



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

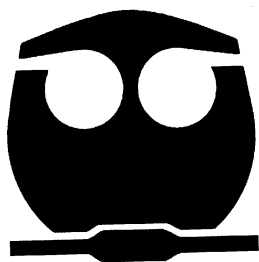
**TENSIÓN SUPERFICIAL EN EL SISTEMA
TERNARIO
AGUA - BUTANOL - 2-BUTOXIETANOL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

ALONSO JUÁREZ CARRILLO



MÉXICO D.F.

2005



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.

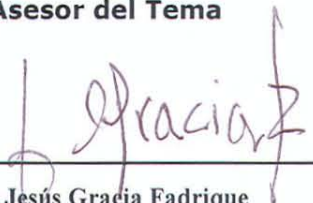
JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Prof. REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ
Vocal:	Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE
Secretario:	Prof. MARÍA EUGENIA COSTAS BASÍN
1er. Suplente:	Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS
2do. Suplente :	Prof. FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Superficies
Departamento de Físicoquímica
Facultad de Química
Ciudad Universitaria

Asesor del Tema



Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sustentante



Alonso Juárez Carrillo

Dedicatoria

A mi MAMÁ

Por estar siempre conmigo, apoyarme, educarme, defenderme y darme la oportunidad de estar viviendo este momento, por ser mi amiga incondicional, por todo lo que haz hecho por mi, con todo mi amor y admiración... GRACIAS

Agradecimientos

A mi hermana Dunaáshií, por existir y alumbrar mi camino con su sonrisa y su amor, gracias.

A mi tío Güero que siempre ha estado apoyándome en cualquier situación en la que me encuentre, gracias por soportarme y estar allí siempre para mí.

A mis tías Bila y Jose, por estar conmigo y siempre procurarme.

A mis tíos Alejandra y Humberto así como a mis primos Jonathan, Itzel y Paulina que siempre han estado conmigo apoyándome en las buenas y en las malas; muchas gracias, los quiero mucho.

A mi tía Mimi y familia por estar conmigo en mi niñez.

A mi tía Ali por ser como eres conmigo.

A mis amigos Juan Ramón, Zirat, Israel, Beto, Carlo, Memo, Pelu, Bob, Fer, Omar y sus respectivas familias que me han visto crecer desde siempre.

A la maestra Adi, a la maestra Sonia Alvarado, a Edgar B. y familia, Roberto C. y familia, Arnoldo B. y familia, Edgar V., Mariana M. Jorge A. Quintos, Francisco M, Georgina S, Héctor D. y a todos mis hermanos de la Escuela Primaria Benito Juárez que siempre creyeron en mi sueño desde entonces, sueño que ahora se cumple. Gracias.

A Gerardo, Edgar “panque”, Xavier, Ricardo, Rocío, Sr. Ventura, Daniel, Doc, al maestro Héctor Luna M. y todos mis amigos del “Juan de la barrera” que me ayudaron a crecer y enseñaron entre otras cosas a “guardarse contra el valor impetuoso”.

A Carlos Guevara y familia, Víctor Padilla y familia, Norman López y familia, Iván Malagón y familia, Pedro Díaz y familia, Cuauhtemoc Granados y familia, amigos de la esc. sec. No. 32 José Ma. Morelos que formaron parte de momentos inolvidables.

A Miguel V., Miguel D., Jhoe, Irene, Alba, Cristina, Jesús “Gato”, Alfredo, Elizabeth, Mariana A., Mariela M., Mariza, Aldo “pollo”, Rodrigo, Joaquín “El capi”, Néstor, Denisse, Marilú, Olivia C, Araceli, Ernesto F. “pato”, Rubén, amigos entrañables de la ENP No. 8 “Miguel E. Schulz”, algunos de ellos siguen conmigo en el camino.

A Ricardo ”chou”, Raúl “Rulo”, Edgar “papa”, Ángel, Antonio, Yasser ”lobo”, Alicia, Humberto H., gracias por estar conmigo, algunos desde el principio de esta aventura, otros que llegaron para quedarse también, gracias por apoyarme en uno de los momentos mas difíciles de mi vida y compartir la suya con su humilde servidor.

Karla, Jessica V., Darío, Erendida, Pedro “gary”, Luisa, Enrique R., Blanca, Jacob, Patricia, Lizette, Carolina, por formar parte del inicio de una de las dos etapas mas bonitas de mi vida y brindarme su amistad.

A Nelly, por ser el catalizador para el cambio que necesitaba en mi vida.

A Chantal, por el grano de arena que pusiste para que sea una mejor persona.

A Graciano “chano”, Isaac, Xelhua, Omar P., Phill, Arturo F., Arturo A., Fulvio, Alejandra F., Guillermo ”Frank”†, Alejandra N., Rosa M., Roberto “noni”, Aurelio “chumas”, Lizbeth, David M., Enrique, Fernando “?star”, Marcos “joc”, Juan H., David U. ”Chino” Julia, Katy, Alejandro “Keaton”, Mario, Miriam H., Lilia, Ain, “memo memo”, Norma D. “pow”, Jorge P. ”cuasho”, Carlos F. “wagner”, Cuauhtemoc S., Talina T., Andrea H., Carlos, Jose Manuel “came” por ser parte importante de mi transitar por este hermoso lugar, la facultad de Quimica. Gracias.

A Alberto y Bernardino, por recordarme el valor de la honorabilidad y lealtad humana, sobre todo en una amistad.

A mis amigos y compañeros del laboratorio de superficies Moi, Victor, Silvia, Paco, Andrea, Lili, Vero, Karla, Esteban, Carlos, Miriam, Melisa, Elena, Dulce, Mirelle, Ximena, Lizzete, Minerva, Humberto, Glinda, Karen, Lupita, Norma, por ayudarme a aprender y terminar este sueño.

Al Dr. Jesús Gracia Fadrique por la confianza, su amistad y la realización de este trabajo.

A David V., Christian, Miriam, Vane, Pancho, Ernesto, Hector “Lic”, por su amistad y por ayudarme a empezar a cumplir otro sueño paralelo a este.

S.T.

A Mari por haber compartido parte de tu vida conmigo y ser parte fundamental de la mía. Mucho.

A Iara por enseñarme a ver la vida de manera diferente, por ayudarme a concluir mi sueño, por darme fortaleza, por tantas cosas, muchas gracias.

MUCHAS GRACIAS A TODOS LOS QUE ESTAN

Y

A LOS QUE NO ESTAN

The Unforgiven II

*Words and Music by:
James Hetfield, Lars Ulrich and Kirk
Hammett*

Lay beside me
Tell me what they've done
Speak the words I wanna hear
To make my demons run
The door is locked now
But it's open if you're true
If you can understand the me
Then I can understand the you

Lay beside me
Under wicked sky
Through black of day
Dark of night
We share this paralyze
The door cracks open
But there's no sun shining through
Black heart scarring darker still
But there's no sun shining through
No, there's no sun shining through
No, there's no sun shining

What I've felt
What I've known
Turn the pages
Turn the stone
Behind the door
Should I open it for you?

Yeah
What I've felt
What I've known
Sick and tired
I stand alone
Could you be there
'cause I'm the one who waits for you
Or are you unforgiven too?

Come lay beside me
This won't hurt, I swear
She loves me not
She loves me still
But she'll never love again
She lay beside me
But she'll be there when I'm gone
Black heart scarring darker still
Yes, she'll be there when I'm gone
Yes, she'll be there when I'm gone
Dead sure she'll be there

What I've felt
What I've known

Turn the pages
Turn the stone
Behind the door
Should I open it for you?

Yeah
What I've felt
What I've known
Sick and tired
I stand alone
Could you be there
'cause I'm the one who waits for you
Or are you unforgiven too?

Lay beside me
Tell me what I've done
The door is closed, so are your eyes
But now I see the sun
Now I see the sun
Yes, now I see it

What I've felt
What I've known
Turn the pages
Turn the stone
Behind the door
Should I open it for you?

Yeah
What I've felt
What I've known
So sick and tired
I stand alone
Could you be there
'cause I'm the one who waits
The one who waits for you

Oh
What I've felt
What I've known
Turn the pages
Turn the stone
Behind the door
Should I open it for you?
So I dub thee unforgiven

Oh, what I've felt
Oh, what I've known
I take this key
And I bury it in you
Because you're unforgiven too

Never free
Never me 'cause you're unforgiven too
Oh

MINERVA
DEFTONES

I get all...numb
When she sings it's over
Such a strange numb
And it brings my knees to the earth

And God bless you all
For the song you saved us...

You're the same...numb
When you sing it's over
Such a strange numb
It could bring back peace to the earth

So God bless you all
For the song you saved us...oh...
For the hearts you break, everytime you
moan...

I get all...numb
We're the same numb
And it brings our knees to the earth

So God bless you all
For the song you saved us..oh...
For the hearts you break, everytime you
moan
And God bless you all on the earth...

**ÍNDICE**

Objetivo	1
Introducción	2
Capitulo 1.- Los Alcoholes	5
1.1 Relación con el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)	8
1.2 n-Butanol vs 2-Butoxietanol	11
1.2.1 El 2-Butoxietanol	12
1.2.2 n-Butanol	13
Capitulo 2.- Termodinámica del equilibrio de fases	14
2.1 Potenciales termodinámicos	16
2.1.1 Energía libre de Gibbs	16
2.1.2 Entalpía	16
2.1.3 Energía libre de Helmholtz	17
2.2 Potencial químico	18
2.2.1 Potencial químico como criterio de equilibrio de fases	20
2.3 Fugacidad y actividad	21
2.4 Disolución ideal	24
Capitulo 3.- Termodinámica de superficies	25
3.1 Potenciales termodinámicos superficiales	28
3.1.1 Energía libre de Gibbs en la superficie	28
3.1.2 Entalpía en la región superficial	28



3.1.3 Energía libre de Helmholtz en la superficie	29
3.2 Potencial químico de bulto ideal	29
3.3 Ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie	31
3.4 Ecuación de adsorción de Gibbs	31
3.5 Potencial químico de superficie ideal	33
3.6 Isoterma Ideal	34
Capitulo 4.- Ecuaciones de estado de superficies	36
4.1 Ecuación del gas ideal bidimensional	36
4.1.2 Sistemas a dilución infinita	40
4.1.3 Potencial químico de superficie ideal	42
4.1.4 Potencial químico de Bulto Real en la región diluida	43
4.2 Ecuación de estado de Langmuir	44
4.2.1 Potencial químico de superficie de la ec. de estado de Langmuir	47
4.2.2 Equilibrio bulto-superficie	48
4.3 Ecuación de Volmer	49
4.3.1 Potencial Químico de Superficie de la ecuación de Volmer	50
4.3.2 Equilibrio Bulto-Superficie	51
4.3.3 Análisis del Equilibrio Bulto-Superficie	53
Capitulo 5.- Metodología y reactivos	56
5.1 Diagrama Ternario	56
5.2 Tensión Superficial	57



Capitulo 6.- Resultados y discusión	61
6.1 Diagrama Ternario	61
6.2 Tensión superficial	62
6.3 Concentración micelar critica(cmc)	70
6.4 Discusión	77
Conclusiones	83
Referencias	84
Anexo A	87



OBJETIVO

Determinar la influencia de un tercer componente (alcohol butílico) mediante mediciones de tensión superficial en la mezcla 2-Butoxietanol + Agua + n-Butanol bajo composiciones constantes de alcohol butílico en la región de la fase rica en agua.



INTRODUCCIÓN

En la naturaleza podemos encontrar un sin fin de fenómenos superficiales, un ejemplo de la vida cotidiana es agregar jabón al agua, sin darnos cuenta estamos cambiando el comportamiento de la superficie del disolvente; las partículas del agua empiezan a ser sustituidas por partículas de tensoactivo presente en el jabón; estamos cambiando la *tensión superficial*. Esa tensión es el resultado de las fuerzas moleculares, que ejercen una atracción, no compensada, hacia el interior del líquido sobre las moléculas individuales de la superficie. Como consecuencia de la tensión superficial, la tendencia de cualquier superficie líquida es a hacerse lo más reducida posible.

En el agua, la tensión superficial es el resultado de la fuerza de atracción intermolecular de las moléculas del agua asociadas por puentes de hidrógeno. Esto produce el efecto de que ciertos sólidos livianos, como una hoja de afeitar, un alfiler o ciertos insectos puedan flotar y desplazarse sobre la superficie del agua, a pesar de tener mayor densidad.

El comportamiento de este fenómeno sucede de diferentes maneras, dependiendo del líquido con el cual está interactuando el agua (líquidos ordinarios, electrolitos o tensoactivos).

Los tensoactivos, llamados también surfactantes, son agentes con actividad superficial, son especies químicas con una naturaleza o estructura polar-no polar, con tendencia a localizarse "convenientemente" en la interfase formando una o varias capas moleculares en la superficie.[2]



Este trabajo se conforma de 6 capítulos, de los cuales el primero de ellos, *Alcoholes*, toca conceptos, características y el comportamiento de algunas de sus propiedades cuando están en disolución acuosa. Los usos más comunes de n-Butanol y del 2-Butoxietanol así como una pequeña comparación entre ellos.

En el segundo capítulo, *Termodinámica del equilibrio de fases*, trata los potenciales termodinámicos de fases volumétricas bajo conceptos importantes como el equilibrio entre fases, el potencial químico, fugacidad, actividad, solución ideal.

El capítulo tres, *Termodinámica de superficies*, aborda el concepto de tensión superficial, presión de superficie, así como los cuatro potenciales termodinámicos tomando en cuenta la presencia de la interfase en sistemas heterogéneos. A partir de la Energía interna de superficie se deduce la ecuación de *Gibbs-Duhem* para superficies y se extrae la ecuación de adsorción de *Gibbs*.

En el cuarto capítulo, *Ecuaciones de estado de superficies*, se acopla la ecuación de adsorción de *Gibbs* con el potencial químico ideal, expresión que permite analizar las curvas experimentales de presión superficial vs fracción mol y, a partir de una exploración de la región diluida de sistemas reales, da las bases para construir la *ecuación de estado de superficie del Gas Ideal Bidimensional*. A partir de la isoterma de *Langmuir* se genera la ecuación de estado correspondiente, acoplándola con la ecuación de adsorción de *Gibbs*, una ecuación de estado de superficie no ideal. Se analiza la *ecuación de Volmer* y se muestra cómo se construyen los potenciales químicos de superficie y, subsecuentemente, la expresión del equilibrio bulto-superficie para ambas ecuaciones.



El capítulo cinco se refiere a los reactivos y explica la técnica utilizada para generar el diagrama ternario, bajo qué condiciones se hicieron las mediciones de tensión superficial y el equipo utilizado.

Finalmente, en el capítulo seis, *Resultados y discusión*, se presenta el diagrama de equilibrio obtenido situando la zona de trabajo, el análisis de los datos experimentales con la primera ecuación propuesta, el análisis de los mismos datos con la segunda ecuación propuesta, bajo qué método se calculó la concentración micelar crítica, el resumen de los parámetros obtenidos, así como un análisis de éstos.



CAPITULO 1

LOS ALCOHOLES

^[a] Los alcoholes derivados de los alcanos por reemplazo de un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo ($-OH$) son sustancias orgánicas comunes con múltiples aplicaciones. Estructuralmente los alcoholes están relacionados en mayor extensión con los alcanos más que con cualquier otra clase de compuestos que contenga oxígeno. Tienen átomos de oxígeno híbridos sp^3 , donde los enlaces C-O-H presentan mayor ángulo que los enlaces de agua, ya que el grupo metilo es mucho más grande que el átomo de hidrógeno, por lo que este voluminoso grupo contrarresta la compresión originada por los pares de electrones no enlazantes.

Los puntos de ebullición de los alcoholes son mayores que los de sus hidrocarburos homólogos, esto se debe principalmente a dos fenómenos: las atracciones dipolo-dipolo y los puentes de hidrógeno. Los enlaces C-O y H-O polarizados y los electrones no enlazantes se suman para producir un momento dipolar. Sin embargo, el puente de hidrógeno es la principal atracción intermolecular responsable del alto punto de ebullición de los alcoholes. El átomo de hidrógeno polarizado por su enlace con el oxígeno, puede formar un puente de hidrógeno con un par de electrones no enlazantes.

Debido a la polaridad del grupo hidroxilo los alcoholes son mucho más solubles en sustancias polares que los hidrocarburos regulares. El grupo hidroxilo es hidrofílico o afín al agua o a cualquier otra sustancia polar; el grupo alquilo hidrofóbico no es afín al agua, ya que es una estructura no polar. Los alcoholes de bajo peso molecular como el Metanol, Etanol y Propanol son miscibles en agua. La solubilidad de los alcoholes disminuye a medida que aumenta la cadena hidrocarbonada.

^a Duarte C., Leopoldo M.; Flores P., Miguel A. y Laveglia L., Cristina A., “Determinación de la conductividad térmica y tensión superficial en la mezcla de alcoholes heptanol-octanol”



El logaritmo de la solubilidad de alcoholes decrece linealmente con el aumento en la cadena hidrocarbonada, como se muestra en la *figura 1.1*, donde se puede observar que el coeficiente de correlación es cercano a uno, indicativo de que la contribución de cada grupo metilo es constante para el decaimiento de la solubilidad.

La baja solubilidad puede ser explicada por la formación de un “iceberg” (estructura más ordenada) de moléculas de agua alrededor de la cadena hidrocarbonada.^[b]

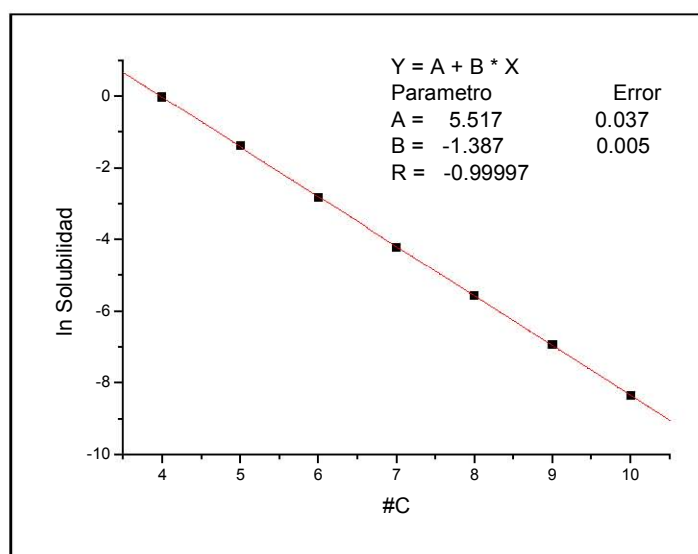


figura 1.1.- Comportamiento del logaritmo natural de la solubilidad en función del número. de Carbonos y los parámetros de la regresión lineal^[b].

^b Kozo Shinoda. “Principles of Solutions and Solubility”, New York 1974. pp 86

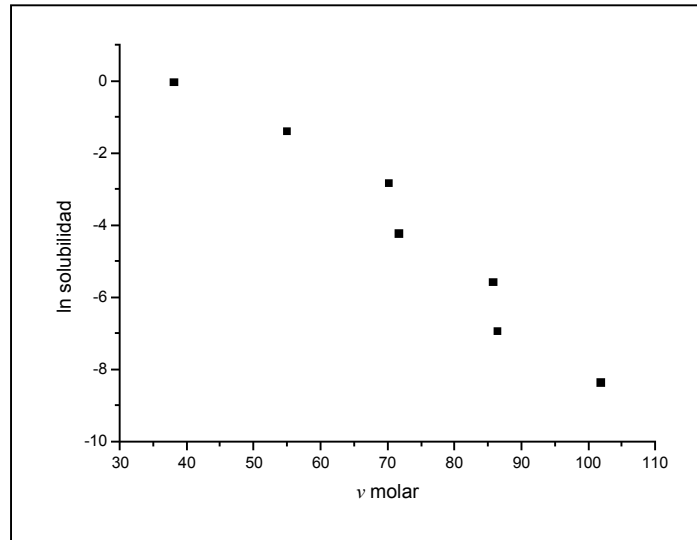


figura 1.2.- Comportamiento del logaritmo natural de la solubilidad en función del volumen molar desde el n-Butanol hasta el n-Decanol.



1.1 Relación con el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

La solubilidad toma en cuenta las interacciones moleculares entre el soluto y el disolvente, ya sean del tipo Van der Waals u otras más fuertes, como las polares, mientras que el HLB toma en cuenta el peso de la molécula del soluto para obtener una relación de “afinidad” con otra sustancia al poseer una porción lipofílica y una porción hidrofílica perfectamente definidas como es el caso de los alcoholes.

El Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB) representa la relación entre las masas moleculares de las fracciones afines al agua (hidrófilo) y las que presentan repulsiones al agua (lipófilo). El HLB es un indicador del porcentaje del masa de la porción hidrófila de la molécula en relación a la masa molecular total de la molécula

$$HLB = \frac{PM_{OH}}{PM_{alcohol}} * 20 \tag{1.1}$$

Donde PM_{OH} es la masa molecular del hidroxilo (hidrófilo) y $PM_{alcohol}$ es la masa molecular del alcohol.

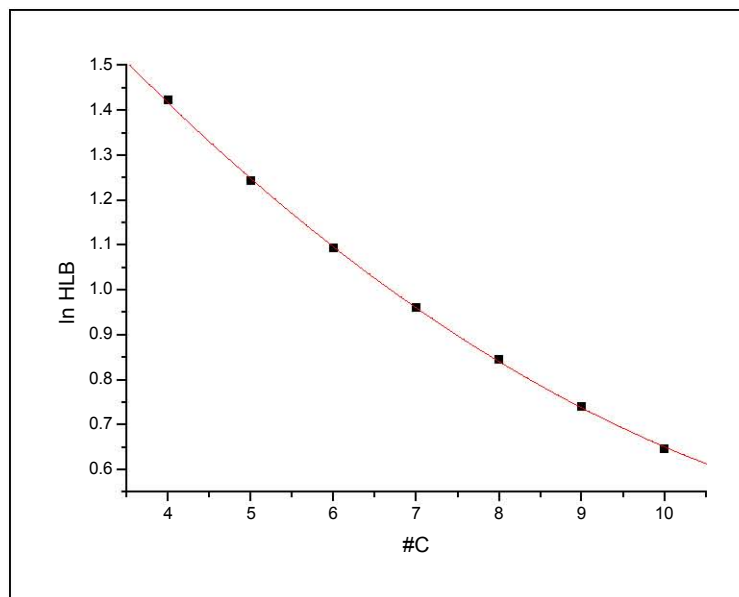


figura 1.3.- Comportamiento del logaritmo natural del HLB en función del número de Carbonos en la cadena.



El logaritmo natural del HLB en los alcoholes disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada, pero no de manera lineal como el logaritmo natural de la solubilidad de los alcoholes (*figuras 1.1 y 1.3*), conservan una tendencia decreciente.

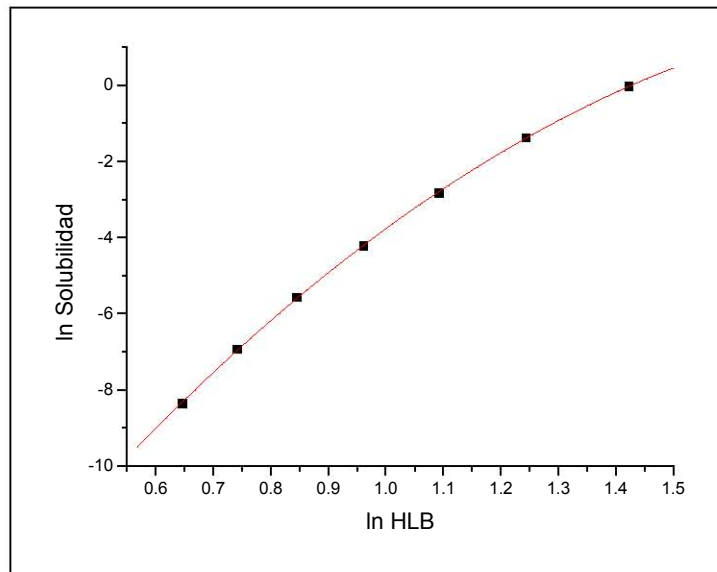


figura 1.4.- Comportamiento del logaritmo natural de la solubilidad en función del logaritmo natural del HLB para los alcoholes de 4 a 10 carbonos en la cadena.

Las moléculas con dualidad estructural Hidrofílica-Lipofílica presentan alternativas favorables hacia el bulto cuando predominan los efectos atractivos soluto-solvente, mientras que las repulsiones de carácter hidrofóbico favorecen la alternativa superficial; dualidad que se refleja en el HLB y donde se observa la competencia solubilidad-actividad superficial.



La *figura 1.5* muestra, con excepción del alcohol metílico, cómo la densidad presenta un comportamiento monótono creciente a partir del etanol.

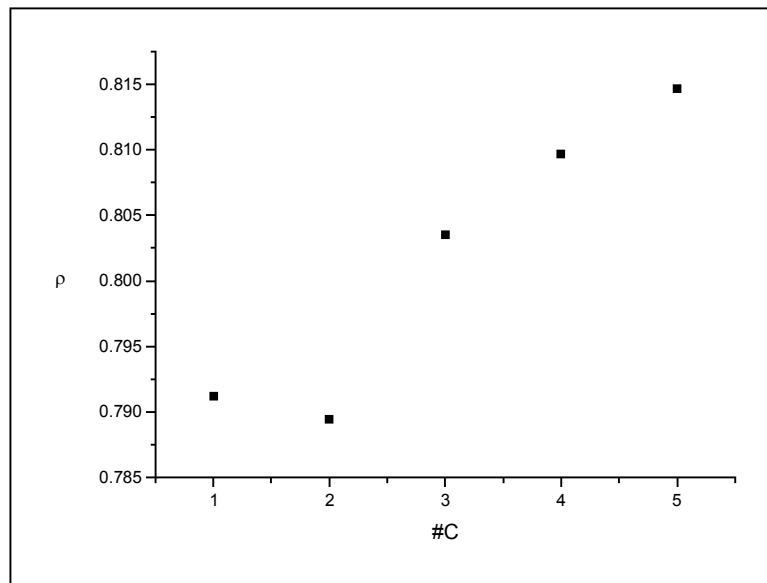


figura 1.5.- Comportamiento de la densidad en función del numero de carbonos

La tensión superficial muestra un comportamiento lineal con respecto al número de carbonos, lo que implica que el crecimiento de esta propiedad es proporcional con el aumento en el tamaño de la cadena. Queda explícita la periodicidad que existe entre el número de carbonos de la cadena con la densidad y la tensión superficial.

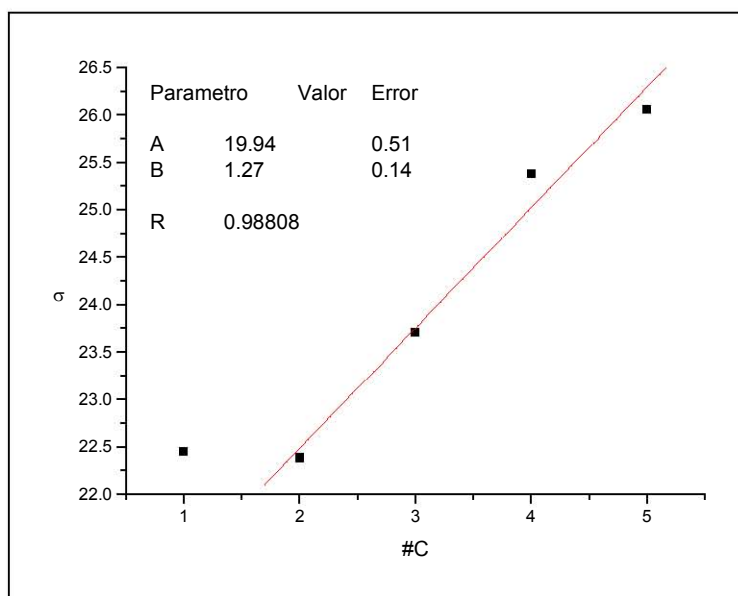


figura 1.6.- Tensión superficial en función del número de carbonos en la cadena alifática^[c]

1.2 n-Butanol vs 2-Butoxietanol

El n-Butanol es el primero de los alcoholes lineales que presenta miscibilidad parcial en agua y un punto crítico superior^[d] a la temperatura de 127° C, aún cuando sólo difiere de un grupo $-\text{CH}_2-$ con respecto al Propanol. El n-Butanol a 20° C y a una concentración del 5.85% en solución con agua, segrega formando otra fase. El 2-Butoxietanol, que sólo difiere del n-Butanol por tener en su molécula un mol de óxido de etileno, presenta miscibilidad total en agua y un punto crítico inferior^[e] a la temperatura de 49.05° C. Este compuesto con un bajo peso molecular, presenta actividad superficial e indicios de micelización, tal como lo haría un tensoactivo formal.

^c Dean, John A. "Lange, Manual de Química" Tomo IV 13ª edición. McGraw Hill.

^d Francis Alfred W., 1961. Critical Solution Temperatures, Advances in chemistry series; American Chemical Society, Washington, D.C., Number 31

^e Elizalde F., Gracia J., Costas M., 1988. Effect of Aggregates in Bulk and Surface Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxietanol + Water., *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, No. 12



1.2.1 El 2-butoxietanol

El 2-butoxietanol es un líquido transparente de olor similar al éter. Algunos nombres comerciales son: éter de etileno glicólico monobutílico, éter de etileno glicólico butílico, éter de etileno glicólico n-butílico, Butyl Cellusolve, glicol butílico, Oxitol butílico y Plurasolv EB.

Es usado como solvente en aerosol de lacas, esmaltes, barnices y pinturas látex y como ingrediente en diluyentes y removedores de pintura, removedores de barnices y herbicidas; en jabones líquidos, cosméticos, limpiadores industriales o domésticos y productos para limpieza en seco^[f]. Encuentra aplicaciones en coberturas de superficies, espumas contra incendios, agentes liberadores de asfaltos, protectores de pieles, dispersantes en derrames de aceite y en removedores fotográficos.

Los principales efectos por exposición al 2-Butoxietanol son la irritación de los ojos y el tracto respiratorio. Los efectos críticos identificados en estudios en animales (en especial ratas) es la hematotoxicidad, el 2-Butoxietanol es fácilmente absorbido por la piel.

Tomando en cuenta la naturaleza de los efectos críticos y las diferencias entre especies, una comparación en la exposición al compuesto con el NOAEL[^] para efectos hemolíticos indican que el potencial de riesgo en general es bajo, aun así, donde la exposición es prolongada hay que efectuar un control estricto.^[g]

^f Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Agosto 1999, <http://www.atsdr.cdc.gov/es/>

[^] (Non Observed Adverse Effects Level) es el nivel de exposición experimental que representa el máximo probado al cual no se observan efectos tóxicos. Para el propósito de evaluación de riesgos éste es el dato clave que se obtiene de los estudios de Dosis-Respuesta.

^g Organization for Economic Co-operation and Development-‘Screening Information Data Set’, http://portalserver.unepchemicals.ch/Publications/SIDS_2-Butoxyethanol.pdf



1.2.2 n-Butanol

El n-Butanol es un líquido transparente y volátil con un olor característico, es parcialmente miscible en agua y miscible en alcoholes, cetonas, aldehídos, éteres, glicoles e hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Irrita la piel, los ojos y las mucosas. La inhalación de los vapores puede causar narcosis. Se han observado efectos dañinos en experimentos con animales (en hígado y en riñones).

Gran parte del n-Butanol producido es convertido en derivados para ser empleados como disolventes en la industria de recubrimientos (principalmente ésteres). El n-Butanol es un disolvente apto para el “curado ácido” de lacas y terminados a alta temperatura derivados de la urea (Plastopal), melamina (Luwipal) o resinas fenólicas. Algunos butil ésteres de ácidos carboxílicos, anhídrido ftálico y ácido acrílico son plastificantes para plásticos, mezclas de polímeros y dispersiones. El más importante es el ftalato de dibutilo (DBP).

Otras aplicaciones incluyen disolventes para tintes, agentes de extracción para la producción de medicamentos, aditivo en abrillantadores y limpiadores, solubilizante en la industria textil, aditivo en descongelantes, como fase móvil en cromatografía de capa fina, humectante para nitrato de celulosa y reactivo en la producción de glico éteres.^[h]

^h <http://www.basf.com/businesses/chemicals/oxos/pdfs/n-but.pdf>



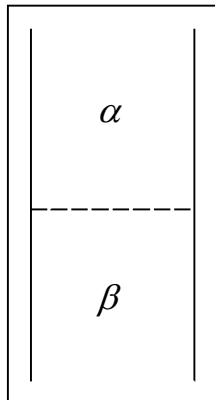
CAPITULO 2

TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

La primera ley de la termodinámica indica que en un sistema homogéneo el cambio de la energía interna es igual a la suma del calor y el trabajo que intercambia con los alrededores

$$dU = dq - dw \quad (2.1)$$

En un sistema compuesto por más de una fase homogénea, cada una de estas fases se comporta como un sistema que puede intercambiar calor, trabajo y materia con los alrededores, las fases presentes con las que esté en contacto y, se dice entonces, que la energía interna total del sistema es igual a la suma de las energías internas de todas y cada una de las fases presentes



$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^\gamma + \dots + dU^\eta \quad (2.2)$$

$$dU = \sum_{\phi} dU^{\phi} \quad (2.3)$$



para el caso de un sistema compuesto por una fase α y una β con una interfase la energía interna total es como:

$$dU = dU^\alpha + dU^\beta + dU^s \quad (2.4)$$

el término de trabajo que contiene dU está dado por:

$$dW = -PdV \quad (2.5)$$

donde W es el trabajo, P es la presión y V es el volumen;

el término de calor que contiene dU esta dado por:

$$dq = TdS \quad (2.6)$$

donde q es el calor, T es la temperatura y S es la entropía.

Al sustituir las ecuaciones (2.5) y (2.6) en la ecuación (2.1) se obtiene:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.7)$$

para sistemas abiertos constituidos por más de un componente, se utiliza el potencial químico μ_i multiplicado por el número de moles de la especie i :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

la ecuación (2.8) representa el cambio total de la energía interna para un sistema abierto.



2.1 Potenciales termodinámicos

2.1.1 Energía libre de Gibbs

Sea:

$$G \equiv U - TS - (-PV) \quad (2.9)$$

al diferenciar, sustituir dU y reorganizar se obtiene:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.10)$$

para un sistema abierto en el cual se puede intercambiar materia con el medio, la energía libre de Gibbs es también función del número de moles de las especies existentes, $G = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i)$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.11)$$

la ecuación (2.11) representa el cambio de la energía libre de Gibbs (dG); del mismo modo para la entalpía y la energía libre de Helmholtz.

2.1.2 Entalpía

La *entalpía* se define como:

$$H \equiv U + PV \quad (2.12)$$

al diferenciar esta ecuación y sustituir la expresión para dU :

$$dH = TdS + VdP \quad (2.13)$$



para sistemas abiertos:

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2.14)$$

2.1.3 Energía libre de Helmholtz

La *energía libre de Helmholtz* se define como:

$$F \equiv U - TS \quad (2.15)$$

al diferenciar esta ecuación y sustituir la expresión para dU :

$$dF = -SdT - PdV \quad (2.16)$$

para sistemas abiertos:

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.17)$$



2.2 Potencial químico

La relación básica que asocia la energía libre de Gibbs con propiedades intensivas como la presión y la temperatura en un sistema cerrado es:

$$dG = VdP - SdT \quad (2.10)$$

si no hay reacción química, éste sistema cerrado es de composición constante, entonces, la derivada parcial de la energía libre de Gibbs con respecto a la presión a temperatura y número de moles constante es el volumen ec. (2.a) y la entropía es la derivada parcial de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura ec.(2.b), manteniendo la presión y el número de moles constantes:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad (2.a) \text{ y } (2.b)$$

al sustituir las ecuaciones (2.a) y (2.b) en la ecuación (2.10) se obtiene:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i \quad (2.c)$$

donde $j \neq i$ y n_i es la i ésima especie del sistema, en este caso la diferencial de G se transforma en:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i \quad (2.d)$$



A la derivada de G con respecto al número de moles se le denomina *potencial químico* de la especie y se define como:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (2.18)$$

La ecuación general para la energía libre de Gibbs en términos de μ_i es:

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.11)$$

La ecuación (2.11) es la ecuación fundamental de un sistema homogéneo abierto, que corresponde a la ecuación (2.10) para un sistema cerrado. La función μ es una magnitud intensiva y, análogamente, por su posición, el coeficiente de dn_i ; del mismo modo que T es el potencial térmico y P un potencial mecánico.

Si la energía libre de Gibbs por mol es el potencial químico, entonces se puede expresar la ecuación (2.10) en términos de variables molares:

$$d\mu = -\bar{s}dT + \bar{v}dP \quad (2.19)$$

donde \bar{s} es la entropía molar y \bar{v} el volumen molar. Al integrar a una determinada temperatura y presión, se obtiene el potencial químico como función de estas dos variables:

$$\mu(T, P) = \mu(T^\circ, P^\circ) - \int_{T^\circ}^T \bar{s} dT + \int_{P^\circ}^P \bar{v} dP \quad (2.20)$$

donde T° y P° son estados de referencia.



Las integrales se pueden resolver conociendo datos de presión y temperatura en el sistema en intervalos definidos por los estados de referencia y los estados finales, el otro miembro del lado derecho de la ecuación está ligado íntimamente con estos estados de referencia; el éxito de este cálculo radica en hacer una juiciosa selección del estado de referencia.

2.2.1 Potencial químico como criterio de equilibrio de fases

Sea un sistema cerrado global conformado por dos fases en el cual cada una de estas son un sistema abierto.

Para un sistema de más de un componente, las expresiones descriptivas de la energía libre de Gibbs (ec. 2.11) en cada fase son:

$$dG^{\alpha} = V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT + \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (2.21)$$

$$dG^{\beta} = V^{\beta} dP - S^{\beta} dT + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (2.22)$$

El cambio total de la energía libre de Gibbs esta dado por la suma del cambio en ambas fases:

$$dG = (V^{\alpha} + V^{\beta}) dP - (S^{\alpha} + S^{\beta}) dT + \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (2.23)$$

al estar en equilibrio el sistema, se debe cumplir la igualdad de presiones y temperaturas entre las fases, al hacer el cambio de la energía libre cero la ecuación (2.23) se convierte en:



$$\sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.24)$$

como no hay intercambio de materia con el exterior el cambio de número de moles es igual en una fase que en la otra con un signo de diferencia:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \quad (2.25)$$

de modo que la única posibilidad para que se cumpla la ecuación (2.24) es que los potenciales químicos de cada una de las fases sean iguales:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.26)$$

la ecuación (2.26) es la ecuación fundamental del equilibrio de fases, el subíndice implica el componente y el superíndice indica la fase de que se trata, esto se tiene que cumplir para todas y cada una de las fases presentes en el sistema, al generalizar se obtiene:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\eta \quad (2.27)$$

donde η es el número total de fases presentes e i el componente de que se trate.

2.3 Fugacidad y actividad

^[11]Lewis definió una función f_i , denominada *fugacidad*, para un cambio isotérmico de cualquier componente de cualquier sistema: sólido, líquido o gas; puro o mezclado; ideal o no

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (2.28)$$



Aunque μ_i^0 y f_i^0 son arbitrarios, no se pueden seleccionar de forma independiente; cuando se escoge uno, el otro queda fijo. Lewis denominó actividad a la razón de f_i/f_i^0 , designándola con el símbolo a . La actividad de un componente provee una medida de cuán “activa” es la sustancia en relación con su estado estándar, ya que proporciona la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés y el de su estado de referencia. Adicionalmente, la fugacidad proporciona una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases, ecuación (2.27).

Para un componente i distribuido en dos fases α y β , la ecuación (2.28) es:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0,\alpha} = RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{0,\alpha}} \right) \quad (2.29a)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0,\beta} = RT \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{0,\beta}} \right) \quad (2.29b)$$

si se sustituyen las ecuaciones (2.29a) y (2.29b) en la condición de equilibrio se obtiene:

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^{0,\alpha}} \right) = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln \left(\frac{f_i^\beta}{f_i^{0,\beta}} \right) \quad (2.30)$$

Considérense ahora dos situaciones: Primero, supóngase que los estados estándar de las dos fases es el mismo:

$$\mu_i^{0,\alpha} = \mu_i^{0,\beta} \quad (2.31)$$



en este caso se cumple:

$$f_i^{0,\alpha} = f_i^{0,\beta} \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32) proporciona una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.32)$$

Segundo, supóngase que los estados estándar de las dos fases están a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición. En este caso, la relación exacta entre los dos estados estándar es:

$$\mu_i^{0,\alpha} - \mu_i^{0,\beta} = RT \ln \left(\frac{f_i^{0,\alpha}}{f_i^{0,\beta}} \right) \quad (2.33)$$

al sustituir la ecuación (2.33) en la ecuación (2.30) se llega de nuevo a:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.32)$$

La ecuación (2.32) indica que la condición de equilibrio, en función de los potenciales químicos, puede ser sustituida, sin pérdida de generalidad, por una ecuación que expresa que para cualquier especie i , las fugacidades deben ser iguales en todas las fases. Termodinámicamente la ecuación (2.32) es igual a la (2.31), pero para una aplicación mas práctica suele ser más conveniente una ecuación en términos de las fugacidades que en potenciales químicos.



2.4 Disolución ideal

Una disolución ideal es aquella en que la fugacidad de cualquier componente, a temperatura y presión constantes, es proporcional a su concentración, normalmente la fracción mol. Esto es, para cualquier componente i de una disolución ideal:

$$f_i = k_i x_i \quad (2.34)$$

donde k_i es una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura y la presión, pero es independiente de la fracción mol. Cuando $f_i^0 = k_i$, la disolución es ideal en el sentido de la ley de Raoult. Para una disolución de este tipo la constante de proporcionalidad es igual a la fugacidad del líquido puro i a la temperatura de la disolución. La ecuación (2.34), cuando $f_i^0 = k_i$, es:

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (2.35)$$

Al sustituir la expresión (2.35) dentro de la definición de fugacidad de Lewis, donde el estado estándar es el líquido puro se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln \left(\frac{f_i^0 x_i}{f_i^0} \right) = RT \ln x_i \quad (2.36)$$

La ecuación (2.36) representa el *potencial químico ideal* en el sentido de la ley de Raoult, donde μ_i^0 es el potencial químico de referencia, que corresponde al componente i puro.

Las mezclas de fluidos reales no forman disoluciones ideales, aunque las mezclas de líquidos similares presentan a menudo, un comportamiento próximo al ideal.



CAPITULO 3

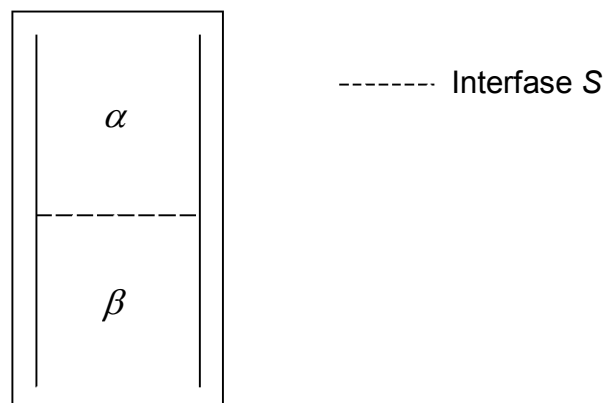
TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

Se denomina *interfase* a la región límite entre dos fases volumétricas homogéneas inmiscibles; esta discontinuidad entre fases se presenta siempre que existan dos o más fases homogéneas en un sistema. Cuando una de las fases es gaseosa a la interfase se le conoce como *superficie*.

Las interfases pueden ser del tipo:

- Sólido – Sólido
- Sólido – Líquido
- Sólido – Vapor
- Líquido – Líquido
- Líquido – Vapor

A cada una de las posibles interfases se le puede asociar una energía que representa el exceso energético de las moléculas por estar situadas en la superficie:



$$dU = dU^{\alpha} + dU^{\beta} + dU^{\gamma} + \dots + dU^n \quad (2.2)$$



$$dU = \sum_{\phi} dU^{\phi} \quad (2.3)$$

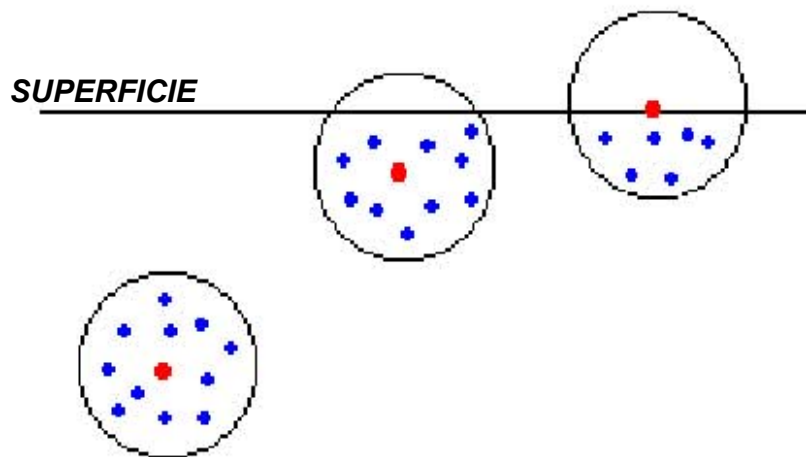
para el caso de un sistema compuesto por las fases volumétricas α y β con una interfase s decimos que:

$$dU = dU^{\alpha} + dU^{\beta} + dU^s \quad (2.4)$$

para el caso de la superficie, dU^s define el cambio de energía interna superficial. En el trabajo que define a dU^s interviene el término asociado al cambio de energía superficial por el cambio de área en la superficie:

$$dW^s = \sigma dA \quad (3.1)$$

donde W^s es el trabajo necesario para que una molécula sea transportada del seno del líquido a la superficie, σ es la tensión superficial y A es el área de la superficie:



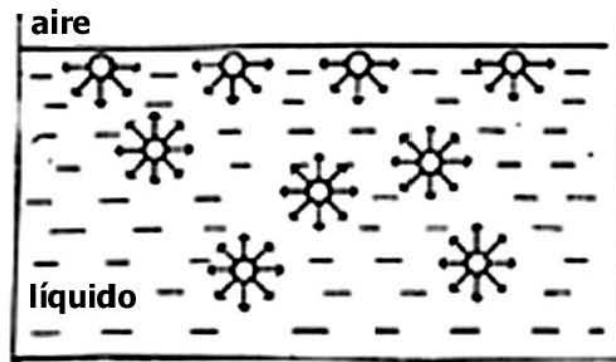
Las moléculas, en el seno del líquido, son atraídas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares sin predilección por alguna dirección en particular; atracciones que ocasionan la migración de las moléculas de la superficie hacia el



bulto (seno del líquido) y provoca que la superficie se comporte como una película elástica, resultado de la acción entre moléculas de la misma sustancia hacia arriba de la superficie.

La **Tensión Superficial** se define como *la cantidad de energía requerida para aumentar la superficie por unidad de área o el trabajo requerido para aumentar el área de la superficie a temperatura constante* y se expresa como:

$$\frac{dW}{dA} = \sigma \quad (3.2)$$



como la superficie debe ser tratada como una fase adicional, la expresión de la energía interna de la superficie se expresa de manera similar, adicionando un término característico de la superficie. La expresión para dU^s es:

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sigma dA \quad (3.3)$$

donde σdA es el término propio de la superficie, σ es la tensión superficial del sistema y A es el área de la superficie. Para un sistema abierto la relación con el intercambio



con los alrededores es el potencial químico de superficie μ_i multiplicado por el número de moles de la especie i :

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^s \quad (3.4)$$

3.1 Potenciales termodinámicos superficiales

3.1.1 Energía libre de Gibbs en la superficie

Al tomar la diferencial de la ecuación (2.9), y sustituir dU^s se obtiene:

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \sigma dA \quad (3.5)$$

para sistemas abiertos:

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^s \quad (3.6)$$

la ecuación (3.5) representa el cambio de la energía libre de Gibbs (dG^s) para la superficie; del mismo modo para la entalpía y la energía libre de Helmholtz.

3.1.2 Entalpía en la región superficial

La *entalpía* se define por la ecuación (2.12), al tomar la diferencial de la ecuación (2.12), y sustituir dU^s se obtiene:

$$dH^s = TdS^s + V^s dP + \sigma dA \quad (3.7)$$

para sistemas abiertos:



$$dH^s = TdS^s + V^s dP + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^s \quad (3.8)$$

3.1.3 Energía libre de Helmholtz en la superficie

La *energía libre de Helmholtz* se define por la ecuación (2.15), al tomar la diferencial de la ecuación (2.15) y sustituir dU^s se obtiene:

$$dF^s = -S^s dT - PdV^s + \sigma dA \quad (3.9)$$

para sistemas abiertos:

$$dF^s = -S^s dT - PdV^s + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i^s \quad (3.10)$$

Las ecuaciones (3.8) y (3.10) representan el cambio de entalpía (dH^s) y el cambio de la energía libre de Helmholtz (dF^s) en la región superficial.

3.2 Potencial químico de bulto ideal

Sea la energía libre de Gibbs en su forma diferencial:

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.10)$$

si la energía libre de Gibbs por mol es el potencial químico ($\mu = G/n$) se obtiene la ecuación (2.19):



$$d\mu = -\bar{s}dT + \bar{v}dP \quad (2.19)$$

donde \bar{s} y \bar{v} son la entalpía y el volumen molares respectivamente. En condiciones de equilibrio térmico la ecuación anterior se reduce a:

$$d\mu = \bar{v}dP \quad (3.11)$$

con la ecuación de estado de un gas ideal ($P\bar{v}=RT$) se puede obtener el valor del volumen molar y sustituirlo en la ecuación (3.11):

$$d\mu = RT \frac{dP}{P} \quad (3.12a)$$

$$d\mu = RT d \ln P \quad (3.12b)$$

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = RT \int_{P^0}^P d \ln P \quad (3.13)$$

al resolver la ecuación (3.13) tomando como límites de integración un estado de referencia se obtiene:

$$\mu^b = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3.14)$$

donde μ^b es el potencial químico de bulto, μ^0 es el potencial de referencia, R es la constante universal de los gases, T la temperatura, P es la presión total del sistema y P^0 es la presión de vapor del componente en disolución;

si aplicamos la ley de las presiones parciales de Raoult ($P = P^0x$) se obtiene que:

$$\mu^b = \mu^0 + RT \ln \frac{P^0x}{P^0} \quad (3.15)$$



$$\mu^b = \mu^0 + RT \ln x \quad (3.16)$$

donde x es la fracción mol del soluto.

3.3 Ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie

Sea la energía interna de la superficie en su forma integral (ec. 3.17):

$$U^s = TS^s - PV^s + \sigma dA + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (3.17)$$

si se toma la diferencial total de la ecuación (3.17) se tiene que:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - PdV^s - V^s dP + \sigma dA + \sum \mu dn_i^s + \sum n_i^s d\mu \quad (3.18)$$

al igualar con la ecuación (3.3) se llega a:

$$S^s dT - V^s dP + Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu = 0 \quad (3.19)$$

3.4 Ecuación de adsorción de Gibbs

La ecuación (3.19) corresponde a la ecuación de Gibbs-Duhem para la región superficial; si la temperatura es constante y tomando en cuenta el primer postulado de Gibbs referente a que el volumen de la superficie es cero, la ecuación se reduce a:

$$Ad\sigma + \sum n_i^s d\mu_i = 0 \quad (3.20)$$



al dividir por el área a la ecuación (3.20) aparece una nueva variable Γ_i , ecuación (3.21a), este parámetro se denomina *concentración de superficie* y es el recíproco

del área molar $\Gamma_i = \frac{n_i}{A}$

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.21a)$$

si a la tensión superficial de la mezcla se resta la tensión superficial del disolvente se obtiene la variable π que es la presión de superficie, donde σ_i^0 es la tensión superficial del disolvente:

$$\pi = \sigma_i^0 - \sigma \quad (3.22)$$

En una mezcla, la presión denominada *presión máxima de superficie* o *presión de saturación* (π_{max} o π_s) es la diferencia entre la tensión superficial del disolvente y el valor de la tensión superficial cuando este se torna constante en el caso de tensoactivos, para los líquidos ordinarios, donde la tensión superficial no adquiere valores constantes, esta presión máxima de superficie se expresa como la diferencia de las tensiones superficiales de las sustancias puras.

La ecuación (3.21b) es la ecuación de adsorción de Gibbs donde μ_i es el potencial químico y Γ_i es la *concentración de superficie*:

$$d\pi = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.21b)$$

En el caso de un sistema binario y tomando en cuenta el segundo postulado de Gibbs que se refiere a que el componente de interés es aquel que tiene actividad superficial (solute), en la superficie se adsorbe el soluto y como resultado la



concentración del disolvente con respecto al soluto es cero, de lo anterior se deriva entonces que $\Gamma_2=0$, la *ecuación de adsorción de Gibbs* escrita como la ecuación (3.21b) se reduce a

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (3.21c)$$

La convención propuesta por Gibbs consta de dos postulados:

- *La superficie es, para fines generales, un plano geométrico y el área es su propiedad extensiva intrínseca.* Esto se debe a que el volumen propio de la superficie es solamente del orden de unos cuantos diámetros moleculares y puede ser despreciable cuando se compara con el volumen de las fases fluidas.
- *La concentración superficial representa la concentración de superficie físicamente en "exceso" del componente i con respecto a los demás componentes.*

3.5 Potencial químico de superficie ideal

De la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 3.21b) se parte de la idea de equilibrio bulto-superficie ($\mu^b = \mu^s$):

$$d\pi = \Gamma d\mu^s \quad (3.21c)$$

de la ecuación del gas ideal bidimensional podemos obtener el valor de π o el valor de Γ si así se desea:

$$\pi = \Gamma RT \quad (3.23a)$$



$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (3.23b)$$

donde Γ es la concentración de superficie o el recíproco del área molar; si se sustituye el valor de Γ en la ecuación (3.23b) se obtiene que:

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^s \quad (3.24)$$

al despejar el cambio de potencial químico se llega a:

$$d\mu^s = RT \frac{d\pi}{\pi} \quad (3.25a)$$

$$d\mu^s = RT d \ln \pi \quad (2.25b)$$

si se integra la ecuación (3.25b) desde un potencial químico de referencia hasta un potencial químico μ y desde una π_0 de referencia hasta una π , resulta que:

$$\int_{\mu^{0s}}^{\mu^s} d\mu = RT \int_{\pi_0}^{\pi} d \ln \pi \quad (3.26)$$

$$\mu^s = \mu^{0s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (3.27)$$

así la ecuación (3.27) es la representación del potencial químico de superficie.

3.6 Isoterma Ideal

Sea la ecuación de adsorción de Gibbs (ec.3.28a):

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (3.28a)$$



al multiplicar ambos lados de la ecuación por $1/\Gamma_s$, donde Γ_s es la concentración de superficie máxima o concentración de saturación:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (3.29)$$

donde $\frac{\Gamma}{\Gamma_s}$ es la fracción de espacios cubiertos en la superficie y se conoce como θ , entonces:

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (3.30)$$

para sistemas diluidos donde el régimen es lineal:

$$\left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = m \quad (3.31)$$

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} m \quad (3.32)$$

agrupando los términos constantes R , T , Γ_s y m en β :

$$\theta = \beta x \quad (3.33)$$

donde β es el efecto hidrofóbico para sistemas acuosos y mide el reparto del soluto entre el bulto y la superficie.



CAPITULO 4

ECUACIONES DE ESTADO DE SUPERFICIES

4.1 Ecuación del gas ideal bidimensional

En condiciones de equilibrio la ecuación (3.16) describe el potencial químico de bulto, al sustituir esta expresión en la ecuación de adsorción de Gibbs, ecuación (3.21b) se obtiene:

$$d\pi = \Gamma RT \frac{dx}{x} \quad (4.1a)$$

$$d\pi = \Gamma RT d \ln x \quad (4.1b)$$

al despejar la concentración de superficie de las ecuaciones (4.1a) y (4.1b) resulta:

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (4.2a)$$

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (4.2b)$$

del comportamiento experimental que se observa al presentar datos en la forma π vs x y π vs $\ln x$ mostradas en las *figuras 4.1* y *4.2* se dice que

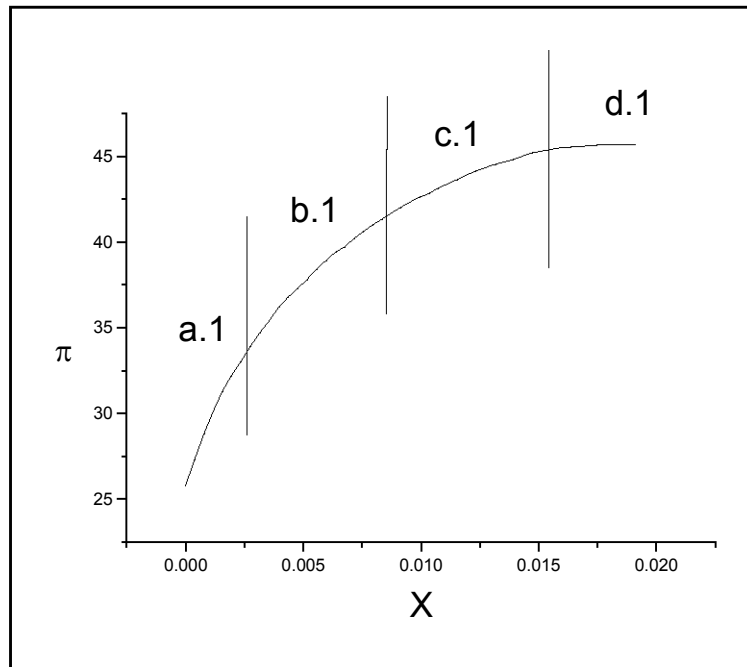


figura 4.1.- Comportamiento experimental forma π vs x

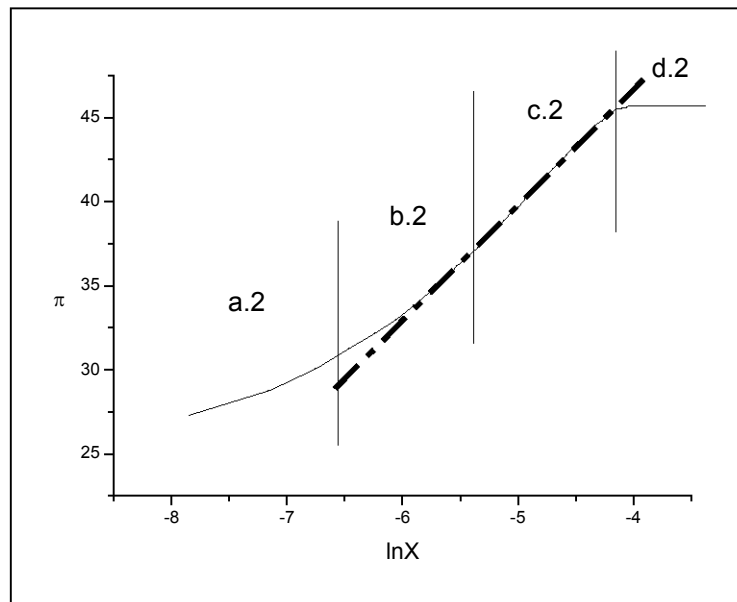


figura 4.2.- Comportamiento experimental forma π vs $\ln x$



para la zona **a.1** la derivada presenta el valor máximo posible, el cociente de la presión superficial y la composición también son máximos y no presentan punto de inflexión o curvatura. Este comportamiento se traduce en:

$$\pi = mx \quad (4.3)$$

al sustituir la ecuación (4.3) en la ecuación (4.2a) resulta:

$$\frac{d\pi}{dx} = cte \quad (4.4a)$$

$$\Gamma = \frac{x}{RT} \frac{\pi}{x} \quad (4.4b)$$

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (4.4c)$$

si $\Gamma = A^{-1}$ la ecuación toma la forma:

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{A} \quad (4.5a)$$

$$\pi A = RT \quad (4.5b)$$

La ecuación (4.5b) es la *ecuación del gas ideal bidimensional* deducida a partir de una variación lineal de la *presión superficial* con respecto a la composición en régimen diluido.

En la región **b.2** el comportamiento no es ideal y el aumento de presión superficial es menor a la zona que la precede, lo que ocasiona que la razón de cambio de la presión superficial con respecto a la fracción mol no sea constante.

La región **c.2** muestra que la razón de cambio de la presión superficial con respecto al logaritmo de la fracción mol es mayor que en las dos zonas anteriores, llegando a su valor máximo. Es el punto donde se presenta la condición de



saturación de superficie caracterizada por la *concentración de saturación* Γ_s , la cual está dada por:

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right) \Big|_{MAX} \quad (4.6)$$

La última sección de la curva se caracteriza por una pequeña variación de la presión superficial con respecto a la fracción mol, comportamiento característico de compuestos conocidos como *tensoactivos*. Tal comportamiento se ve reflejado en la región **d.2** al mostrar una discontinuidad en la curva. En sistemas binarios de líquidos simples (*figura 4.3*) esta última región puede no presentarse, indicando la ausencia de agregación molecular.

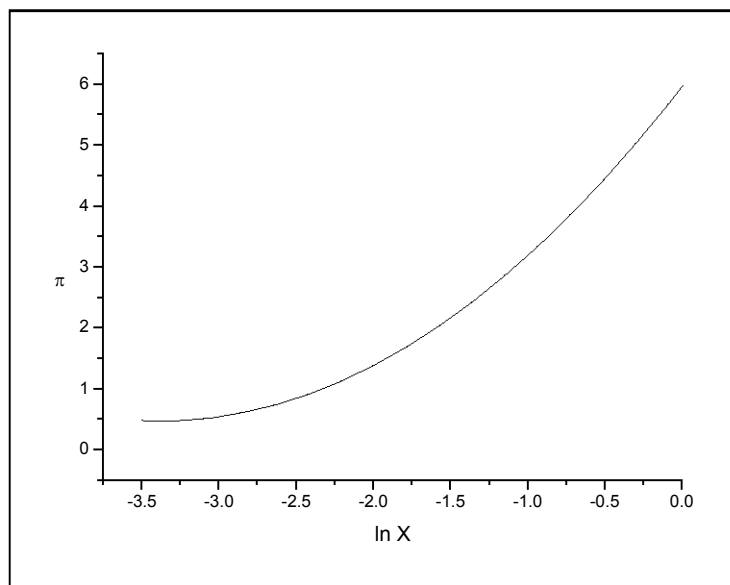


figura 4.3.- Representación π vs $\ln x$ de un sistema que no presenta micelización

La *figura 4.3* muestra el comportamiento experimental de los líquidos denominados ordinarios, que típicamente no presentan la última región, no micelan.



4.1.2 Sistemas a dilución infinita

Sea la *fracción de superficie cubierta* θ :

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (4.7)$$

Este término representa la relación entre los lugares ocupados por el soluto Γ y el total de lugares disponibles en la superficie Γ_s . Este parámetro toma valores que van desde cero (valor relacionado a un sistema donde no existe soluto), hasta la unidad (valor que indica que la superficie está totalmente saturada)

Para sistemas diluidos se cumple la siguiente relación que resulta de igualar las ecuaciones (3.45),(3.46) y (4.7):

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \frac{x}{\Gamma_s RT} m = \beta x \quad (4.8)$$

Al expresar la *ecuación de estado de superficie ideal* en función de la concentración de superficie:

$$\pi = \Gamma RT \quad (4.9)$$

al multiplicar y dividir por la concentración de saturación de superficie(Γ_s) la ecuación (4.9) se convierte en:

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad (4.10)$$

de la ecuación (4.8) se sustituye el valor de θ :



$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (4.11)$$

En la región a dilución infinita, la presión superficial y la fracción mol se aproximan a cero ($\pi \rightarrow 0$, $x \rightarrow 0$), pero su cociente es una constante. Esta constante engloba dos parámetros importantes utilizados para describir una superficie: *la concentración de saturación* Γ_s y el *efecto hidrofóbico del soluto* β ; al aplicar propiedades de logaritmos, se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \ln(\Gamma_s RT) + \ln(\beta) \quad (4.12)$$



4.1.3 Potencial químico de superficie ideal

Si se sustituye la ecuación del gas ideal bidimensional en la ecuación de adsorción de Gibbs se obtiene:

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^s \quad (4.13)$$

si se integra la ecuación anterior desde un potencial químico de referencia hasta uno cualquiera y de la presión de referencia a la presión π , se obtiene:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (4.14)$$

donde $\mu^{0,s}$ y π_0 son el potencial químico y la presión de superficie de referencia, respectivamente. El estado de referencia fue sugerido originalmente por *de-Boer*^j. Este valor es definido por analogía con el estado estándar de un gas en términos de una presión de esparido, π_0 , donde $\pi_0 = 0.388 \text{ dina/cm}$. El origen del valor $\pi_0 = 0.388$ es sustentado en la definición original de *de-Boer* sobre la presión de esparido en dos dimensiones; definió la presión de esparido como la presión superficial que tendría un gas ideal en dos dimensiones si sus moléculas estuvieran a la misma distancia promedio de separación que las moléculas en un gas ideal en tres dimensiones, a presión y temperatura estándar. Un gas ideal tiene un volumen molar de 22,400 centímetros cúbicos y por lo tanto un volumen molecular de $3.72 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$; la distancia promedio de separación es la raíz cúbica de $3.72 \times 10^{23} \text{ cm}^3$ es decir $33.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$; la distancia molecular promedio es $(33.4 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 \text{ cm}^2$ o $1114 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. La presión de esparido es entonces calculada a partir de la ecuación del *gas ideal bidimensional* con los valores de $T = 273.15 \text{ K}$ y $A = 1114 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécula}$.

^j Boer, J. H. de, "The dynamical character of adsorption", Clarendon Press, Oxford, 1953



Otros estados de referencia son: el valor de $\pi_0 = 1 \text{ mN/m}$, utilizado para calcular energías estándar de adsorción y micelización, así como el valor de la *presión máxima de superficie*: $\pi_0 = \pi^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$.

4.1.4 Potencial químico de Bulto Real en la región diluida

El potencial químico de bulto real es:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma x) \quad (4.15)$$

donde γ es el *coeficiente de actividad del soluto en el solvente* y el producto del *coeficiente de actividad* y la *fracción mol* γx es la definición de la actividad a del soluto. En la región diluida, ($x \rightarrow 0$), el coeficiente de actividad tiende al coeficiente de actividad a dilución infinita, esto es, ($\gamma \rightarrow \gamma^{\infty}$).

Entonces, en la región diluida, la ecuación (4.15) toma la forma:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln(\gamma^{\infty} x) \quad (4.16a)$$

la forma diferencial de la ecuación (3.16a) es:

$$d\mu^b = RT d \ln x \quad (4.16b)$$

El coeficiente de actividad a dilución infinita desaparece de la diferencial, ya que es una constante. Como se puede observar, la ecuación (4.16.b) es la forma diferencial del potencial químico ideal.



4.2 Ecuación de estado de Langmuir

La ecuación de estado de Langmuir es otra ecuación de estado utilizada en la descripción de los fenómenos superficiales.

Los postulados en los que se basó Irving Langmuir para generar la isoterma son los siguientes:

Para un sistema binario:

- El componente que se adsorba formará una y sólo una monocapa
- La interacción de las moléculas adsorbidas en la superficie es despreciable.
- Para toda composición de bulto la energía de adsorción es constante, es decir, todas las moléculas que se encuentren en el seno del líquido tienen la misma probabilidad de llegar a la superficie y todos los lugares son igualmente probables

Si se toma en cuenta que existe una velocidad de adsorción y otra de desorción en la superficie:

$$v_{ads} = k_{ads}(1-\theta)x \quad (4.17)$$

$$v_{des} = k_{des}\theta \quad (4.18)$$

si hay un equilibrio en la superficie, las ecuaciones (4.17) y (4.18) pueden ser igualadas, lo que resulta en:

$$k_{ads}(1-\theta)x = k_{des}\theta \quad (4.19)$$



si se acomodan las constantes de un solo lado se obtiene que:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} x = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (4.20)$$

la relación de constantes resulta otra constante, β :

$$\beta x = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.21)$$

si la ecuación anterior se arregla de modo que quede en función de la variable β , todo a temperatura constante, se llega a:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (4.22)$$

la ecuación anterior se conoce como *Isoterma de Langmuir* y es la relación entre el efecto hidrofóbico y la concentración de espacios cubiertos en la superficie. A medida que el efecto hidrofóbico (β) sea mayor, la tendencia de los materiales a ubicarse en la superficie será mayor.

Al acoplar la isoterma de Langmuir con la ecuación de adsorción de Gibbs se obtiene la ecuación de estado correspondiente:

$$\frac{x}{\Gamma_s RT} \frac{d\pi}{dx} = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (4.23)$$

al separar variables y acomodar los términos se obtiene:

$$d\pi = \Gamma_s RT \frac{\beta x}{1 + \beta x} dx \quad (4.24a)$$



$$d\pi = \Gamma_s RT d \ln(1 + \beta x) \quad (4.24b)$$

las ecuaciones (4.24a) y (4.24b) son equivalentes, si se integra la ecuación (4.24b) en los límites de $\pi = 0$ a cualquier presión superficial y de $x = 0$ a cualquier composición se obtiene:

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (4.25)$$

la ecuación anterior es la *ecuación de estado de Langmuir*, esta ecuación es función de la composición de bulto y sólo es válida a régimen diluido. Si se quiere tener la ecuación en función de variables de superficie como la fracción de espacios cubiertos, se tiene que:

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (4.22)$$

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + \beta x} \quad (4.26)$$

$$(1 + \beta x) = -\ln(1 - \theta) \quad (4.27)$$

de la igualdad que presenta la ecuación (4.27) se puede escribir la ecuación de estado en función de la fracción de espacios libres en la superficie:

$$\pi = -\Gamma_s RT \ln(1 - \theta) \quad (4.28)$$



4.2.1 Potencial químico de superficie de la ec. de estado de Langmuir

Para encontrar el potencial químico de superficie se acopla la ecuación de adsorción de Gibbs en función del potencial químico:

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (4.24b)$$

al multiplicar y dividir con Γ_s en la ecuación anterior y sustituir en $d\pi$ la ecuación (4.28) en forma diferencial, se obtiene que:

$$\Gamma_s RT \frac{d\theta}{1-\theta} = \Gamma_s \theta d\mu^s \quad (4.29)$$

al reorganizar y acomodar los términos para el potencial químico de superficie queda:

$$d\mu^s = \frac{d\theta}{\theta(1-\theta)} RT \quad (4.30)$$

la ecuación anterior no se puede integrar directamente, pero:

$$\frac{1}{\theta(1-\theta)} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} \quad (a)$$

si se sustituye esta ecuación en la ecuación (4.30) se llega a:

$$d\mu^s = RT \left[\frac{d\theta}{\theta} - \frac{d\theta}{1-\theta} \right] \quad (b)$$

de esta ecuación se obtiene que:



$$d\mu^s = RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} d\theta \quad (c)$$

al integrar desde un potencial químico de referencia a uno cualquiera y, de $\theta = 0.5$ a θ , se obtiene:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.31)$$

la ecuación anterior es la ecuación que representa el potencial químico de superficie; para que se cumpla la relación anterior el valor de θ tiene que ser 0.5, así, el potencial químico es igual al potencial químico de referencia.

4.2.2 Equilibrio bulto-superficie

La igualdad de potenciales químicos describe el equilibrio del bulto con la superficie; si se sustituye la ec. (4.21) que es una forma de la isoterma de Langmuir en la ec. (4.31), entonces el potencial químico de bulto toma la forma que sigue:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \beta x \quad (4.32)$$

la condición para que esta ecuación se cumpla es que el valor de x tome el valor propio del recíproco del parámetro β , cuando esto sucede, en la isoterma de Langmuir (ec. 4.31) el producto βx se cancela en el numerador, mientras que en el denominador queda una adición, así, la fracción de espacios cubiertos en la superficie (θ) toma el valor de $\frac{1}{2}$.



4.3 Ecuación de Volmer

La *ecuación de Volmer*^[k] es resultado de una extensión de la *ecuación de estado de superficie ideal*, en la que el factor de área es modificado con un término adicional A_0 , que indica que la superficie no puede concentrarse infinitamente, sino que existe un valor máximo Γ_s :

$$\pi = \frac{RT}{A - A_0} \quad (4.33)$$

donde A es el área superficial por mol de soluto, A_0 es el área de superficie por mol de soluto en condiciones de saturación de la superficie, es decir, el recíproco de *concentración máxima de superficie* Γ_s , π es la presión superficial, T es la temperatura absoluta del sistema y R es la constante universal de los gases.

Este modelo no toma en cuenta las interacciones moleculares que se puedan presentar en la superficie. La *ecuación de Volmer* en términos de *concentración de superficie*:

$$\pi \left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_s} \right) = RT \quad (4.34)$$

$$\pi \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \right) = \Gamma RT \quad (4.35)$$

El cociente dentro del paréntesis es la definición de *fracción de espacios cubiertos en la superficie* θ , entonces:

$$\pi(1 - \theta) = \Gamma_s RT \theta \quad (4.36)$$

^k Volmer, M. Z.; *Phys. Chem.* 1925, 115, 253



Al despejar la presión de superficie:

$$\pi = \Gamma_s RT \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (4.37)$$

Cuando el valor de π sea igual a π_s el parámetro θ deberá tomar su valor límite sin adquirir el valor unitario, ya que la superficie no puede estar totalmente cubierta de soluto.

4.3.1 Potencial Químico de Superficie de la ecuación de Volmer

La ecuación (4.34) provee una relación directa entre *la concentración de superficie* y *la presión superficial*. Al ser acoplada con la *ecuación de adsorción de Gibbs* permite expresar el potencial químico:

$$d\mu^s = RT \frac{d\pi}{\pi} + \frac{1}{\Gamma_s} d\pi \quad (4.38)$$

La ecuación (4.38) muestra el término correspondiente al *potencial químico* obtenido a partir de la *ecuación del gas ideal bidimensional* más un segundo término que incluye la *concentración de saturación de superficie* Γ_s . La ecuación (4.38) expresa el *potencial químico del soluto* solamente en función de propiedades de superficie como la *presión superficial*, por lo que se dice que es el *potencial químico de superficie*.

Si se utiliza como estado de referencia el soluto puro y se integra la ecuación, se obtiene la siguiente expresión para el *potencial químico de superficie*:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \pi^* + \frac{\pi - \pi^0}{\Gamma_s} \quad (4.39)$$



donde π^* es la presión superficial reducida, la cual se definió como el cociente de la *presión superficial* en la mezcla y la *presión superficial máxima* del sistema ($\pi^* = \frac{\pi}{\pi_s}$). La ecuación (4.39) permite evaluar el potencial químico para todo el rango de *presión superficial* donde se cumple la ecuación de Volmer.

4.3.2 Equilibrio Bulto-Superficie

El equilibrio Bulto-Superficie se expresa como la igualdad de sus potenciales químicos. Para sistemas diluidos, el potencial químico de bulto real puede ser expresado como el potencial químico de bulto ideal:

$$d\mu^b = RTd \ln(\gamma^\infty x) = RTd \ln x \quad (4.40)$$

El coeficiente de actividad a dilución infinita es una constante, la cual desaparece al diferenciar el término logarítmico. En condiciones de equilibrio, la expresión (4.40) puede ser igualada con el potencial químico de superficie en su forma diferencial, obteniéndose así:

$$RTd \ln(x) = \frac{RT}{\pi} d\pi + \frac{d\pi}{\Gamma_s} \quad (4.41)$$

al reorganizar los términos:

$$d \ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = -\frac{d\pi}{\Gamma_s RT} \quad (4.42)$$

Debido a que el potencial químico de bulto seleccionado es el real evaluado en la zona diluida, el lado izquierdo de la ecuación (4.42) se debe integrar desde la zona diluida, representada por el parámetro $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ hasta cualquier valor de $\ln(\pi/x)$.



al integrar la ecuación (4.42) en los límites establecidos se obtiene:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right) = \ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} - \frac{\pi}{\Gamma_s RT} \quad (4.43)$$

La expresión (4.43) proporciona la relación directa entre propiedades de bulto y superficie, específicamente *fracción mol* y *presión superficial*. Esta relación predice un comportamiento lineal para el logaritmo natural de la presión superficial entre la fracción mol respecto a la presión superficial, que se presentará cuando menos en la región diluida.



4.3.3 Análisis del Equilibrio Bulto-Superficie

Los datos experimentales graficados bajo la representación de la ecuación de *Volmer* en la forma $\ln(\pi/x)$ vs π manifiestan diferentes comportamientos de acuerdo a los sistemas de líquidos en disolución.

El comportamiento de las soluciones acuosas de moléculas anfifílicas con cadenas hidrocarbonadas cortas está caracterizado por presentar una región diluida que se comporta de acuerdo a la ecuación (4.43), conforme el sistema se va aproximando a regiones concentradas, se presenta un cambio de régimen debido a los efectos estéricos y a las interacciones moleculares en la superficie. La *figura 4.4* muestra datos del sistema binario Etanol – Agua a 25°C ^[1].

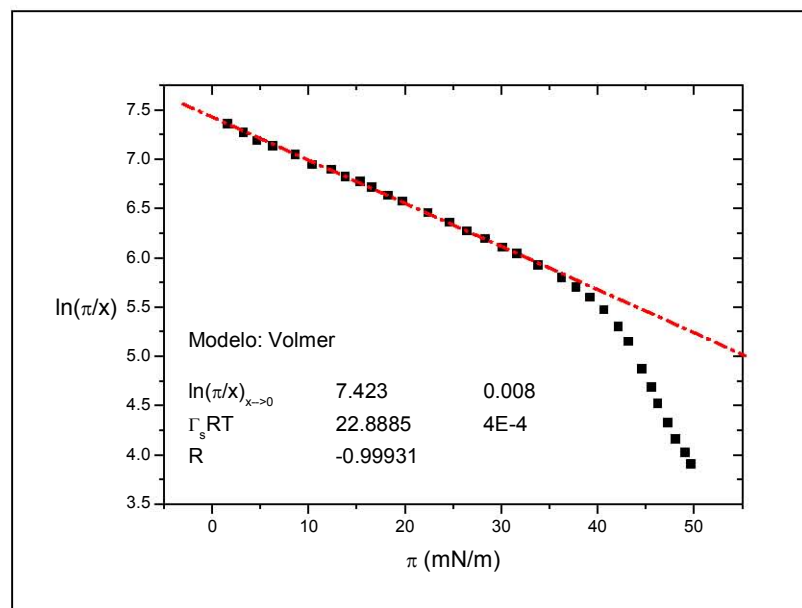


figura 4.4.- Sistema Etanol – Agua 25°C ^[1]

La gráfica muestra una tendencia lineal que inicia en la zona diluida y continúa hasta presiones superficiales de aproximadamente 35 mN/m , donde el comportamiento lineal sufre un cambio de régimen. La ecuación (4.43) es válida solamente en la parte lineal inicial. Este comportamiento es típico de sistemas

¹ Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.; *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103, 9112-9116



acuosos de alcoholes solubles, ácidos carboxílicos, cetonas y éteres de cadenas cortas.

Existen sistemas que pueden ser descritos por la ecuación (4.43) en todo el intervalo de composiciones. La *figura 4.5* muestra datos experimentales de Monoetanolamina – Agua a 30°C^[m] graficados en la forma $\ln(\pi/x)$ vs π , donde el comportamiento experimental es lineal en todo el intervalo de composición.

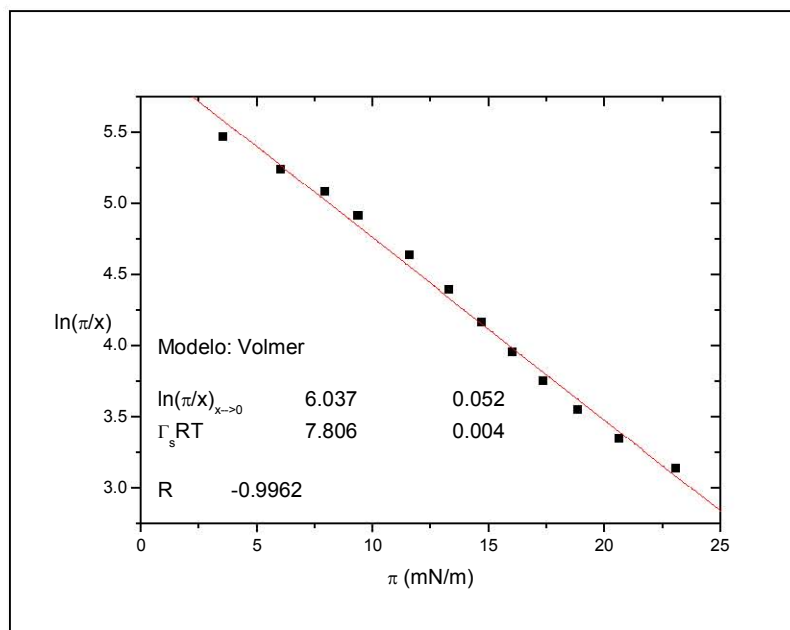


figura 4.5 .- Sistema MEA – Agua 30° C^[m]

El comportamiento que se muestra en la *figura 4.6* es típico de tensoactivos comerciales, presenta una tendencia lineal en la zona diluida, en regiones concentradas muestra una discontinuidad precedida por un cambio de régimen. La diferencia con el comportamiento que se presenta en la *figura 4.4* radica en que el cambio de régimen es identificado por una caída perpendicular al eje de las abscisas de los valores del $\ln(\pi/x)$ a un valor constante de *presión superficial*, comportamiento característico de moléculas que abaten la tensión superficial a concentraciones muy pequeñas, los tensoactivos.

^m Vazquez, G., Álvarez, E., et al. *J. of Chem & Eng Data* Vol. 42, No 1, 1997

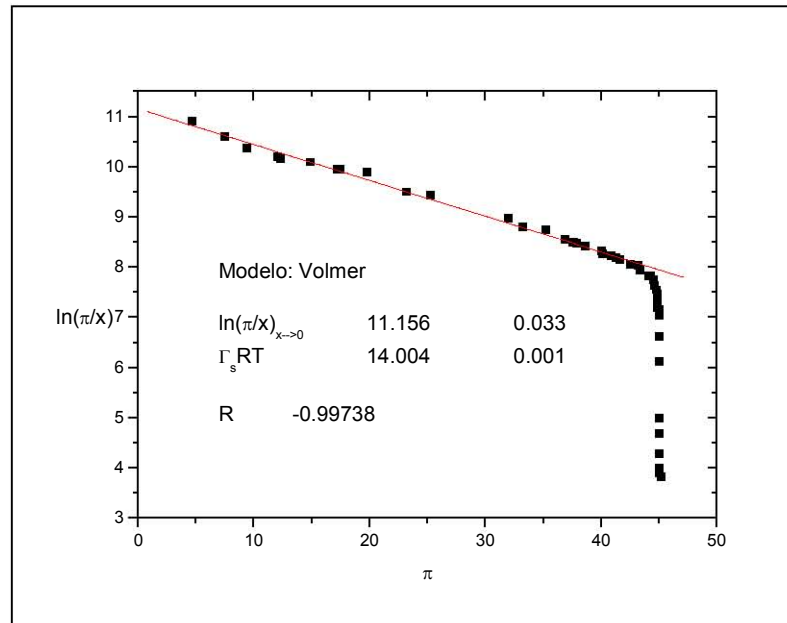


figura 4.6.- Sistema 2-Butoxietanol – Agua 25° C^[n]

La región diluida sigue la tendencia predicha por la ecuación (4.43) en el intervalo $0 \leq x \leq x_{cmc}$, en el caso de este sistema, el valor constante de la presión es del orden de 45.5 mN/m. Si la presión superficial (π) es evaluada en la concentración micelar crítica (cmc), la presión superficial es la presión máxima de superficie (π_s), valor constante de presión superficial representado en la figura por el cambio de pendiente. Cuando la concentración de soluto continúa incrementándose después de que la superficie está saturada, el soluto no puede continuar ocupando lugares en la superficie, propiciando la formación de agregados moleculares, lo que mantiene la presión superficial constante.

ⁿ Trejo Candelas, Luis Miguel, “Estudio termodinámico de la agregación de anfifilos no iónicos CmEn en agua y disolventes no polares” Tesis doctorado, 1995



CAPITULO 5

METODOLOGÍA Y REACTIVOS

5.1 Diagrama Ternario

El diagrama ternario del sistema Agua + n-Butanol + 2-Butoxietanol se construyó vía método sintético, que consiste en pesar los reactivos por separado, para determinar la composición de la mezcla binaria de apariencia heterogénea. El matraz de Erlenmeyer de 125 mL utilizado fue sellado justo después de situar en el interior la mezcla binaria inicial y puesto en un control de temperatura a 20° C para posteriormente adicionar el tercer componente que tiene la función de cosolvente (2-butoxietanol) vía inyección con microjeringa, hasta que la transición de dos fases a una fase ocurra. Se coloca el matraz con la mezcla ternaria en una fase en la balanza y se registra el peso final, para conocer por diferencia la cantidad de cosolvente (2-butoxietanol) presente en el sistema. Como resultado de este procedimiento se obtiene uno de los puntos de la curva de equilibrio, procedimiento que se repite, tantas veces como puntos del equilibrio de fases presente el diagrama.

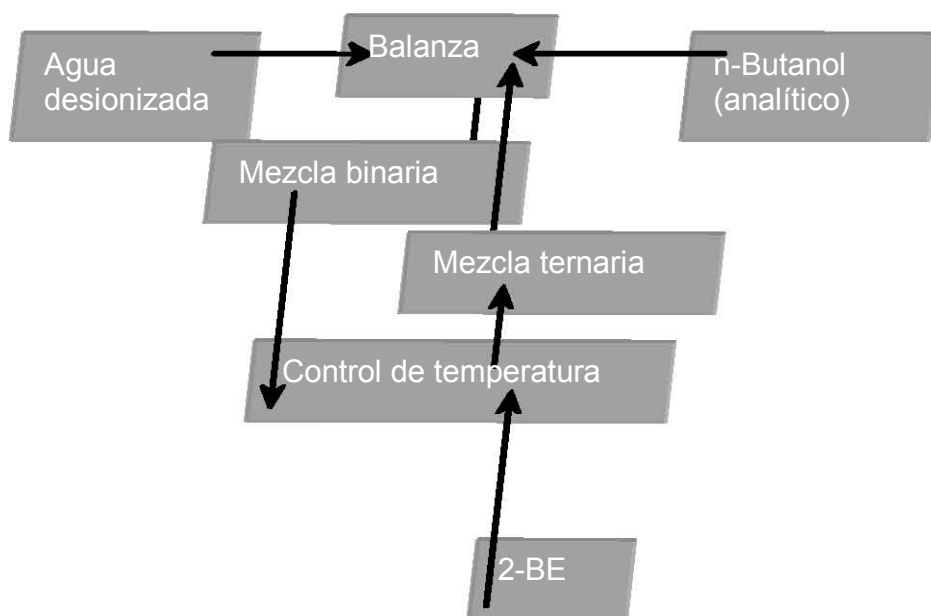


figura 5.1.- Diagrama de bloques del método sintético



5.2 Tensión Superficial

^[n]La tensión superficial del sistema ternario (Agua + n-Butanol + 2-Butoxietanol) y de los sistemas binarios (Agua + n-Butanol y Agua + 2-Butoxietanol) se obtuvo usando el método de presión máxima de burbuja, que consiste en la medición de la presión máxima necesaria para formar burbujas de un gas inerte en un tubo capilar vertical inmerso en el líquido. El tensiómetro presenta un intervalo de medición de 5 a 100 mN/m y una precisión de $\partial\sigma \approx 0.1$ mN/m entre 0 y 100 °C. El equipo opera en diferencial con dos capilares de acero de radios diferentes (2mm y 0.25mm) sumergidos a la misma profundidad en una celda de vidrio de 5.5 cm de altura por 4.5 cm de diámetro rodeada por una camisa de vidrio donde circula agua proveniente de un baño para mantener la temperatura del sistema constante a 20 ± 0.1 °C, se colocan aproximadamente 35 g de disolvente. Con un agitador magnético se homogeniza el sistema para alcanzar la temperatura deseada que se registra con un termómetro digital. A través de los tubos se inyecta nitrógeno para formar las burbujas bajo un flujo de aproximadamente una burbuja por segundo. La presión máxima en cada tubo es igual a la diferencia de presiones por curvatura de burbuja y a la columna hidrostática:

$$P_i^{Max} = 2 \frac{\sigma_i}{r_i} + \Delta\rho g l_i \quad (5.1)$$

donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre el gas y el líquido y l es la distancia de inmersión de los capilares (*figura 5.2*). La diferencia de presiones máximas entre las burbujas de cada tubo ubicada a la misma profundidad l es:

$$\Delta P^{Max} = \left[2 \frac{\sigma}{r_1} + \Delta\rho g l_1 \right] - \left[2 \frac{\sigma}{r_2} + \Delta\rho g l_2 \right] \quad (5.2)$$

ⁿ Lemus-Barajas G., Trejo-Candelas L., 1998. *Análisis del método de presión máxima de Burbuja*, XII Coloquio de Termodinámica

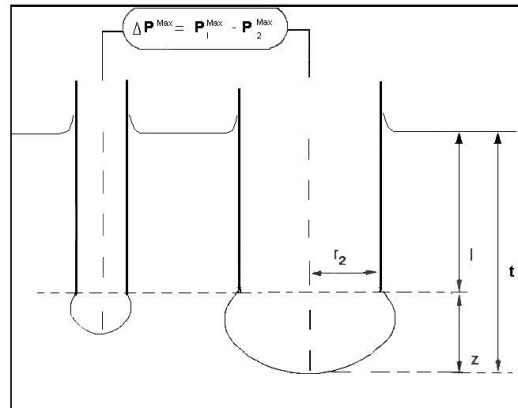


figura 5.2

Como la velocidad de formación de las burbujas es suficientemente lenta y el tamaño y forma de las burbujas son independientes de la tensión superficial, los términos de presión hidrostática son iguales. La tensión superficial (σ) es la misma en ambos tubos; entonces la ecuación (5.2) es de la forma:

$$\Delta P^{Max} = \frac{2}{r_1 - r_2} \sigma + \Delta \rho g (l_1 - l_2) = m\sigma + b \quad (5.3)$$

La calibración del equipo se realiza mediante dos líquidos de tensión superficial diferente y conocida (agua y n-heptano) para obtener las constantes m y b . Se sitúa el líquido con tensión superficial alta en la celda para medir el valor de la tensión e indicarle al equipo que ese es uno de los valores de calibración; se retira el primer líquido y se pone el segundo líquido de tensión superficial baja después de limpiar perfectamente la celda y los tubos, se repite el procedimiento indicándole al equipo que es el otro valor de calibración, finalmente se procede a medir la tensión superficial de cada uno de los sistemas.



Las soluciones fueron preparadas utilizando una balanza digital con una precisión de 0.001g. Posteriormente se introducen los tubos de metal, previa suspensión de la agitación y se lleva a cabo la medición. La presión del nitrógeno utilizado para formar las burbujas (Linde ,99.98%) indicada en el manual del equipo es de 4 a 6 kg/cm².

Una vez determinada la tensión superficial se retiran los tubos de la disolución, se adiciona con una micro-jeringa de 100 μL el anfifilo previamente pesado y se agita nuevamente para homogeneizar la disolución. Este proceso de medición continúa hasta un valor de tensión superficial constante o que se sature la capacidad de la celda.



figura 5.3.- Celda donde se midió la tensión superficial

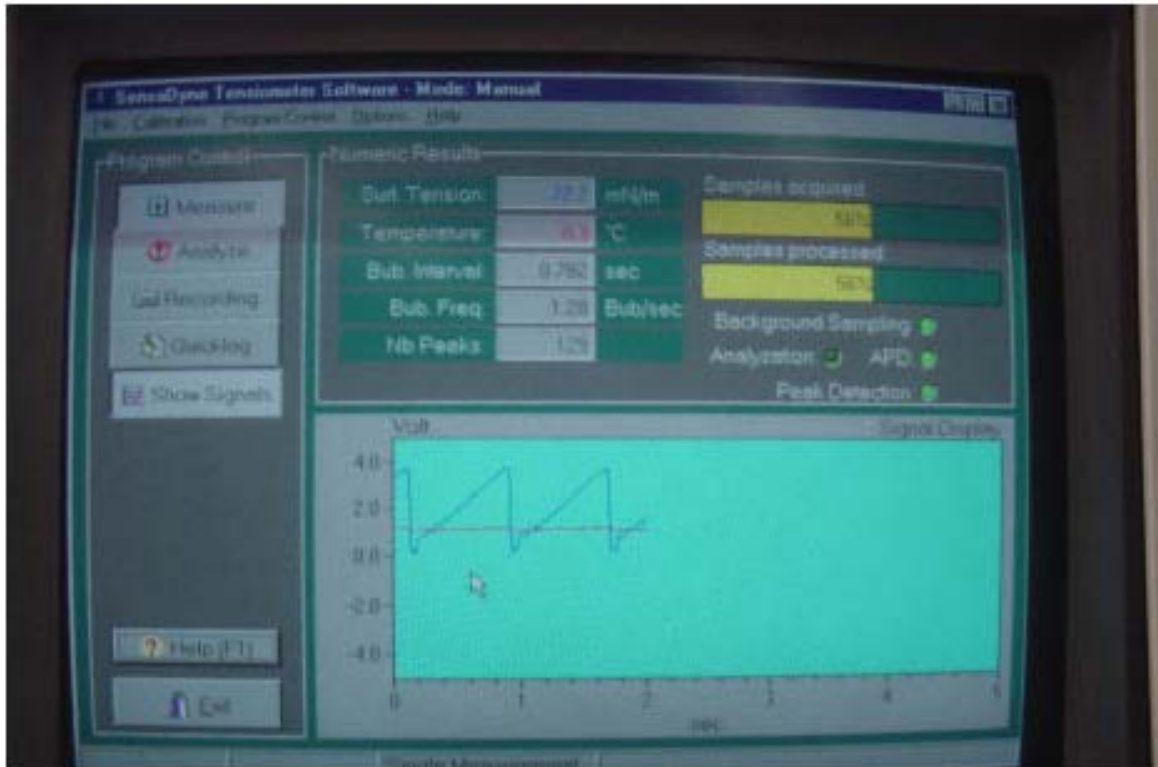


figura 5.4.- Display del software empleado en la medición de tensión superficial SensaDyne Tensiometer Software™



CAPITULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Diagrama Ternario

La *figura 6.1* muestra el diagrama ternario obtenido en fracción peso a 20° C con las regiones de una y dos fases del sistema, donde el 2-Butoxietanol tiene la función de co-solvente en la mezcla. Los sistemas binarios n-Butanol + 2-Butoxietanol y Agua + 2-Butoxietanol son miscibles en todas proporciones. La base representa el sistema binario n-Butanol + Agua, presentándose la región de dos fases, donde la solubilidad del Agua en el n-Butanol (19.54%) y la solubilidad del n-Butanol en Agua (5.85%) son los extremos de la curva binodal, dentro de la cual existe la presencia de dos fases para la mezcla ternaria y a partir de 36.77% de 2-Butoxietanol los tres componentes coexisten en la región de una fase.

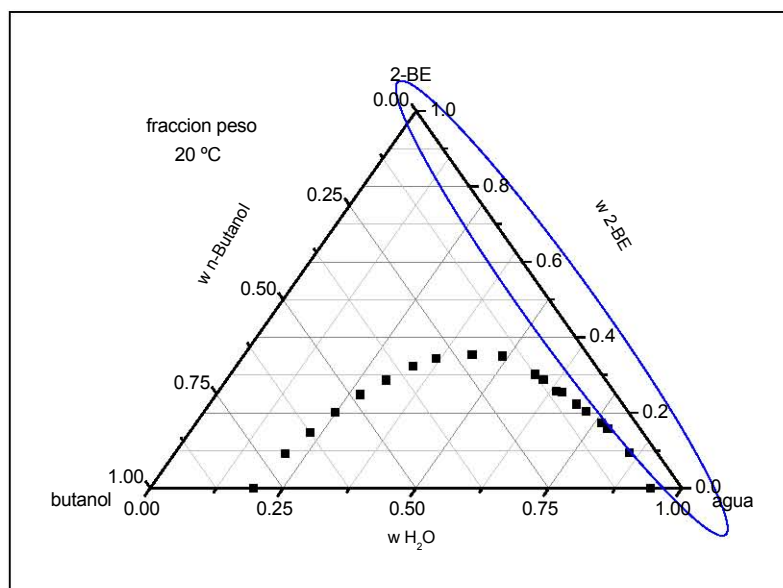


figura 6.1.- Diagrama ternario del sistema 2-Butoxietanol + n-Butanol + Agua. El diagrama muestra la zona donde se hicieron las medidas de tensión superficial



6.2 Tensión superficial

El modelo de Langmuir (ec. 4.25) representa los datos experimentales dentro de su intervalo de competencia, la región diluida. Las *figuras 6.2 a 6.7* muestran el ajuste bajo diferentes composiciones de n-Butanol.

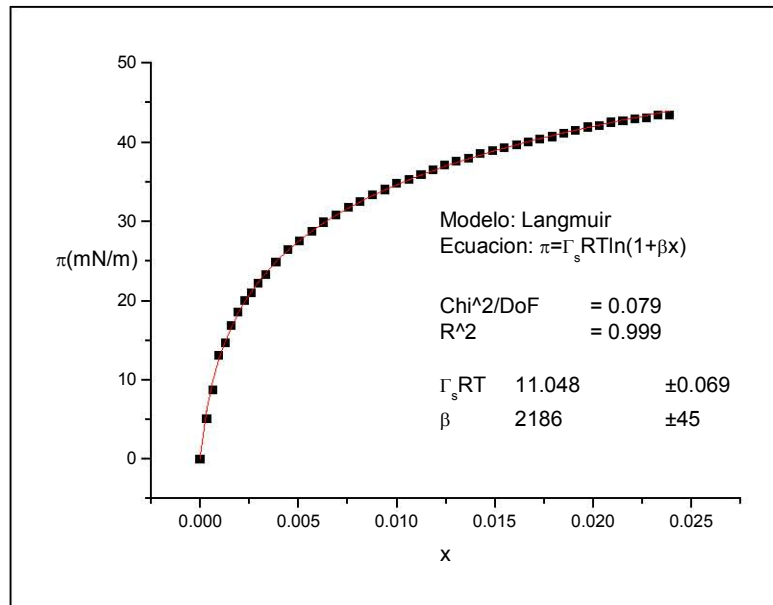


figura 6.2.- Representación π vs x del sistema binario Agua + 2-Butoxietanol

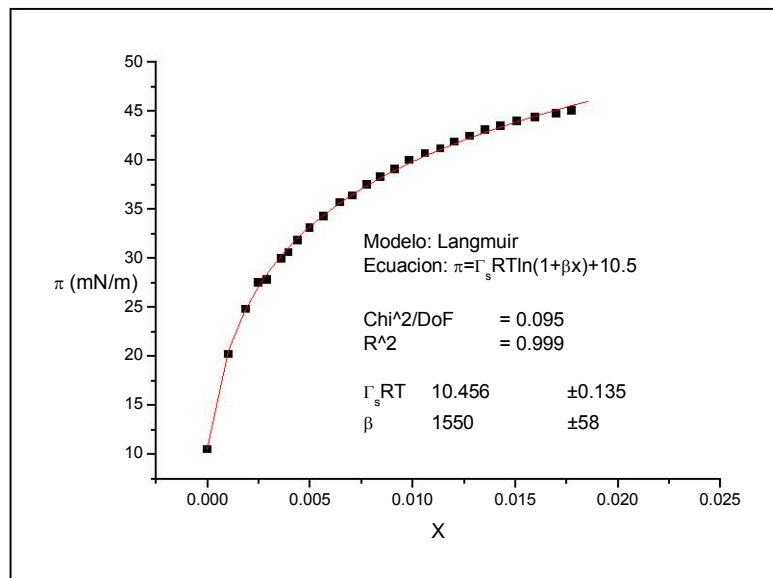


figura 6.3.- Representación π vs x para el sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (0.5% de n-Butanol)

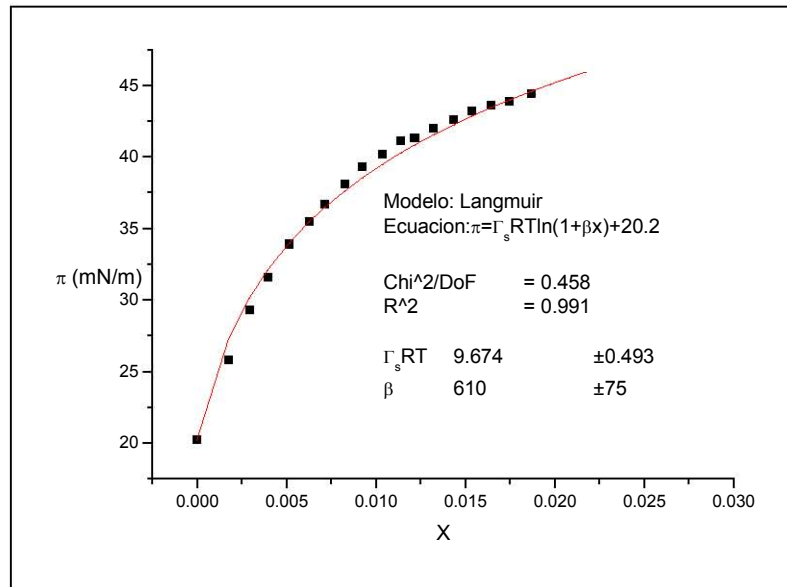


figura 6.4.- Representación π vs x para el sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (1% de n-Butanol)

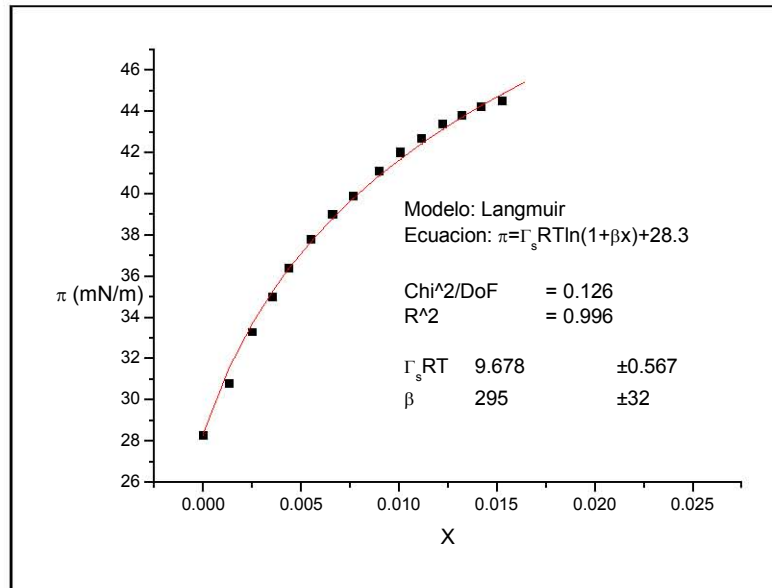


figura 6.5.- Representación π vs x para el sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (2% de n-Butanol)

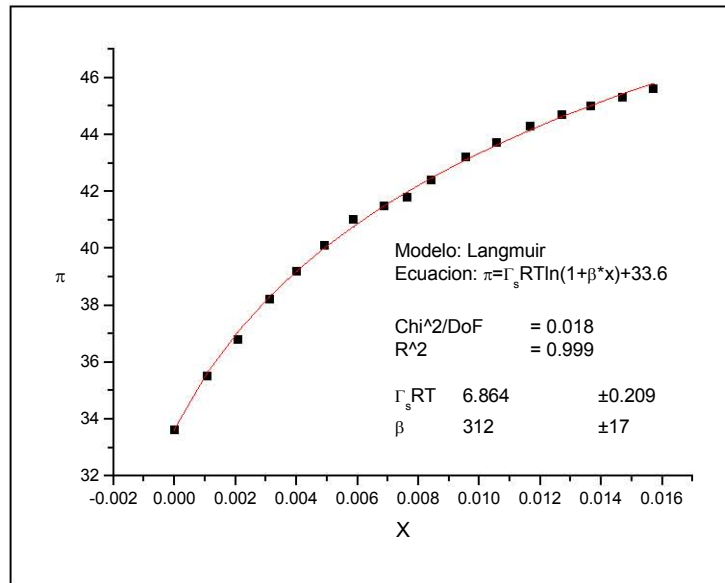


figura 6.6.- Representación π vs x para el sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (2.5% de n-Butanol)

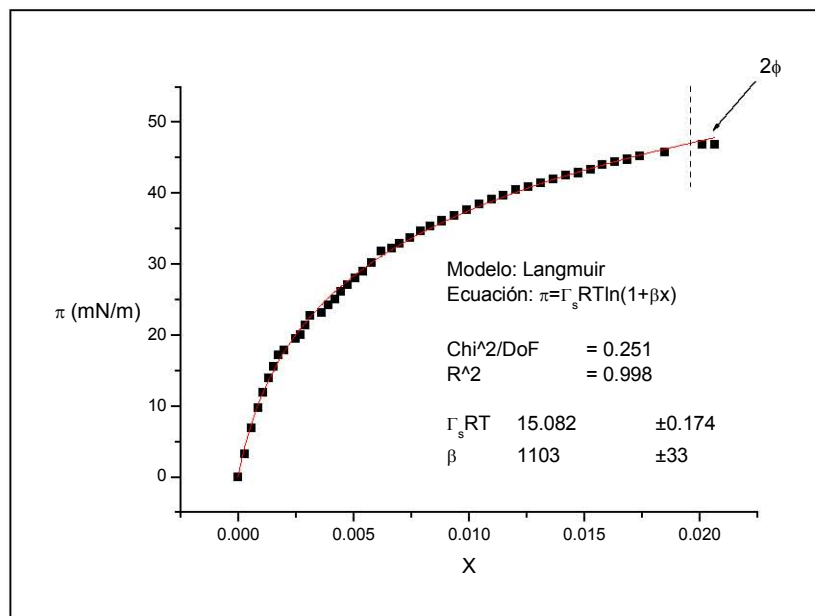


figura 6.7.- Representación π vs x para el sistema binario Agua + n-Butanol



La *figura 6.8* muestra la variación en la presión superficial vs la fracción mol de 2-Butoxietanol de los datos experimentales bajo diferentes concentraciones de n-Butanol.

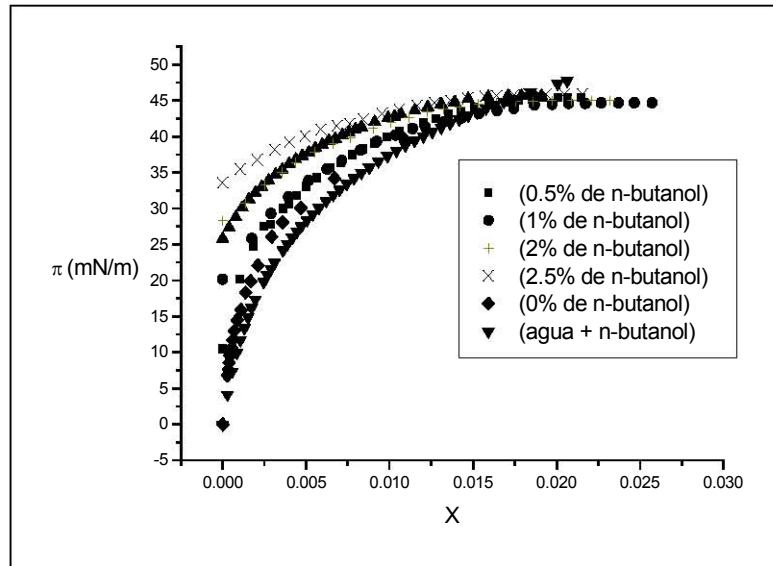


figura 6.8

En todos los casos, la presión superficial se eleva con el aumento de concentración hasta llegar a un valor máximo constante para las diferentes curvas. Se puede observar que no hay diferencias significativas entre los diferentes casos en la región de saturación donde la presión máxima de superficie (π_s) muestra un valor constante. En la zona diluida las curvas inician en diferentes presiones según sea la concentración de n-Butanol en la mezcla, desde valores de $\pi = 0$ mN/m para los sistemas binarios hasta $\pi = 33.6$ mN/m para el 2.5% de alcohol butílico.



Dadas las limitaciones del modelo de Langmuir, se procedió a tratar los resultados experimentales mediante la ecuación de Volmer (ec. 4.43)

Bajo la versión integrada de la *ecuación de Volmer* se puede representar la relación $\ln(\pi/x)$ vs π , para obtener, de la pendiente, la concentración máxima de superficie y, de la ordenada al origen, el logaritmo natural del cociente de la presión de superficie y la fracción mol en la región diluida.

La ecuación de Volmer (4.43)(CAP 4, pp 50) indica que si los datos experimentales presentan un comportamiento lineal en la relación $\ln(\pi/x)$ vs π , efectivamente, la ordenada al origen es el logaritmo de la presión superficial entre la composición en la región diluida y la pendiente es $\Gamma_s RT$.

Las *figuras 6.9 a 6.14* muestran el ajuste con la ecuación de Volmer de los datos experimentales bajo diferentes composiciones de n-Butanol:

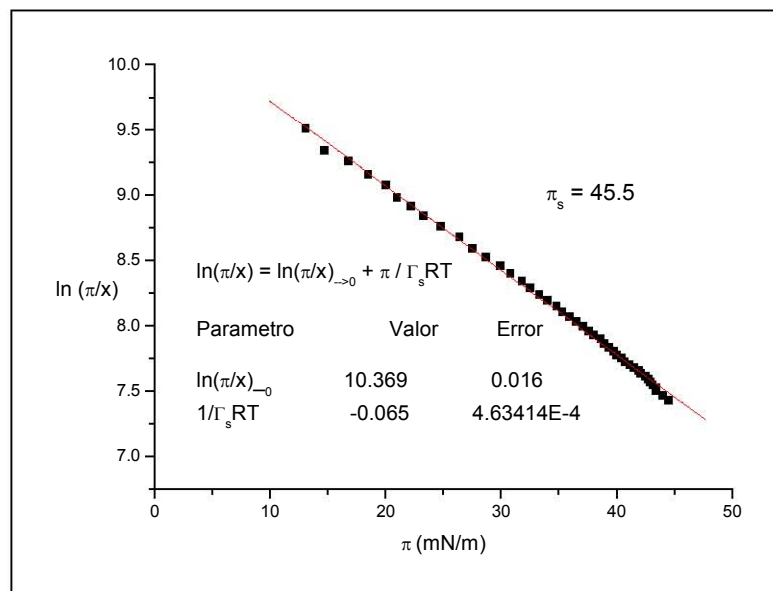


figura 6.9.- Representación $\ln(\pi/x)$ vs π para el sistema binario Agua + 2-Butoxietanol

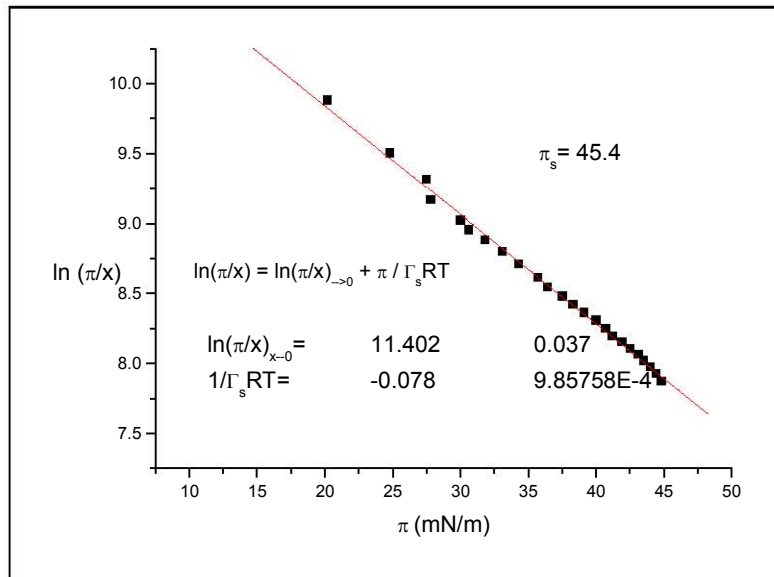


figura 6.10.- Representación $\ln(\pi/x)$ vs π para el sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (0.5% de n-Butanol)

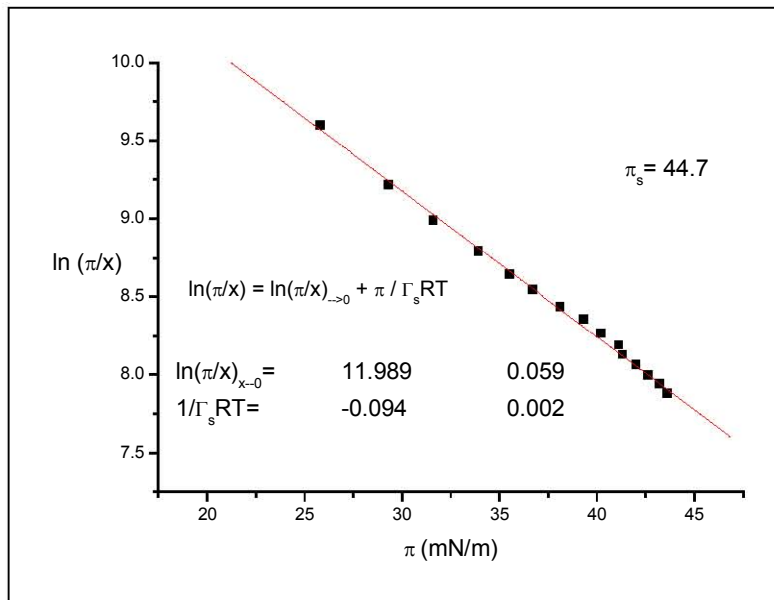


figura 6.11.- Representación $\ln(\pi/x)$ vs π del sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (1% de n-Butanol)

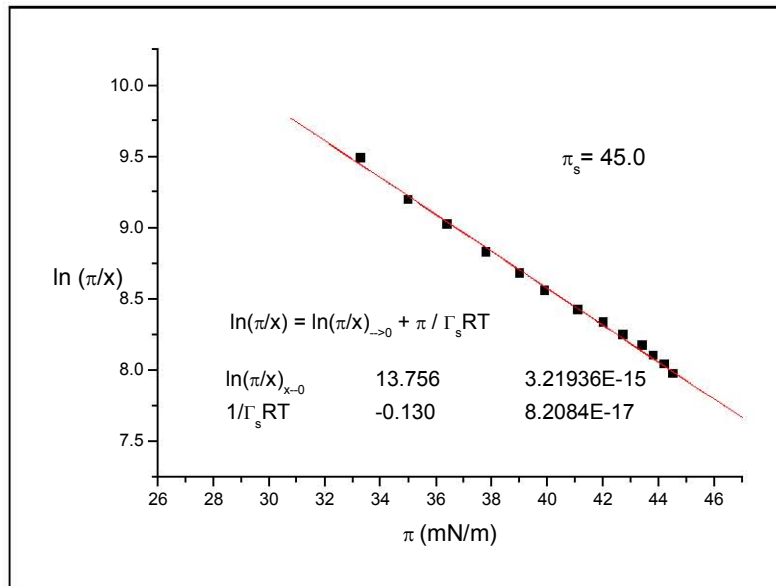


figura 6.12.- Representación $\ln(\pi/x)$ vs π del sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (2% de n-Butanol)

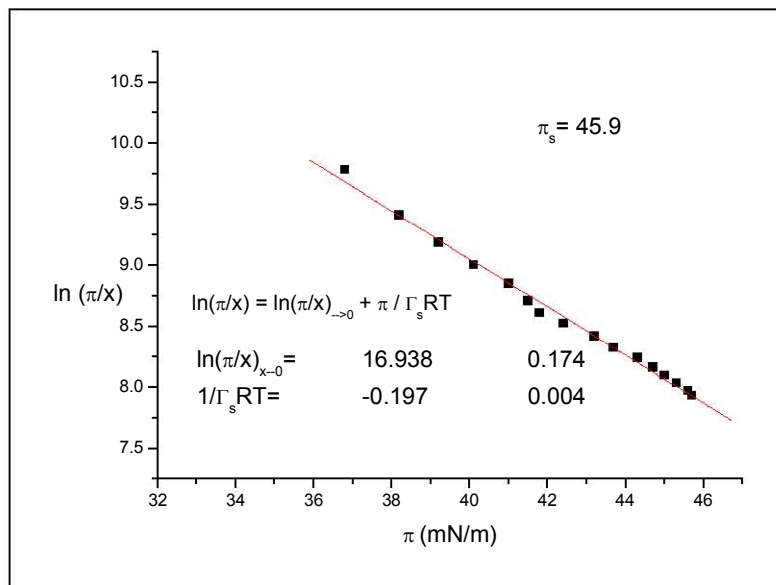


figura 6.13.- Representación $\ln(\pi/x)$ vs π para el sistema ternario Agua + 2-Butoxietanol (2.5% de n-Butanol)

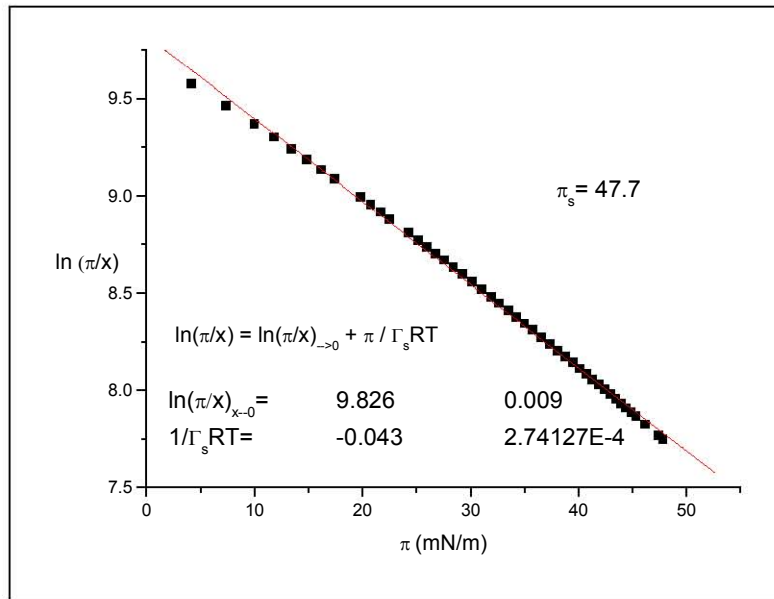


figura 6.14.- Representación $\ln(\pi/x)$ vs π para el sistema binario Agua + n-Butanol

La figura 6.15 muestra los datos experimentales en conjunto según la ecuación de Volmer (ec. 4.43). Como se puede apreciar, existe un comportamiento lineal de la parte diluida en todos los casos, con pendiente decreciente según disminuye la concentración de n-Butanol. La presión de saturación es la misma en todos los casos.

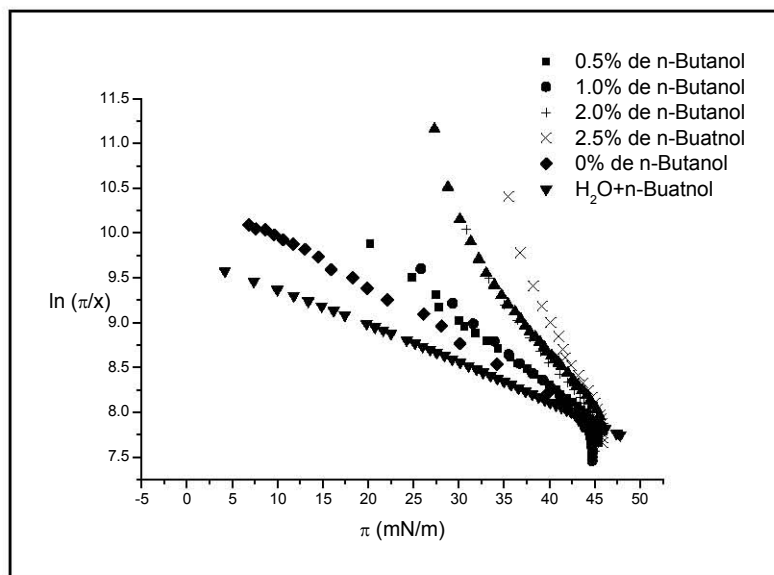


figura 6.15



6.3 Concentración micelar crítica (cmc)

Para calcular la concentración micelar crítica se utiliza la solución lineal de la ecuación de adsorción de Gibbs.^[p]

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T \quad (4.2b)$$

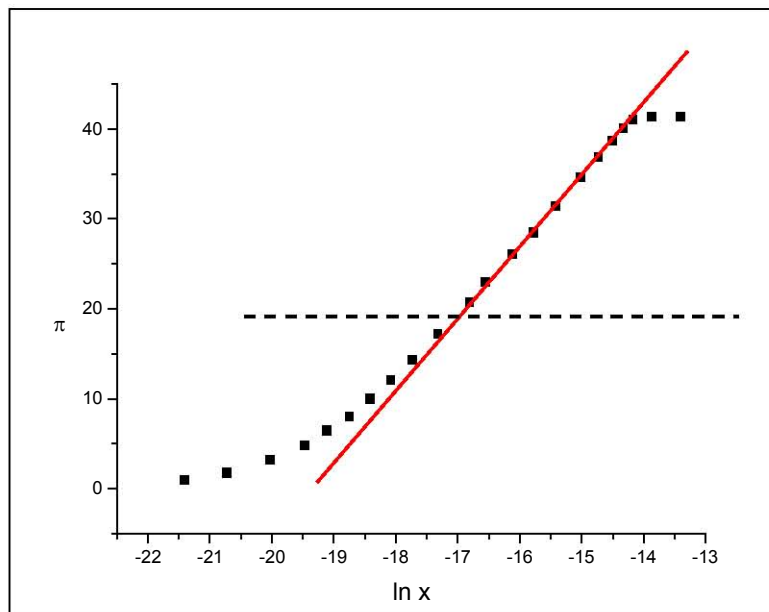


figura 6.16- Condiciones de concentración (expresada en $\ln x$) y de presión superficial (π) en donde se observa un comportamiento lineal.

En las vecindades de la cmc, el sistema presenta una pendiente máxima y es el punto donde se presenta la condición de saturación de superficie (*figura 6.16*), esto señala la concentración máxima de superficie o concentración de saturación Γ_s , dada por:

^p Novelo-Torres Miriam, Gracia-Fadrique Jesús., "Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs", Educación Química, Vol. 16, No. 1, Enero-Marzo 2005



$$\Gamma_s RT = \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{x \rightarrow x_{cmc}} \quad (4.6)$$

Las condiciones a la frontera para poder aplicar este modelo son: la presión superficial es máxima ($\pi \rightarrow \pi_s$), así como la concentración superficial ($\Gamma \rightarrow \Gamma_s$), la concentración de la solución continúa incrementándose hasta un punto crítico donde se inicia la formación de micelas ($x \rightarrow x_{cmc}$).

Al integrar la ecuación (4.6) en las vecindades de la concentración micelar crítica se obtiene

$$\pi = \pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc} + \Gamma_s RT \ln x \quad (6.1)$$

donde $\Gamma_s RT$ es la pendiente y la ordenada al origen es $\pi_s - \Gamma_s RT \ln x_{cmc}$

La integración de la Ecuación de Adsorción de Gibbs en las vecindades de la cmc permite fundamentar este procedimiento para la detección de la cmc. Adicionalmente, se obtiene, de la pendiente, el valor máximo o de saturación de un anfifilo en la región superficial y, a partir de la ordenada al origen, el valor de la concentración micelar crítica (cmc).

La ecuación (6.1) representa el comportamiento lineal observado para la presión superficial, en función del logaritmo natural de la concentración del tensoactivo, en las cercanías de la zona de saturación. Los puntos que muestren un comportamiento lineal (*figura 6.16*) se ajustan a un modelo lineal para obtener el valor de la pendiente y la ordenada al origen, el promedio de los valores máximos de presión superficial se le designa a π_s . Así se puede extraer el término x_{cmc} .



Las figuras 6.17 a 6.22 muestran el ajuste lineal de los datos experimentales bajo diferentes composiciones de n-Butanol para la solución lineal de la ecuación de adsorción de Gibbs (ec. 6.1):

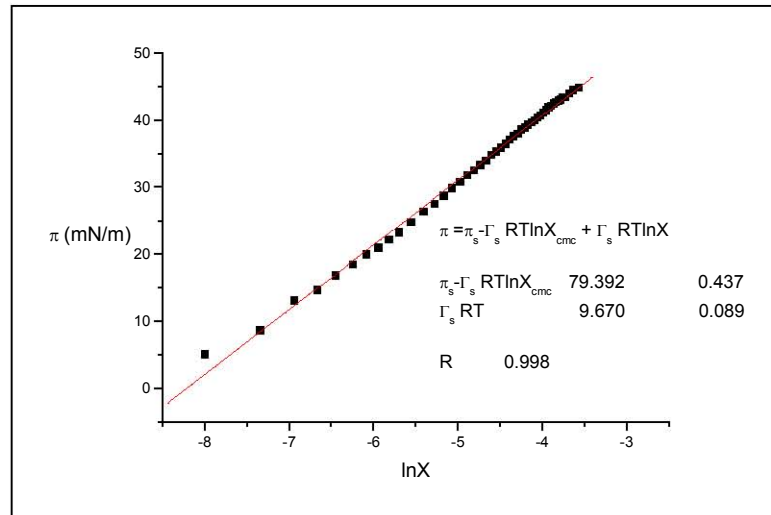


figura 6.17.- Sistema binario Agua + 2-Butoxi-etanol versión π vs $\ln x$

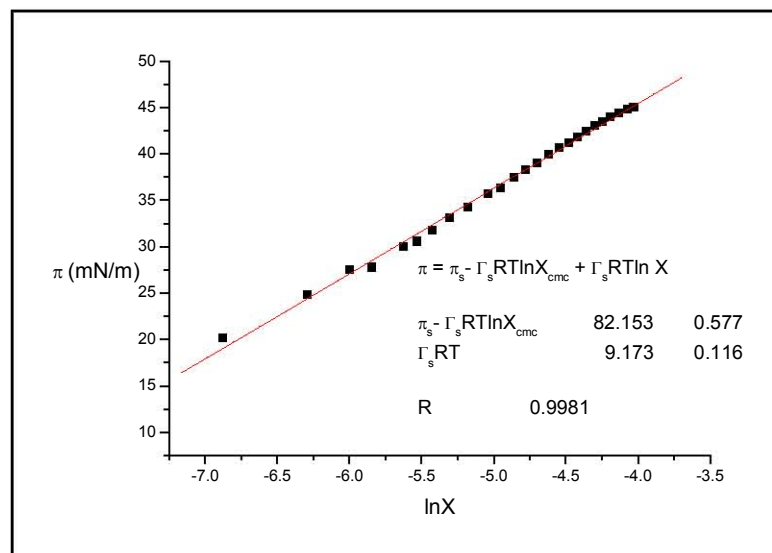


figura 6.18.- Sistema ternario Agua + n-Butanol + 2-Butoxi-etanol (0.5% de n-Butanol) versión π vs $\ln x$

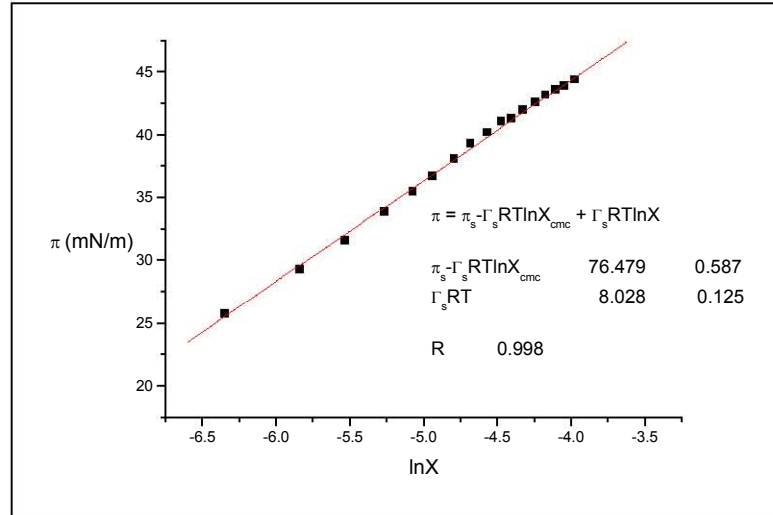


figura 6.19.- Sistema ternario Agua + n-Butanol + 2-Butoxietanol (1% de n-Butanol) versión π vs $\ln x$

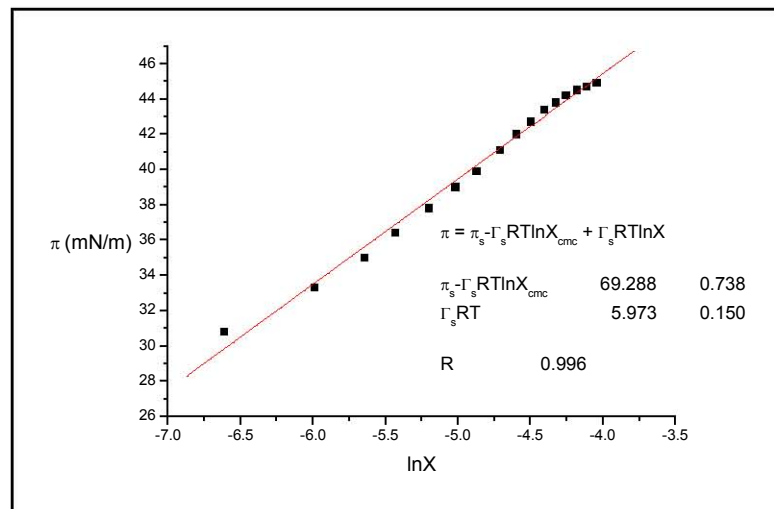


figura 6.20.- Sistema ternario Agua + n-Butanol + 2-Butoxietanol (2% de n-Butanol) versión π vs $\ln x$

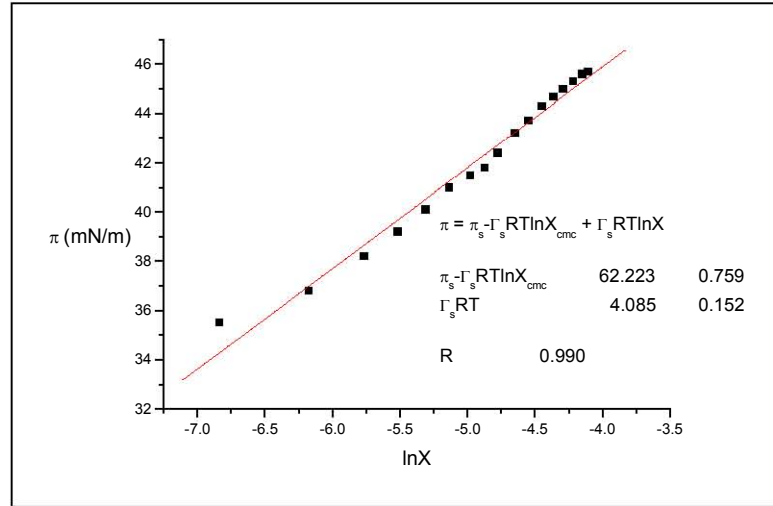


figura 6.21.- Sistema ternario Agua + n-Butanol + 2-Butoxietanol (2.5% de n-Butanol) versión π vs $\ln x$

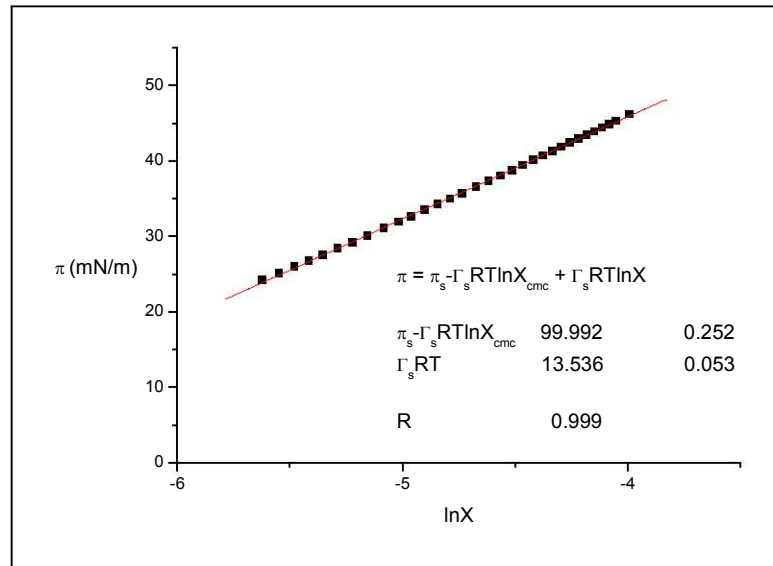


figura 6.22.- Sistema binario Agua + n-Butanol versión π vs $\ln x$



La concentración micelar crítica (cmc) calculada con la ecuación integral de adsorción de Gibbs (ec. 6.1), la cmc experimental, la diferencia entre cmc's, el argumento de la energía estándar de micelización y la energía estándar de micelización en función de la concentración relativa del alcohol butílico se resumen en la *tabla 6.1*.

% n-Butanol	x_{cmc}	x_{cmc}^{Exp}	Δx	$\ln x_{cmc}$	$\frac{(\Delta G_{mic}^{\circ})}{RT \ln x_{cmc}}$
0.0	0.03005	0.0375	7.443×10^{-3}	-3.505	-8542
0.5	0.01819	0.0192	1.002×10^{-3}	-4.007	-9766
1.0	0.01910	0.0227	3.578×10^{-3}	-3.958	-9647
2.0	0.01715	0.0197	2.584×10^{-3}	-4.066	-9910
2.5	0.01895	0.0184	-5.990×10^{-4}	-3.966	-9666
H ₂ O-ButOH	0.02100	0.0206	-3.992×10^{-4}	-3.863	-

tabla 6.1

La energía estándar de adsorción en función de la concentración relativa del alcohol butílico, la concentración máxima de superficie y el argumento de la energía estándar de adsorción, calculados con la ecuación de Volmer (ec. 4.43) se resumen en la *tabla 6.2*.

% n-Butanol	$\frac{(\Delta G_{ads}^{\circ})}{RT \ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}}$	$\Gamma_s RT$	$\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$	π_s
0.0	-25770	15.480	10.573	45.5
0.5	-27789	12.832	11.402	45.4
1.0	-29221	10.668	11.989	44.7
2.0	-33526	7.717	13.756	45.0
2.5	-41282	5.071	16.938	45.9
H ₂ O-ButOH	-23949	23.392	9.82624	47.7

tabla 6.2



El parámetro liofóbico calculado con la ecuación de estado de Langmuir (ec. 4.25) y los valores de la presión máxima de superficie para cada una de las composiciones de n-Butanol se resumen en la *tabla 6.3*.

% n-Butanol	π_s	β
0.0	45.5	2187
0.5	45.4	1551
1.0	44.7	611
2.0	45.0	295
2.5	45.9	346
H ₂ O-ButOH	47.7	1104

tabla 6.3

$\Gamma_s RT$.- Concentración máxima de superficie.

$\ln (\pi/x)_{x \rightarrow 0}$.- Argumento de la Energía estándar de adsorción.

π_s .- Presión máxima de superficie.

ΔG_{ads}^o .- Energía estándar de adsorción.

ΔG_{mic}^o .- Energía estándar de micelización.

x_{cmc}^{Exp} .- Concentración micelar crítica experimental.

x_{cmc} .- Concentración micelar crítica calculada.

Δx .- Diferencia entre las concentraciones micelares críticas calculadas y experimentales.

$\ln x_{cmc}$.- Argumento de la Energía estándar de micelización.

β .- Parámetro liofóbico.



6.4 Discusión

Para representar las variables, composición (x) y presión superficial (π) mediante una función continua, se propuso inicialmente la ecuación de estado de Langmuir (ec. 4.25). Esta ecuación no fue capaz de representar los datos experimentales en la región de saturación, resultó válida solo en la región diluida, región que no contiene la concentración micelar crítica (cmc).

Sin embargo, la ecuación de Volmer (ec. 4.43) representó los diferentes sistemas en el intervalo comprendido entre la región diluida y las vecindades de la concentración micelar crítica (cmc) (sección 4.2), así al representar con la ecuación de Volmer un intervalo mayor de composición, se incluye la región de saturación de la superficie. Adicionalmente en esta ecuación se puede evaluar la energía estándar de adsorción ($RT\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ o $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) y la saturación de la superficie ($\Gamma_s RT$).

En el sistema binario Agua + 2-Butoxietanol y los correspondientes sistemas pseudo-binarios en función de concentraciones del alcohol butílico, $\Gamma_s RT$ presenta una periodicidad decreciente con respecto a la concentración de n-Butanol (*figura 6.24*) periodicidad que indica que la superficie acepta a ambas sustancias.

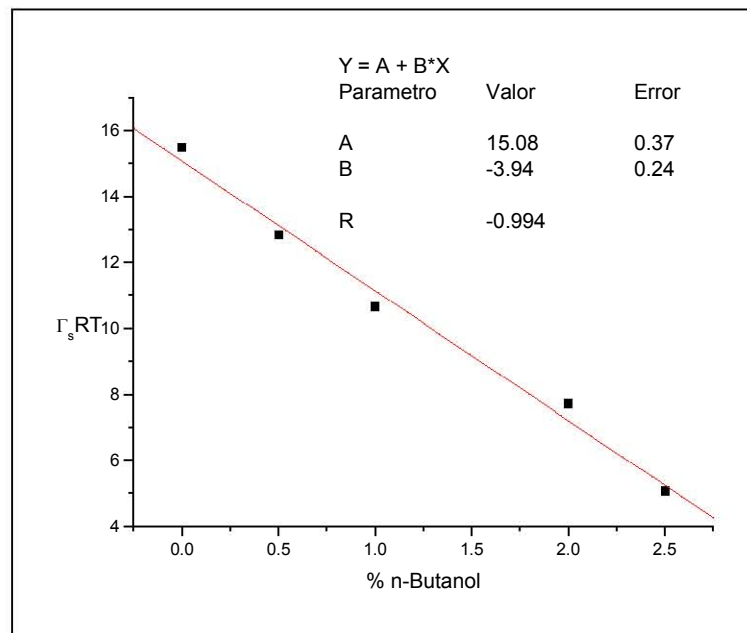


figura 6.24.- Comportamiento del parámetro $\Gamma_s RT$ calculado mediante la ecuación de Volmer, en función de la composición de n-Butanol.

Al comparar la concentración máxima de superficie ($\Gamma_s RT$) en el sistema binario Agua + 2-Butoxietanol con la concentración máxima de superficie ($\Gamma_s RT$) en los sistemas pseudo-binarios Agua + n-Butanol + 2-Butoxietanol, puede observarse un decremento de la concentración del 2-Butoxietanol con referencia al sistema binario (0% n-Butanol) (*figura 6.25*). Este decremento se debe a la ocupación de un menor número de moléculas de 2-Butoxietanol en la monocapa adsorbida.

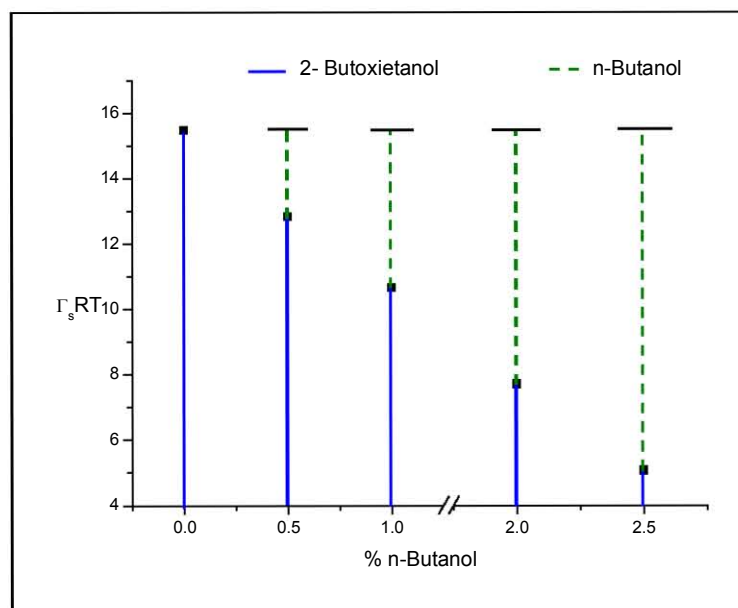


figura 6.25.- Representación de la diferencia de las concentraciones máximas de superficie en los sistemas pseudo-binarios y el sistema binario.

Desde el punto de vista energético, la energía libre estándar de adsorción de una molécula en la superficie es inferior a la de una molécula en el seno del líquido, por lo tanto la adsorción es espontánea.

El n-Butanol y el 2-Butoxietanol en disolución acuosa presentan un efecto sinérgico en la energía de adsorción (ΔG°_{ads}), efecto que se ve reflejado en un incremento en valor absoluto de los valores de la energía estándar de adsorción en función de la concentración relativa de alcohol butílico en el sistema. La energía estándar de adsorción de los sistemas pseudo-binarios (tabla 6.1) no puede ser expresada como una función de las energías estándar de los sistemas binarios.

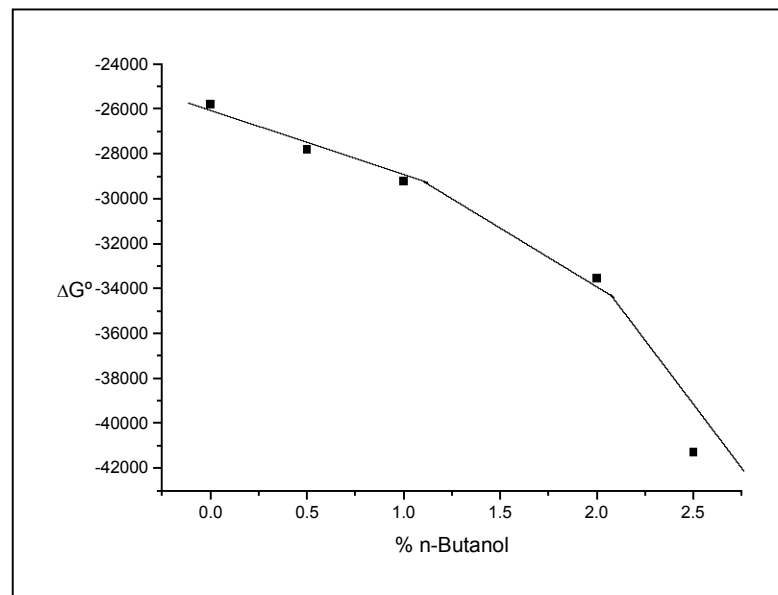


figura 6.26.- Energía estándar de adsorción (ΔG°) en función de la concentración del n-Butanol

La energía estándar de micelización (ΔG°_{mic}) proveniente del modelo de acción de masas^[9] asume el concepto de equilibrio entre las micelas y el tensoactivo en su forma monomérica, equilibrio que se expresa:



con la correspondiente constante de equilibrio, dada por:

$$K_m = [S_n]/[S]^n \quad (6.3)$$

donde n es el número de agregación de la micela.

De la ecuación (6.3), la energía estándar de micelización esta dada por:

$$\Delta G^\circ_{mic} = -RT \ln K_m \quad (6.4)$$

⁹ Myers, Drew, "Surfactant science and technology", 2nd edition, Ed., VCH



donde K_m es la constante de equilibrio proveniente del cociente de las concentraciones en el equilibrio (ec. 6.3). Por tanto la ecuación de la energía estándar se transforma en:

$$\Delta G_{mic}^{\circ} = -RT \ln S_n + nRT \ln S \quad (6.5)$$

al dividir entre el número de moles obtenemos la energía estándar por mol:

$$\frac{\Delta G_{mic}^{\circ}}{n} = -\left(\frac{RT}{n}\right) \ln S_n + RT \ln S \quad (6.6)$$

En las vecindades de la cmc $S \approx S_n$ el primer término del lado derecho se desprecia y se obtiene la expresión comúnmente empleada para el cálculo de la energía estándar de micelización:

$$\Delta G_{mic}^{\circ} = RT \ln x_{cmc} \quad (6.7)$$

La ecuación (6.7) es la representación de la energía estándar de micelización por mol de soluto, energía estándar que proporciona información de la agregación molecular en disolución.



El cambio de la energía estándar de micelización no es significativo al cambiar las concentraciones relativas del alcohol butílico, cambio que para los valores de la energía estándar es pequeño. Comparado con el cambio que sufre la energía estándar de adsorción en las mismas condiciones, resulta ser despreciable (*figura 6.27*).

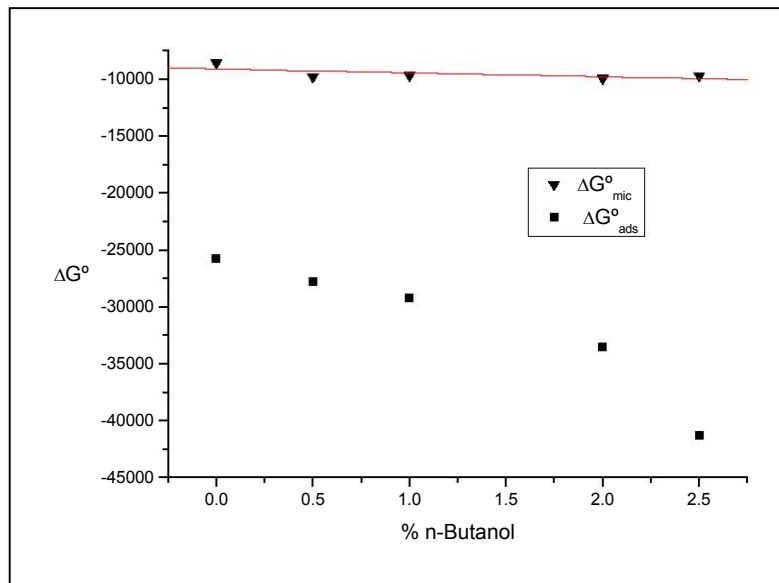


figura 6.27.- Comparación de las energías estándar de adsorción (ΔG°_{ads}) y micelización (ΔG°_{mic}) en función de las concentraciones relativas de n-Butanol

Esto indica que la existencia del alcohol butílico en los sistemas solo es apreciable en la superficie, mientras que en el bulto (región de micelización) el efecto del n-Butanol es mínimo, contrario a la idea de intercalamiento del alcohol en los agregados moleculares que influyera en la micelización.



CONCLUSIONES

1. Mediante el diagrama ternario Agua + 2-Butoxietanol + n-Butanol a 20 ° C se determinó el límite de solubilidad del n-Butanol para conocer la región en la que el sistema ternario forma una fase homogénea.
2. La ecuación de Volmer provee una descripción adecuada de los sistemas binarios Agua + 2-Butoxietanol y Agua + n-Butanol y de los pseudo-binarios Agua + 2-Butoxietanol a concentraciones constantes de n-Butanol desde la región diluida hasta la presión máxima de superficie.
3. El sistema binario Agua + 2-Butoxietanol presenta el comportamiento típico de los sistemas formados por tensoactivos: en la región diluida muestra una tendencia lineal y en la región concentrada adquiere un valor de presión superficial constante a una composición característica lo que indica que la superficie está saturada.
4. El efecto que tiene el n-Butanol en los sistemas pseudo-binarios es un abatimiento de la concentración máxima superficial; moléculas de ambos compuestos ocupan lugares en la superficie de los sistemas, lo que ocasiona el descenso de la concentración máxima de superficie medida para el 2-Butoxietanol.
5. La energía estándar de adsorción aumenta mientras que la energía estándar de micelización se mantiene constante con el aumento de la concentración del n-Butanol.
6. Los efectos del n-Butanol como tercer componente del sistema Agua + 2-Butoxietanol predominan en la región superficial, la presión de saturación no cambia en función de la concentración del n-Butanol; la agregación en bulto no es afectada por la presencia del alcohol butílico.



REFERENCIAS

- 1.- Duarte C., Leopoldo M.; Flores P., Miguel A. y Laveglia L., Cristina A.,
“Determinación de la conductividad térmica y tensión superficial en la mezcla de
alcoholes heptanol-octanol”
- 2.- Francis Alfred W., 1961. Critical Solution Temperatures, Advances in chemistry series;
American Chemical Society, Washington, D.C., Number 31
- 3.- Elizalde F., Gracia J., Costas M., 1988. Effect of Aggregates in Bulk and Surface
Properties. Surface Tension, Foam Stability, and Heat Capacities for 2-Butoxietanol
+ Water., *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 92, No. 12
- 4.- J.H. Clint, J.M. Corkill, J.F. Goodman y J.R. Tafe
“Hydrophobic Surfaces”. Kendall Award Symp. pp 180 1968
- 5.- Kozo Shinoda. “Principles of Solutions and Solubility”, New York 1974. pp 86
- 6.- Dean, John A. “Lange, Manual de Química” Tomo IV 13ª edición. McGraw Hill.
- 7.- Organization for Economic Co-operation and Development-‘Screening Information
Data Set’, [http://portalserver.unepchemicals.ch/Publications/SIDS_2-
Butoxyethanol.pdf](http://portalserver.unepchemicals.ch/Publications/SIDS_2-Butoxyethanol.pdf)
- 8.- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Agosto 1999,
<http://www.atsdr.cdc.gov/es/>
- 9.- <http://www.basf.com/businesses/chemicals/oxos/pdfs/n-but.pdf>
- 10.- Toxicología ambiental, “Evaluación de Riesgos y Restauración Ambiental”, © 1996-
2001, The University of Arizona



- 11.- Prausnitz M. J., Lichtenthaler N. R., Gomez de Azevedo E., *Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases*, 3^{ra}. Ed., Prentice Hall
- 12.- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, 5^a. Ed.; McGraw-Hill. México.
- 13.- Reid, R.C.; Prausnitz. J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th. Ed.; Mc-Graw-Hill: New York, 1987 .
- 14.- Hinojosa Gómez Humberto, *Van der Waals en superficies fluidas*. Tesis de Licenciatura, México DF, 2004
- 15.-Volmer, M. Z.; *Phys. Chem.* 1925, 115, 253
- 16.-Boer, J. H. de, “*The dynamical character of adsorption*”, Clarendon Press, Oxford, 1953
- 17.- Vazquez, G., Álvarez, E. ,et al. *J. of Chem & Eng Data* Vol. 42, No 1, 1997
- 18.- Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.; *J. Phys. Chem. B.* 1999, 103, 9112-9116
- 19.- Trejo Candelas, Luis Miguel, “*Estudio termodinámico de la agregación de anfifilos no iónicos CmEn en agua y disolventes no polares*” Tesis doctorado, 1995
- 20.- Lemus-Barajas G., Trejo-Candelas L., 1998. *Análisis del método de presión máxima de Burbuja*, XII Coloquio de Termodinámica
- 21.- Novelo-Torres Miriam, Gracia-Fadrique Jesús., “Concentración micelar critica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs”, *Educación Química*, Vol. 16, No. 1, Enero-Marzo 2005
- 22.- Weissberger, Arnold, “*Organic Solvents*” Vol. II, 4th Ed., Wiley



23.- Myers, Drew, "Surfactant science and technology", 2nd Ed., VCH

24.- Rosen, J. Milton, "Surfactants and interfacial phenomena", 3rd Ed., Wiley-Interscience

**ANEXO A**

La *Tabla A.1* muestra los valores obtenidos en fracción mol y fracción peso para el diagrama ternario del sistema 2-Butoxietanol + Agua + n-Butanol.

<i>Fracción mol</i>			<i>Fracción peso</i>		
$x_{n\text{-butanol}}$	x_{agua}	$x_{2\text{BTE}}$	$w_{n\text{-butanol}}$	w_{agua}	$w_{2\text{BTE}}$
0.0149	0.9851	0	0.0585	0.9415	0
0.0141	0.9697	0.0162	0.0512	0.8551	0.0936
0.0177	0.9530	0.0293	0.0599	0.7822	0.1579
0.0196	0.9475	0.0328	0.0649	0.7617	0.1733
0.0247	0.9349	0.0404	0.0780	0.7181	0.2039
0.0285	0.9262	0.0454	0.0875	0.6905	0.2220
0.0332	0.9124	0.0543	0.0973	0.6490	0.2537
0.0374	0.9068	0.0558	0.1080	0.6355	0.2565
0.0422	0.8921	0.0657	0.1161	0.5959	0.2879
0.0468	0.8825	0.0707	0.1252	0.5733	0.3015
0.0677	0.8405	0.0918	0.1620	0.4881	0.3499
0.0985	0.8011	0.1004	0.2173	0.4294	0.3533
0.1442	0.7493	0.1065	0.2908	0.3669	0.3423
0.1790	0.7155	0.1056	0.3435	0.3335	0.3231
0.2246	0.6779	0.0976	0.4122	0.3022	0.2856
0.2732	0.6382	0.0885	0.4799	0.2722	0.2479
0.3241	0.6016	0.0742	0.5507	0.2482	0.2011
0.3776	0.5665	0.0559	0.6248	0.2277	0.1475
0.4338	0.5310	0.0352	0.7009	0.2084	0.0908
0.5000	0.5000	0	0.8046	0.1954	0

Tabla A.1



La *tabla A.2* muestra los valores obtenidos para el sistema binario Agua + 2-Butoxietanol.

x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0	73.1	0	--	--
3.36E-04	68.0	5.1	-7.99817	9.62741
6.47E-04	64.4	8.7	-7.34261	9.50593
9.69E-04	60.0	13.1	-6.93887	9.51148
0.00128	58.4	14.7	-6.66090	9.34874
0.00159	56.3	16.8	-6.44402	9.26540
0.00194	54.6	18.5	-6.24507	9.16284
0.00227	53.1	20.0	-6.08798	9.08371
0.00263	52.1	21.0	-5.94077	8.98529
0.00298	50.9	22.2	-5.81583	8.91592
0.00336	49.8	23.3	-5.69581	8.84427
0.00387	48.3	24.8	-5.55450	8.76534
0.00448	46.7	26.4	-5.40813	8.68150
0.00509	45.6	27.5	-5.28048	8.59466
0.00569	44.4	28.7	-5.16905	8.52594
0.00630	43.2	29.9	-5.06721	8.46506
0.00691	42.3	30.8	-4.97479	8.40230
0.00755	41.3	31.8	-4.88621	8.34567
0.00816	40.6	32.5	-4.80851	8.28975
0.00878	39.8	33.3	-4.73528	8.24084
0.00940	39.1	34.0	-4.66705	8.19341
0.01001	38.3	34.8	-4.60417	8.15379
0.01063	37.8	35.3	-4.54408	8.10796
0.01125	37.2	35.9	-4.48739	8.06812
0.01185	36.6	36.5	-4.43543	8.03274
0.01245	36.0	37.1	-4.38603	7.99965
0.01306	35.5	37.6	-4.33820	7.96521
0.01367	35.1	38.0	-4.29255	7.93014
0.01427	34.5	38.6	-4.24960	7.90285
0.01489	34.2	38.9	-4.20707	7.86806
0.01549	33.8	39.3	-4.16756	7.83879
0.01610	33.4	39.7	-4.12894	7.81029
0.01671	33.1	40.0	-4.09175	7.78063
0.01731	32.7	40.4	-4.05647	7.75530
0.01791	32.4	40.7	-4.02240	7.72862
0.01851	32.0	41.1	-3.98944	7.70545
0.01911	31.6	41.5	-3.95754	7.68324
0.01972	31.2	41.9	-3.92612	7.66141
0.02032	31.0	42.1	-3.89615	7.63620

Tabla A.2



x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0.02092	30.6	42.5	-3.86705	7.61655
0.02152	30.4	42.7	-3.83877	7.59297
0.02214	30.2	42.9	-3.81037	7.56924
0.02272	30.0	43.1	-3.78451	7.54803
0.02332	29.7	43.4	-3.75844	7.52890
0.02391	29.7	43.4	-3.73346	7.50392
0.02512	29.1	44.0	-3.68409	7.46828
0.02631	28.6	44.5	-3.63781	7.43330
0.02810	28.3	44.8	-3.57199	7.37419
0.02987	28.0	45.1	-3.51090	7.31978
0.03224	27.8	45.3	-3.43455	7.24785
0.03459	27.7	45.4	-3.36419	7.17970
0.03749	27.6	45.5	-3.28368	7.10139
0.04038	27.6	45.5	-3.20942	7.02713
0.04155	27.6	45.5	-3.18086	6.99857
0.04269	27.6	45.5	-3.15379	6.97150

Tabla A.2



La *tabla A.3* muestra los valores obtenidos para el sistema pseudo-binario Agua + 2-Butoxietanol + 0.5% de n-Butanol.

x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0	62.5	10.5	--	--
0.00103	52.8	20.2	-6.87604	9.88172
0.00185	48.2	24.8	-6.29489	9.50573
0.00247	45.5	27.5	-6.00162	9.31581
0.00289	45.2	27.8	-5.84670	9.17174
0.00360	43.0	30.0	-5.62585	9.02705
0.00394	42.4	30.6	-5.53611	8.95711
0.00441	41.2	31.8	-5.42492	8.88439
0.00498	39.9	33.1	-5.30313	8.80266
0.00565	38.7	34.3	-5.17677	8.71191
0.00645	37.3	35.7	-5.04306	8.61821
0.00706	36.6	36.4	-4.95401	8.54857
0.00776	35.5	37.5	-4.85936	8.48370
0.00840	34.7	38.3	-4.77928	8.42473
0.00911	33.9	39.1	-4.69866	8.36479
0.00984	33.0	40.0	-4.62089	8.30976
0.01060	32.3	40.7	-4.54716	8.25339
0.01134	31.8	41.2	-4.47905	8.19749
0.01204	31.1	41.9	-4.41976	8.15504
0.01278	30.5	42.5	-4.36023	8.10973
0.01353	29.9	43.1	-4.30293	8.06645
0.01427	29.5	43.5	-4.24959	8.02235
0.01506	29.0	44.0	-4.19571	7.97990
0.01597	28.6	44.4	-4.13710	7.93034
0.01701	28.2	44.8	-4.07421	7.87642
0.01775	27.9	45.1	-4.03111	7.83999
0.01854	27.8	45.2	-3.98783	7.79893
0.01919	27.6	45.4	-3.95352	7.76903
0.02012	27.6	45.4	-3.90597	7.72149
0.02069	27.6	45.4	-3.87788	7.69339
0.02148	27.6	45.4	-3.84074	7.65625

Tabla A.3



La *tabla A.4* muestra los valores obtenidos para el sistema pseudo-binario Agua + 2-Butoxietanol + 1% de n-Butanol.

x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0	52.8	20.2	--	--
0.00175	47.2	25.8	-6.34909	9.59947
0.00291	43.7	29.3	-5.83818	9.21577
0.00395	41.4	31.6	-5.53446	8.98761
0.00515	39.1	33.9	-5.26862	8.79203
0.00625	37.5	35.5	-5.07488	8.64441
0.00714	36.3	36.7	-4.94158	8.54435
0.00827	34.9	38.1	-4.79561	8.43583
0.00924	33.7	39.3	-4.68380	8.35502
0.01035	32.8	40.2	-4.57101	8.26488
0.01138	31.9	41.1	-4.47566	8.19167
0.01216	31.7	41.3	-4.40967	8.13053
0.01321	31.0	42.0	-4.32715	8.06482
0.01432	30.4	42.6	-4.24594	7.99780
0.01536	29.8	43.2	-4.17579	7.94163
0.01644	29.4	43.6	-4.10793	7.88299
0.01745	29.1	43.9	-4.04833	7.83024
0.01868	28.6	44.4	-3.98015	7.77339
0.01974	28.5	44.5	-3.92486	7.72035
0.02074	28.4	44.6	-3.87572	7.67345
0.02173	28.4	44.6	-3.82897	7.62670
0.02268	28.3	44.7	-3.78608	7.58605
0.02371	28.3	44.7	-3.74178	7.54175
0.02467	28.3	44.7	-3.70223	7.50221
0.02573	28.3	44.7	-3.65996	7.45994

Tabla A.4



La *tabla A.5* muestra los valores obtenidos para el sistema pseudo-binario Agua + 2-Butoxietanol + 2% de n-Butanol.

x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0	44.7	28.3	--	--
0.00134	42.2	30.8	-6.61301	10.04052
0.00252	39.7	33.3	-5.98535	9.49091
0.00355	38.0	35.0	-5.64194	9.19728
0.00438	36.6	36.4	-5.43179	9.02636
0.00552	35.2	37.8	-5.19943	8.83174
0.00662	34.0	39.0	-5.01706	8.68062
0.00767	33.1	39.9	-4.87048	8.55685
0.00901	31.9	41.1	-4.70925	8.42526
0.01008	31.0	42.0	-4.59708	8.33475
0.01116	30.3	42.7	-4.49551	8.24971
0.01225	29.6	43.4	-4.40262	8.17308
0.01324	29.2	43.8	-4.32461	8.10424
0.01421	28.8	44.2	-4.25396	8.04269
0.01530	28.5	44.5	-4.17991	7.97540
0.01641	28.3	44.7	-4.11008	7.91005
0.01756	28.1	44.9	-4.04186	7.84629
0.01858	28.1	44.9	-3.98558	7.79002
0.01973	28.0	45.0	-3.92549	7.73216
0.02091	28.0	45.0	-3.86767	7.67433
0.02208	28.0	45.0	-3.81313	7.61979
0.02321	28.0	45.0	-3.76328	7.56994

Tabla A.5



La *tabla A.6* muestra los valores obtenidos para el sistema pseudo-binario Agua + 2-Butoxietanol + 2.5% de n-Butanol.

x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0	39.4	33.6	--	--
0.00107	37.5	35.5	-6.83644	10.40598
0.00208	36.2	36.8	-6.17512	9.78062
0.00314	34.8	38.2	-5.76493	9.40777
0.00402	33.8	39.2	-5.51661	9.18529
0.00494	32.9	40.1	-5.31108	9.00246
0.00589	32.0	41.0	-5.13478	8.84835
0.00687	31.5	41.5	-4.98074	8.70643
0.00763	31.2	41.8	-4.87520	8.60810
0.00843	30.6	42.4	-4.77554	8.52268
0.00956	29.8	43.2	-4.64979	8.41563
0.01058	29.3	43.7	-4.54873	8.32608
0.01167	28.7	44.3	-4.45109	8.24208
0.01270	28.3	44.7	-4.36594	8.16591
0.01367	28.0	45.0	-4.29241	8.09907
0.01470	27.7	45.3	-4.21966	8.03297
0.01573	27.4	45.6	-4.15249	7.97240
0.01643	27.3	45.7	-4.10846	7.93056
0.01748	27.2	45.8	-4.04684	7.87112
0.01835	27.1	45.9	-3.99820	7.82467
0.01940	27.1	45.9	-3.94254	7.76900
0.02050	27.1	45.9	-3.88718	7.71364
0.02156	27.1	45.9	-3.83713	7.66360

Tabla A.6



La *tabla A.7* muestra los valores obtenidos para el sistema binario Agua + n-Butanol.

x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0	72.9	0	--	--
2.89E-04	69.7	4.18	-8.14823	9.57830
5.71E-04	66.0	7.38	-7.46726	9.46555
8.50E-04	63.1	9.98	-7.07008	9.37092
0.00107	60.9	11.78	-6.83756	9.30415
0.00130	58.9	13.40	-6.64806	9.24320
0.00152	57.3	14.86	-6.48888	9.18738
0.00174	55.7	16.18	-6.35204	9.13602
0.00197	55.0	17.41	-6.23105	9.08801
0.00246	53.4	19.80	-6.00743	8.99296
0.00268	52.9	20.76	-5.92135	8.95422
0.00290	51.5	21.65	-5.84284	8.91787
0.00312	50.1	22.50	-5.76986	8.88322
0.00362	49.7	24.26	-5.62159	8.81032
0.00389	48.7	25.14	-5.54889	8.77338
0.00417	47.8	25.99	-5.47969	8.73751
0.00445	46.7	26.80	-5.41500	8.70337
0.00472	45.8	27.55	-5.35543	8.67140
0.00505	44.9	28.41	-5.28791	8.63459
0.00539	43.9	29.25	-5.22257	8.59838
0.00577	42.6	30.12	-5.15528	8.56050
0.00620	41.0	31.06	-5.08385	8.51966
0.00662	40.7	31.94	-5.01714	8.48094
0.00700	39.9	32.67	-4.96244	8.44878
0.00744	39.1	33.49	-4.90069	8.41204
0.00788	38.2	34.26	-4.84377	8.37779
0.00831	37.6	34.99	-4.78989	8.34501
0.00879	36.8	35.75	-4.73452	8.31099
0.00933	36.0	36.57	-4.67480	8.27392
0.00987	35.2	37.35	-4.61811	8.23836
0.01041	34.4	38.09	-4.56476	8.20460
0.01095	33.8	38.79	-4.51406	8.17224

Tabla A.7



x	σ	π	$\ln x$	$\ln(\pi/x)$
0.01149	33.2	39.46	-4.46626	8.14149
0.01203	32.4	40.10	-4.42069	8.11196
0.01256	32.0	40.71	-4.37725	8.08363
0.01310	31.5	41.30	-4.33542	8.05617
0.01363	30.9	41.86	-4.29516	8.02958
0.01417	30.4	42.41	-4.25660	8.00398
0.01471	30.0	42.94	-4.21950	7.97922
0.01524	29.6	43.45	-4.18373	7.95523
0.01578	28.9	43.94	-4.14932	7.93204
0.01631	28.5	44.41	-4.11588	7.90941
0.01685	28.1	44.87	-4.08368	7.88752
0.01737	27.7	45.31	-4.05312	7.86667
0.01845	27.1	46.18	-3.99265	7.82518
0.02008	26.0	47.40	-3.90805	7.76662
0.02063	26.0	47.79	-3.88096	7.74775

Tabla A.7