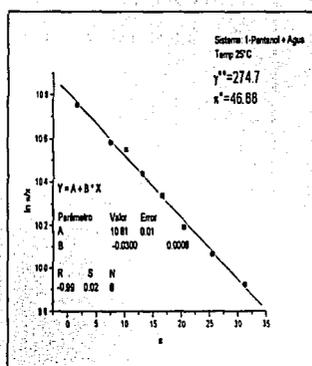
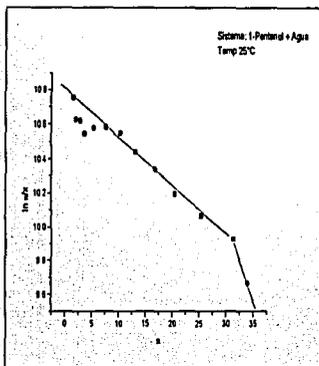
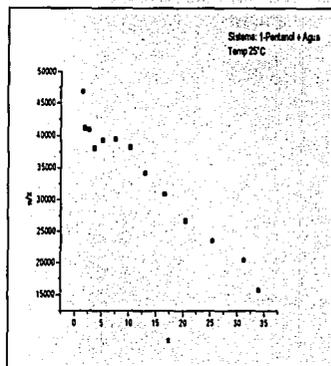
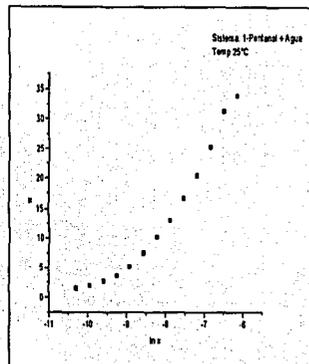
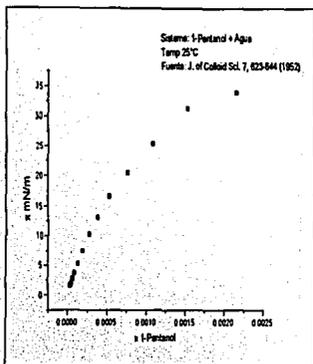


C₅H₁₂O-H₂O**1-Pentanol en Agua**

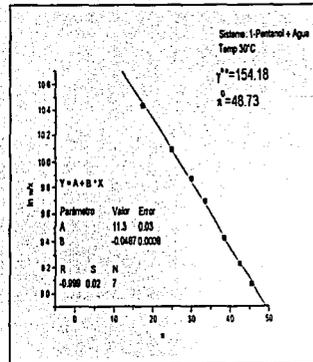
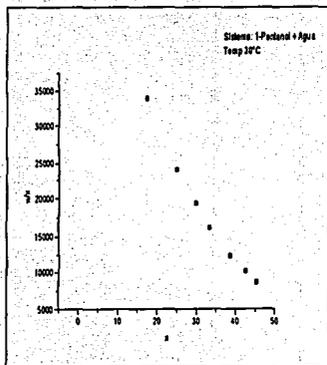
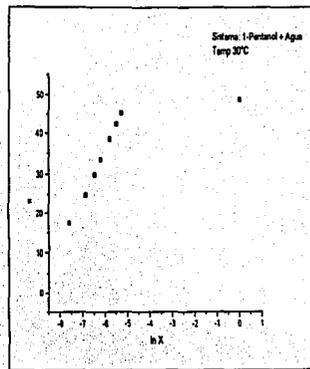
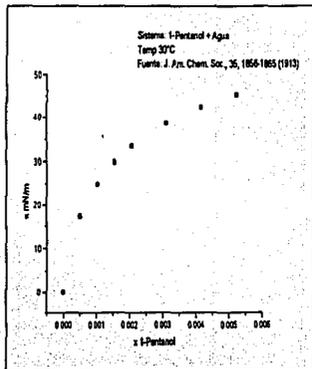
	γ^{oo}_b			γ^{oo}_s							
T °C	Lit	Referencia		T °C	TS	$\ln(\pi^0)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	192.00	101		25.0	274.70	10.810	34.78	46.88	1.35	47	Peso de gota
25.0	197.00	104									
25.0	197.50	100									
25.0	212.5	108									
25.0	338.4	95									
				30.0	154.18	11.300	20.51	48.73	2.37	3	Peso de gota



1-Pentanol + Agua 25°C



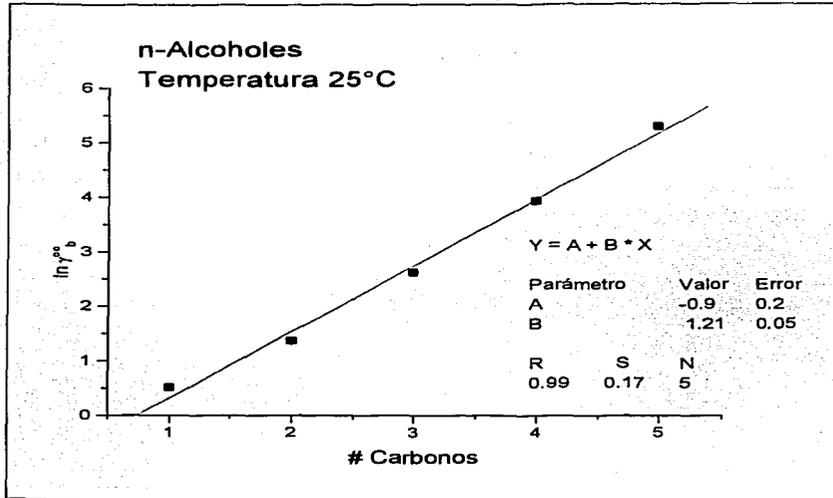
1-Pentanol + Agua 30°C





Alcoholes:

Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos reportados en la literatura usando propiedades de bulto (L/V):



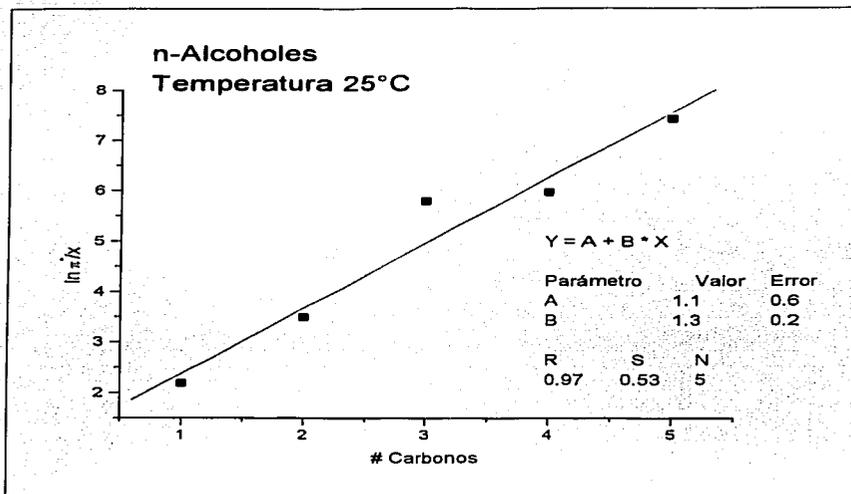
Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos para n-alcoholes a 25°C reportados en la literatura

Figura 6.5

La contribución por cada grupo $-\text{CH}_2-$ es de 1.21 unidades, la figura 6.5 presenta buena correlación y tendencia, asegurando la consistencia de los datos encontrados en la literatura.



La relación $\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ a dilución infinita presenta un comportamiento lineal en función del número de carbonos:



Comportamiento lineal de $\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ en función del número de carbonos para los n-alcoholes a 25°C

Figura 6.6

Como lo indica la regla de Traube (Figura 6.6) la contribución por el grupo $-\text{CH}_2-$ es de 1.3 unidades, muy cercana a la contribución a los coeficientes de actividad a dilución infinita.



Las pendientes de las gráficas son prácticamente iguales y el pronóstico para γ°_s no presenta variaciones significativas:

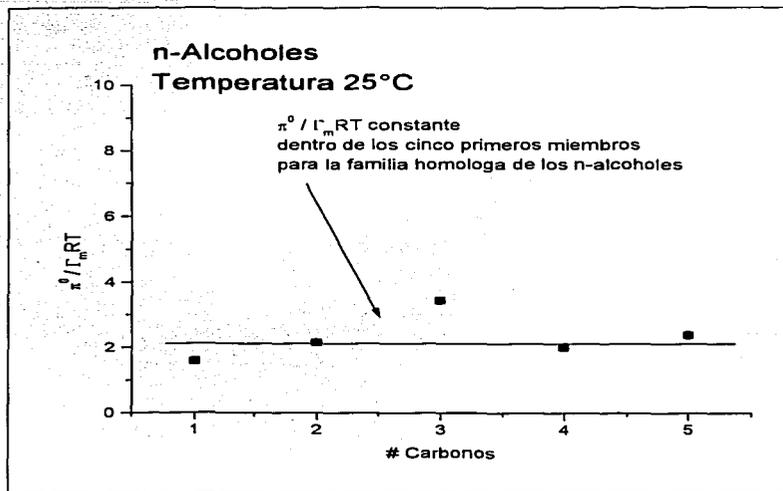
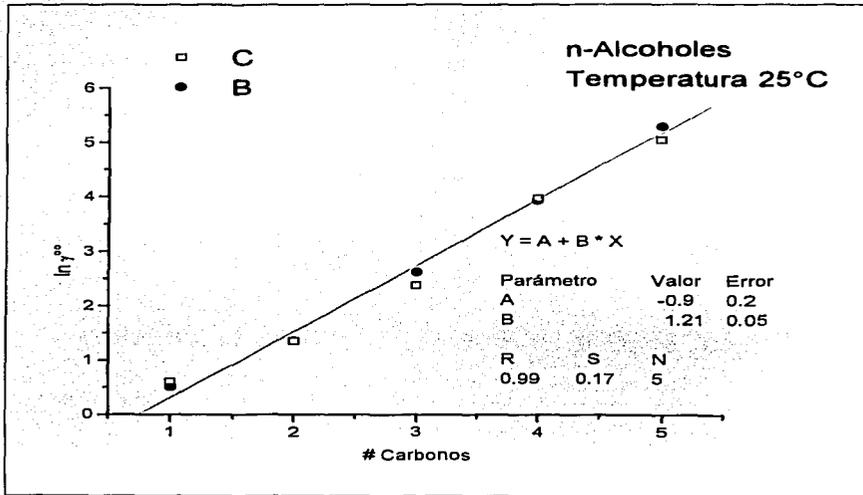


Figura 6.7

debido a los valores consistentes de $\pi^{\circ} / \Gamma_m RT$ que presentan un valor constante, las aproximaciones a los coeficientes de actividad son satisfactorias.



La figura 6.8 presenta la comparación entre los coeficientes de actividad a dilución infinita reportados en la literatura y los obtenidos via tensión superficial:



Comparación de los coeficientes de actividad a dilución infinita via tensión superficial y los reportados en la literatura (*LI*)

Figura 6.8

Donde γ^{∞}_s se refiere a los coeficientes de actividad calculados via equilibrio bullo-superficie y γ^{∞}_b a los coeficientes reportados en la literatura via propiedades de bullo.



El modelo se ajusta satisfactoriamente para las primeras cinco especies de los n-alcoholes, la tabla 6.2 presenta un resumen de los coeficientes de actividad a dilución infinita y los parámetros involucrados:

Tabla 6.2

No. Carbonos	$\ln \gamma^{\infty}_b$	Referencia	$\ln \gamma^{\infty}_s$	$\ln \pi^*/x$	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia
1	0.507	100	0.604	2.18	1.57	21
2	1.366	100	1.350	3.48	2.13	21
3	2.623	100	2.368	5.78	3.42	21
4	3.922	100	3.958	5.95	1.99	83
5	5.286	100	5.038*	7.41	2.37	3

Resumen de los coeficientes de actividad a dilución infinita para los n-alcoholes a 25°C (* calculado a 30°C)

El pronóstico del coeficiente de actividad a dilución infinita de los iso-alcoholes fue satisfactorio, el parámetro $\pi^0/\Gamma_m RT$ no presenta diferencias significativas (Tabla 6.3):

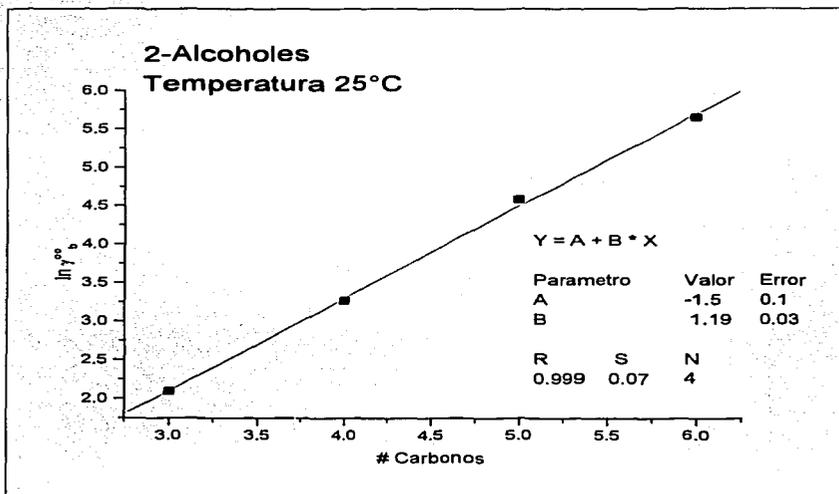
Tabla 6.3

	Temperatura °C	γ^{∞}_b	Referencia	γ^{∞}_s	$\ln \pi^*/x$	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia
iso-Propanol	25.0	7.61	108	7.91	4.34	2.28	21
iso-Butanol	25.0	44.50	108	41.05	6.41	2.70	88

Resumen de los coeficientes de actividad a dilución infinita Para los iso-alcoholes a 25°C



Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos para los 2-alcoholes reportados en la literatura usando propiedades de bulto (L/V):



Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos para los 2-alcoholes a 25°C reportados en la literatura

Figura 6.9

La contribución por cada grupo $-CH_2-$ es de 1.19 unidades, la gráfica 6.9 presenta buena correlación y tendencia, garantizando la calidad de los datos reportados en la literatura.



Los coeficientes de actividad a dilución infinita vía tensión superficial para los 2-alcoholes presentan buenas aproximaciones (Tabla 6.4):

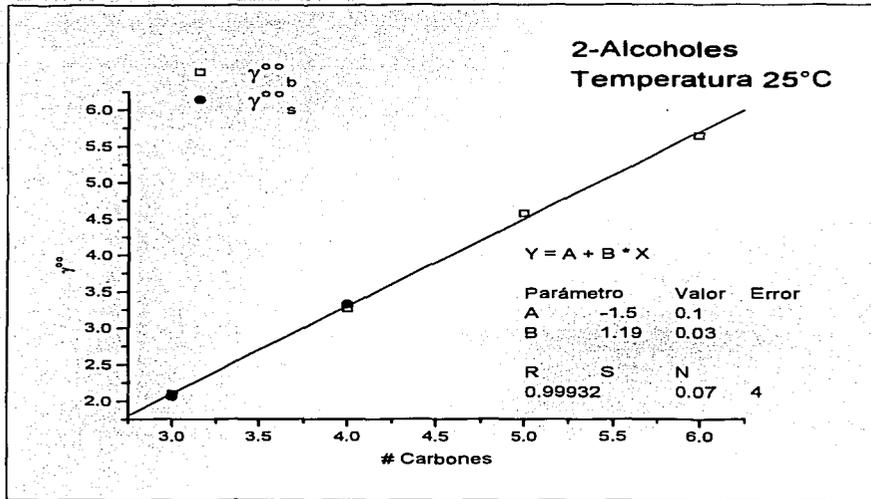
Tabla 6.4

	Temperatura °C	γ^{∞}_b	Referencia	γ^{∞}_s	$\ln \pi^*/x$	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia
2-Propanol	25.0	8.13	21	7.91	4.34	2.28	21
2-Butanol	25.0	26.20	21	27.93	5.74	2.42	83
2-Pentanol	25.0	96.90	21	-	-	-	-
2-Hexanol	25.0	282.00	21	-	-	-	-

Resumen de los coeficientes de actividad a dilución infinita para los 2-alcoholes a 25°C



La figura 6.10 presenta la comparación entre los coeficientes de actividad a dilución infinita reportados en la literatura y los obtenidos vía tensión superficial:



Comparación de los coeficientes de actividad a dilución infinita vía tensión superficial y los reportados en la literatura (*LV*)

Figura 6.10

donde γ^{∞}_s se refiere a los coeficientes de actividad calculados vía equilibrio bullo-superficie y γ^{∞}_b a los coeficientes reportados en la literatura vía propiedades de bullo.

FÓRMULA

SISTEMA

CETONAS

 $C_3H_6O-H_2O$

Acetona + Agua

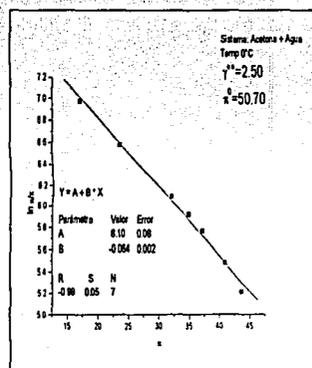
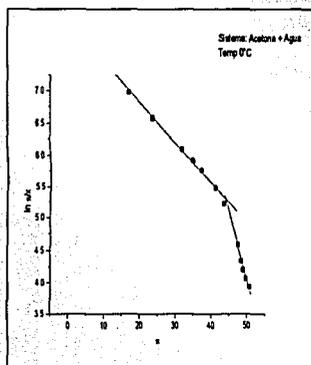
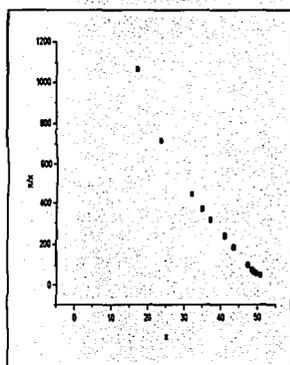
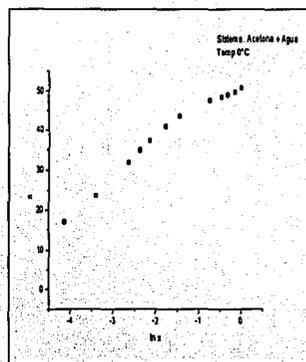
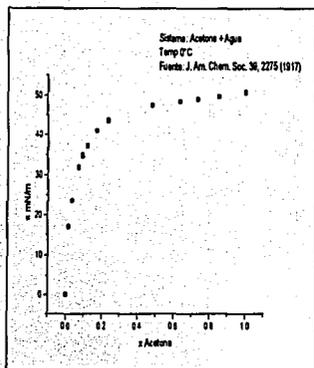
$T^\circ C$	γ_{ob}^{oo} Lit	Referencia	$T^\circ C$	γ_{os}^{oo} TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
			0.0	2.50	8.106	15.54	50.70	3.26	48	Peso de gota
15.0	5.83	102								
15.0	6.49	51								
			20.0	2.62	8.127	15.00	49.03	3.27	49	Capilar
24.1	7.96	111								
25.0	7.30	51	25.0	2.52	8.232	14.62	49.69	3.40	48	Peso de gota
25.0	7.31	99	25.0	1.46	9.135	10.06	48.98	4.86	50	Capilar
25.0	7.56	104								
25.0	21.06	95								
25.0	61.86	114								
30.0	6.55	27								
30.0	7.42	102								
30.0	7.69	107								
30.0	7.70	115								
30.0	59.11	114								



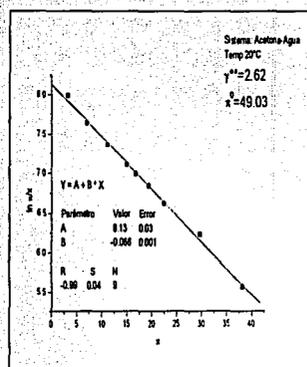
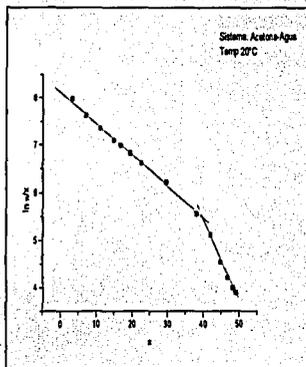
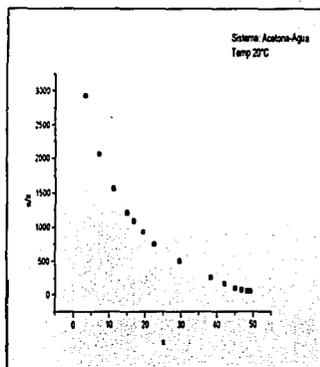
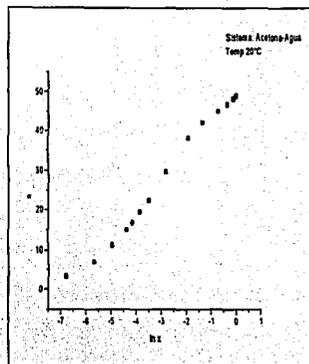
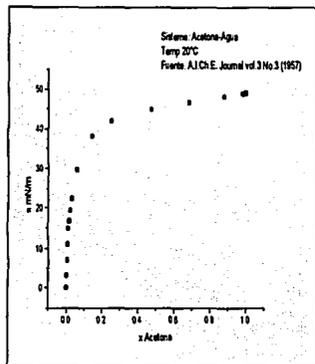
C₃H₆O-H₂O**Acetona + Agua**

	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{b}}$			$\gamma^{\text{oo}}_{\text{s}}$							
$T^{\circ}\text{C}$	Lit	Referencia		$T^{\circ}\text{C}$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
35.0	6.99	51									
35.0	7.00	52									
35.0	10.96	27									
35.0	56.85	114									
40.0	8.90	98									
45.0	7.65	51		45.0	2.54	8.230	14.28	48.68	3.40	48	Peso de gota
45.0	8.99	102									
50.0	9.36	29		50.0	2.85	8.084	15.37	48.48	3.15	49	Capilar
60.0	10.80	98									
100.0	9.01	53									

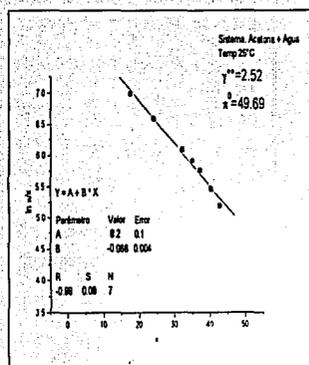
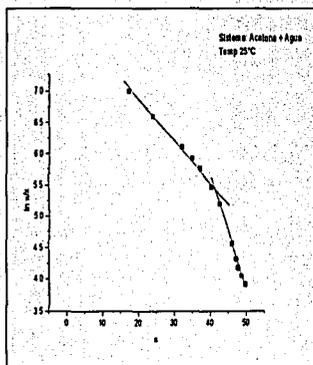
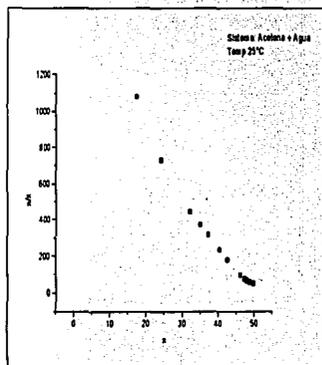
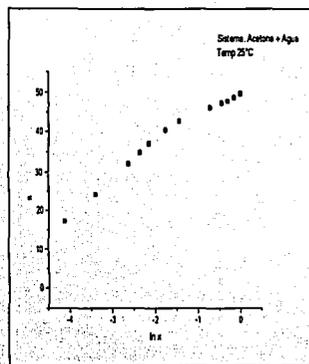
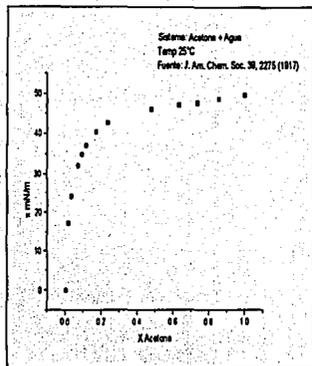
Acetona + Agua 0°C



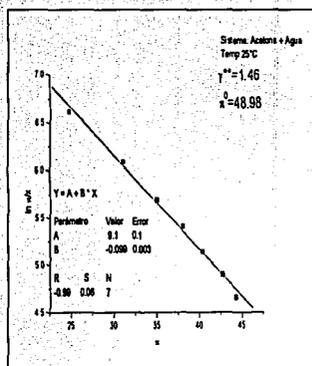
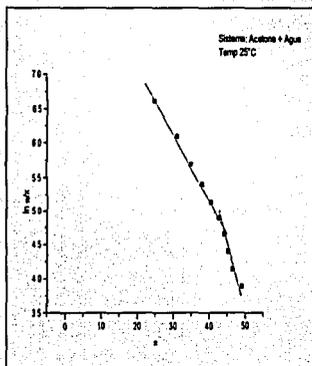
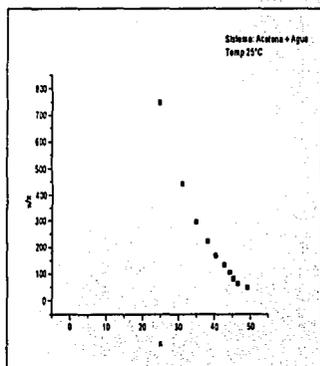
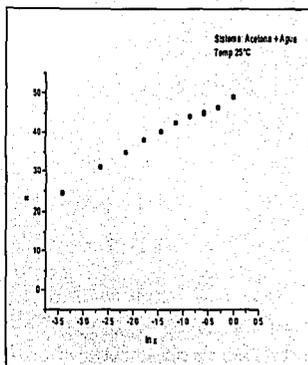
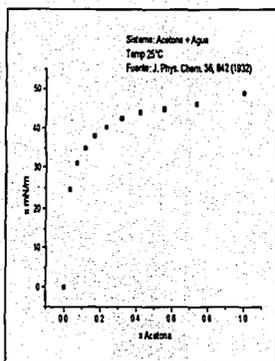
Acetona + Agua 20°C



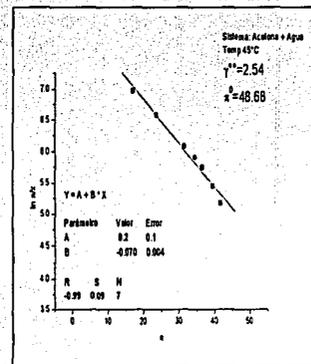
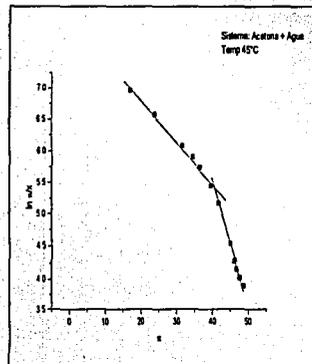
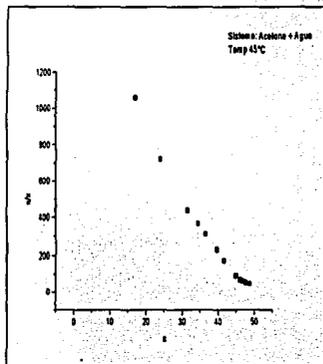
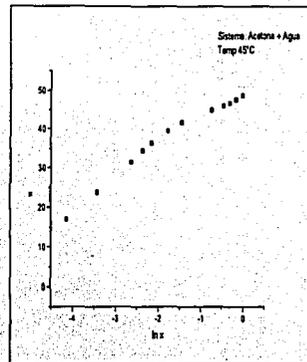
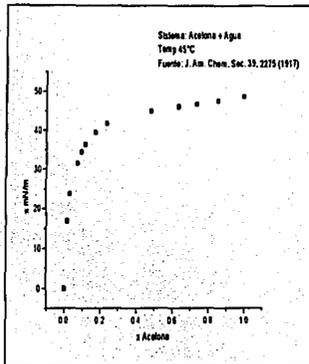
Acetona + Agua 25°C



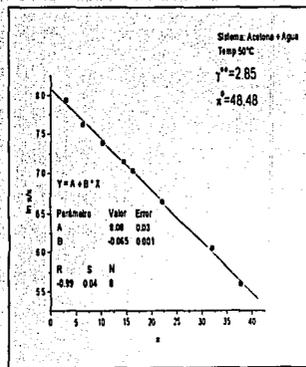
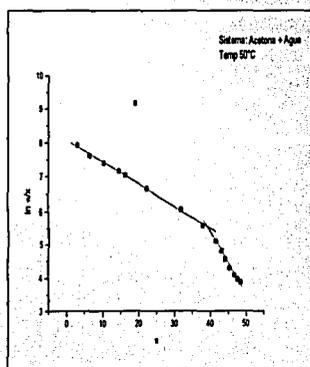
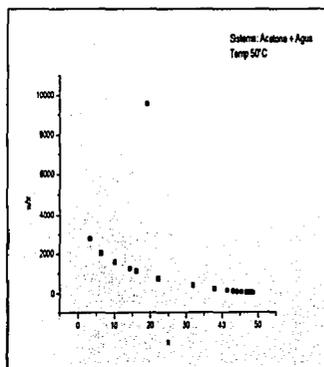
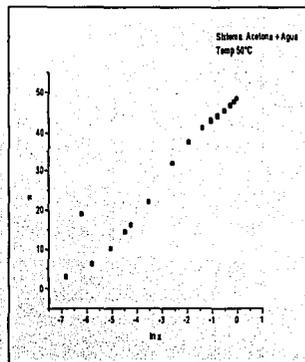
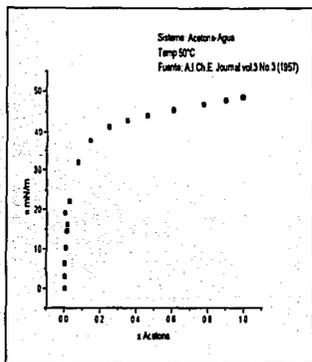
Acetona + Agua 25°C



Acetona + Agua 45°C



Acetona + Agua 50°C

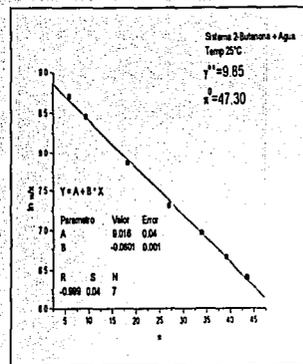
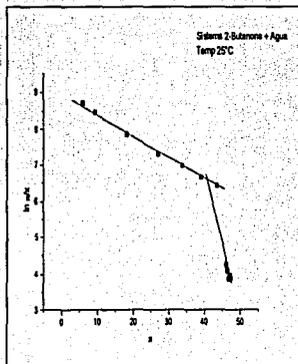
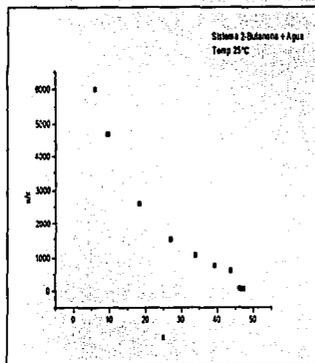
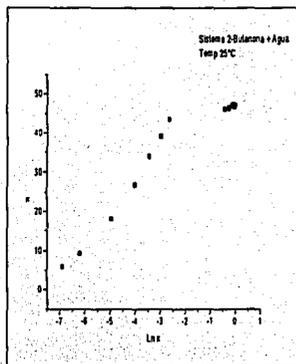
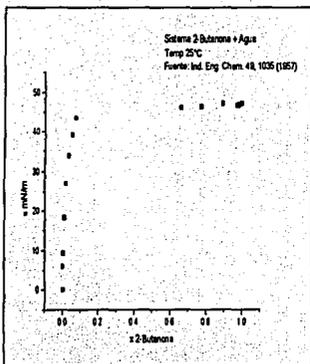


C₄H₈O-H₂O**2-Butanona + Agua**

	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{b}}$			$\gamma^{\text{oo}}_{\text{s}}$							
$T^{\circ}\text{C}$	Lit	Referencia		$T^{\circ}\text{C}$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^{θ}	$\pi^{\theta}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	26.1	54									
				25.0	9.85	9.015	16.47	47.30	2.87	84	Anillo de du-Nouy
35.0	28.3	54									
50.0	32.5	54									
60.0	31.9	55									
60.0	29	56									
70.0	31.9	55									



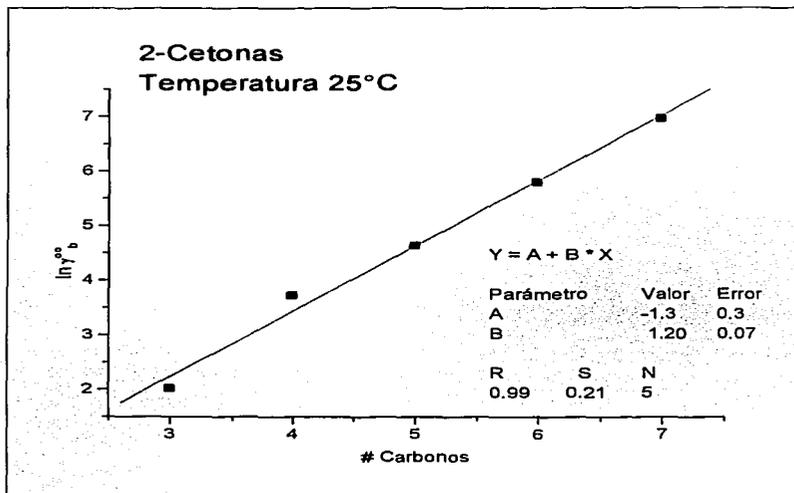
2-Butanona + Agua 25°C





Cetonas:

Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos reportados en la literatura usando propiedades de bulto (L/V):



Coefficientes de actividad a dilución infinita en función del número de carbonos para las 2-Cetonas a 25°C reportados en la literatura

Figura 6.11

La contribución por cada grupo $-CH_2-$ es de 1.20 unidades, la figura 6.11 presenta buena correlación y tendencia, garantizando la consistencia de los datos encontrados en la literatura.



El coeficiente de actividad a dilución infinita para la acetona no presenta dependencia con la temperatura, todos los casos siguen el comportamiento de Volmer en un rango amplio de concentraciones, al igual que la 2-butanona. Los coeficientes de actividad a dilución infinita calculados vía tensión superficial son inferiores a los reportados en la literatura.

Los métodos empleados en la determinación de los datos de tensión superficial son sistemas abiertos. Las cetonas son sistema muy susceptibles de presentar fluctuaciones significativas debido a la pérdida de material en la superficie pues poseen altas presiones de vapor. Es recomendable disponer de datos utilizando sistemas cerrados y de-gasificados.

Diferentes modelos que utilizan propiedades de bulbo (L/V) predicen coeficientes de actividad a dilución infinita para la acetona cuyos valores difieren hasta en un factor de tres*.

* Roger P. ; J. Chem. Eng. Data, 40, 738 (1995)

FÓRMULA

SISTEMA

GLICOLES

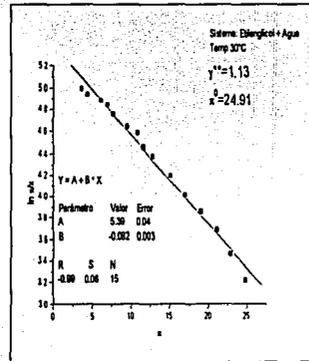
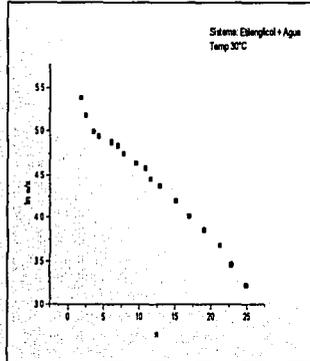
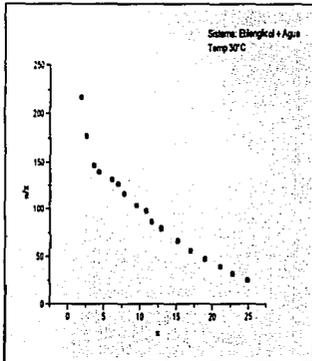
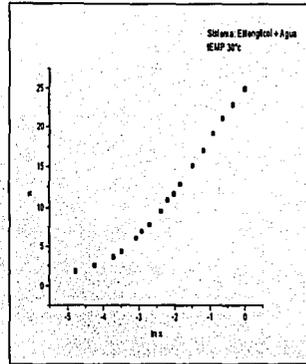
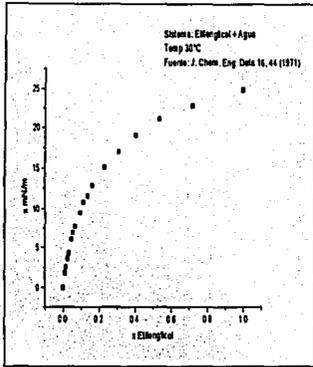
 $C_2H_6O_2-H_2O$

Etilenglicol + Agua

γ^{00}_b			γ^{00}_s								
$T^\circ C$	Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
			30	1.13	1.00	5.386	12.17	24.91	2.05	89	Capilar
50.0	0.83	57									
60.0	0.87	58									
65.1	0.17	59									
77.7	0.70	59									
80.0	29.2	60									
90.3	0.68	59									



Etilengcol + Agua



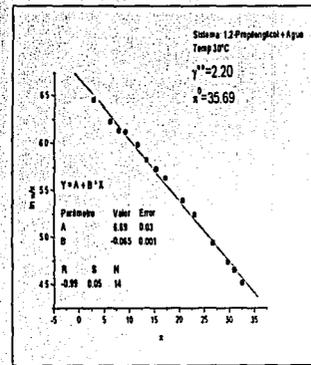
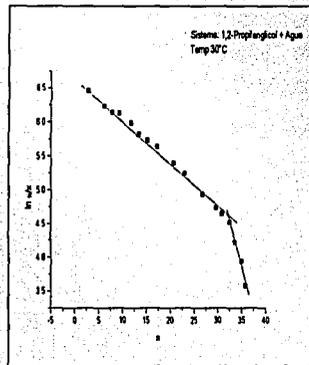
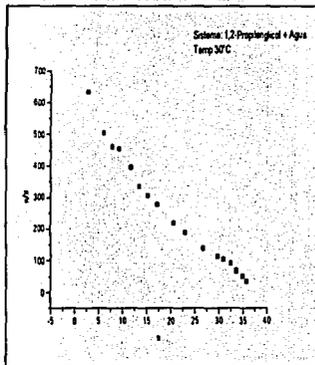
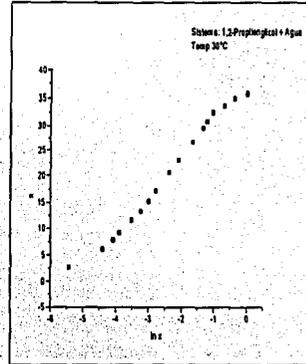
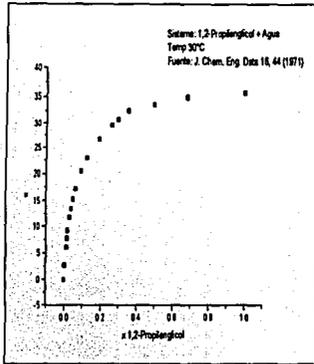
$C_3H_8O_2-H_2O$

1, 2-Propilenglicol + Agua

$T^{\circ}C$	γ^{oo}_b		$T^{\circ}C$	γ^{oo}_s					Referencia	Método
	Lit	Referencia		TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$		
15.0	1.22	62								
20.0	1.12	62								
23.6	1.0±0.1	14								
25.0	0.83	62								
30.0	0.91	62	30.0	2.20	6.686	15.36	35.69	2.32	89	Capilar
35.0	1.06	62								
35.1	1.1±0.1	14								
45.0	1.13	62								
45.6	1.2±0.1	14								
50.0	1.20	62								
55.3	1.2±0.2	14								
64.7	1.3±0.2	14								
75.1	1.3±0.2	14								



1, 2-Propilenglicol + Agua 30°C



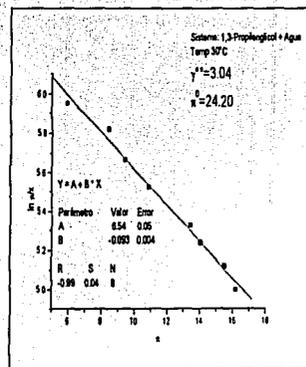
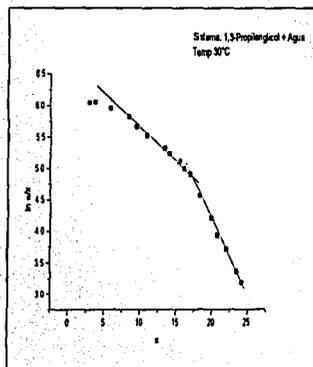
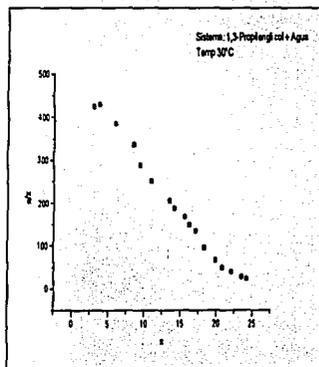
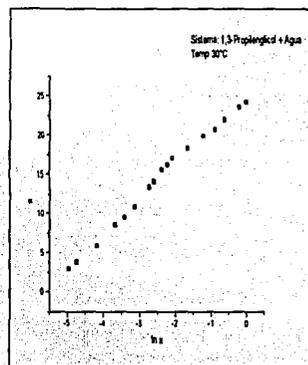
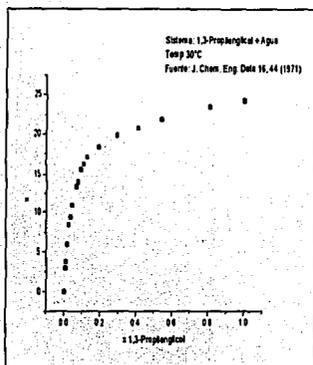
$C_3H_8O_2-H_2O$

1, 3-Propilenglicol + Agua

$T^{\circ}C$	γ^{∞}_b Lit	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{∞}_s TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
24.0	1.2±0.2	14								
			30.0	3.04	6.545	10.76	24.20	2.23	89	Capilar
34.0	1.2±0.2	14								
45.0	1.7±0.2	14								
55.0	1.8±0.2	14								
65.0	1.9±0.2	14								
74.0	1.9±0.2	14								



1, 3-Propilenglicol + Agua 30°C



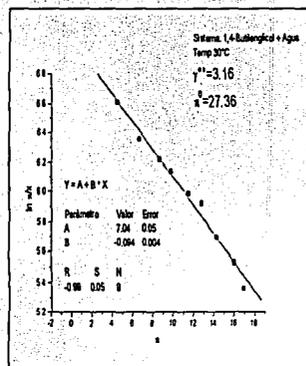
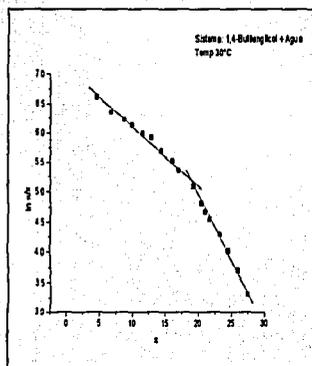
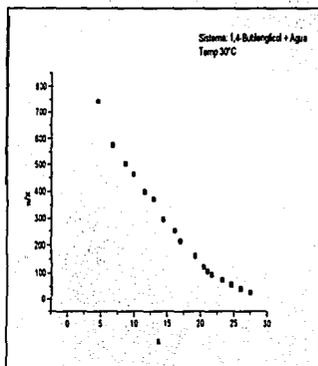
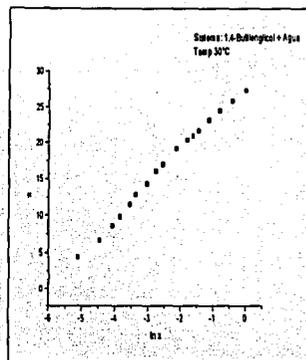
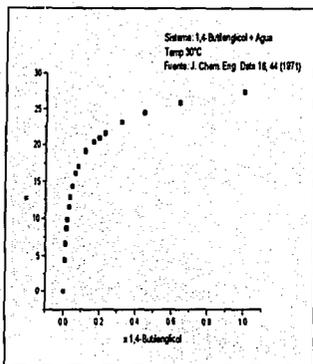
$C_4H_{10}O_2-H_2O$

1, 4-Butilenglicol + Agua

$T^{\circ}C$	γ^{oo}_b Lit	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{oo}_s TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
26.0	2.8±0.3	14								
			30.0	3.16	7.041	10.60	27.36	2.58	89	Capilar
36.0	2.8±0.3	14								
45.0	2.9±0.3	14								
53.0	3.0±0.3	14								
64.0	3.0±0.3	14								
76.0	3.1±0.4	14								



1, 4-Butilenglicol + Agua 30°C

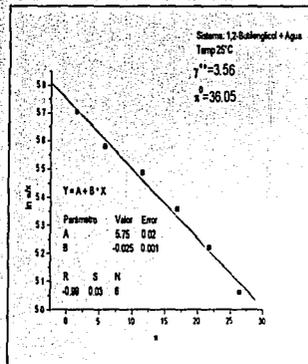
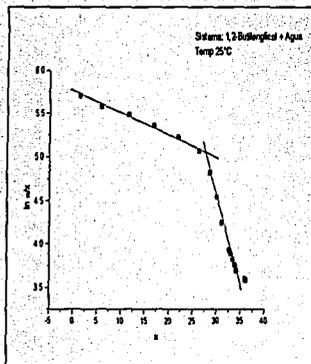
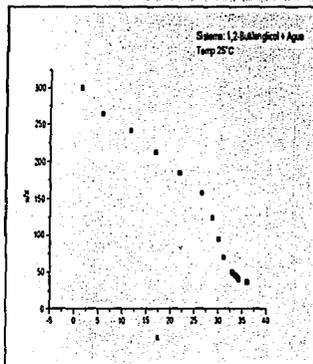
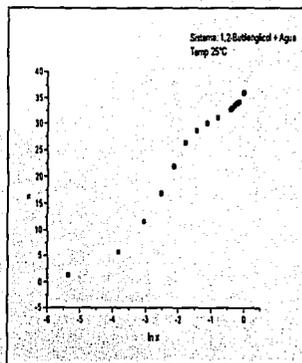
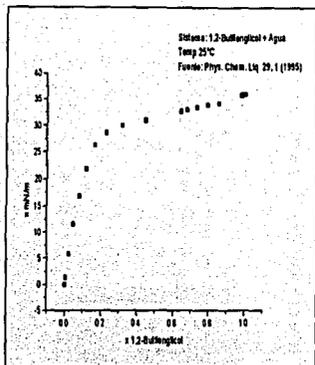


$C_4H_{10}O_2-H_2O$

1, 2-Butilenglicol + Agua

	γ^{∞}_b				γ^{∞}_s						
$T^{\circ}C$	Lit	Referencia		$T^{\circ}C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
				25.0	3.56	5.746	40.51	36.05	0.88	90	Se desconoce
26.0	2.0±0.2	14									
35.0	2.1±0.2	14									
45.0	2.2±0.2	14									
54.0	2.3±0.3	14									
65.0	2.4±0.3	14									
75.0	2.4±0.3	14									

1, 2-Butilenglicol + Agua 25°C



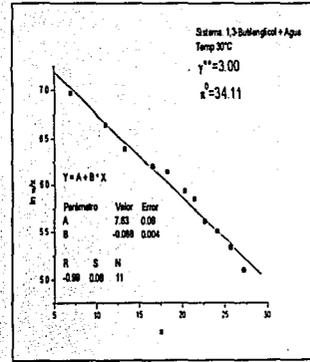
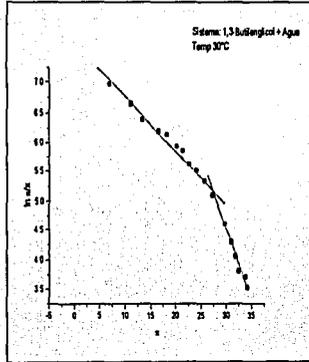
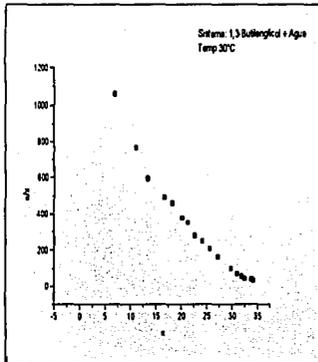
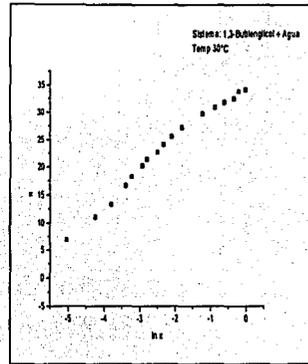
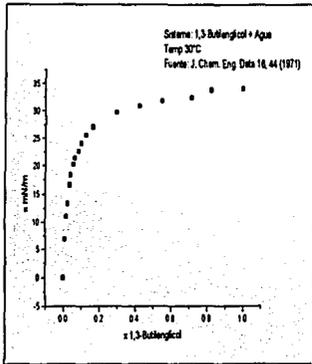


1, 3-Butilenglicol + Agua

$T^{\circ}C$	γ^{oo}_b			$T^{\circ}C$	γ^{oo}_s						
$T^{\circ}C$	Lit	Referencia		$T^{\circ}C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
26.0	2.2±0.2	14									
				30.0	3.00	7.628	11.37	34.11	3.00	89	Capilar
35.0	2.3±0.2	14									
45.0	2.4±0.2	14									
54.0	2.4±0.3	14									
65.0	2.5±0.3	14									
74.0	2.6±0.3	14									



1, 3-Butilenglicol + Agua 30°C



**Glicoles:**

En todos los casos reportados en este trabajo el modelo de Volmer se presenta en amplios intervalos de presión ($0 \leq \pi \leq 30$), los coeficientes de actividad a dilución infinita vía tensión superficial superan a los reportados vía propiedades de bullo (L/V) sin embargo se mantienen dentro del mismo orden de magnitud. En este tipo de sistemas se consideró que los métodos para calcular γ^{∞}_b utilizando propiedades líquido-vapor presentan fallas debido a que no se alcanza el equilibrio con facilidad debido a las bajas presiones de vapor de los glicoles, mientras que la superficie adquiere rápidamente el equilibrio.

FÓRMULA

SISTEMA

AMIDAS

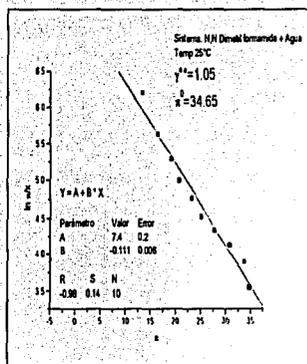
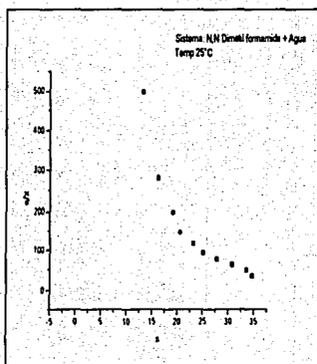
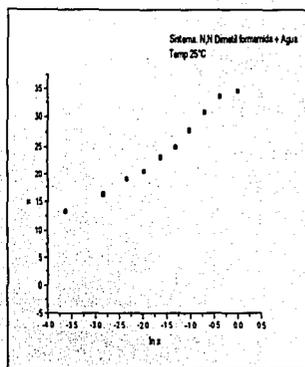
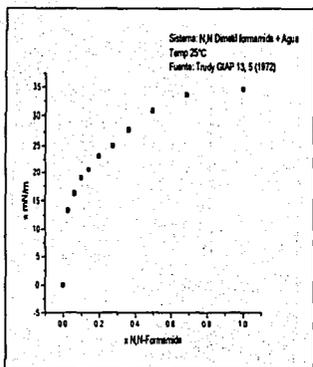
 $C_3H_7NO \cdot H_2O$

N, N-Dimetilformamida + Agua

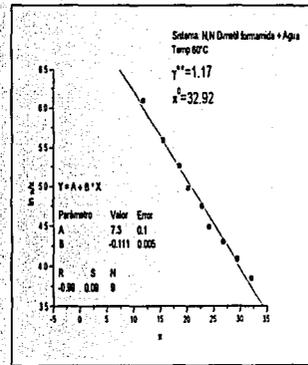
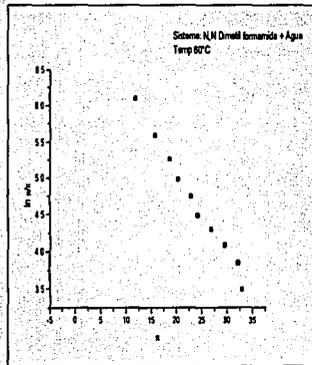
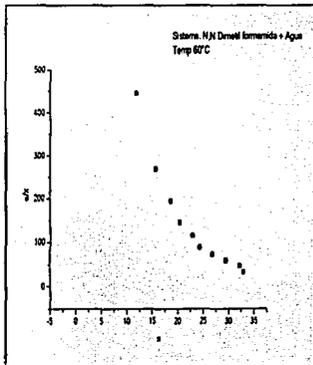
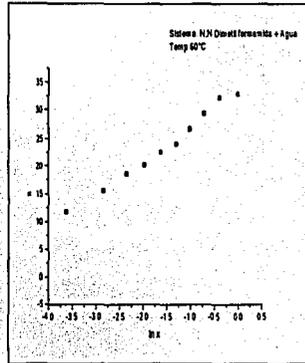
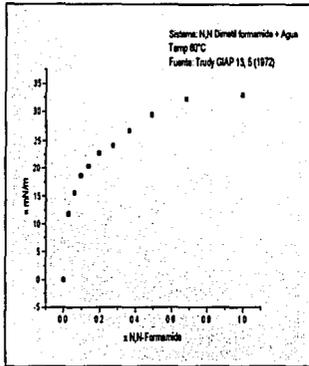
γ^{oo}_b			γ^{oo}_s								
$T^\circ C$	Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	8.30	36	25.0	1.05	1.00	7.449	8.98	34.65	3.86	91	Se desconoce
			60.0	1.17	1.00	7.322	8.97	32.92	3.67	91	Se desconoce



N, N-Dimetilformamida + Agua 25°C



N, N-Dimetilformamida + Agua 60°C



**Amidas:**

Las soluciones presentan el comportamiento de una solución ideal, sin embargo el coeficiente de actividad a dilución infinita reportado en la literatura dista de los obtenidos vía tensión superficial. Debido a la escasa información con que se cuenta sería prematuro emitir un juicio acerca del comportamiento de las amidas para su determinación de coeficientes de actividad a dilución infinita vía propiedades de superficie.

FÓRMULA

SISTEMA

NITRILOS

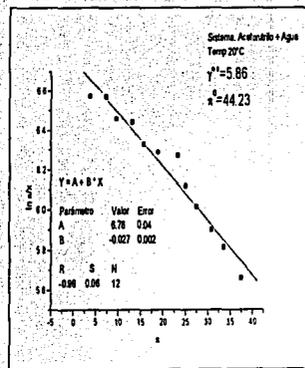
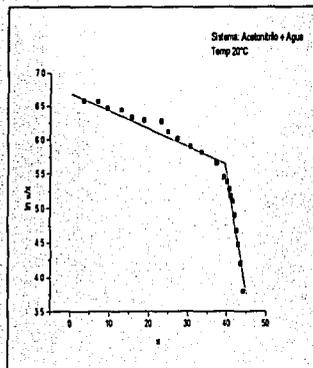
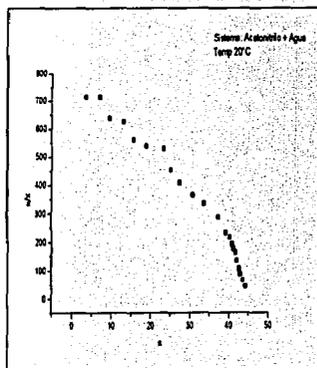
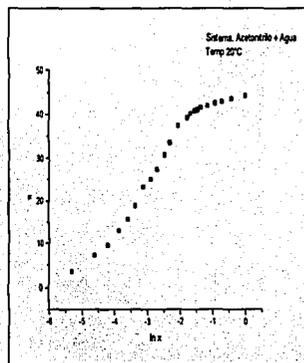
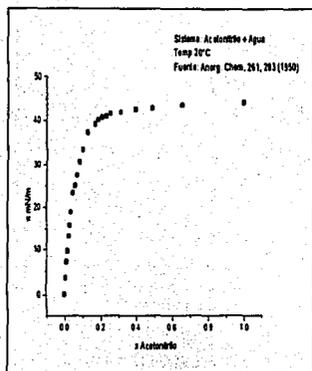
 $C_2H_3N-H_2O$

Acetonitrilo + Agua

	γ^{oo}_b				γ^{oo}_s						
$T^\circ C$	Lit	Referencia		$T^\circ C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	9.24	63		20.0	5.86	6.758	36.83	44.23	1.20	92	Se desconoce
50.0	12.8	64									
50.0	13.15	31									
60.0	12.56	65									



Acetonitrilo + Agua 20°C



**Nitrilos:**

Solamente se analizó el caso del acetonitrilo el cual sigue el comportamiento de Volmer en un intervalo amplio de concentración, los datos presentan fluctuaciones experimentales y el coeficiente de actividad a dilución infinita queda por debajo del reportado aunque dentro del mismo orden de magnitud. El acetonitrilo posee una alta presión de vapor, por lo que se recomienda el uso de un sistema cerrado y de-gasificado para la determinación de la tensión superficial.

FÓRMULA

SISTEMA

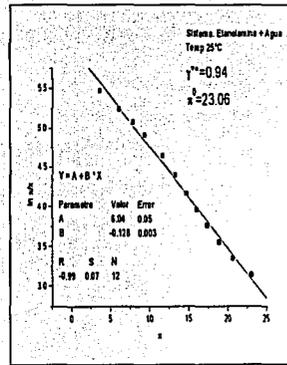
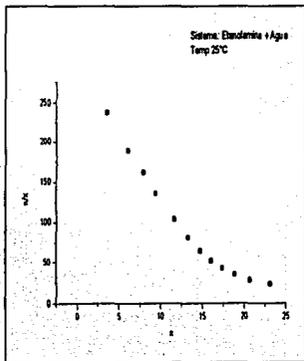
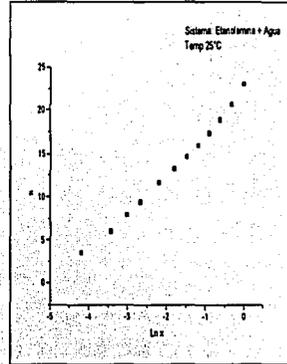
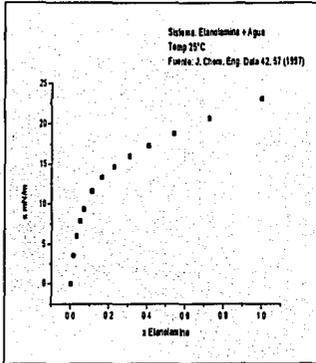
AMINAS

 $C_2H_7NO-H_2O$

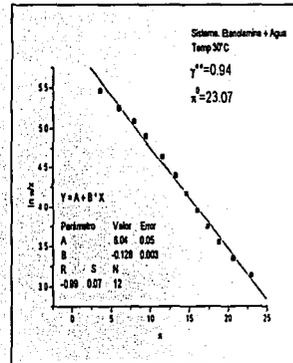
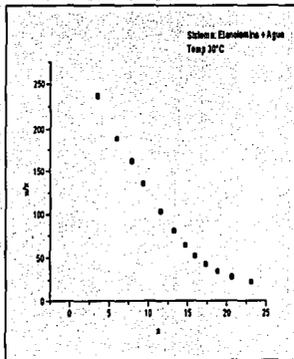
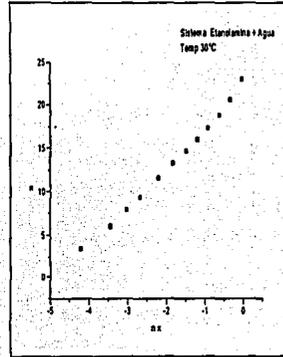
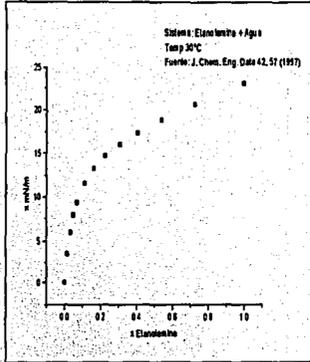
Etanolamina + Agua

$T^{\circ}C$	γ°_b	Referencia	$T^{\circ}C$	TS	γ°_s Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	0.20	66	25.0	0.94	1.00	6.040	7.80	23.06	2.96	67	Placa de Wilhelmy
			30.0	0.94	1.00	6.037	7.81	23.07	2.95	67	Placa de Wilhelmy
35.0	0.23	66	35.0	0.94	1.00	6.014	7.87	23.08	2.93	67	Placa de Wilhelmy
			40.0	0.94	1.00	6.027	7.84	23.09	2.94	67	Placa de Wilhelmy
			45.0	0.94	1.00	6.022	7.86	23.11	2.94	67	Placa de Wilhelmy
			50.0	0.94	1.00	6.020	7.87	23.11	2.94	67	Placa de Wilhelmy
60.0	0.27	59									
78.0	0.32	59									
91.0	0.20	59									

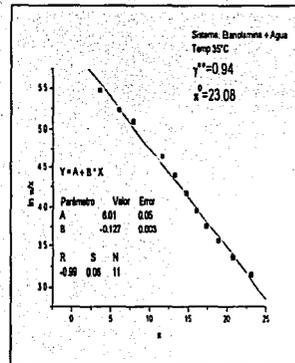
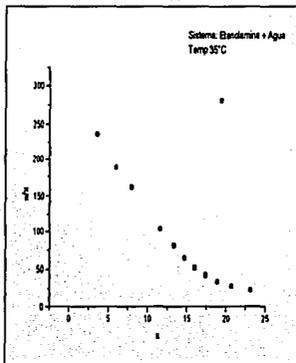
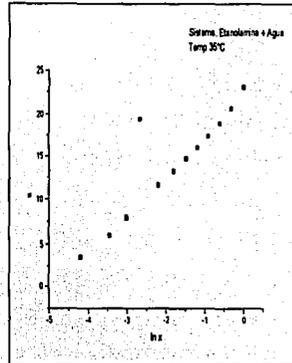
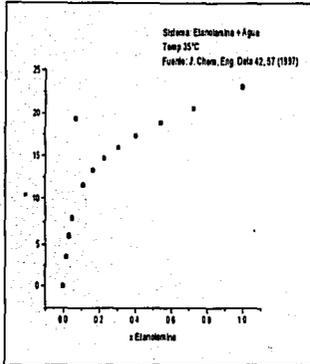
Etanolamina + Agua 25°C



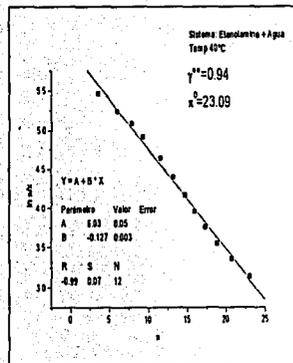
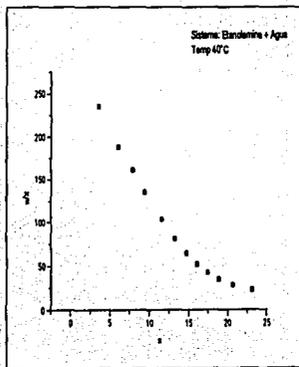
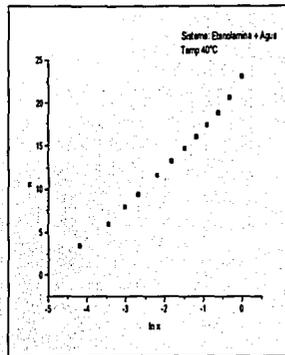
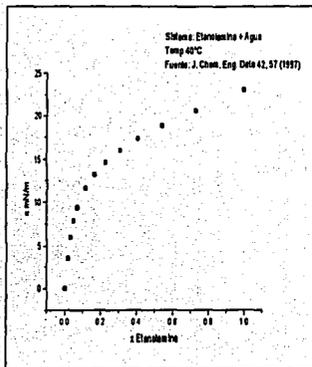
Etanolamina + Agua 30°C



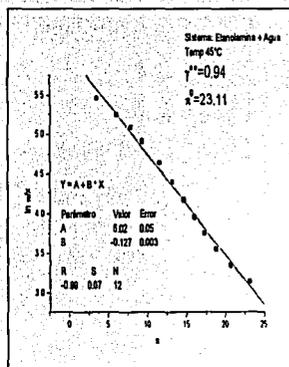
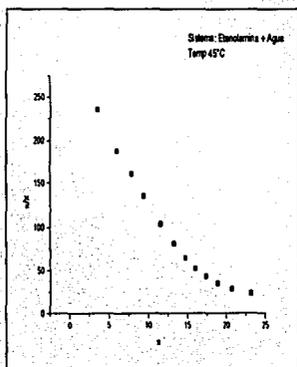
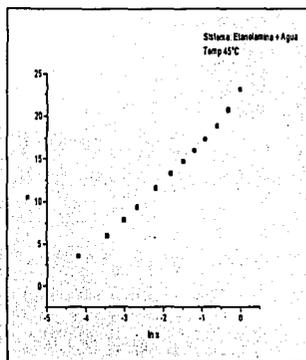
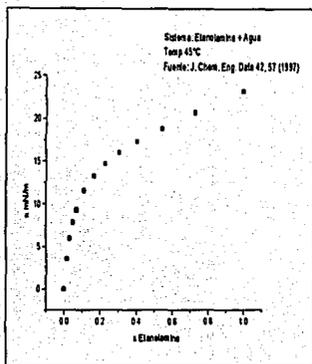
Etanolamina + Agua 35°C



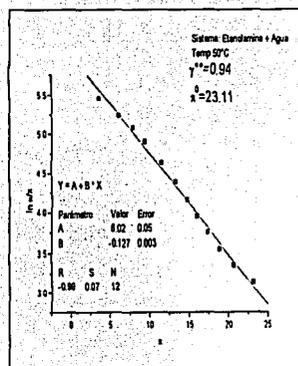
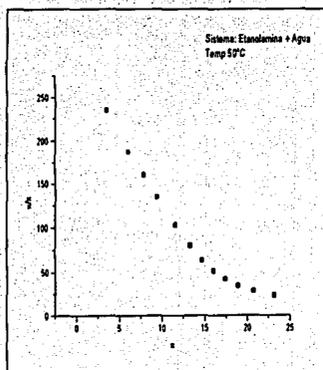
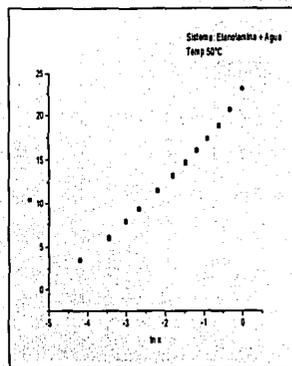
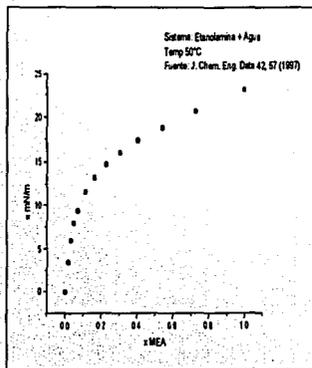
Etanolamina + Agua 40°C



Etanolamina + Agua 45°C



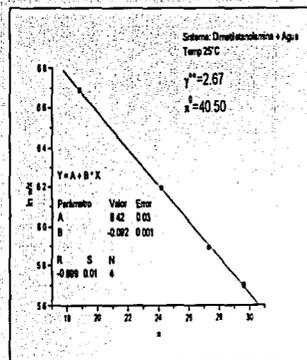
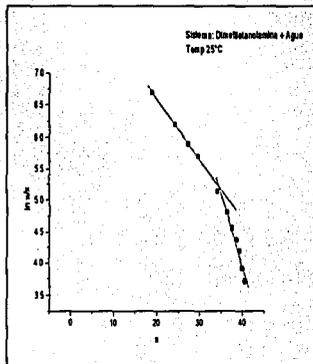
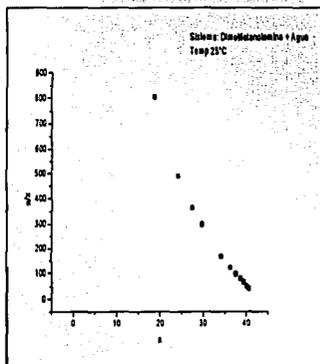
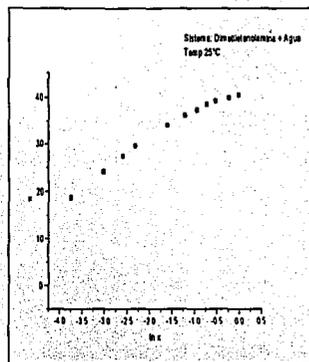
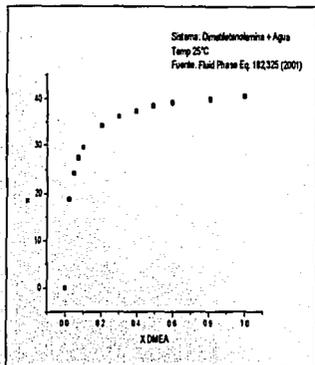
Etanolamina + Agua 50°C



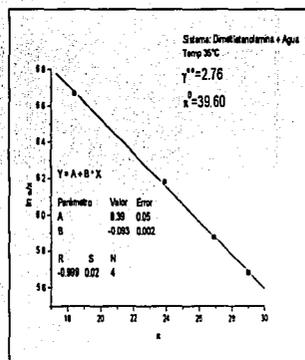
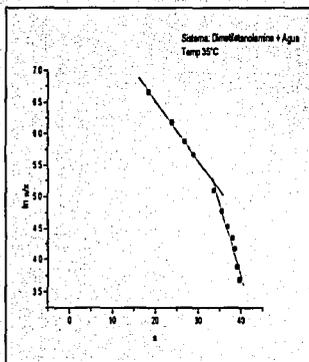
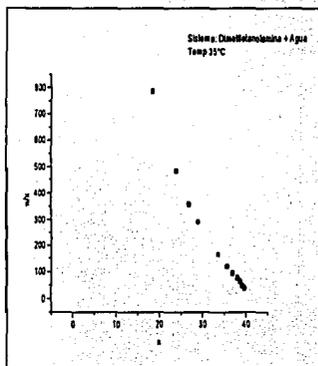
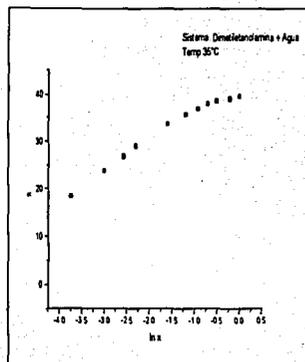
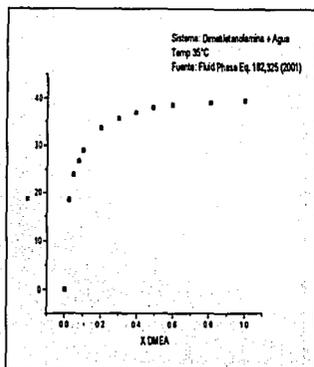
C₄H₁₁NO-H₂O**Dimetiletanolamina (DMEA) + Agua**

$T/^{\circ}\text{C}$	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{b}}$	Referencia	$T/^{\circ}\text{C}$	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{s}}$	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^{θ}	$\pi^{\theta}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	0.64	66	25.0	2.67	8.424	10.83	40.50	3.74	68	Capilar
35.0	0.81	66	35.0	2.76	8.396	10.70	39.60	3.70	68	Capilar
			45.0	2.62	8.502	9.99	38.80	3.88	68	Capilar
			55.0	2.69	8.436	9.94	37.90	3.81	68	Capilar

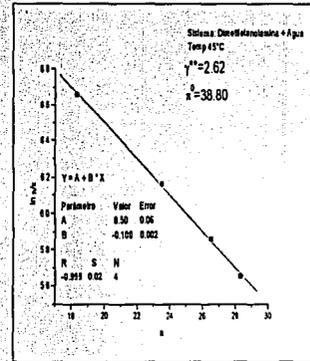
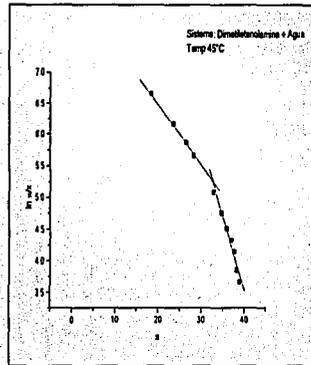
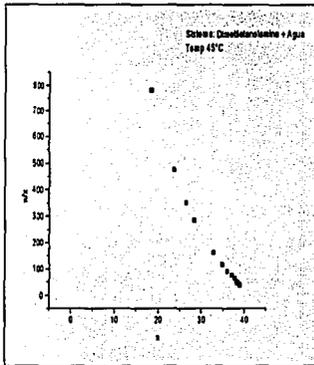
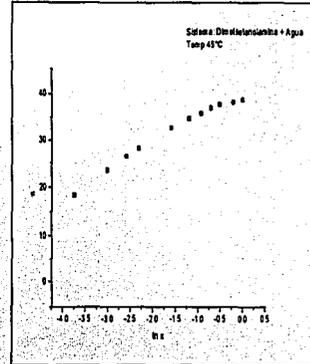
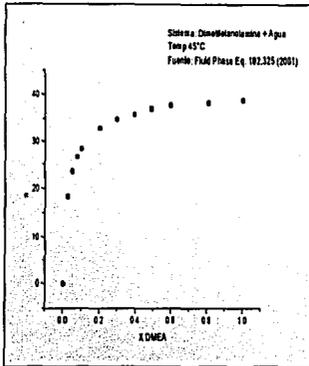
Dimetiletanolamina (DMEA) + Agua 25°C



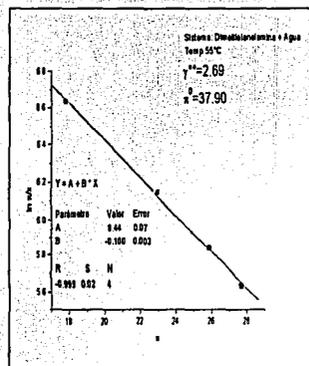
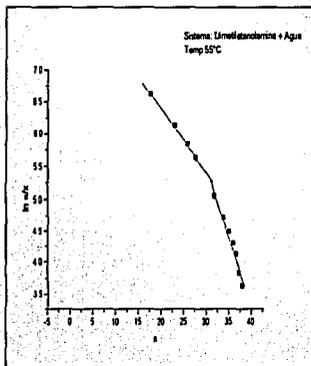
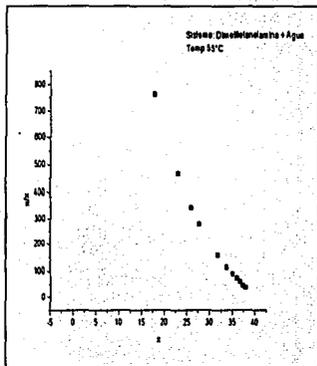
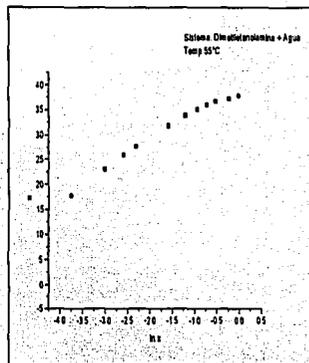
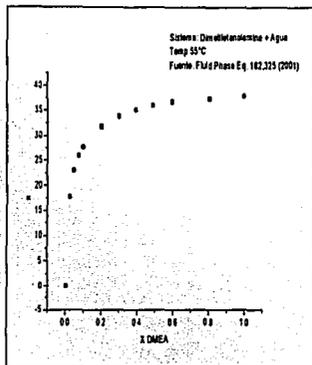
Dimetiletanolamina (DMEA) + Agua 35°C



Dimetiletanolamina (DMEA) + Agua 45°C



Dimetiletanolamina (DMEA) + Agua 55°C



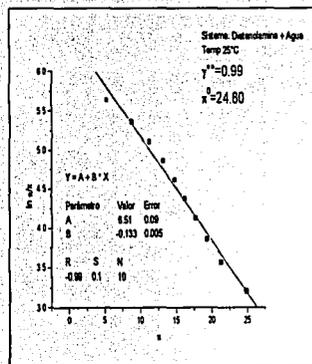
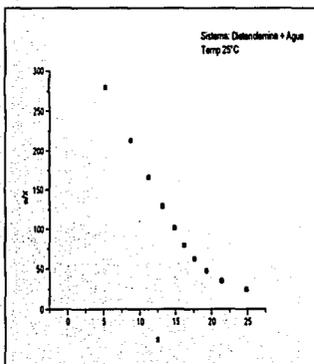
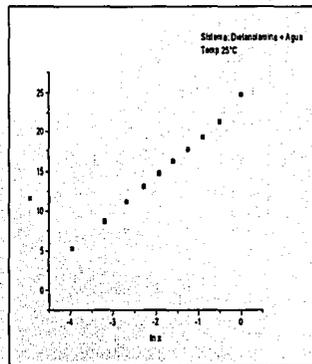
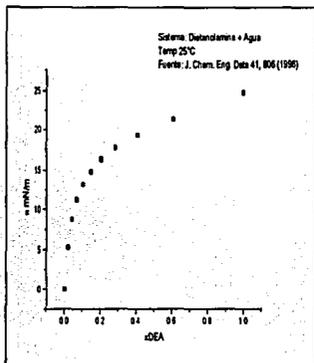


Dietanolamina (DEA) + Agua

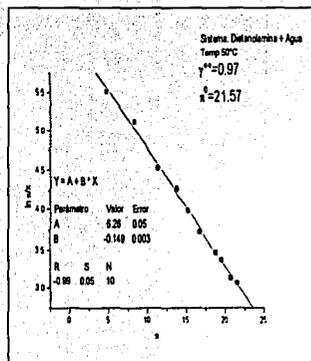
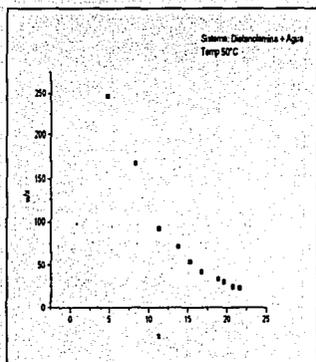
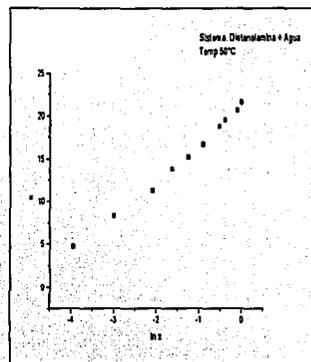
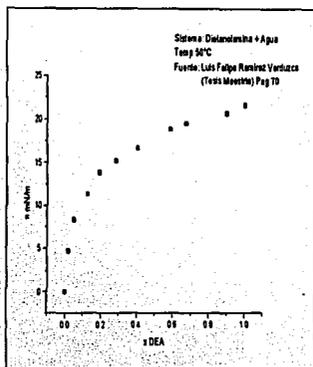
γ^{oo}_b			γ^{oo}_s								
$T^\circ C$	Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	1.13	36	25.0	0.99	1.00	6.509	7.50	24.80	3.31	93	Placa de Wilhelmy
			50.0	0.97	1.00	6.265	6.70	21.57	3.23	69	Capilar
			60.0	0.95	1.00	6.186	6.47	20.70	3.20	69	Capilar
			70.0	0.94	1.00	6.023	6.39	19.78	3.09	69	Capilar
			80.0	0.96	1.00	5.790	6.49	18.82	2.90	69	Capilar
			90.0	0.97	1.00	5.492	6.78	17.87	2.63	69	Capilar
			100.0	0.99	1.00	5.198	7.08	16.83	2.37	69	Capilar



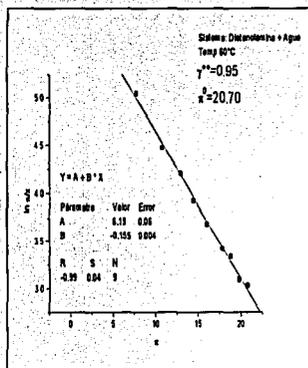
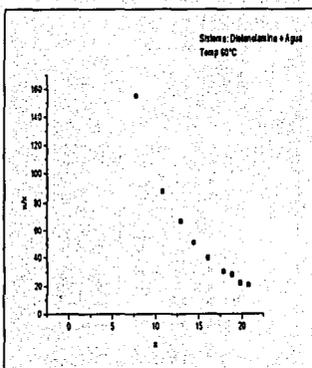
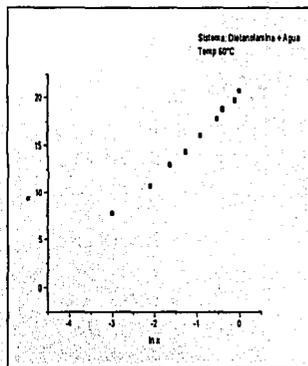
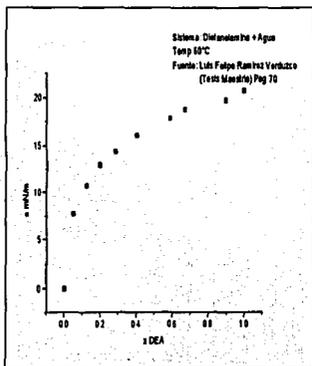
Dietanolamina (DEA) + Agua 25°C



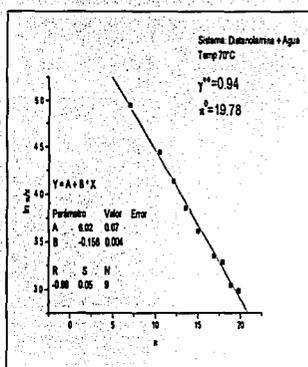
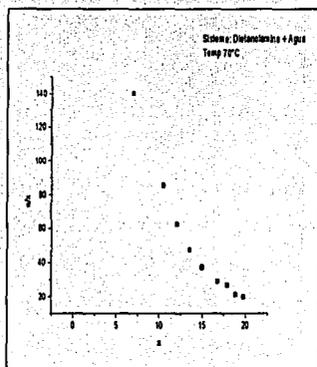
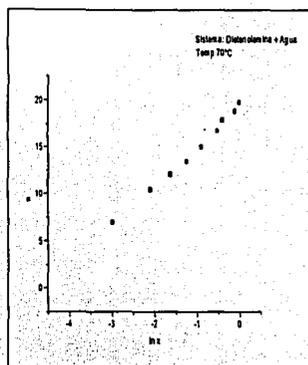
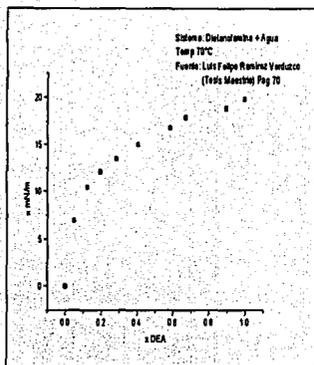
Dietanolamina (DEA) + Agua 50°C



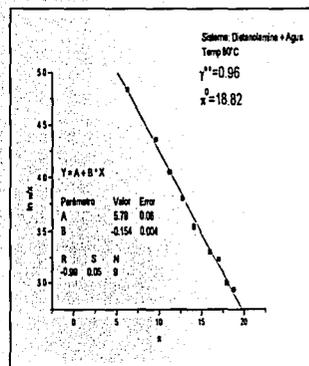
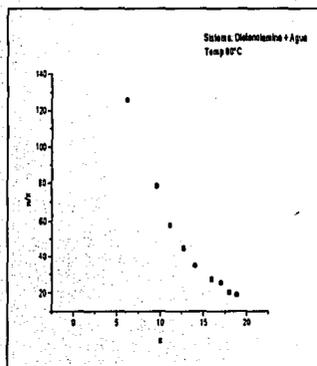
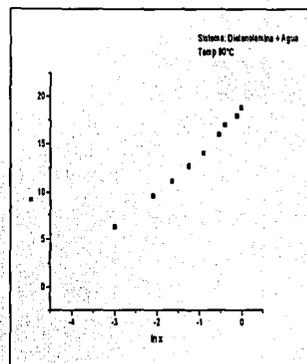
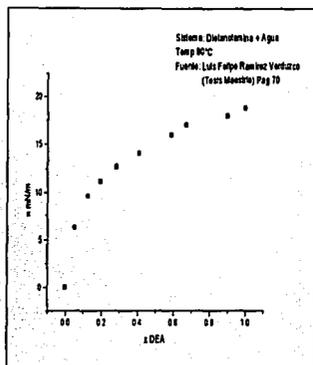
Dietanolamina (DEA) + Agua 60°C



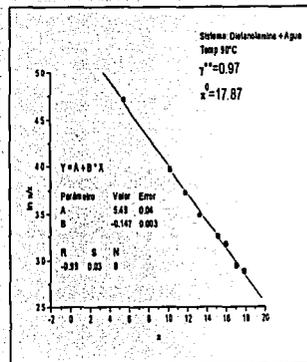
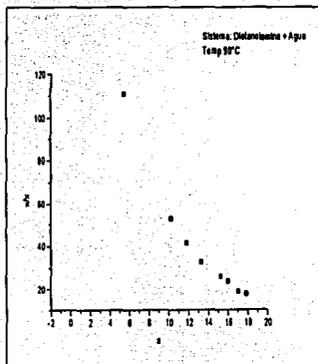
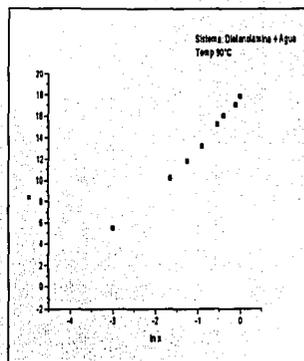
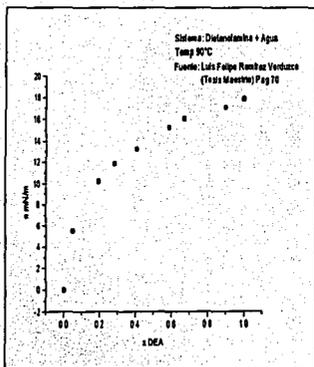
Dietanolamina (DEA) + Agua 70°C



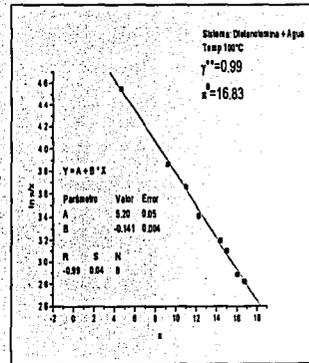
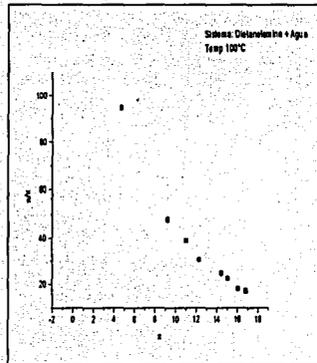
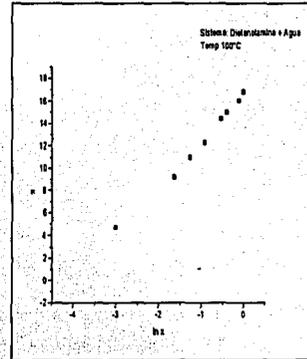
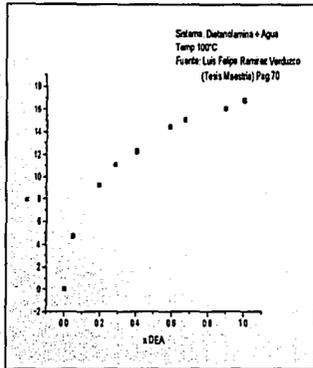
Dietanolamina (DEA) + Agua 80°C



Dietanolamina (DEA) + Agua 90°C



Dietanolamina (DEA) + Agua 100°C



**Aminas:**

La etanol-amina y dietanol-amina presentan el comportamiento de una solución ideal, es decir, siguen el comportamiento de Volmer en todo el intervalo de composición mientras que la dimetil-etanol-amina sigue el comportamiento de Volmer en un intervalo amplio de concentración. En las tres especies los coeficientes de actividad a dilución infinita calculados vía tensión superficial superan a los reportados en la literatura vía propiedades (L/V), este comportamiento se atribuye a las bajas presiones de vapor que poseen las aminas y en la dificultad de alcanzar equilibrio (L/V) mientras que la superficie lo adquiere fácilmente.

FÓRMULA

SISTEMA

ÉTERES

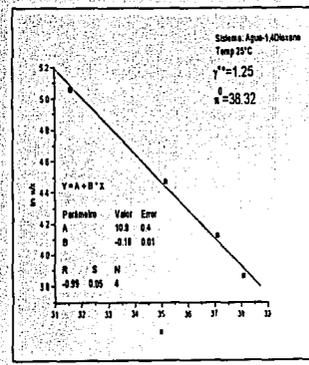
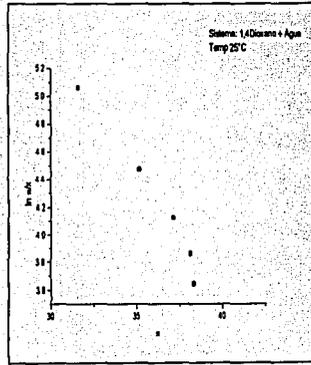
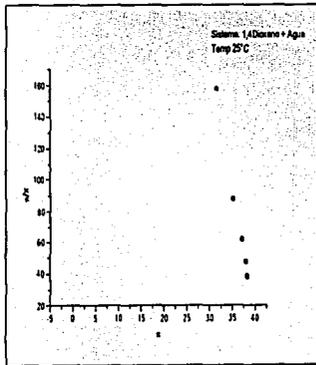
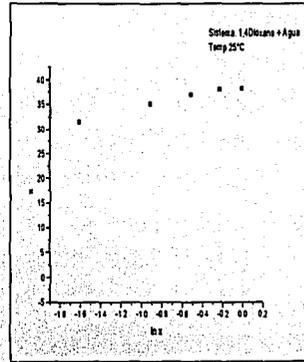
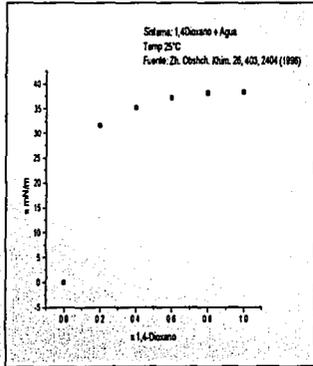
 $C_4H_8O_2-H_2O$

1,4-Dioxano + Agua

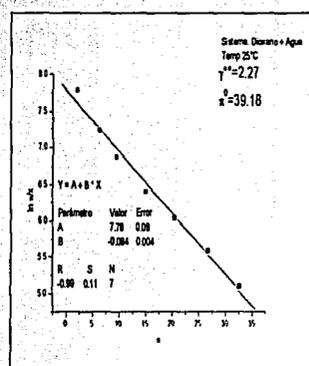
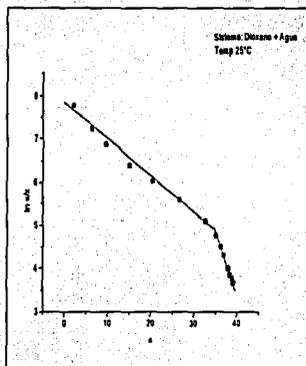
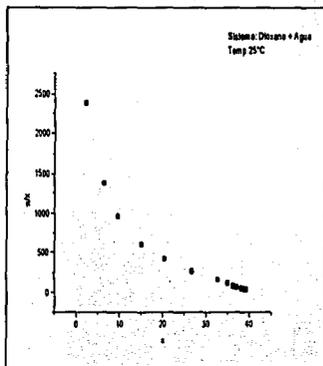
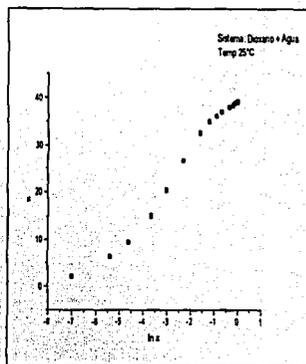
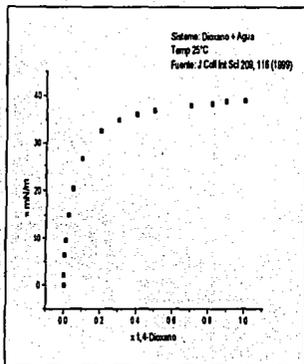
Reportados			Calculados							
$T^{\circ}C$	γ^{oo}	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{oo}	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
10.0	4.98	116								
20.0	5.47	116								
25.0	6.18	116	25.0	1.25	10.769	5.56	38.32	6.89	87	Se desconoce
			25.0	2.27	7.784	11.89	39.18	3.29	20	Peso de gota
30.0	5.89	116								
35.0	6.43	118								
35.0	6.39	119								
40.0	6.32	116								
50.0	6.61	116								
50.0	7.32	28								
50.0	7.03	118								
50.0	7.23	116								
60.0	6.65	116								
70.0	7.15	116								
70.0	7.16	118								
80.0	7.38	116								
100.0	11.2	117								
110.0	11.2	117								
120.0	11.2	117								
130.0	11.2	117								
140.0	11.4	117								
150.0	11.1	117								

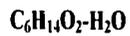


1,4-Dioxano + Agua 25°C



1,4-Dioxano + Agua 25°C

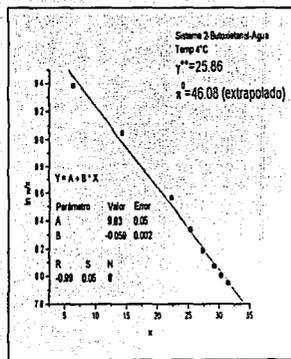
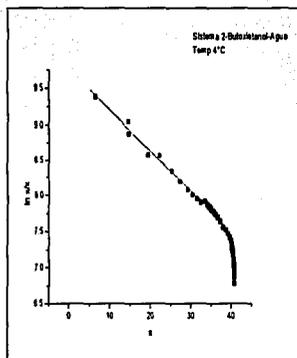
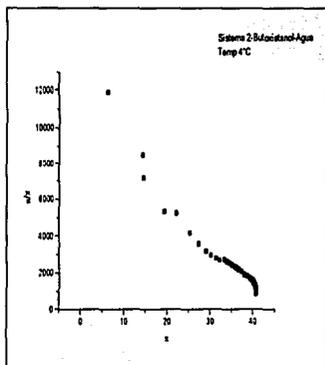
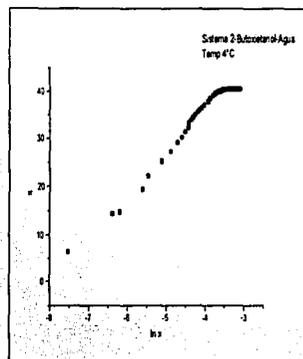
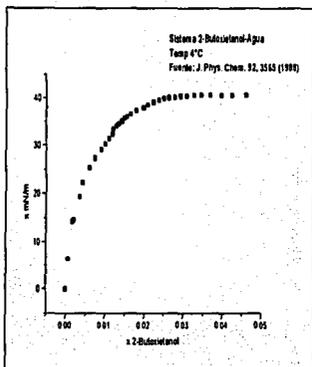




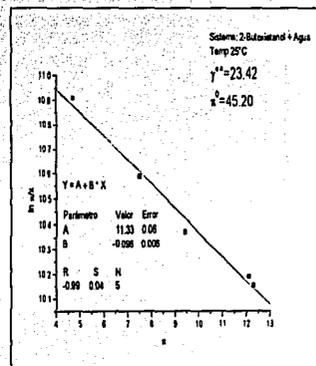
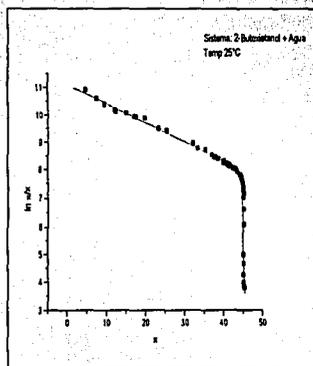
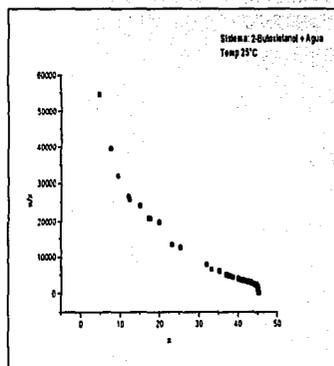
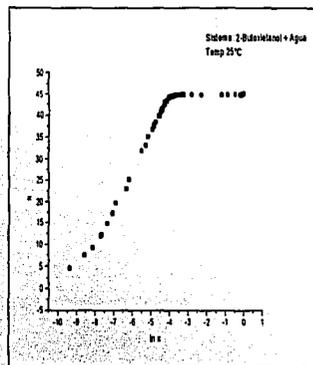
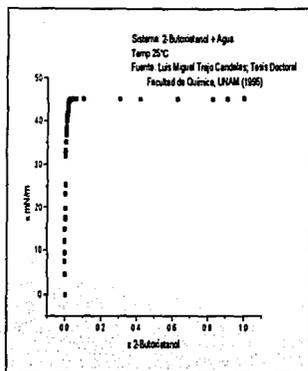
2-Butoxietanol + Agua

$T^{\circ}C$	γ^{oo}_b Lit	Referencia	$T^{\circ}C$	γ^{oo}_s TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^{θ}	$\pi^{\theta}/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
			4.0	25.86	9.833	16.76	46.08	2.75	73	Anillo de du-Nouy
5.0	22.60	71								
25.0	25.63	71	25.0	23.42	11.332	10.35	45.2	4.36	72	Anillo de du-Nouy
45.0	26.86	71								
65.0	19.84	71								
85.0	18.13	71								

2-Butoxietanol + Agua 4 °C



2-Butoxietanol + Agua 25 °C



**Éteres:**

Ambos casos siguen el comportamiento de Volmer en un amplio intervalo de concentraciones, en el caso del 2-butoxietanol el coeficiente de actividad a dilución infinita calculado vía tensión superficial es prácticamente el mismo que el reportado en la literatura utilizando propiedades de bulo (L/V), mientras que para el caso del 1, 4-dioxano el pronóstico para los coeficientes queda por debajo del reportado aunque dentro del mismo orden de magnitud.

FÓRMULA

SISTEMA

ALCOHOLES + 1,4-DIOXANO

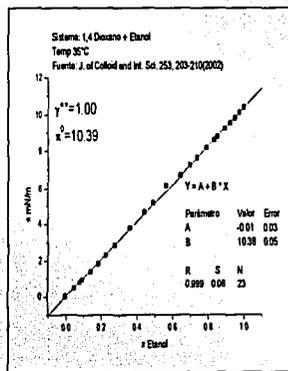
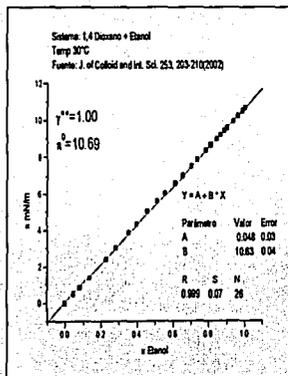
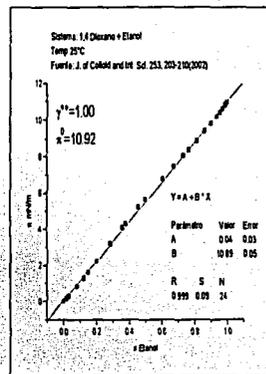
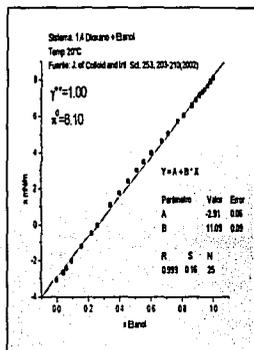
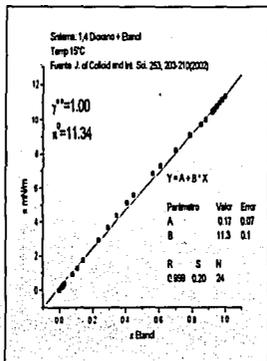
 $C_2H_6O-C_4H_8O_2$

Etanol + 1,4-Dioxano

γ^{oo}_b			γ^{oo}_s				
$T^\circ C$	Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	n^D	Referencia	Método
			15.0	1.00	11.34	120	Peso de gota
			20.0	1.00	8.10	120	Peso de gota
25.0	2.49	74	25.0	1.00	10.92	120	Peso de gota
			30.0	1.00	10.69	120	Peso de gota
			35.0	1.00	10.39	120	Peso de gota



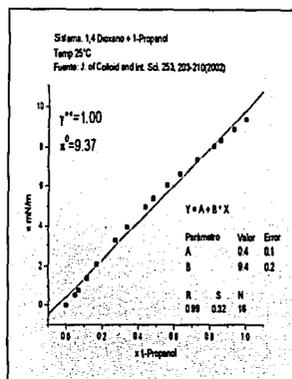
Etanol + 1,4-Dioxano





1-Propanol + 1,4-Dioxano

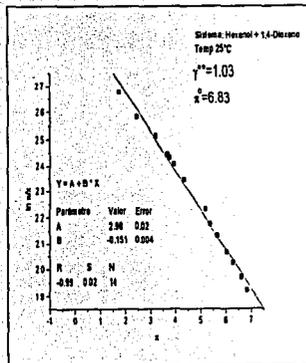
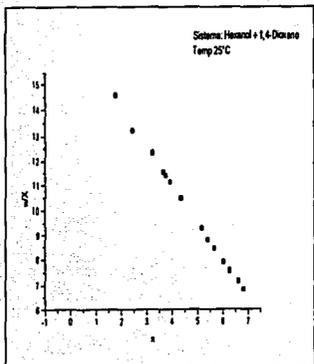
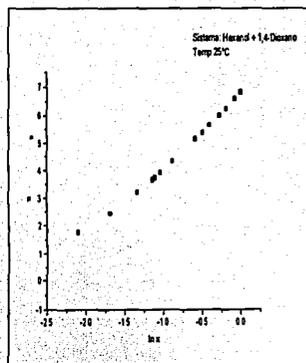
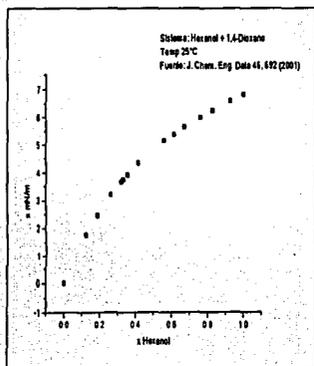
	γ_{12}^{00}			
T °C	TS	π^D	Referencia	Método
25.0	1.00	9.37	120	Peso de gota





Hexanol + 1,4-Dioxano

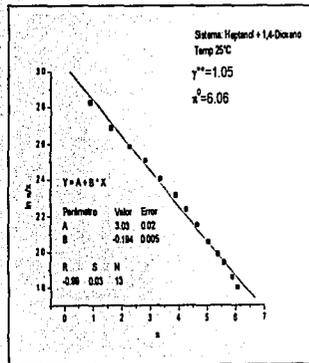
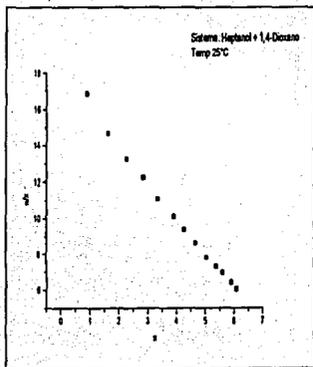
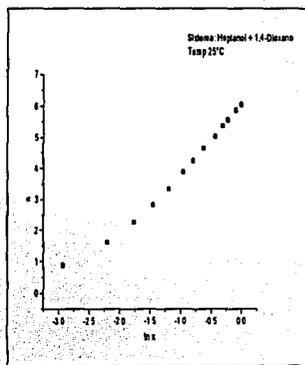
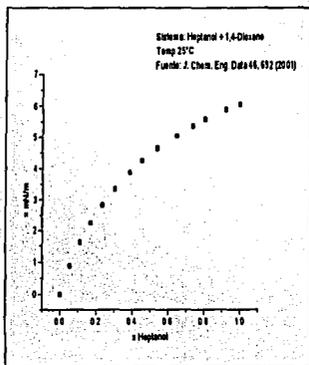
		γ_s^{00}						
$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	1.03	1.00	2.980	6.62	6.83	1.03	76	Peso de gota





Heptanol + 1,4-Dioxano

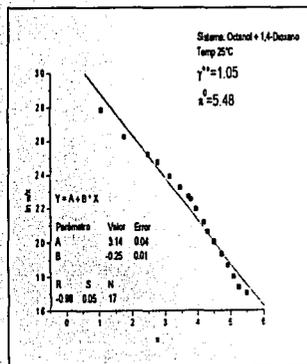
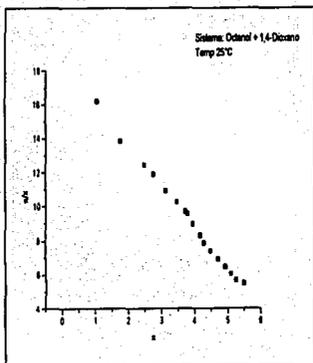
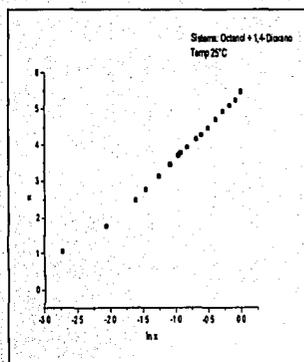
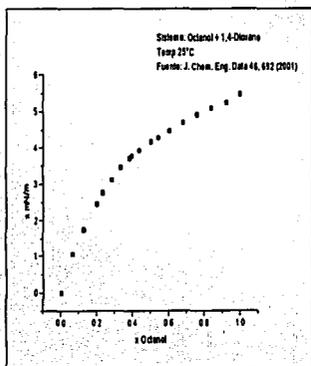
$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	1.05	1.00	3.030	5.15	6.06	1.17	76	Peso de gota





Octanol + 1,4-Dioxano

$T^\circ C$	TS	γ_s^{00}	Teórico	$\ln(\pi^0/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	1.05	1.00		3.140	3.95	5.48	1.39	76	Peso de gota



FÓRMULA

SISTEMA

ALCOHOLES + HIDROCARBUROS

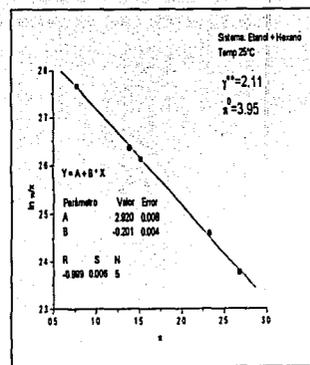
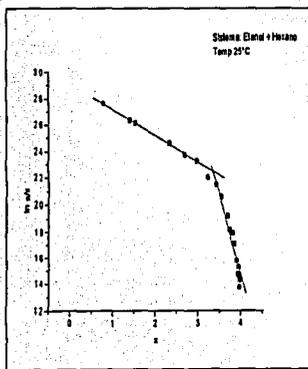
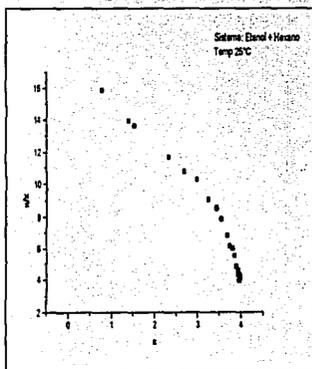
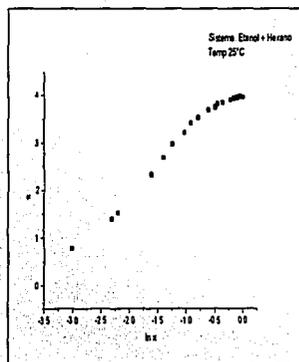
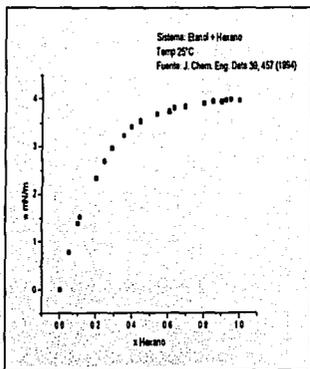
 $C_6H_{14}-C_2H_6O$

Hexano + Etanol

	γ^{oo}_b				γ^{oo}_s						
$T^\circ C$	Lit	Referencia		$T^\circ C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
20.0	12	77									
20.0	12	78									
25.0	11	78		25.0	2.11	2.920	4.97	3.95	0.79	61	Capilar
25.0	12	78									
25.0	10.6	79									



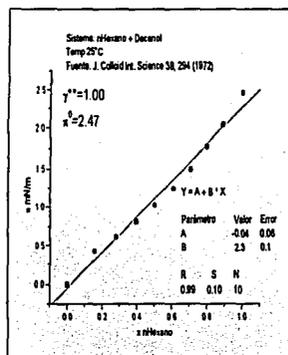
Hexano + Etanol 25°C





Hexano + Decanol

	$\gamma_{\text{s}}^{\text{oo}}$			
$T^{\circ}\text{C}$	TS	π^{θ}	Referencia	Método
25.0	1.00	2.47	80	Presión máxima



FÓRMULA

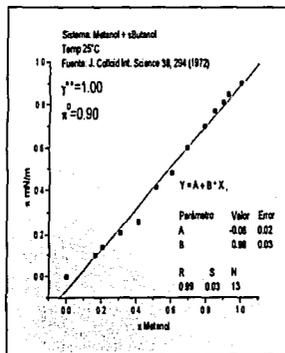
SISTEMA

ALCOHOLES + ALCOHOLES

 $\text{CH}_4\text{O}-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Metanol + Secbutanol

	γ^{00}_s			
$T^\circ\text{C}$	TS	π^0	Referencia	Método
25.0	1.00	0.90	80	Presión máxima



**Alcoholes + 1, 4-Dioxano:**

A excepción del etanol que presenta comportamiento de una solución perfecta, las demás especies siguen el comportamiento de una solución ideal y para todos ellos el coeficiente de actividad a dilución infinita es unitario. No se encontraron coeficientes reportados para estos sistemas utilizando propiedades de bulto (L/V).

Alcoholes + Hidrocarburos:

El sistema hexano-etanol sigue el comportamiento de Volmer sin embargo el coeficiente de actividad a dilución infinita calculado vía tensión superficial queda por debajo del reportado en la literatura, es importante mencionar la alta presión de vapor que posee el hexano. El sistema hexano-decanol se comporta como una solución perfecta y no se encontraron coeficientes de actividad a dilución infinita reportados para este sistema utilizando propiedades de bulto (L/V).

Alcoholes + Alcoholes:

El sistema metanol-secbutanol presenta el comportamiento de una solución perfecta por lo que su coeficiente de actividad a dilución infinita vía tensión superficial es unitario y no se encontraron coeficientes de actividad reportados para este sistema vía propiedades de bulto (L/V).

FÓRMULA

SISTEMA

HIDROCARBUROS + TETRAHIDROFURANO

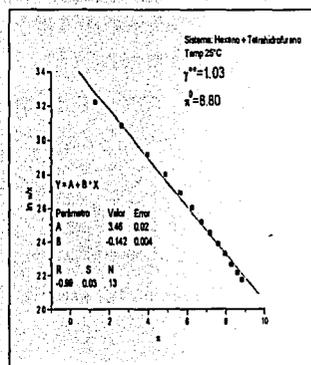
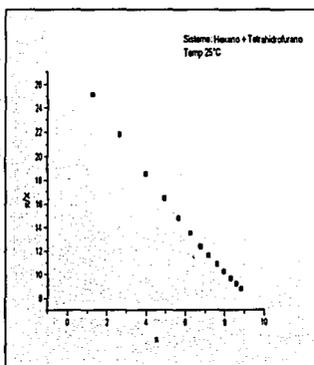
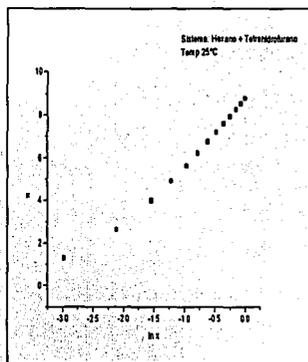
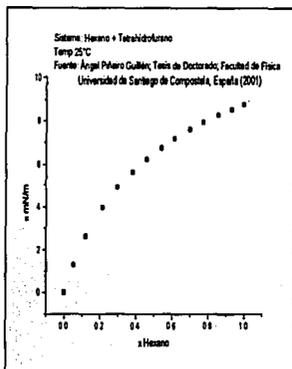
 $C_6H_{14}-C_4H_8O$

Hexano + Tetrahidrofurano

γ^{oo}_b			γ^{oo}_s								
$T^\circ C$	Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
			25.0	1.03	1.00	3.460	7.03	8.80	1.25	75	Peso de gota
40.0	1.95	81									
60.0	1.82	81									



Hexano + Tetrahydrofurano 25°C

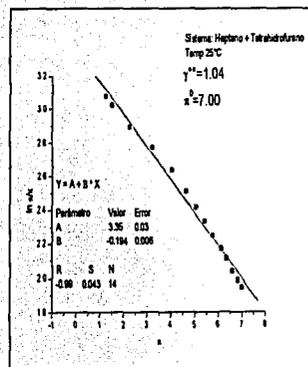
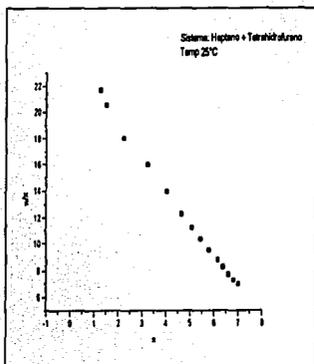
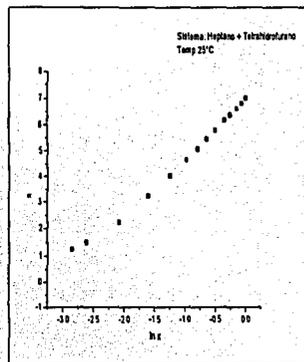
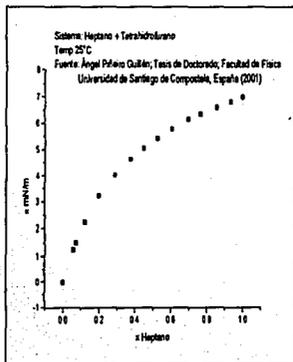


C₇H₁₆-C₄H₈O**Heptano + Tetrahidrofurano**

$T^{\circ}\text{C}$	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{b}}$	Referencia	$T^{\circ}\text{C}$	TS	$\gamma^{\text{oo}}_{\text{s}}$ Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
			25.0	1.04	1.00	3.350	5.15	7.00	1.35	75	Peso de gota
30.0	1.98	82									
40.0	2.02	81									
60.0	1.79	81									
70.0	1.70	82									



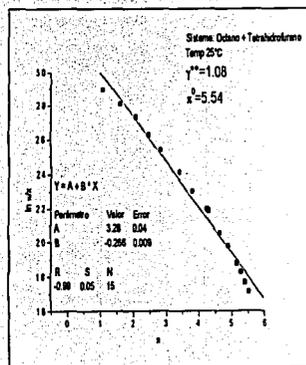
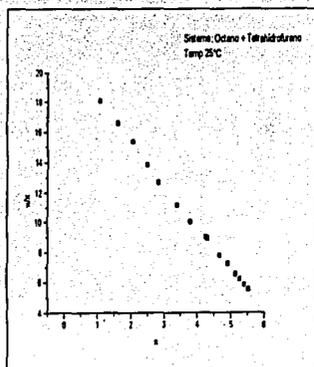
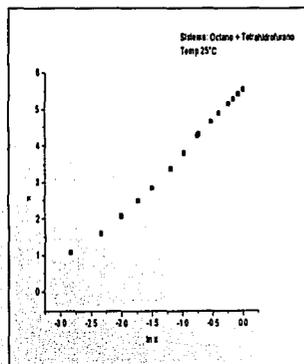
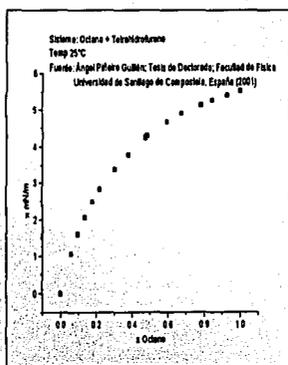
Heptano + Tetrahidrofurano 25°C





Octano + Tetrahidrofurano

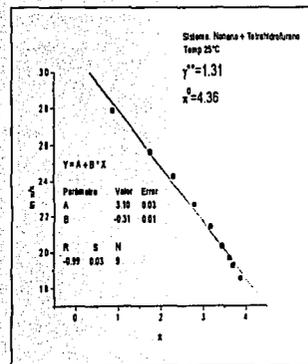
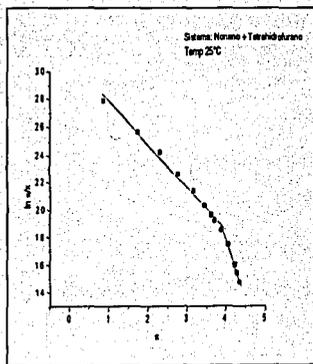
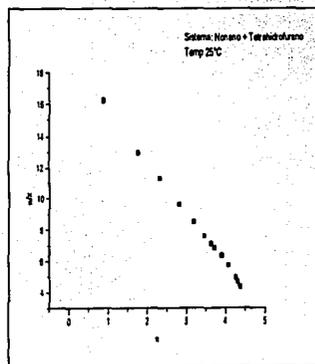
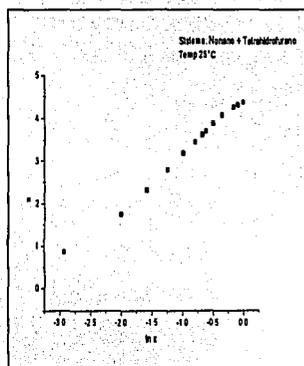
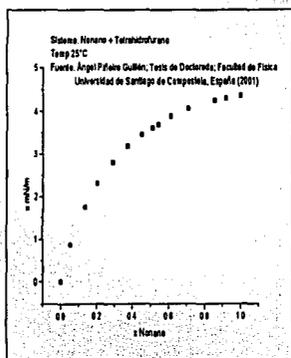
$T^{\circ}C$	γ°_b	Lit	Referencia	$T^{\circ}C$	TS	γ°_s	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	1.78	74		25.0	1.00	1.08	3.267	3.76	5.54	1.47	75	Peso de gota	

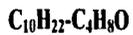




Nonano + Tetrahidrofurano

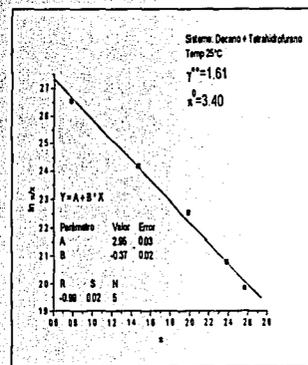
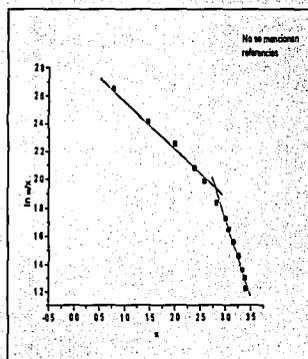
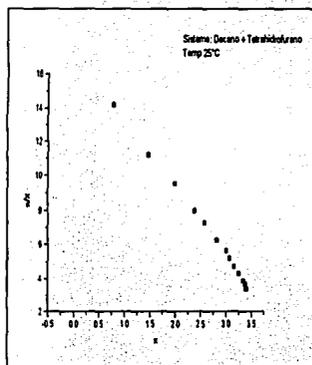
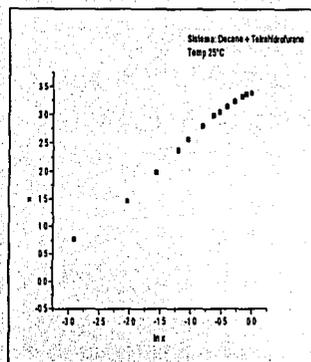
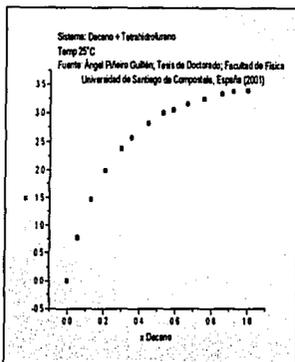
$T^\circ C$	γ^{00}_b	Lit	Referencia	$T^\circ C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	2.45	79		25.0	1.3	3.102	3.21	4.36	1.36	75	Peso de gota





Decano + Tetrahidrofurano

	γ_3^{00}						
$T^\circ C$	TS	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	1.61	2.953	2.72	3.40	1.25	75	Peso de gota



**Hidrocarburos + Tetrahidrofurano:**

El hexano, heptano y octano siguen el modelo de Volmer en todo el intervalo de composición, es decir, se comportan como soluciones ideales y sus coeficientes de actividad a dilución infinita son unitarios, mientras que el nonano y el decano siguen el modelo de Volmer en un amplio intervalo de concentración. El pronóstico es satisfactorio para esta familia homóloga dado que los coeficientes de actividad a dilución infinita reportados en la literatura utilizando propiedades de bulto (L/V) son del mismo orden de magnitud que los obtenidos vía tensión superficial.

FÓRMULA

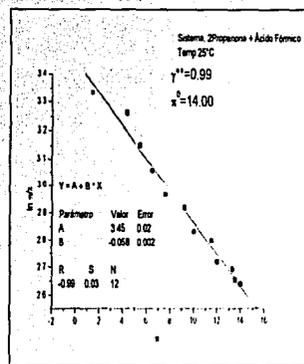
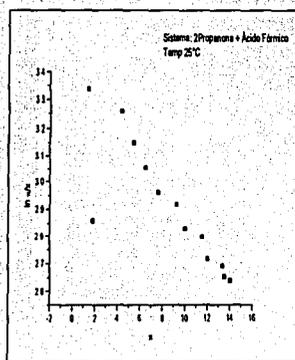
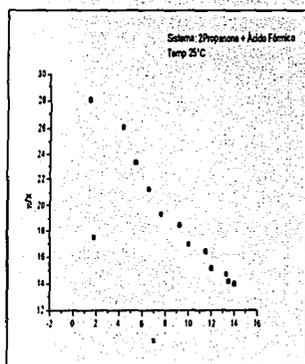
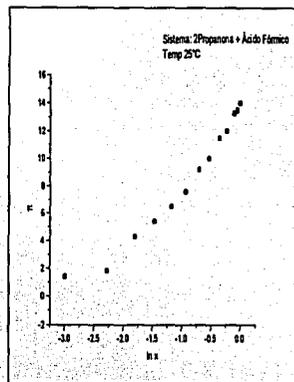
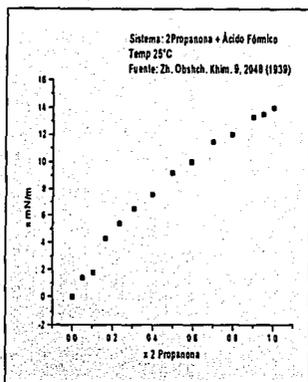
SISTEMA

CETONAS + ÁCIDOS GRASOS

 $C_3H_8O-CH_2O_2$

2Propanona + Ácido Fórmico

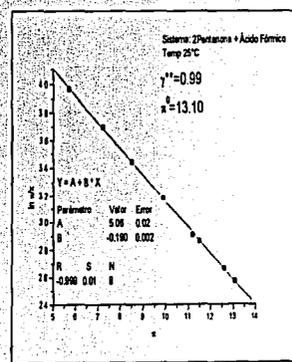
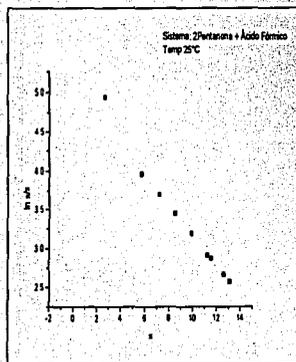
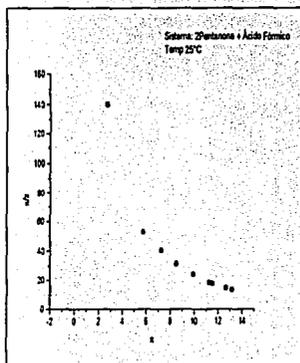
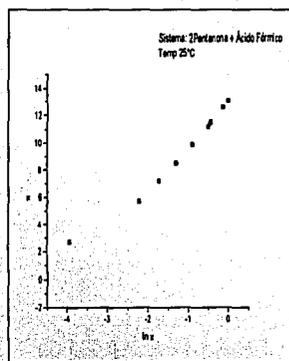
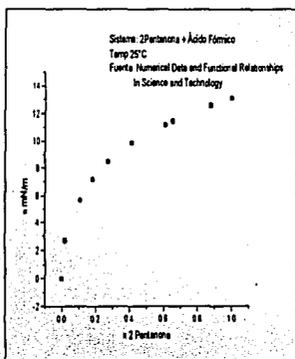
$T^\circ C$	TS	Teórico	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	0.99	1.00	3.446	17.13	14.00	0.82	44	Se desconoce

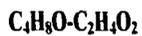




2Pentanona + Ácido Fórmico

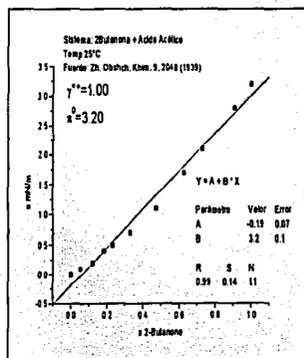
	γ_s^{00}							
$T^\circ C$	Lit	Teórico	$\ln(\pi^0)_{x \rightarrow 0}$	$\Gamma_m RT$	π^0	$\pi^0/\Gamma_m RT$	Referencia	Método
25.0	0.99	1.00	5.057	5.26	13.10	2.49	44	Se desconoce





2-Butanona + Ácido Acético

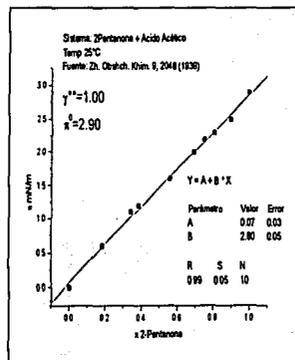
$T^{\circ}C$	γ^{00}_b	Referencia	$T^{\circ}C$	TS	π^0	Referencia	Método
25.0	0.93	74	25.0	1.00	3.20	44	Se desconoce





2-Pentanona + Ácido Acético

$T^{\circ}C$	γ^{∞}_s	π^{θ}	Referencia	Método
25.0	1.00	2.90	44	Se desconoce



**Cetonas + Ácidos Grasos:**

La 2-propanona y la 2-pentanona siguen el comportamiento de una solución ideal en presencia del ácido fórmico, el coeficiente de actividad a dilución infinita reportado en la literatura para el sistema 2-pentanona + ácido fórmico concuerda satisfactoriamente con el calculado vía tensión superficial. La 2-butanona y la 2-pentanona en presencia del ácido acético siguen el comportamiento de una solución perfecta, el coeficiente de actividad a dilución infinita reportado en la literatura para el sistema 2-butanona + ácido acético es similar al pronosticado vía propiedades de superficie.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De diferentes fuentes bibliográficas primarias y secundarias se sometieron a clasificación y análisis: 328 sistemas binarios de tipo acuoso y no acuoso. Los datos experimentales se representaron en las variables que indica cada hoja de cálculo (π vs x , π vs $\ln x$...). De este conjunto, fueron seleccionados los de mejor calidad, por la continuidad y baja dispersión de los datos experimentales. Los sistemas seleccionados para este trabajo, en total 114, fueron aquellos que cumplen con la representación de la ecuación de estado superficial propuesta por Volmer.

De manera general, se obtuvieron valores congruentes para los coeficientes de actividad a dilución infinita, mediante tensión superficial. Los pronósticos obtenidos para los n-alcoholes, los 2-alcoholes, los iso-alcoholes, los glicoles, las aminas, los hidrocarburos con tetrahidrofurano y casos aislados como: el ácido fórmico, el ácido acético, el 2-butoxietanol fueron satisfactorios. Las mediciones de tensión superficial en la mayoría de estos sistemas, fueron abundantes y de alta calidad, al igual que los coeficientes de actividad reportados en la literatura vía liquido vapor. La dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura fue de moderada a nula. En otros sistemas como las cetonas, las amidas y los nitrilos, el pronóstico no resulta satisfactorio.

Los métodos para la determinación de tensión superficial fueron en su mayoría sistemas abiertos y por tanto fuera de equilibrio, aunado a esto, algunas de estas especies presentan altas presiones de vapor y las pérdidas por evaporación pudieran ser considerables. Las series homólogas además, permiten efectuar pruebas de consistencia tanto en bulto como en superficie e identificar fuentes adicionales de fluctuaciones.

Si aún controlando estas fuentes de variación, se presentan discrepancias entre los coeficientes de actividad por bulto y superficie, habrá que replantear nuevas hipótesis sobre las diferencias de organización molecular entre bulto y superficie.



Una de las pruebas de consistencia y selección en el análisis de datos fue el evaluar la relación del logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita, vía propiedades de bulto (L/V) o vía tensión superficial, con el número de carbonos; así mismo la dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura.

Dependencias de la temperatura y el número de carbonos con los coeficientes de actividad a dilución infinita

Familia	Soluto	Solvente	$\gamma^{\circ\circ}_b=f(T)$	$\gamma^{\circ\circ}_s=f(T)$	$\ln \gamma^{\circ\circ}_b=f(\#C)$	$\ln \gamma^{\circ\circ}_s=f(\#C)$
Acidos Grasos					Si	Si
	Fórmico	Agua	No	DI		
	Acético	Agua	No	DI		
	Propanóico	Agua	Moderada	DI		
	Butanóico	Agua	DI	DI		
Alcoholes					Si	Si
	Metanol	Agua	No	No		
	Etanol	Agua	Moderada	No		
	1-Propanol	Agua	No	No		
	2-Propanol	Agua	No	No		
	1-Butanol	Agua	No	DI		
	2-Butanol	Agua	DI	DI		
	i-Butanol	Agua	DI	DI		
	t-Butanol	Agua	DI	No		
	1-Pentanol	Agua	DI	DI		

(DI: Datos Insuficientes)



Dependencias de la temperatura y el número de carbonos con los coeficientes de actividad a dilución infinita

Familia	Soluto	Solvente	$\gamma^{\infty}_b=f(T)$	$\gamma^{\infty}_s=f(T)$	$\ln \gamma^{\infty}_b=f(\#C)$	$\ln \gamma^{\infty}_s=f(\#C)$
Cetonas					Si	DI
	Acetona	Agua	No	No		
	2-Butanona	Agua	No	DI		
Glicoles					DI	DI
	Etilenglicol	Agua	No	DI		
	1,2-Propilglicol	Agua	No	DI		
	1,3-Propilglicol	Agua	Moderada	DI		
	1,4-Butilglicol	Agua	Moderada	DI		
	1,2-Butilglicol	Agua	Moderada	DI		
	1,3-Butilglicol	Agua	Moderada	DI		
Amidas					DI	DI
	N,N-DFormamida	Agua	DI	DI		
Nitrilos						
	Acetonitrilo	Agua	DI	DI	DI	DI
Aminas					DI	DI
	Etanolamina	Agua	No	No		
	Dimetiletanolamina	Agua	DI	No		
	Dietanolamina	Agua	DI	No		
Éteres					DI	DI
	1,4-Dioxano	Agua	Si	DI		
	2-Butoxietanol	Agua	No	No		

(DI: Datos Insuficientes)



CONCLUSIONES

1. El equilibrio bulto-superficie en sistemas binarios, ofrece una nueva alternativa para la obtención de coeficientes de actividad a dilución infinita a partir de la igualdad de los potenciales químicos del componente que presenta actividad superficial.
2. La tensión superficial en sistemas binarios y multicomponentes no se mide siempre en condiciones de equilibrio, salvo en el caso del capilar, si sólo si el sistema es previamente cerrado y de-gasificado. Este problema es especialmente significativo cuando el material que ejerce la actividad superficial posee presiones de vapor considerables. El caso inverso donde el material que ejerce la actividad superficial muestra presiones de vapor bajas, reditúa en dificultades para alcanzar composiciones de equilibrio en la fase vapor.
3. Las familias que presentaron los mejores pronósticos son los n-alcoholes, los 2-alcoholes, los iso-alcoholes, los glicoles, las aminas, e hidrocarburos con tetrahidrofurano ya que sus valores son congruentes con los coeficientes de actividad a dilución infinita reportados en la literatura vía propiedades de bulto (L/V). Las fallas en otras familias al parecer, son el resultado de un control experimental deficiente.



Referencias Bibliográficas:

- 1.- Campbell A. N., Campbell A. S. R., Trans. Faraday Soc. 30, 1109 (1934); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 34,35
- 2.- Tunik E. K., Zharov V. T., Viniti 1242 (1980); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 18, 178
- 3.- Morgan, J. L R.; Neidle M.; J. Am. Chem. Soc. 35, 1856 (1913); Transport Properties and Related Thermodynamic Data of Binary Mixtures Part 2
- 4.- Naas H., Thesis AACHEN, (1974); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 61-67
- 5.- Hu Y., Wang K., Lu R. D., Huagong Xuebao 4, 341 (1980); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 54, 55
- 6.- Gracia Fadrique J.; Langmuir 18, 3604 (2002)
- 7.- Tsiparis I. N., Smorigaite N. Yu. Zh. Obshch. Khim. 34, 3867 (1964); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 108, 109
- 8.- Arich G., Tagliavini G. Ricerca Sci. 28, 2493 (1958); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 93-95
- 9.- Hadad P. O., Edmister W. C., J. Chem. Eng., Data 17, 275 (1972); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 51
- 10.- Acharya M. V. R., Rao M. N., Trans. Indian Inst. Chem. Engrs, 1, 29 (1947); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 89-91
- 11.- Freeman J. R., Wilson G. M., Aiche Symposium Series No. 244, Vol. 81, 14 (1985); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 48, 49
- 12.- Brazauskene D. J., Mischenko K. P., Tsiparis I. N. 6, 141 (1965); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 217-219
- 13.- Rafflebeul L., Hartmann H. Chem. Techn. 7, 145 (1978); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 221-224
- 14.- Kazuo Kojima, Suojiang Zhang, Toshihiko Hiaki; Fluid Phase Equilibria 131, 145-179 (1997)
- 15.- Kooner Z. S., Phutela R. C., Fenby D. V., Aust. J. Chem. 33, 9, (1980) DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 29



- 16.- Hall D. J., Mash C. J., Pemberton R. C., NPL Report Chem. 95, January (1979); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 49, 126
- 17.- Wrewsky M. Z., Phys. Chem. 81,1 (1913); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 32
- 18.- Zharov V. T., Pervukhin O. K., Zh. Fiz. Khim. 46, 1970 (1972); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 33
- 19.- Schubert H. Z., Phys. Chem. (Leipzig) 255, 165 (1974); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 57
- 20.- Nath S.; Journal of Colloid and Interface Science 209, 116-122 (1999)
- 21.- Vázquez, G.; Alvarez, E.; Journal of Chemical and Engineering Data, 40, 611-614 (1995)
- 22.- Miriam Guzmán Espinoza; Tensión superficial de n-alcoholes en formamida a 25°C; UNAM; Facultad de Química; Tesis de Licenciatura (2000)
- 23.- Bonnell W. S.; Byman L.; Keyes D. B.; Industrial and Engineering Chemistry, Vol 32 No 4, 532-534 (1940)
- 24.- Reinhard Strey et al; Journal of Physical Chemistry B, 103, 9112-9116 (1999)
- 25.- Dobson H. J. E., J. Chem. Soc. 2866 (1925); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 124, 125
- 26.- Pemberton R. C., Mash C. J., J. Chem. Thermodyn. 10, 867 (1978); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 142-145
- 27.- D'Avila S. G., Cotrim M. L., Rev. Bras. Tecnol. 4, 191 (1973); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 122, 123, 191, 192
- 28.- Balcazar-Ortiz A. M., Patel R. B., Abbott M. M., Van Ness H. C., J. Chem. Eng. Data 24, 133 (1979); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 116, 288
- 29.- Choudry M. M., Van Ness H. C., Abbott M. M., J. Chem. Eng. Data 25, 254 (1980); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 117, 190
- 30.- Choudry M. K. D., Indian J. Chem. 14A, 553 (1976); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 118
- 31.- Wilson S. R., Patel R. B., Abbott M. M., Van Ness H. C., J. Chem. Eng. Data 24, 130 (1979); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 155



- 32.- Rao C. V., Acharya M. V. R., Rao M. N., Trans. Indian Inst. Chem. Eng. 2, 6 (1948-1949); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 147-150
- 33.- Pemberton R. C., Conf. Int. Thermodyn. Chim. Montpellier 6, 137 (1975); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 146
- 34.- Bennett G. W.; J. Chem. Edu. 6(9), 1544-1549 (1929); Transport Properties and Related Thermodynamic Data of Binary Mixtures Part 2
- 35.- Jacek Glinski; Guy Chavepeyer; Jean Karl Platten; Journal of Chemical Physics 104; 21, 8816-8820, (1996)
- 36.- Andrew J. Dallas, Jianjun Li, Peter W. Carr; Industrial Engineering and Chemical Research Vol. 35, No. 4, (1996)
- 37.- Crockford H. D., Bailey W., Land J. E., J. Ala. Acad. Sci. 21, 12 (1952); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 172
- 38.- Sazonov V. P., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 59, 1451 (1986); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 177
- 39.- Barr-David F., Dodge B. F., J. Chem. Eng. Data 4, 107 (1959); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 169
- 40.- Kharin S. E., Perelygin V. M., Remizov G. P., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol. 12, 424 (1969); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 247-250
- 41.- Shakhud Zh. N., Markuzin N. P., Storonkin A. V., Vestn. Leningr. Univ., Fiz. Khim, 10, 85 (1972); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 256
- 42.- Valentiner, S.; Hols, H. W.; Z. Phys.; 108, 101-106 (1937); Transport Properties and Related Thermodynamic Data of Binary Mixtures Part 2
- 43.- Lyzlova R. V., Zaiko L. N., Susarev M. P., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 52, 551 (1979); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 345
- 44.- Udovenko V. V.; Sichkova E. V.; Toropov A. P.; Zh. Obshch. Khim. 9, 2048 (1939); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 45.- Jacek Glinski; Guy Chaveper; Jean Karl Platten; Journal of Chemical Physics Vol 102, No. 5, (1995)
- 46.- Edwards D., Marucco J., Ratouis M., Dode M., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 63, 239 (1966); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 340, 341



- 47.- Posner, A.M.; Anderson, J. R.; Alexander, A. E. *Journal of Colloid Science.*, 7, 623-644 (1952)
- 48.- Morgan, J. L. R.; Scarlett A. J. Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* 39 2275-2293 (1917) Transport Properties and Related Thermodynamic Data of Binary Mixtures Part 2, 544
- 49.- Katherine S. Howard; McAllister R. A.; *AIChE Journal* Vol. 3 No. 3 325 (1957)
- 50.- Ernst, R.C.; Litkenhous, E.E.; Spanyer, J.W., Jr.; *J. Phys. Chem.*, 36, 842-854 (1932)
- 51.- Rhim J. M., Park S. S., Lee H. O., *Hwahak Konghak* 12, 179m (1974); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 198-201
- 52.- Lieberwirth I., Schubert H., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 260, 669 (1979); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 195
- 53.- Griswold J., Wong S. Y., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 48, 18 (1952); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 194
- 54.- Sokolova E. P., Morachevsky A. G., *Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim.* 22, 98 (1967); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 208
- 55.- Zou M., Prausnitz J. M., *J. Chem. Eng. Data* 32, 34 (1987); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 209, 210
- 56.- Altsybeeveva A. I., Morachevsky A. G., *Zh. Fiz. Khim.* 38, 1569 (1964); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 271
- 57.- González C., Van Ness H. C., *J. Chem. Eng. Data* 28, 410 (1983); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 120
- 58.- Villamanan M. A., González C., Van Ness H. C., *J. Chem Eng. Data* 29, 427 (1984); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 126
- 59.- Nath A., Bender E., *J. Chem. Eng. Data* 28, 370 (1983); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 122-124, 129-131
- 60.- Ogorodnikov S. K., Kogan V. B., Morozova A. I., *Zh. Prikl. Khim.* 35, 685 (1962); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 166
- 61.- Papaioannou D.; Panayiotou C. G.; *J. Chem. Eng. Data* 39, 457 (1994); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)



- 62.- Verlinde J. R., Verbeeck R. M. H., Thun H. P., Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 1119 (1975); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 258-264
- 63.- Vierk A. L., Z. Anorg. Chem. 261, 283 (1950); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 36
- 64.- Villamanan M. A., Allawi A. J., Van Ness H. C., J. Chem. Eng. Data 29, 293 (1984); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 37
- 65.- Sugi H., Katayama T., J. Chem. Eng. Jpn 11, 167 (1978); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data
- 66.- Touhara H., Okazaki S., Okino F., Tanaka H., J. Chem. Thermodyn. 14, 145 (1982); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 132, 133, 279, 280
- 67.- Vázquez G.; Alvarez E.; Navaza J. M.; Journal of Chemical & Engineering Data Vol 42, No 1 (1997)
- 68.- Maham Y.; Mather A. E.; Fluid Phase Equilibria 182, 325-336 (2001)
- 69.- Luis Felipe Ramirez Verdusco; Estudio de la tensión superficial del sistema ternario 2-amino-2-metil-1-propanol + Dietanolamina + Agua en todo el intervalo de concentración y a temperaturas entre (323.15-373.15)K; UNAM Facultad de Química; Tesis Maestría (2001)
- 70.- Hovorka F.; Schaefer R. A.; Dreisbach D.; Journal of American Chemical Society 58, 2264 (1936); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 222, 290-297
- 71.- Scatchard G.; Wilson G. M.; J. Am. Chem. Soc 86, 133 (1964); DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 428-432
- 72.- Luis Miguel Trejo Candelas; Estudio termodinámico de la agregación de anfífilos no iónicos en agua y disolventes no polares, Tesis Doctoral; UNAM, Facultad de Química (1995)
- 73.- Elizalde F.; Gracia J; Costas M.; J Phys. Chem 92, 3565-3568 (1988)
- 74.- Park J. H.; Hussam A.; Couasnom P.; Anal. Chem. 59, 1970 (1987); DECHEMA, Activity Coefficients at Infinite Dilution, 958, 1046, 1052
- 75.- Ángel Piñeiro Guillen; Modelos Termofísicos en Mezclas Líquidas, Tesis Doctoral; Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, España (2001)
- 76.- Calvo E; Penas A.; Pintos M.; Bravo R.; J. Chem. Eng. Data, 46, 692-695, (2001)
- 77.- Eugene R. Thomas, Bruce A. Newman, Thomas C. Long; Journal of Chemical and engineering Data Vol. 27, No 4, (1982)



- 78.- Lorena Dallinga, Martin Schiller, Jürgen Gmehling; Journal of Chemical and Engineering Data Vol. 38, No. 1, (1993)
- 79.- Cecilia B. Castells, David I. Eikens, Peter W. Carr; Journal of Chemical and Engineering Data Vol. 45, No 2, (2000)
- 80.- Benson G. C.; Lam V. T.; Journal of Colloid and Interface Science, Vol 38, No 2, (1972)
- 81.- Pividal K. A., Sandler S. I., J. Chem. Eng. Data 33, 438 (1988); DECHEMA, Activity Coefficients at Infinite Dilution 1046
- 82.- Paul H. I.; Vdi-Forschungsheft 135, 255 (1987); DECHEMA, Activity Coefficients at Infinite Dilution 1046
- 83.- Dunning H. N.; Washburn E. R.; J. Phys. Chem., 56, 235-237 (1952); Transport Properties and Related Thermodynamic Data of Binary Mixtures Part 2
- 84.- Murphy, N. F.; Lastovica, J. E.; Fallis, J. G.; Ind. Eng. Chem. 49(6), 1035-1042 (1957); Transport Properties and Related Thermodynamic Data of Binary Mixtures Part 2
- 85.- Wright, E. H. M.; Akhtar, B. A.; J. Chem. Soc. B 151 (1970); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 86.- Wright, E. H. M.; Akhtar, B. A.; J. Chem. Soc. B 151 (1967); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 87.- Kovalenko K. N.; Trifonov N. A.; Tissen D. S.; Zh. Obshch. Khim. 26, 403, 2404 (1996); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 88.- Teitel'baurn B. Ya.; Gortalova, T. A.; Sidorova E. E.; Zh. Fiz. Khim. 25, 911 (1951); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 89.- Nakanishi K.; Matsumoto T.; Hayatsu M.; J. Chem. Eng. Data 16, 44 (1971); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)



- 90.- Kinart C. M.; Kinart W. J.; *Phys. Chem. Liq.* 29, 1 (1995); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 91.- Grazhan V. A.; Kirillova O. G.; *Trudy GIAP* 13, 5 (1972); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 92.- Vierk A. L. ; *Z. Anorg. Chem.* 261, 283 (1950); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 93.- Vázquez G.; Álvarez E.; Rendo R.; Romero E.; Navaza J. M.; *J. Chem. Eng. Data* 41, 806 (1996); Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group IV: Physical Chemistry volume 16: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures, Springer (1997)
- 94.- Bergmann D. L.; Eckert C. A.; *Fluid Phase Equilibria* 63, 141 (1990); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 95.- Djerki R. A.; Laub R. J.; *J. Liq. Chromatogr.* 11, 585 (1988); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 96.- Grafahrend W.; Thesis Berlin (1988); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 97.- Hardy C. J.; *J. Chromatogr.* 2, 490 (1959); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 98.- Hofstee M. T.; Kwantes A.; Rijnders C. W. A.; Symposium Distillation Brighton 105 (1960); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 99.- Landau I.; Belfer A. J.; Locke D. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1900 (1991); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 100.- Larkin J. A.; Pemberton R. C.; *Conf. Int. Thermodyn. Chim.* 3, 163 (1973); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)



- 101.- Lebert A.; Richon D.; J. Agric. Food Chem. 32, 1156 (1984) Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 102.- Lee H. J.; Hwahak Konghak 21, 317 (1983); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 103.- Lobien G. M.; Prausnitz J. M.; Ind. Eng. Chem., Fundam. 21, 109 (1982); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 104.- Mash C. J.; Pemberton R. C., NPL Report Chem. 111, July (1980); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 105.- Pecsar R. E.; Martín J. J.; Anal. Chem. 38, 1661 (1966); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 106.- Pividal K. A.; Birtigh A.; Sandler S. I.; J. Chem. Eng. Data 37, 484 (1992); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 107.- Richon D.; Sorrentino F.; Voilley A.; Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 24, 1160 (1985); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 108.- Rytting J. H.; Huston L. P.; Higuchi T.; J. Pharm. Sci. 67, 615 (1978); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 109.- Sagert N. H.; Lau D. W. P.; J. Chem. Eng. Data 31, 475 (1986); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 110.- Schmidt T. W.; US-Patent 4214158 (1980); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 111.- Shaffer D. L.; Daubert T. E.; Anal. Chem. 41, 1585 (1969); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 112.- Slocum E. W.; Dodge B. F.; AIChE J. 10, 364 (1964); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 113.- Tochigi K., Kojima K.; J. Chem. Eng. Jpn. 9, 267 (1976); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 114.- Janini G. M.; Qadorra L. A.; J. Liq. Chromatogr. 9, 39 (1986); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)



- 115.- Sorrentino F.; Voilley A.; Richon D.; *AIChE J.* 32, 1988 (1986); Activity Coefficients at Infinite Dilution; Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Vol IX, (1994)
- 116.- Loche J. R., Van Ness H. C.; Abbott M. M.; *J. Chem. Eng. Data* 26, 178 (1981) DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 222
- 117.- Malcolm G. N.; Rowlinson J. S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 53, 921 (1957) DECHEMA, Vapor-Liquid Equilibrium Data 223-228
- 118.- Kortuem G.; Valent V.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81, 752 (1977) ; DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data 299-301
- 119.- Steinbrecher M., Bittrich H. J.; *Z. Phys. Chem.* 224, 97 (1963); DECHEMA Vapor-Liquid Equilibrium Data 302
- 120.- Calvo Encina; Pintos Mercedes; Amigo Alfredo; Bravo Ramón; *J. of Colloid and Int. Sci.* 253, 203-210 (2002)