



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

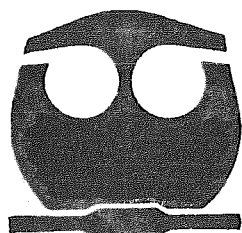
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA FORMACION
DE COMPLEJOS EN SOLUCION. INTERACCIONES
ALCOHOL-MICELA E INTERACCIONES ENTRE
MOLECULAS AROMATICAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A
SILVIA DEL SOCORRO PEREZ CASAS



MEXICO, D. F.

1997

M-247868



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

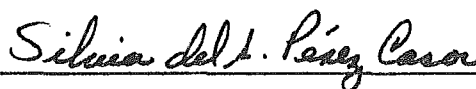
Presidente: Dr. Raúl Cetina Rosado
Primer Vocal: Dr. Luis Alfonso Torres Gómez
Segundo Vocal: Dr. Arturo Trejo Rodríguez
Tercer Vocal: Dr. Rolando Castillo Caballero
Secretario: Dr. Jesús Gracia Fadrique
Primer Suplente: Dr. Mauricio Castro Acuña
Segundo Suplente: Dra. Dolores Ayala Velázquez

Lugar donde se desarrolló este trabajo:

Laboratorio de Termofísica del Departamento de Física y Química Teórica
de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México

Sustentante:

M. en C. Silvia del Socorro Pérez Casas



Asesor:

Dr. Miguel Antonio Costas Basin



Gracias Miguel, por abrirme muchas puertas, por mostrarme muchos caminos, por apoyarme siempre, por ayudarme y escucharme, por confiar en mí.

Thank you Dr. Patterson for being so kind to me when I was in Montréal, pour m'accueillir chez vous quand je suis arrivée, for inviting me to work in your laboratory, pour être très genereux avec moi, for the Adirondacks and the nice lunches at the Academic Club, pour les dinners chez vous avec le gent de tout le monde, for the books by Davies, for smiling to me when I was sad. Merci beaucoup.

Merci beaucoup Patrick Picker pour inventer votre microcalorimètre et pour nous visiter de temps en temps.

Gracias Rolando por permitirme trabajar en tu laboratorio, por toda la ayuda y el apoyo que recibí de ti.

Gracias a todos mis sinodales por sus sugerencias y observaciones, porque dedicaron parte de su tiempo a la revisión de esta tesis.

Gracias Iván y Cristina por toda la ayuda recibida durante mi trabajo en dispersión de luz.

Gracias al Programa de Apoyo a las Divisiones de Estudio de Posgrado que me apoyó económicamente para realizar esta tesis.

Gracias a la Sra. Agustina López por ayudarme en la obtención del material bibliográfico.

Alegría.

Yo estoy muy contenta de terminar el Doctorado y quiero compartir estos momentos con la gente que amo.

Quiero compartir mi alegría,

Con David e Isabel, mis padres, porque sé que cualquier pequeño logro mío significa para ustedes una enorme alegría.

Con todos mis alumnos, por todo lo que he recibido y recibo de ustedes, por las trepadas al Ajusco y al Nevado de Toluca, por las remadas en Chapultepec y las posadas en mi casa, por sus confidencias y sus ganas de escucharme, por sus risas, su interés de saber y su empeño en el trabajo, por su alegría de vivir que me contagian, por todo el tiempo maravilloso que paso con ustedes aprendiendo y enseñando.

Con Miguel Costas porque tu apoyo ha sido fundamental en este logro, porque me has enseñado mucho y me has abierto muchas puertas.

Con mis amigos del laboratorio de Termofísica. Son muchos afortunadamente. Con Luis Miguel por que eres muy optimista, con Maru por tu compañía y tu camaradería, con Carlos porque me enseñaste un chorro de computación y me permitiste estar cerca de ti cuando te echaste a volar, con Chuy por todas las comidas y discusiones, por los dipolos y cuadrupolos, con Susana porque me sacaste de muchos aprietos con la computadora y por los seminarios, con Ernesto porque me has escuchado y me has platicado tantas veces, con Augusto por tu música. Con Silverio por las provisiones. Con Pilar, Mireya, Angélica, Luz María, José Antonio y Germán por todo lo que hemos compartido: fiestas, paseos, congresos, comidas, bailongos. Con Yuri, Kira, Dara y Vanesaa por hacerme participe de sus experiencias . Con Gustavo, Enrique, Rubén y Juan Carlos, por la camaradería. Porque todos ustedes hacen feliz mi vida en el laboratorio, porque los quiero mucho.

Con Chayo y Rosy ¡por supuesto! Porque juntas hemos crecido jugando, llorando y desayunando.

Con Cateto e Hipotenusa, que no pueden leer esto pero sé que sienten mi alegría todos los días y comparten mis noches de insomnio.

Con Meche, Maritza, Elisa, Eisha, Claudia, Angélica, Ramona y Lalo porque hemos trabajado mucho juntos y los quiero mucho.

Con mis amigos de yoga porque ustedes han abierto un camino maravilloso en mi vida.

Con el Dr. Patterson y Geneviève por toda la ternura que recibí de ustedes cuando estuve en Montréal.

Con mis amigos de Montréal: Lina y Aline, por su compañía y su apoyo; con Juan, Vicky y Silvia por enseñarme el valor de la esperanza.

Con mis amigas Susana, Guille y Natalia por todo el cariño que me muestran.

Con Vladimir, porque hizo muy agradable una parte de este trabajo con su compañía.

Con mis primas y sobrinas porque son mujeres muy luchadoras y trabajadoras.

Con Luis y Jesús, dos que ya se fueron pero viven en mi corazón y sé que estarían felices conmigo en estos momentos.

Índice

	Página
Resumen	1
Abstract	2
Capítulo I. Introducción	3
I.1 Presentación del tema	3
I.2 Bibliografía	5
Capítulo II. Modelo de Treszczanowicz-Kehiahian para la autoasociación y la formación de un complejo en una mezcla ternaria.	7
II.1 Asociación	7
II.2 Capacidad calorífica	7
II.3 Descripción del modelo para mezclas binarias	9
II.4 Descripción del modelo para mezclas ternarias	16
II.5 Bibliografía	27
Capítulo III. Estudio termodinámico de la interacción de alcoholes con micelas de AOT en n-decano.	29
III.1 Introducción	29
III.1.1 Micelas invertidas	29
III.1.2 Algunos antecedentes	31
III.2 Determinación de capacidades caloríficas	33
III.3 Determinación coeficientes de difusión y radio hidrodinámico	37

III.4 Determinación de viscosidades	38
III.5 Resultados y discusión	39
III.5.1 Sistemas AOT + W + n-decano	39
III.5.1.1 Dispersión de luz	39
III.5.1.2 Capacidad calorífica	41
III.5.2 Sistemas alcohol + AOT + W + n-decano	43
III.5.2.1 Viscosidades, coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos	43
III.5.2.2 Capacidades caloríficas aparentes	49
III.5.3 Capacidad calorífica de transferencia	59
III.6 Conclusiones	61
III.7 Bibliografía	65
Capítulo IV. Estudio termodinámico de la formación de complejos entre compuestos aromáticos vía interacciones de momentos cuadrupolares.	68
IV.1 Introducción	68
IV.1.1 Multipolos eléctricos	68
IV.1.2 Formación de complejos entre compuestos aromáticos que presentan momento cuadrupolo.	71
IV.2 Determinación de capacidades caloríficas	76
IV.3 Resultados y discusión	78
IV.4 Capacidad calorífica de transferencia	87
IV.5 Efecto del disolvente	88
IV.6 Inversión del sistema	90
IV.7 Conclusiones	93
IV.8 Bibliografía	94
<i>Apéndice A. Descripción de equipos y técnicas de medición</i>	98

A.I Densidades	98
A.II Capacidad calorífica	99
A.III Viscosidades	103
A.IV Dispersión de luz	103
A.V Bibliografía	107
<i>Apéndice B. Capacidad calorífica molar aparente de los sistemas estudiados en el capítulo III.</i>	108
<i>Apéndice C. Capacidad calorífica molar aparente de los sistemas estudiados en el capítulo IV.</i>	119
<i>Apéndice D. The effect of alcohols in AOT reverse micelles. A heat capacity and light scattering study</i>	127
<i>Apéndice E. Complex formation via quadrupole moment interactions</i>	179

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las interacciones entre micelas invertidas de bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) en n-decano con alcoholes lineales y ramificados y la formación de complejos entre compuestos fluoroaromáticos e hidrocarburos aromáticos vía interacciones cuadrupolo-cuadrupolo. Para ello, se determinaron capacidades caloríficas a presión constante y se utilizó el modelo de asociación de Tressczanowicz-Kehiaian extendido a mezclas ternarias.

En el primer caso, se midió la capacidad calorífica molar aparente a 25°C de una serie de alcoholes lineales y tres alcoholes ramificados en mezclas del tipo: alcohol + (% w AOT + n-decano), donde % w es el porcentaje en peso, a R=0 y R=10 donde R es la razón de concentraciones molares $[H_2O]/[AOT]$. También se midió la capacidad calorífica para las mezclas AOT + n-decano, AOT + n-decano + H₂O y 1-hexanol + (5 %w succinato de dioctilo + n-decano). Para todos los sistemas alcohol + AOT + n-decano a R=10 se hicieron mediciones de viscosidades y dispersión de luz. En ausencia de micelas invertidas (R=0), todos los alcoholes forman complejos con el AOT libre. Este proceso compete con la autoasociación del alcohol. En presencia de micelas (R=10), el metanol y el etanol penetran las micelas alcanzando el núcleo de agua, mientras que en el caso del butanol, los alcoholes de cadena más larga y los tres alcoholes ramificados, algunas moléculas penetran las micelas pasando a formar parte de ellas y otras moléculas forman complejos con moléculas libres de AOT que provienen de la destrucción parcial de las micelas.

En el segundo caso se determinó la capacidad calorífica molar aparente a 25°C de nueve mezclas A + (B + C) donde A y B son moléculas aromáticas con diferentes valores de momento cuadrupolar, y C es n-heptano; y una mezcla donde A y B son moléculas aromáticas de diferentes momentos cuadrupolares y C es CCl₄. La condición necesaria para que dos moléculas formen un complejo vía interacciones cuadrupolo-cuadrupolo, es que el valor de éstos sea grande y de signo opuesto. Se presenta una correlación entre la entalpía de formación del complejo formado y la energía electrostática obtenida a partir de los momentos cuadrupolo teóricos obtenidos de la literatura. Se observa que al substituir el n-heptano por CCl₄, el complejo se destruye.

ABSTRACT

This work presents the study of interactions between inverse micelles of bis(2-ethylhexyl)-sodium sulfosuccinate (AOT) in n-decane with linear and branched alcohols and also the study of the formation of complexes between aromatic fluorocarbons with aromatic hydrocarbons via quadrupole-quadrupole interactions. For this purpose, heat capacities at constant pressure were measured and the Treszczanowicz-Kehiaian associational model extended for ternary mixtures was used.

In the first case, the apparent molar heat capacity, at 25°C, for a series of linear and three branched alcohols in mixtures of the type: alcohol + (wt % AOT + n-decane) at R=0 and R=10 where R is the molar ratio $[H_2O]/[AOT]$. The heat capacity of the mixtures AOT + n-decane, AOT + n-decane + H₂O and 1-hexanol + (5 wt% dioctylsuccinate + n-decane) was also measured. For all the systems alcohol + (AOT + n-decane) at R=10, dynamic light scattering and viscosity measurements were made. In the absence of reverse micelles, all alcohols form complexes with the free AOT molecules in the solution, a process which competes with the alcohol self-association. When reverse micelles are present (R=10), methanol and ethanol pierce the micelles and reach the water pool. In the case of butanol, longer chain alcohols and the branched alcohols, some molecules become part of the shell of the micelles and some other molecules take AOT molecules from the micelles and form complexes with them.

In the second case, the apparent molar heat capacities, at 25°C, were measured for nine mixtures of the type A + (B + C) where A and B are aromatic molecules with different quadrupole moment values, and C is n-heptane; and for one mixture where A and B are aromatic molecules of different quadrupole moments and C is CCl₄. Two molecules must have big and different sign quadrupole moments in order to form a complex. A correlation between the enthalpy of formation of the complex and the electrostatic energy calculated from the theoretical quadrupole moments from the literature is presented. The substitution of n-heptane by CCl₄ destroys the complex.

Capítulo I. Introducción.

I.1 Presentación del tema

Al contemplar el universo, aún de manera superficial, es obvio que está organizado en todas las escalas. La materia y la energía están organizadas en estructuras coherentes ocasionalmente de gran complejidad. ¿Cómo han sido arregladas con tal armonía e interdependencia ingeniosa? La existencia de regularidades en la naturaleza es un hecho matemático objetivo. La lista de datos recogidos por nuestros sentidos no resultan directamente inteligibles tal cual. Para relacionarlos, para incluirlos en un esquema inteligible, es preciso un paso intermedio, un paso que llamamos teoría (Davies, 1988).

El área de estudio del presente trabajo es la organización en soluciones líquidas. La manera como se organiza una mezcla puede estudiarse a través de sus propiedades termodinámicas que están determinadas por las fuerzas intermoleculares. Hay muy diversos tipos de fuerzas intermoleculares, pero para los propósitos de este trabajo, éstas pueden clasificarse en: i) fuerzas electrostáticas entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuadrupolos y otros multipolos; ii) fuerzas de inducción entre un dipolo permanente (o cuadrupolo) y un dipolo inducido; iii) fuerzas de atracción (fuerzas de dispersión) y de repulsión entre moléculas no polares; iv) fuerzas (químicas) específicas que conducen a la asociación y formación de complejos, *i.e.* la formación o rompimiento de enlaces químicos; los puentes de hidrógeno son tal vez el mejor ejemplo. (Prausnitz *et al.*, 1986).

En este trabajo elegimos dos tipos de mezclas para estudiar sus propiedades termodinámicas y a través de estas inferir su estructura y su comportamiento. En el primer caso estudiamos las micelas invertidas de aerosol OT en n-decano y su interacción con alcoholes lineales y ramificados vía puentes de hidrógeno. Esta elección se debió originalmente al interés que el estudio de las micelas tienen como modelos simples de membranas. En el segundo caso, atraídos por las propiedades poco usuales de las mezclas

de compuestos fluoroaromáticos con hidrocarburos aromáticos, estudiamos la formación de complejos en estas mezclas vía interacciones cuadrupolo-cuadrupolo.

La propiedad termodinámica que determinamos para las mezclas estudiadas, es la capacidad calorífica, que está directamente relacionada con la entropía a través de la ecuación $C_p = T \left(\frac{\delta S}{\delta T} \right)_p$, razón por la cual resulta ser un buen sensor de estructura. El modelo que hemos elegido para interpretar nuestros resultados, es el modelo de asociación de Trezczanowicz-Kehiaian (TK) (Kehiaian et Trezczanowicz, 1969) extendido a mezclas ternarias (Costas *et al.*, 1989). Esta elección se basa en la sencillez del mismo y a la experiencia que se ha obtenido con él en el estudio de la autoasociación de alcoholes lineales (Costas and Patterson 1985, Andreoli-Ball *et al.*, 1988) y ramificados (Cáceres-Alonso *et al.*, 1988), de fenoles (Pérez-Casas *et al.*, 1991) y de ciclohexanoles (Trejo *et al.*, 1991) así como de la formación de complejos entre un alcohol y un aceptor de protones (Costas *et al.*, 1989). Bajo la consideración de que el modelo TK ha tenido buen éxito en la descripción del comportamiento de los sistemas antes mencionados, proponemos la hipótesis de que este modelo podrá describir la interacción entre alcoholes y sistemas micelares y la formación de complejos entre moléculas aromáticas.

Para completar nuestro estudio, hacemos uso de técnicas auxiliares, como es el caso de la dispersión de luz, la viscosimetría y la densimetría así como de datos de momentos cuadrupolo y energías electrostáticas entre complejos, productos ambos de cálculos teóricos tomados de la literatura (Hernández-Trujillo 1996, Hernández-Trujillo *et al.*, 1997).

Este trabajo está dividido en varios capítulos: en el capítulo II se presenta con algún detalle el modelo TK, marco teórico para el estudio de las mezclas estudiadas en los capítulos III y IV. En el capítulo III se discuten los resultados obtenidos en el estudio termodinámico de las interacciones de alcoholes con micelas invertidas de AOT en n-decano. En el capítulo IV se encuentra la discusión de los resultados obtenidos en el estudio termodinámico de la formación de complejos entre moléculas aromáticas vía interacciones cuadrupolo-cuadrupolo. Dado que los resultados presentados en el capítulo

III aparecerán en fecha próxima en una revista especializada y que los resultados presentados en el capítulo IV se encuentran actualmente en revisión para seguir el mismo camino, se ha optado por incluir en estos capítulos sólo un resumen de los puntos más relevantes dejando al lector la opción de consultar los manuscritos originales cuyas copias se encuentran en los Apéndices D y E. La descripción de las técnicas experimentales utilizadas se encuentra en el Apéndice A y todos los datos experimentales de capacidad calorífica, en los apéndices B y C. La bibliografía consultada en cada caso se encuentra al final de cada capítulo.

I.2 Bibliografía.

- Andreoli-Ball, L., Patterson, D., Costas, M. and Cáceres-Alonso, M. "Heat capacity and corresponding states in alkan-1-ol-n-alkane-systems" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, (11), 3991 (1988).
- Cáceres-Alonso, M.; Costas, M.; Andreoli-Ball, L and Patterson, D. "Steric effects on the self-association of branched and cyclic alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities of secondary and tertiary alcohols in hydrocarbons". *Can J. Chem.* **66**, 989 (1988).
- Costas, M. and Patterson, D. "Self-association of alcohols in inert solvents". *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **81**, 635 (1985).
- Costas, M., Yao, Z. and Patterson, D. "Complex formation and self-association in ternary mixtures" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85** (8), 2211, (1989).
- Davies, P. The Cosmic Blueprint. Simon & Shuster Inc. New York (1988)
- Hernández-Trujillo, J. and Vela, A. "Molecular Quadrupole Moments for the Series of Fluoro- and Chlorobenzenes" *J. Phys. Chem.*, **100**, 6524 (1996).

- Hernández-Trujillo, J.; Colmenares, F.; Cuevas, G. and Costas, M. "MP2 ab initio calculations of the hexafluorobenzene-benzene and monofluorobenzene complexes" *Chem. Phys. Lett.* **265**, (3) 503 (1997).
- Kehiaian, H. et Treszczanowicz, A. "Sur la thermodynamique des melanges associés". *Bull. Soc. Chim.* **5**, 1561 (1969)
- Praustnitz, J. M.; Lichtenhaler, R. N. and Gomes de Azevedo, E. Molecular Thermodynamics of Fluid-phase equilibria. 2nd. ed. Prentice-Hall. New Jersey (1986).

Capítulo II.

Modelo de Treszczanowicz-Kehiaian para la autoasociación y la formación de un complejo en una mezcla ternaria.

II.1.- Asociación

Se dice que dos o más moléculas se asocian cuando forman agregados manteniendo sus distancias y orientaciones por un tiempo mayor al de una vibración molecular (Marsh and Hohler, 1985). La asociación entre dos moléculas se puede dar vía puente de hidrógeno. En este caso, un átomo de hidrógeno hace de puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente, y al otro, con fuerzas puramente electrostáticas. Cuando el hidrógeno se encuentra unido a un átomo muy electronegativo, la nube electrónica se distorsiona considerablemente hacia éste, exponiendo al núcleo del hidrógeno. La carga positiva del hidrógeno es atraída por la negativa del átomo electronegativo de una segunda molécula. Para que un puente de hidrógeno sea energéticamente importante, ambos átomos electronegativos deben ser del grupo F, O, N. Sólo es suficientemente positivo un hidrógeno unido a uno de estos elementos y sólo estos tres son suficientemente negativos para que exista la atracción necesaria. Estos tres elementos deben su efectividad especial a la carga negativa concentrada sobre sus átomos. Si las moléculas entre las cuales se forma el puente de hidrógeno son idénticas, se habla de autoasociación. Estos sistemas existen en un equilibrio dinámico, es decir, en todo momento los agregados se forman y se rompen.

II.2.- Capacidad calorífica

Entre las propiedades termodinámicas, la capacidad calorífica es el indicador más sensible de estructura. En particular esto ha quedado demostrado en el estudio de la autoasociación de alcoholes en disolventes inertes (Costas and Patterson, 1985). La formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas del alcohol (OH) dispersas en un disolvente inerte implica la organización de las mismas formando dímeros, trímeros y tetrameros. Esta estructura puede romperse mediante un aumento en la temperatura y

provocar un incremento en la entropía y en la capacidad calorífica a presión constante. En una mezcla binaria, la capacidad calorífica puede reportarse como la capacidad calorífica molar aparente del componente 1 dada por :

$$\phi_{c1} = \frac{C_p(\text{sol}) - x_2 C_{p2}^0}{x_1} \quad (\text{II.1})$$

donde $C_p(\text{sol})$ es la capacidad de la solución, C_{p2}^0 es la capacidad calorífica del componente 2 puro, y x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2 en la mezcla respectivamente. ϕ_{c1} representa la contribución del componente 1 a la capacidad calorífica de la solución considerando que las propiedades del componente 2 en solución son las mismas que éste presenta en el estado puro. La medición de ϕ_c a concentraciones muy bajas permite obtener la capacidad calorífica molar aparente de asociación a partir de

$$\phi_{c1}(\text{asoc}) = \phi_{c1} - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_{c1} \quad (\text{II.2})$$

donde $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_{c1}$ representa la situación en donde la molécula de alcohol está rodeada sólo de moléculas de disolvente inerte sin formar ningún puente de hidrógeno. De esta manera $\phi_c(\text{asoc})$ refleja la contribución a la capacidad calorífica de la solución que proviene de la formación de estructura vía puentes de hidrógeno. La ϕ_c y la $\phi_c(\text{asoc})$ en las ecuaciones (II.1 y II.2) están relacionadas con la capacidad calorífica de exceso C_p^E a través de:

$$C_p^E = x_1(\phi_{c1} - C_{p1}^0) = x_1(\phi_{c1}(\text{asoc}) - C_{p1}^0(\text{asoc})) \quad (\text{II.3})$$

donde C_{p1}° y $C_{p1}^{\circ}(\text{asoc})$ son las capacidades caloríficas total y de asociación del alcohol puro. La $\phi_{c1}(\text{asoc})$ y la $C_p(\text{asoc})$ se pueden obtener satisfactoriamente del modelo de Treszczanowicz-Kehiaian (TK).

II.3.- Descripción del Modelo para mezclas binarias.

En este trabajo se escogió al modelo de asociación TK (Kehiaian et Treszczanowicz, 1969) porque tiene la ventaja de ser conceptualmente simple y porque ha mostrado ser relativamente fácil de aplicar en la autoasociación de alcoholes (Costas and Patterson, 1985; Andreoli-Ball *et al.*, 1988), en la autoasociación de fenoles (Pérez-Casas *et al.*, 1991) y ciclohexanoles (Trejo *et al.*, 1991) y en la formación de complejos en mezclas ternarias (Costas *et al.*, 1989) por mencionar algunos ejemplos.

En el modelo TK se considera que una molécula puede estar en dos diferentes niveles energéticos que corresponden al monómero y al estado asociado como se muestra en la figura II.1. Para un alcohol puro (curva 0) a baja temperatura, la energía de asociación $U(\text{asoc})$ es baja porque todas las moléculas de alcohol se encuentran asociadas a través de puentes de hidrógeno. Si la temperatura aumenta, la energía también aumenta debido al rompimiento de puentes de hidrógeno. En una mezcla concentrada de alcohol en un disolvente inerte (curva I), resulta más fácil que en el caso del alcohol puro romper los puentes de hidrógeno debido a un gran cambio entrópico que tiende a dispersar las moléculas de alcohol en la solución. Si la concentración del alcohol disminuye, este cambio entrópico crece dando origen a las curvas II y III. La $\phi_c(\text{asoc})$ en función de la temperatura se obtiene de $dU(\text{asoc})/dT$ y así se obtienen los llamados picos de Schottky que se muestran en la figura II.2.

Los picos de Schottky pueden explicar satisfactoriamente la dependencia de $\phi_{c1}(\text{asoc})$ tanto con la temperatura como con la concentración. A T_1 en la figura II.2, $\phi_{c1}(\text{asoc})$ a baja concentración de alcohol (punto a) es pequeña porque no hay estructura en la solución, casi todas las moléculas de alcohol se encuentran disociadas; al aumentar la

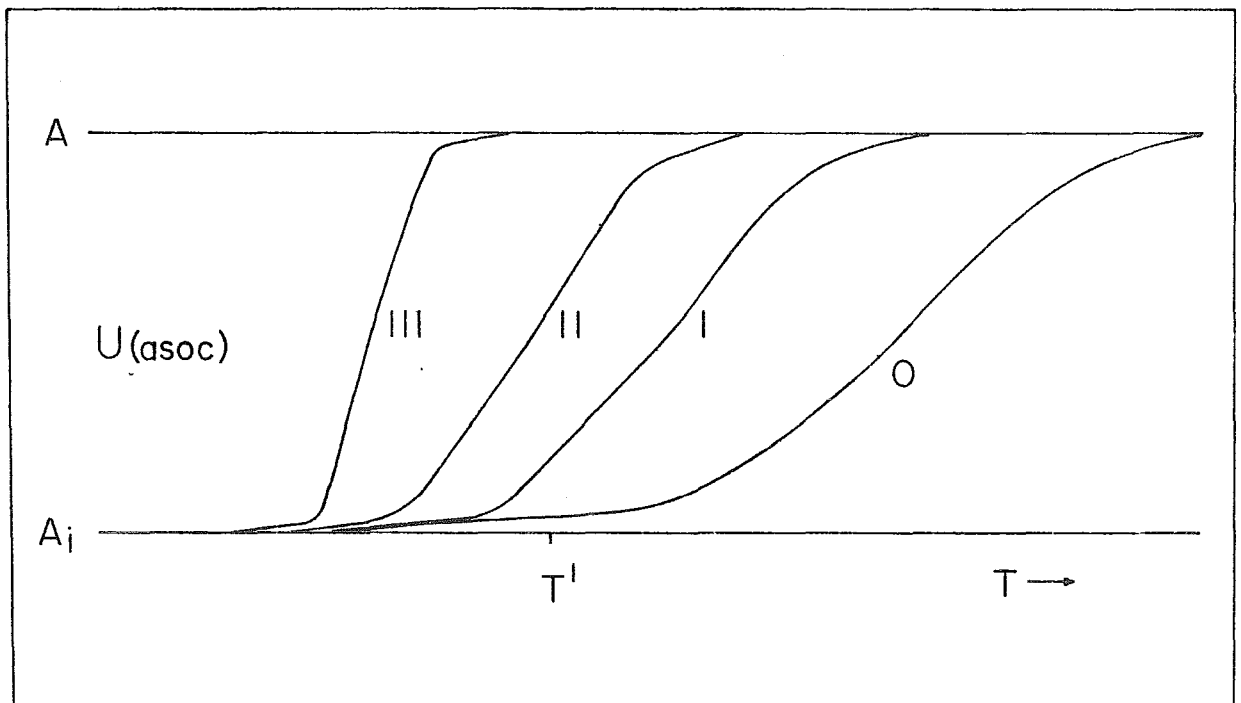


Figura II.1 Representación de la energía de asociación, $U(\text{asoc})$ contra temperatura para un alcohol puro (0) y soluciones de alcohol en un disolvente inerte donde la concentración de alcohol aumenta de III a I. Los niveles de energía A y A_i corresponden a los monómeros y multímeros respectivamente. (Tomada de Costas and Patterson, 1987).

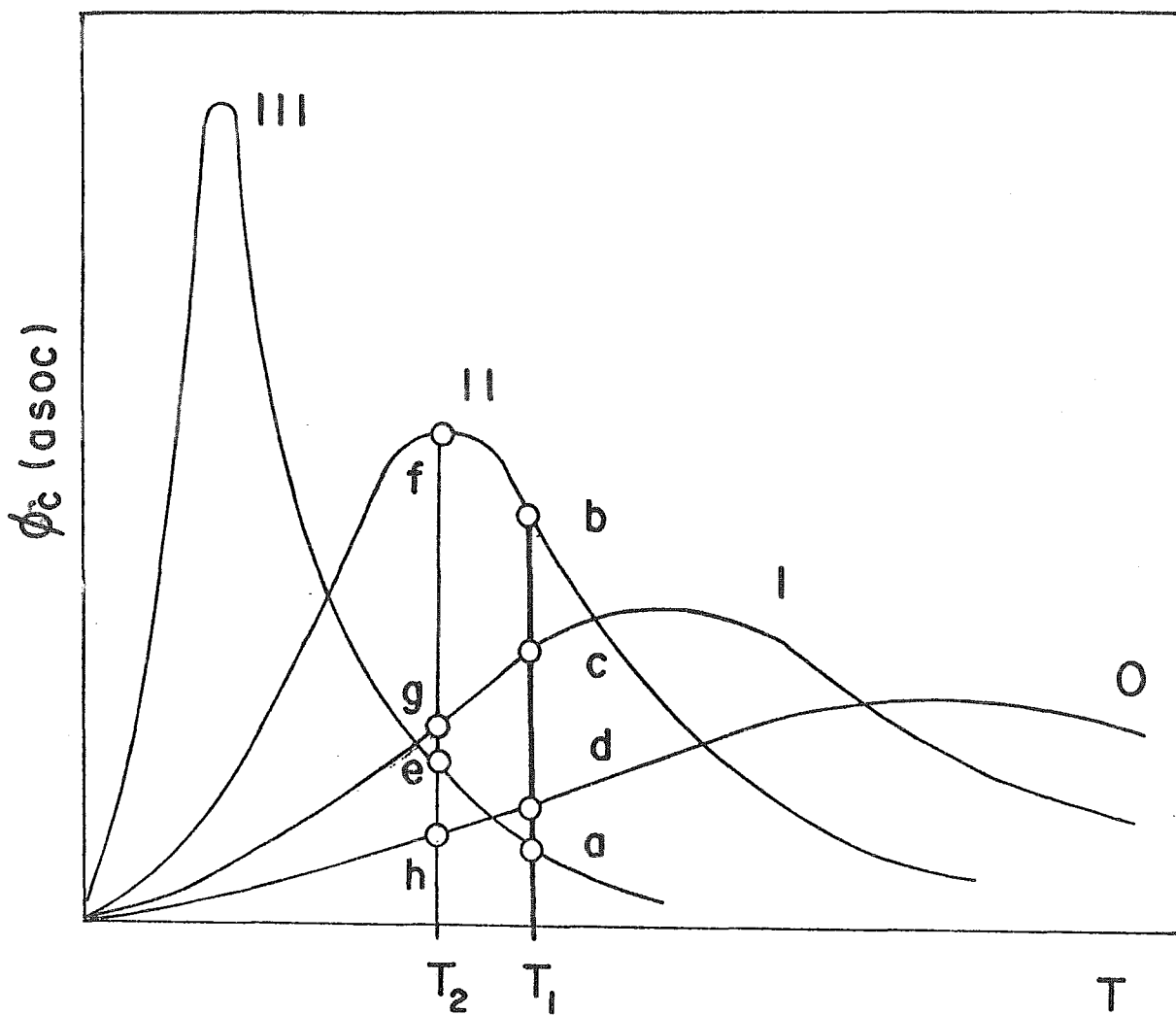


Figura II.2 Variación de la capacidad calorífica aparente de asociación a las temperaturas T_1 y T_2 para el alcohol puro (0) y soluciones de alcohol donde la concentración de alcohol aumenta de III a I.

concentración del alcohol (punto b) la $\phi_c(\text{asoc})$ aumenta debido a que para formar los multímeros, las moléculas de alcohol deben recorrer grandes distancias. Al aumentar más la concentración de alcohol (punto c), la $\phi_{c1}(\text{asoc})$ disminuye porque ahora al formar multímeros las moléculas de alcohol deben recorrer menores distancias. Al disminuir la temperatura a T_2 , se observa que el máximo aumenta y se presenta a menor concentración. Esta predicción ha sido corroborada experimentalmente (Costas and Patterson, 1985).

El modelo TK distingue entre los componentes nominales y los componentes reales. Una mezcla binaria está formada por dos componentes nominales denotados por 1 y 2 y está constituida por especies moleculares de fórmula general A_iB_j , donde $i, j = 0, 1, 2, \dots$ $i+j \geq 2$ con A y B representando a los monómeros de 1 y 2, respectivamente. Estas especies quedan caracterizadas por las reacciones de asociación



y se definen las constantes volumétricas de equilibrio:

$$K_{ij}^{\phi} = \frac{\phi_{A_iB_j}}{\phi_A^i \phi_B^j} = \exp(-\Delta G_{ij}^{\circ} / RT) \quad (\text{II.5})$$

donde ΔG_{ij}° es la energía libre de asociación y ϕ denota fracciones volumétricas.

La entalpía de exceso para una mezcla binaria de componentes 1 y 2 está dada por (Kehiaian et Trezczanowicz, 1969):

$$H^E = H_{ij} - x_1 H_{i0} - x_2 H_{0j}$$

$$\text{donde } H_{ij} = \frac{\sum_{ij} \Delta H_{ij}^{\circ} x_{A_iB_j}}{1 + \sum_{ij} (i+j-1) x_{A_iB_j}} \quad (\text{II.6})$$

donde la entalpía proviene solamente de procesos de asociación o disociación. La ecuación (II.6) es llamada la contribución química porque proviene de interacciones en el sistema debidas solamente a la asociación. Es un factor común entre todos los modelos desarrollados para estudiar mezclas donde ocurre asociación vía puentes de hidrógeno el considerar que toda propiedad termodinámica contiene dos contribuciones: la que proviene de la formación de puentes de hidrógeno, llamada contribución química, y la que proviene de todas las demás interacciones en la mezcla (fuerzas de dispersión, etc.) llamada contribución física. El modelo TK considera que para el caso de la capacidad calorífica, la contribución física puede ignorarse ya que ésta es de magnitud muy pequeña y permanece prácticamente constante con cambios de concentración. Esta consideración está basada en el hecho de que para mezclas binarias de líquidos que no se asocian, la capacidad calorífica de la mezcla, que sólo contiene contribuciones físicas, es pequeña (Costas and Patterson, 1987). Para el caso en el cual el componente 1 se autoasocia y el componente 2 es un disolvente inerte, se hacen otras tres consideraciones: 1) que el cambio de entalpía $\Delta H_{i,i+1}$ es independiente de i ; o sea que $\Delta H_i = (i-1) \Delta H^0$, 2) que $K_i^\phi = i(K^\phi)^{i-1}$ donde K^ϕ es una constante global de equilibrio y 3) que $V^E = 0$ y de esta manera se obtiene la entalpía molar de exceso:

$$H^E = \Delta H^0 K^\phi x_1 (\phi_A - \phi_A^0) \quad (II.7)$$

donde ϕ_A es la fracción volumétrica de monómeros del componente 1 en la solución y ϕ_A^0 es la fracción volumétrica de monómeros en el componente puro. De la ecuación (II.7) puede obtenerse la capacidad calorífica molar aparente de asociación ($\phi_{c1}(\text{asoc})$) y está dada por:

$$\phi_{c1}(\text{asoc}) = \left(\frac{\Delta H^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left(\frac{1 - K^\phi \phi_A}{1 + K^\phi \phi_A} K^\phi \phi_A \right) \quad (II.8)$$

El modelo TK original predice el comportamiento cualitativo pero no cuantitativo de la autoasociación de un alcohol en un disolvente inerte. Costas y Patterson (1985) modificaron el modelo considerando constantes de equilibrio K_i específicas para la formación de cada i -mero. De esta manera obtuvieron las expresiones para la entalpía de exceso y para la $\phi_c(\text{asoc})$ siguientes:

$$H^E = \Delta H^0 \left(\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\phi_A^i}{\phi_1} - \sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \phi_A^{oi} \right) x_1 \quad (\text{II.9})$$

y

$$\phi_{c1}(\text{asoc}) = \frac{\left(\frac{\Delta H^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\phi_A^i}{\phi_1} (i-1 + \sum_{j \neq i} (i-j) K_j^\varphi \phi_A^{j-i}) \right]}{1 + \sum_{j=2} j K_j^\varphi \phi_A^{j-1}} \quad (\text{II.10})$$

donde ϕ_A se obtiene resolviendo la siguiente ecuación por el método numérico de Newton-Raphson (Conte, 1972):

$$\sum_{j=2} K_j^\varphi \phi_A^j + \phi_A - \phi_1 = 0 \quad (\text{II.11})$$

La figura II.3 muestra los resultados de $\phi_c(\text{asoc})$ experimentales para el sistema 1-hexanol en n-dodecano en función de la concentración. Tal como lo predice el modelo TK, se presenta un máximo debido a la formación de estructura en solución. Las curvas (a) y (b) representan el $\phi_c(\text{asoc})$ para este sistema obtenido a través de las ecuaciones (II.10) y (II.8) respectivamente. Claramente se observa que la ecuación (II.10) representa mejor el comportamiento de la autoasociación de un alcohol lineal en un disolvente inerte. Dado el éxito obtenido en este tipo de sistemas, el modelo TK fue utilizado para describir

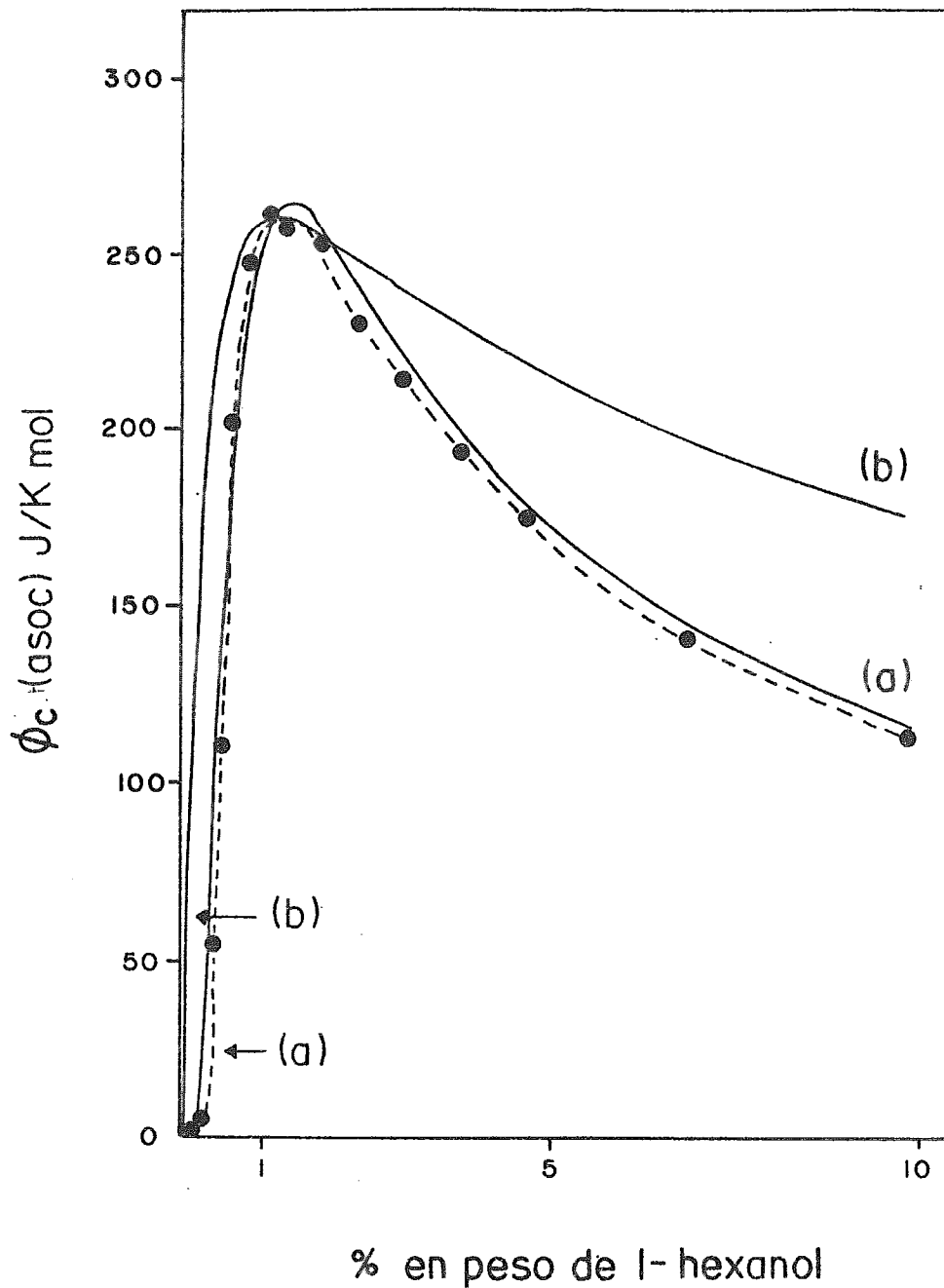


Figura II.3 Capacidad calorífica molar aparente de asociación para el 1-hexanol en n-dodecano a 25°C (línea punteada). Las líneas continuas representan la $\phi_{c, (asoc)}$ calculadas utilizando la ecuación (II.10) (a) y la ecuación (II.8) (b). (Tomada de Costas and Patterson, 1985)

la autoasociación de alcoholes ramificados (Cáceres-Alonso *et al.*, 1988), fenoles (Pérez-Casas *et al.*, 1991) y ciclohexanoles (Trejo *et al.*, 1991) en disolventes inertes obteniéndose en todos los casos buenos resultados.

II.4 Descripción del modelo para mezclas ternarias.

Cuando un alcohol (A) se coloca en un medio activo, aquél puede formar un complejo (AB) con la molécula activa (B) del disolvente y al mismo tiempo autoasociarse formando *i*-meros (A_i). El modelo TK fue extendido para estudiar la autoasociación y la formación de un complejo en una mezcla ternaria (Costas *et al.*, 1989). Esta extensión del modelo fue probada en el estudio experimental de los sistemas 1-hexanol-(acetato de metilo-disolvente inerte) y 2-metilciclohexanol-(acetato de metilo-disolvente inerte) (Costas *et al.*, 1989). En ambos casos se trata de un sistema ternario formado por un alcohol (componente 1), un aceptor de protones (componente 2) y un disolvente inerte (3). El modelo TK postula que en una mezcla ternaria de este tipo, para cada molécula de alcohol existen tres niveles accesibles de energía como se muestra en la figura II.4. A baja temperatura, el alcohol puro (0 en figura II.4) posee una baja energía de asociación debido a que todas las moléculas se encuentran asociadas a través de puentes de hidrógeno. Comparada con el alcohol puro, en una solución binaria diluida de alcohol en disolvente inerte resulta más fácil romper los puentes de hidrógeno debido a la existencia de una gran fuerza impulsora entrópica. El comportamiento de tal mezcla binaria queda representada en la curva C de la figura II.4. Al agregar un aceptor de protones a la mezcla binaria, aparece un nivel de energía intermedio denotado en la figura por AB dando origen a las curvas C_1 , C_2 , and C_3 que corresponden a concentraciones crecientes de aceptor de protones (AP). La curva C' representa el sistema binario alcohol-aceptor de protones (OH-AP). A bajas temperaturas, las moléculas de alcohol se encuentran en el nivel más bajo de energía formando las especies A_i , especialmente tetrámeros. Al aumentar la temperatura, los *i*-meros se rompen y forman el complejo AB. Si la temperatura sigue aumentando, los complejos AB también se disocian. A mayor concentración de aceptor de protones, las curvas de energía de asociación que se encuentran encima de la energía de AB se desplazan hacia más altas temperaturas y aquéllas que se encuentran por debajo de

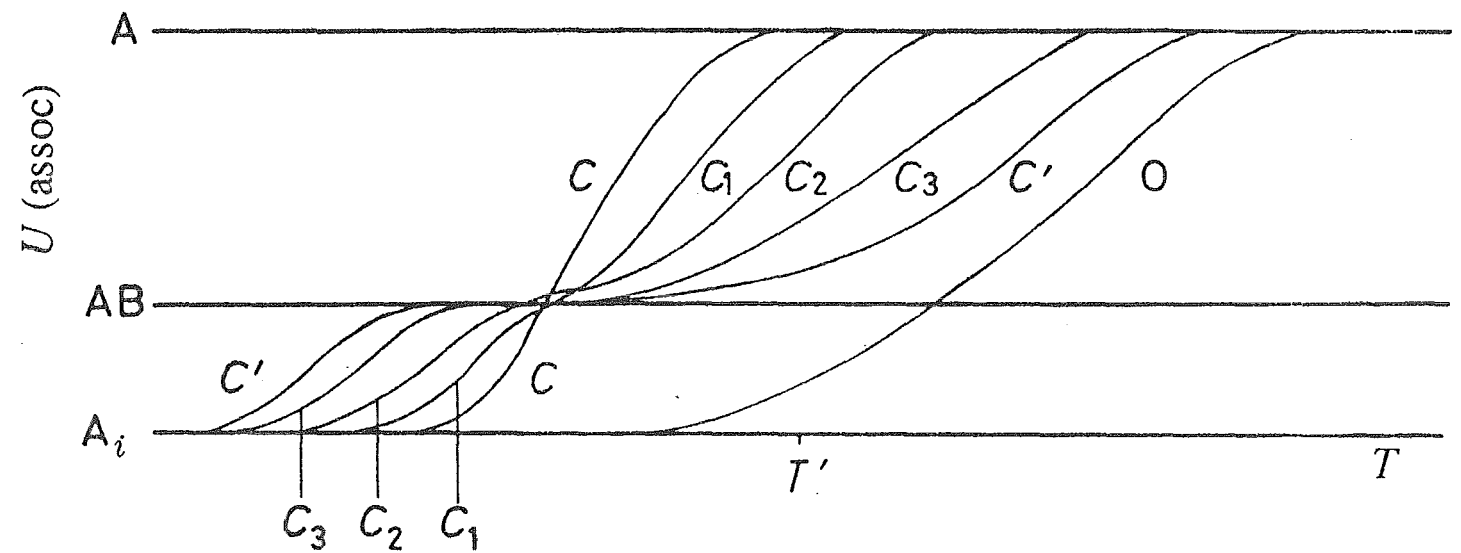


Figura II.4. Representación esquemática de la energía contra la temperatura para un alcohol en el estado puro (O), a bajas concentraciones de alcohol en una mezcla binaria alcohol-disolvente inerte (C), a diferentes concentraciones de aceptor de protones que aumentan de C_1 a C_3 en la mezcla ternaria alcohol-aceptor de protones-disolvente inerte y a bajas concentraciones de alcohol en la mezcla alcohol-aceptor de protones (C'). La concentración de alcohol es la misma en todas las soluciones binarias y ternarias. T' representa 25°C (Tomada de Costas *et al.*, 1989).

la energía de AB, se desplazan a menores temperaturas, esto significa que el nivel AB se ve favorecido a expensas de los niveles de A_i y de A.

La capacidad calorífica molar aparente de asociación se obtiene a partir de $dU(\text{asoc})/dT = \phi_c(\text{asoc})$ a una concentración fija de alcohol. Esta derivada en función de la temperatura para una concentración dada de alcohol es mostrada en la figura II.5 para bajas temperaturas y en la figura II.6 para altas temperaturas. La figura II.6 está dividida en dos partes, la parte A que muestra $\phi_c(\text{asoc})$ vs. T a baja concentración de alcohol y la parte B que muestra $\phi_c(\text{asoc})$ vs. T a más alta concentración de alcohol. A temperatura ambiente T' y a bajas concentraciones de alcohol se observa que a medida que la concentración de aceptor de protones aumenta (C → C₃), $\phi_c(\text{asoc})$ aumenta, alcanza un máximo y luego disminuye, este comportamiento se señala en las curvas con las letras (a) → (e). El comportamiento de $\phi_c(\text{asoc})$ es diferente a concentraciones más altas de alcohol mostrado en la figura II.6B. En este caso se observa que al aumentar la concentración del aceptor de protones a temperatura ambiente T', $\phi_c(\text{asoc})$ se abate.

El modelo TK da explícitamente $\phi_c(\text{asoc})$ a través de la ecuación

$$\begin{aligned} \phi_c(\text{asoc})_1 = & \left\{ \left(\frac{\Delta H^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left\{ \sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\phi_A^i}{\phi_1} [(i-1) \left(\frac{\phi_2 X}{r} + 1 \right) + \sum_{j \neq i} (i-j) K_j^\varphi \phi_A^{j-1}] \right. \right. \\ & + \frac{\Delta H^0 \Delta H_{11}^0}{RT^2} \left(\frac{2\phi_2 X}{r\phi_1} \sum_{i=2} (i-1) K_i^\varphi \phi_A^i \right) \\ & \left. \left. + \left(\frac{\Delta H_{11}^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\frac{\phi_2 X}{r\phi_1} \left(\phi_A + \sum_{i=2} i K_i^\varphi \phi_A^i \right) \right] \right\} / \left(1 + \sum_{j=2} j K_j^\varphi \phi_A^{j-1} + \frac{\phi_2 X}{r} \right) \end{aligned}$$

(II.12)

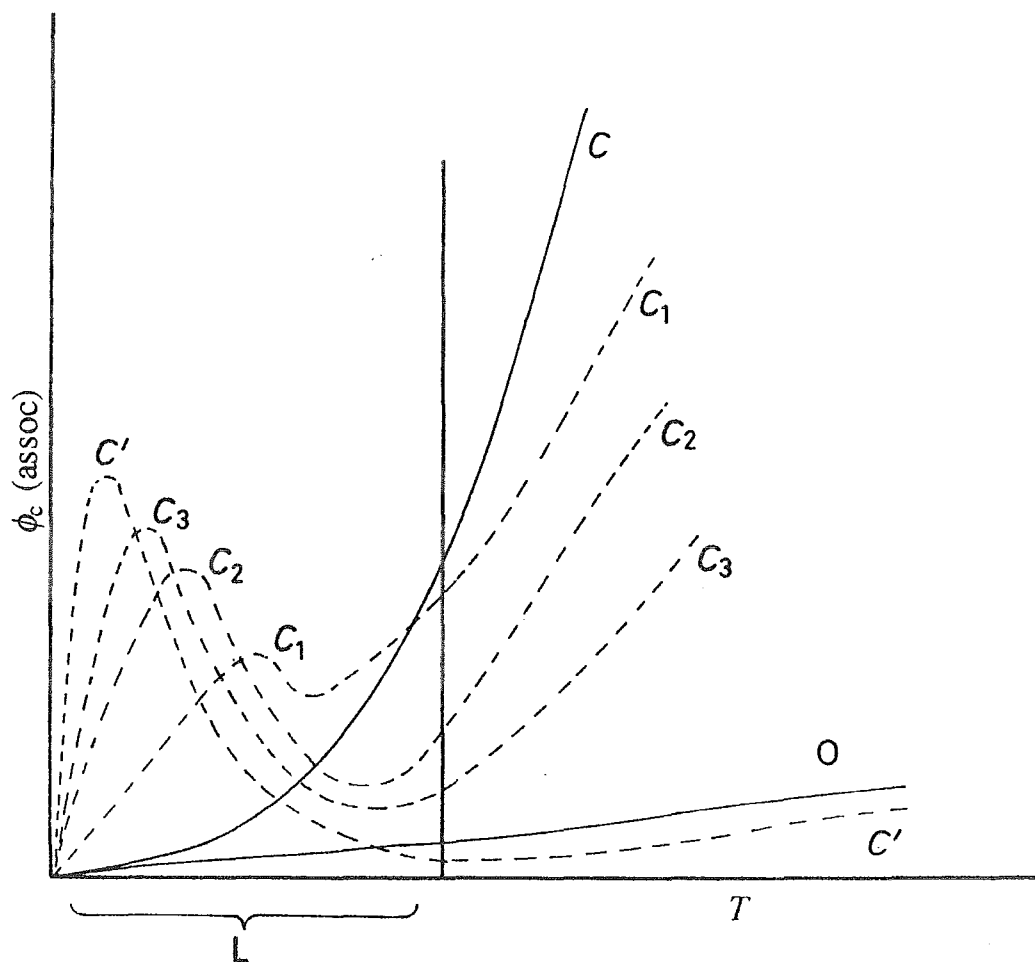


Figura II.5 Representación esquemática de la capacidad calorífica contra la temperatura para un alcohol en el estado puro (O), a bajas concentraciones de alcohol en una mezcla binaria alcohol-disolvente inerte (C), a diferentes concentraciones de aceptor de protones que aumentan de C_1 a C_3 en la mezcla ternaria alcohol-aceptor de protones-disolvente inerte y a bajas concentraciones de alcohol en la mezcla alcohol-aceptor de protones. La concentración de alcohol es la misma en todas las soluciones binarias y ternarias. C' es la mezcla binaria alcohol-aceptor de protones. En esta figura, T es muy baja. (Tomada de Costas *et al.*, 1989).

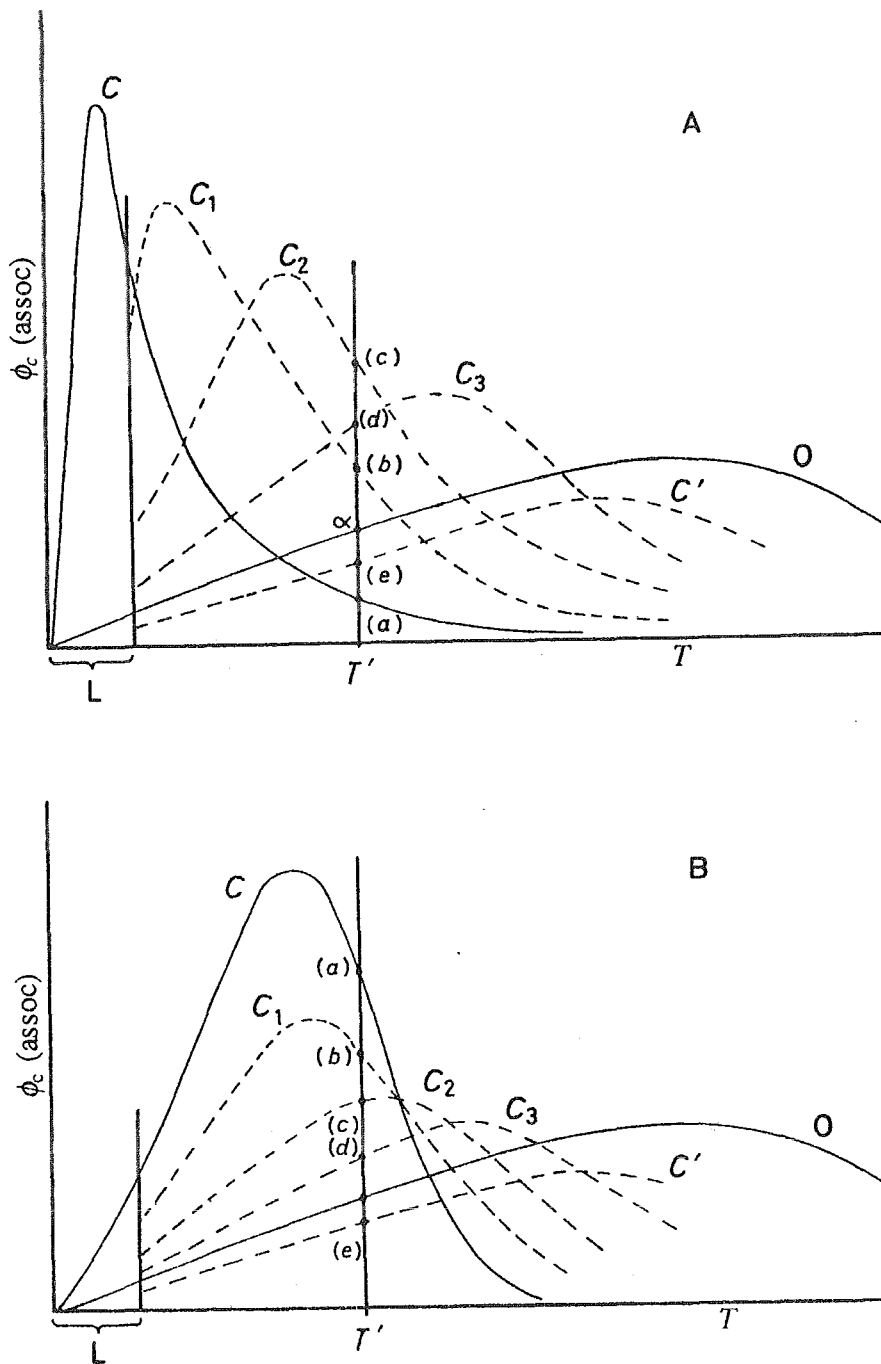


Figura II.6. Representación esquemática de la capacidad calorífica a altas temperaturas y bajas (A) o altas (B) concentraciones de alcohol. La región L es la representada en la figura II.5. Las marcas utilizadas en esta figura tienen el mismo significado que en la figura II.5 T' es 25°C . (Tomada de Costas *et al.*, 1989).

donde

$$X = \frac{[r/(r+1)]K_{11}}{\left(\left[\left(\frac{r}{r+1} \right) \right] K_{11}^{\phi} \phi_A + 1 \right)^2} \quad \text{y} \quad \phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + rx_2 + r_1x_3} \quad (\text{II.13})$$

En la obtención de la ecuación (II.12) sólo se consideró la formación de complejos 1:1, es decir, la única reacción entre el alcohol y el aceptor de protones es $A+B \rightleftharpoons AB$. En la ecuación (II.12), K_{11}^{ϕ} y ΔH_{11}^0 son la constante de equilibrio volumétrica y el cambio de entalpía para la formación del complejo AB respectivamente, r es el cociente de volúmenes molares V_2/V_1 y r_1 es el cociente V_3/V_1 , ΔH^0 es el cambio de entalpía para la formación de un puente de hidrógeno en la autoasociación del alcohol, K_i son las constantes volumétricas de equilibrio para la formación de i -meros del alcohol, ϕ_1 es la fracción volumétrica del componente 1 en la mezcla, ϕ_A es la fracción volumétrica de los monómeros del componente 1 en la solución que se puede obtener mediante la solución de la ecuación (II.14) con el método numérico de Newton Raphson (Conte and Boor, 1972).

$$\sum_{j=2} K_j^{\phi} \phi_A^j + \phi_A - \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \left(\frac{[r/(r+1)]K_{11}^{\phi} \phi_A}{\left[\left(\frac{r}{r+1} \right) \right] K_{11}^{\phi} \phi_A + 1} \right) = 0 \quad (\text{II.14})$$

La ecuación (II.12) fue probada para los sistemas hexanol-(acetato de metilo-n-dodecano) y 2-metilciclohexanol-(acetato de metilo-n-decano) (Costas *et al.*, 1989). Los resultados experimentales de $\phi_{c1}(\text{asoc})$ así como el ajuste del modelo TK como función de la concentración del alcohol a diferentes concentraciones de acetato de metilo se muestran en la figura II.7. De acuerdo a lo calculado con el modelo TK, en el caso de la mezcla binaria alcohol-disolvente inerte (curva a de la figura II.7), $\phi_{c1}(\text{asoc})$ crece al aumentar la concentración del alcohol, alcanza un máximo y luego decrece. Este comportamiento se

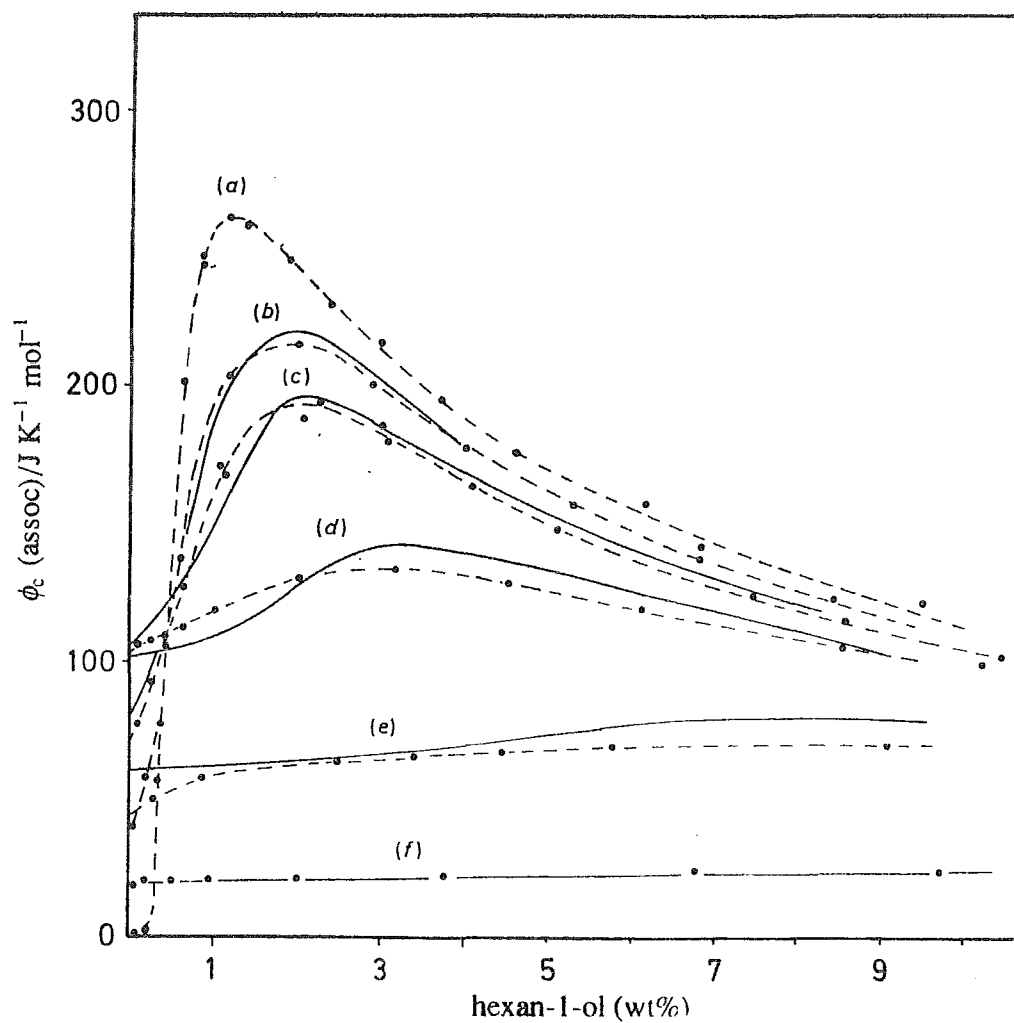


Figura II.7 Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental (líneas punteadas) a 25°C para el 1-hexanol en n-dodecano (a), 1-hexanol + (p %wt acetato de metilo + n-dodecano) donde $p = 2.0$ en (b), 4.3 en (c), 10.2 en (d) y 30 en (e). Las líneas continuas fueron calculadas con el modelo TK utilizando la ecuación (II.12)

debe a la formación de i-meros del alcohol entre los cuales predominan los tetrámeros (Costas and Patterson, 1985). Al agregar una pequeña cantidad de acetato de metilo a la mezcla binaria (curva b de la figura II.7), se observa que a bajas concentraciones de alcohol $\phi_{c1}(\text{asoc})$ aumenta mientras que a mayores concentraciones de alcohol, $\phi_{c1}(\text{asoc})$ se abate de acuerdo a las predicciones del modelo TK. Al aumentar la concentración del acetato de metilo en la mezcla, estos efectos también se ven aumentados. En la figura II.7 se presenta también el ajuste de la ecuación (II.12) a los datos experimentales de este sistema, señalado con líneas continuas. Para hacer este ajuste se utilizaron los valores de ΔH^0 y K_i ($i=1-4$) para el sistema 1-hexanol-n-dodecano reportados por Costas (Costas and Patterson, 1985). En este caso se tomó como constante a $\Delta H_{11}^0 = -18 \text{ kJ mol}^{-1}$, obtenido previamente como el mejor valor para describir una serie de mezclas binarias alcohol-acetato de metilo. El valor de K_{11}^0 se obtuvo ajustándolo para reproducir el valor de $\phi_{c1}(\text{asoc})$ a dilución infinita para la mezcla binaria alcohol-acetato de metilo y resultó ser 32.5. Se observa claramente que el modelo predice correctamente la variación de $\phi_c(\text{asoc})$ con la concentración de alcohol y de acetato de metilo.

Las constantes de equilibrio para la formación de i-meros y para el complejo AB, permiten conocer las concentraciones de ellos en solución. La figura II.8 presenta la distribución en monómeros, complejos AB y tetrámeros en la solución como función de la concentración del alcohol para el sistema 1-hexanol-(acetato de metilo w%-n-dodecano) para diferentes concentraciones de acetato de metilo. La concentración de dímeros y trímeros es tan pequeña que no se aprecia en esta escala. En el primer caso (figura II.8a) el sistema está formado únicamente por 1-hexanol en n-dodecano y se observa que al aumentar la concentración del alcohol la concentración de tetrámeros aumenta rápidamente mientras que la de monómeros disminuye. Al agregar 4.3%w de acetato de metilo (figura II.8b), a bajas concentraciones de alcohol, las especies predominantes son los monómeros y los complejos AB y a medida de que la concentración de alcohol aumenta, la concentración de estas especies disminuye, favoreciéndose la formación de tetrámeros. Al aumentar la concentración del acetato de metilo a 30 %w, a bajas concentraciones de alcohol, la especie predominante es el complejo AB y sólo cuando casi

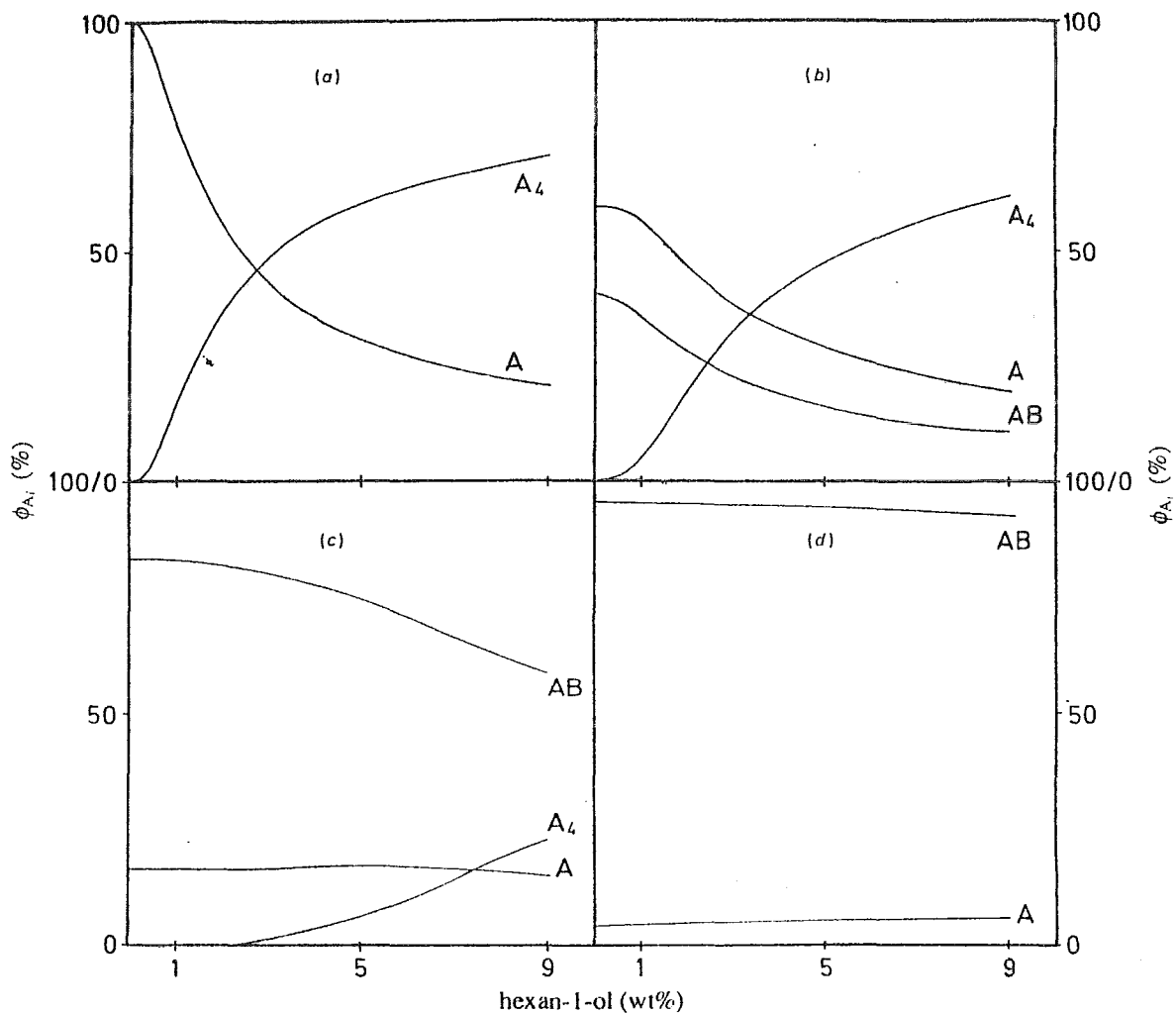


Figura II.8 Distribución en monómeros (A), tetrámeros (A_4) y complejos (AB) a 25°C del total de alcohol presente en solución para 1-hexanol en n-dodecano (a) y soluciones de 1-hexanol + (p %w acetato de metilo + n-dodecano) donde p = 4.3 en (b), 30 en (c) y 100 en (d). ϕ representa la fracción volumétrica de las especies. (Tomada de Costas *et al.*, 1989).

todo el acetato de metilo ha sido consumido en la formación de complejos, el alcohol empieza a asociarse formando tetrámeros. Finalmente, cuando la solución está formada solamente por acetato de metilo y alcohol, las únicas especies en solución son los monómeros y el complejo AB.

A partir de las ecuaciones (II.12)-(II.14), se obtiene el valor que toma $\phi_c(\text{asoc})$ a dilución infinita, donde todas las moléculas de alcohol presentes se encuentran rodeadas por una solución binaria formada por el aceptor de protones, con quien forman el complejo AB, y el disolvente inerte. La expresión es la siguiente:

$$\lim \phi_c(\text{asoc})(x_1 \rightarrow 0) = \left(\frac{\Delta H_{11}^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \frac{K_{11} \Omega_2^* / (1+r)}{\left[1 + (K_{11} \Omega_2^*) / (1+r) \right]^2} \quad (\text{II.15})$$

donde Ω_2^* es la fracción volumétrica del aceptor de protones en la solución binaria B-I. Esta variable fue originalmente sugerida por Pouchly (1986) y se calcula mediante la ecuación

$$\Omega_2^* = \frac{x_B}{x_B + r x_I} \quad (\text{II.16})$$

donde B es el aceptor de protones y r es el cociente de los volúmenes molares V_3 / V_2 .

Experimentalmente el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ se obtiene como

$$\lim \phi_c(\text{asoc})(x_1 \rightarrow 0) = \lim \phi_c(x_1 \rightarrow 0) - \lim \phi_c^b(x_1 \rightarrow 0) \quad (\text{II.17})$$

donde $\lim \phi_c^b(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ es el límite de ϕ_c de la solución binaria A-C a dilución infinita y las contribuciones físicas a ϕ_c son ignoradas o al menos no cambian con la concentración de A.

La figura II.9 muestra el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ para el hexanol en el sistema 1-hexanol-(acetato de metilo-n-dodecano) en función de la fracción molar del acetato de

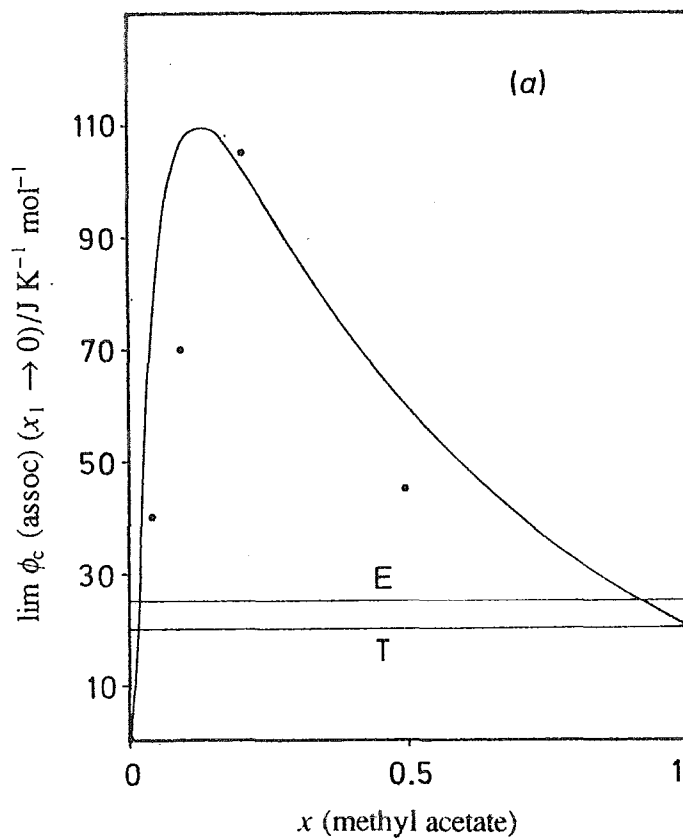


Figura II.9 $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ vs. la fracción molar del acetato de metilo a 25°C para el sistema 1-hexanol + (acetato de metilo + n-dodecano). Las líneas continuas son predicciones del modelo TK utilizando la ecuación (II.15). Las líneas horizontales son los valores experimentales (E) y calculados (T) para $\text{Cp}_1^0(\text{asoc})$. (Tomada de Costas *et al.*, 1989).

metilo. En esta figura $x_{MA}=0$ representa la mezcla binaria alcohol-disolvente inerte, al aumentar la fracción molar del acetato de metilo, el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ aumenta, pasa por un máximo y luego decrece. Este comportamiento es correctamente reproducido por el modelo TK y se muestra en la figura II.9 con una línea continua. El incremento del $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ corresponde a un aumento en la probabilidad de que se forme el complejo 1-hexanol-acetato de metilo. Al aumentar más la concentración del acetato de metilo, el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ disminuye porque la posibilidad de que el complejo se destruya al aumentar la temperatura es menor.

A partir de la ecuación (II.15) se obtiene que las coordenadas del máximo de la curva obtenida al graficar $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ contra Ω_2^* está dado por:

$$\Omega_2^*(\text{máx}) = (1+r) / K_{11}^\phi \quad \text{y} \quad \lim \phi_c(\text{asoc})(\text{máx}) = (\Delta H_{11}^0)^2 / 4RT^2$$

(II.18)

Las ecuaciones (II.18) pueden ser utilizadas para determinar los valores de ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ , sin embargo, en la práctica resulta más conveniente utilizar la ecuación (II.15).

II.5 Bibliografía.

- Andreoli-Ball, L., Patterson, D., Costas, M. and Cáceres-Alonso, M. "Heat capacity and corresponding states in alkan-1-ol-n-alkane-systems" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84, (11), 3991 (1988).
- Cáceres-Alonso, M.; Costas, M.; Andreoli-Ball, L and Patterson, D. "Steric effects on the self-association of branched and cyclic alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities of secondary and tertiary alcohols in hydrocarbons". *Can J. Chem.* 66, 989 (1988).

- Conte, S. D. and de Boor, C. Elementary Numerical Analysis, 2nd. ed. McGraw-Hill,(1972).
- Costas, M. and Patterson, D. "Self-association of alcohols in inert solvents". *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **81**, 635 (1985).
- Costas, M. and Patterson, D. "Order destruction and order creation in binary mixtures of non-electrolytes". *Thermochim. Acta*, **120**, 161 (1987).
- Costas, M., Yao, Z. and Patterson, D. "Complex formation and self-association in ternary mixtures" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85** (8), 2211, (1989).
- Kehiaian, H. et Treszczanowicz, A. "Sur la thermodynamique des melanges associés". *Bull. Coc. Chim.* (5) 1561 (1969)
- Marsh, K and Hohler, F. "Thermodynamic properties of associated solutions". *J. Molec. Liquids* **30**, 13 (1985).
- Pérez-Casas, S., Trejo, L. M. and Costas, M. "Self-association of phenols in inert solvents. apparent heat capacity of phenol, substituted phenols and aromatic alcohols in n-heptane". *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **87** (11), 1733, (1991).
- Pouchly, J. "General formulae based on the theory of association equilibria" *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1*, **82**, 1605 (1986)
- Trejo, L. M.; Pérez-Casas, S. and Costas, M. "Self-association of cyclohexanols in inert solvents. Apparent heat capacities of cyclohexanol and substituted cyclohexanols in n-heptane and n-decane". *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **87** (11) 1739 (1991).

Capítulo III.

Estudio Termodinámico de la Interacción de alcoholes con micelas invertidas de AOT en n-decano.

III.1 Introducción.

Este capítulo está dividido en varias secciones, primeramente, para ubicar el tema, se tratan someramente algunas generalidades y antecedentes de nuestro trabajo. Posteriormente, se habla acerca de las técnicas utilizadas para luego pasar al estudio de los sistemas AOT + n-decano, y AOT + n-decano + agua, y luego se estudia la interacción entre micelas invertidas de AOT en decano y alcoholes lineales y ramificados. a $R=10$ Se presenta también el estudio de la interacción alcohol-AOT para el caso en el cual no hay formación de micelas ($R=0$) con la finalidad de hacer una comparación entre las interacciones alcohol-AOT en presencia y en ausencia de las mismas. Finalmente se presentan las conclusiones.

III.1.1 Micelas Invertidas.

Las moléculas de tensoactivo están compuestas de una cabeza hidrofílica en un extremo, y una cadena hidrofóbica en el otro. Este tipo de molécula tiene una preferencia para situarse en la interface agua-aceite. Cuando el agua (W) es mezclada con una pequeña cantidad de tensoactivo, las moléculas de tensoactivo se agregan escondiendo su cadena hidrofóbica en el centro del conglomerado formado, mientras que las cabezas hidrofílicas se disuelven en el agua. A estos conglomerados se les conoce como micelas. La situación inversa también puede suceder, con aceite en la fase continua, y los agregados de tensoactivos formados orientando sus cadenas hidrofóbicas hacia afuera y sus cabezas hidrofílicas escondidas en el centro. En este caso, la presencia de agua es necesaria para la formación de los conglomerados (Eicke, 1978) llamados micelas invertidas, en las cuales el agua es alojada en el núcleo y hacia él se encuentran orientadas las cabezas hidrofílicas. Las micelas no son el único tipo de agregados que puede formar

un sistema ternario de agua-aceite-tensoactivo, también pueden asociarse formando cristales líquidos, estructuras laminares o estructuras irregulares bicontinuas como se muestra en la figura III.1

El bis-(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (también llamado dioctilsulfosuccinato de sodio, aerosol OT ó AOT) (figura III.2) es un tensoactivo aniónico que en presencia de un hidrocarburo y agua forma micelas invertidas en cuyo centro se aloja el agua. El radio de este núcleo de agua y por lo tanto el tamaño de la micela, está caracterizado por el cociente de las concentraciones molares de agua-tensoactivo, $R=[H_2O]/[AOT]$. Cuando $R < 15$, los agregados formados son llamados micelas invertidas, mientras que cuando $R > 15$, se denominan microemulsiones, las cuales contienen tanto gotas como estructuras bicontinuas.

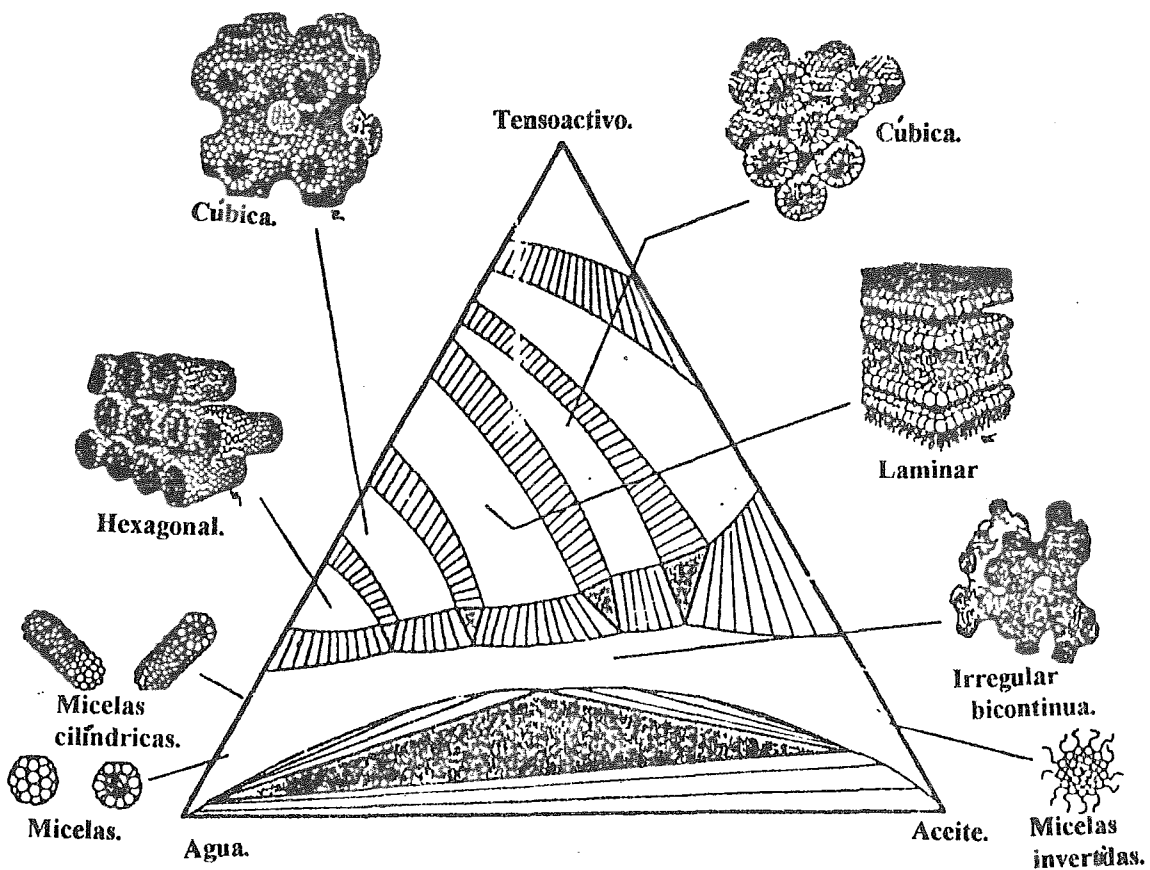


Figura III.1 Diferentes tipos de agregados que puede formar un sistema ternario agua-aceite-tensoactivo. (Tomada de Davies *et al.*, 1987).

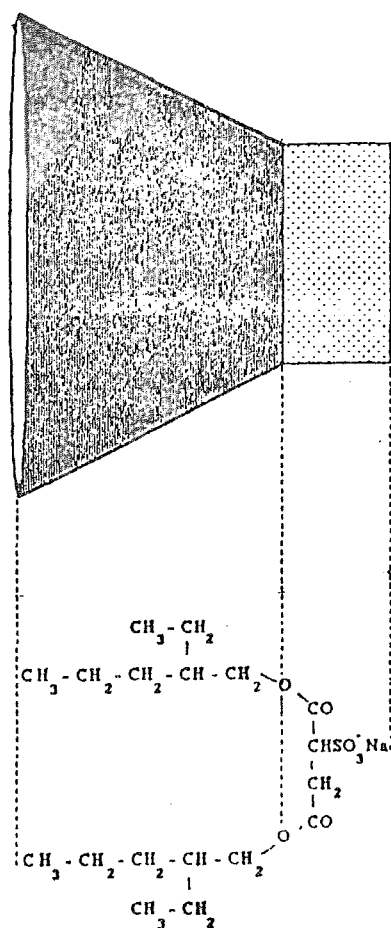


Figura III.2 Forma y fórmula desarrollada del aerosol OT (AOT). (Tomada de Pileni, 1993)

III.1.2 Algunos Antecedentes.

Las micelas y las micelas invertidas han sido utilizadas en el estudio de precipitación y cristalización, catálisis, semiconductores y como modelos simples de membranas (Fendler, 1987). Dentro de esta gama de estudios, las interacciones entre micelas invertidas y alcoholes resultaron atractivas para el presente trabajo debido al trabajo previo que sobre la autoasociación de alcoholes y la formación de complejos entre

un alcohol y un aceptor de protones se ha realizado. Desde el punto de vista biológico, la interacción de alcoholes con modelos de membranas resulta interesante porque se sabe que actúan como anestésicos. Pringle *et al.* (1981) mostraron que la potencia anestésica de los n-alcoholes se incrementa al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada de éste y desaparece bruscamente cuando la cadena contiene 14 carbonos. Ménassa y Sandorfy (1985) motivados por este hallazgo, estudiaron mediante espectroscopía IR, la interacción de micelas invertidas de AOT en CCl_4 con los alcoholes lineales, algunos alcoholes ramificados y otras sustancias de interés biológico como el colesterol y algunos de sus derivados (Ménassa *et al.*, 1986). Los resultados muestran que la interacción se realiza entre el grupo OH del alcohol y el grupo sulfonato del AOT, lo cual indica que el alcohol penetra las micelas. En el caso de los n-alcoholes, las constantes de equilibrio decrecen con el incremento de la longitud de la cadena en el alcohol alifático, por lo cual al aumentar dicha cadena, la penetración por parte del alcohol se dificulta. El alcohol ramificado 4-decanol presenta una constante de equilibrio pequeña porque le es más difícil penetrar hasta el grupo sulfonato. El colesterol, a pesar de su voluminosa cadena hidrocarbonada, tiene una constante de equilibrio semejante a la de un alcohol de cadena corta, es decir, logra penetrar la micela, pero el colestanol, que no presenta dobles ligaduras en su estructura, tiene una constante de equilibrio pequeña induciendo a pensar que la planaridad que la doble ligadura introduce a la molécula de colesterol es importante para cruzar el cinturón hidrofóbico de las moléculas invertidas de AOT. Esta hipótesis es confirmada a través del estudio de la interacción de estas micelas con el 7-dehidrocolesterol, que contiene dos dobles ligaduras, pues la constante de equilibrio obtenida corresponde a la de un alcohol lineal de cadena corta.

Un estudio basado en la medición de la capacidad calorífica de las soluciones micelares promete resultados interesantes dado que esta propiedad termodinámica refleja sensiblemente la estructura de un sistema. Patterson y Costas (Costas and Patterson, 1985) basados en el modelo de asociación de Treszczanowicz-Kehiaian (TK) (Kehiaian et Treszczanowicz, 1969) iniciaron el estudio de la autoasociación de alcoholes lineales en disolventes inertes utilizando esta técnica calorimétrica, y posteriormente este estudio se amplió a los alcoholes ramificados (Cáceres-Alonso *et al.*, 1988), fenóles (Pérez-Casas

1989, Pérez-Casas *et al.*, 1991) y (de particular importancia para el presente trabajo) a la formación de un complejo entre un aceptor de protones y un alcohol lineal (Costas *et al.*, 1989). En este último trabajo se midió la capacidad calorífica del sistema hexanol + (acetato de metilo en dodecano) y los resultados fueron interpretados ajustando el modelo TK modificado obteniendo la constante de equilibrio y el cambio de entalpía para la formación del complejo formado entre el acetato de metilo que actúa como aceptor de protones y el hexanol.

Considerando que el AOT puede actuar como un aceptor de protones frente a un alcohol, se planteó estudiar el efecto que tiene el agregar un alcohol a las micelas invertidas de AOT en n-decano (nC_{10}) a $R=10$, usando la misma técnica calorimétrica, esto para poder compararlo con los antecedentes mencionados y ampliar este estudio a otros alcoholes lineales, ramificados y sustancias de interés biológico, viendo la posibilidad de correlacionarlos con los resultados de Ménassa y Sandorfy, y aportar nuevos datos al estudio de interacciones huésped-anfitrión en el caso alcohol-micela. Con el objeto de comparar las interacciones alcohol-AOT cuando hay micelas invertidas y cuando no las hay, también se realizó el estudio del efecto que tiene el agregar un alcohol al sistema binario AOT-n-decano, es decir, sin agregar agua ($R=0$).

La determinación experimental de la estructura de las micelas de AOT en n-decano + W, es primordial en este estudio para poder interpretar los resultados calorimétricos obtenidos, ya que necesitamos tener una imagen de los componentes que interactúan para poder proponer el mecanismo a través del cual lo hacen. La técnica de dispersión de luz permite determinar el coeficiente de difusión que se encuentra relacionado con el radio hidrodinámico mediante la ecuación de Stokes-Einstein. La determinación de los coeficientes de difusión de todos los sistemas estudiados en este trabajo, fue hecha en el Laboratorio de Rayleigh - Brillouin del Instituto de Física de la UNAM.

III.2 Determinación de capacidades caloríficas

Se midieron las capacidades caloríficas molares aparentes, ϕ_c , a 298.15 K de una serie de alcoholes ($C_mH_{2m+1}OH$ con $m = 1,2,3,4,6,8,12$ y 16) y 2-metilciclohexanol

(mezcla de isómeros), 3-etil-3-pentanol y colesterol en las mezclas alcohol + (p %w AOT + n-decano) para ambos valores de R donde p es el valor del porcentaje en peso de AOT en la mezcla binaria (AOT + n-decano) en ambos casos: R=0 y 10. Para metanol y 1-hexanol, las mediciones fueron hechas para diferentes valores de p como función de la concentración de alcohol (desde una concentración extremadamente diluida hasta 5 %w, excepto para aquellos casos donde la solubilidad del alcohol es menor). Para todos los otros alcoholes p=5. También se determinaron las capacidades caloríficas para la mezcla binaria (AOT+n-decano), para la mezcla binaria (AOT + W + n-decano) y para la mezcla ternaria 1-hexanol + (bis(2-etilhexil)succinato) + n-decano.

Las capacidades caloríficas volumétricas fueron medidas utilizando un microcalorímetro de flujo Picker (Sodev, Inc., Canada) y fueron convertidas a capacidades caloríficas molares mediante las densidades medidas con un densímetro de celda vibratoria (Sodev Inc., Canada). Las técnicas utilizadas y los errores asociados a cada propiedad se encuentran reportados con detalle en el apéndice A. Los datos experimentales de ϕ_c para todas las mezclas se encuentran en el apéndice B. La tabla III.1 muestra los volúmenes molares de todos los compuestos utilizados en este trabajo, así como los cocientes de volúmenes molares empleados en el modelo TK.

A partir de la capacidad calorífica medida para una solución, pueden calcularse diferentes capacidades caloríficas molares aparentes. Por ejemplo para una solución cuaternaria del tipo alcohol+(AOT+n-decano) a R=10, se puede calcular ϕ_c para el alcohol, ϕ_c para el conjunto (AOT-W), ϕ_c para el conjunto (AOT-nC₁₀-W) o para otros conjuntos. En general, la expresión para calcular la capacidad calorífica molar aparente de un componente o de un conjunto α es:

$$\phi_{c,\alpha} = \frac{(C_p^{sol} - x_\beta C_{p,\beta})}{x_\alpha} \quad (III.1)$$

donde C_p^{sol} es la capacidad calorífica medida de la solución y $x_\alpha + x_\beta = 1$. Dependiendo de cada caso, α y β representan diferentes componentes. Los casos de interés en este trabajo son los siguientes: i) para las mezclas binarias AOT + n-decano (R=0), α =AOT y β = nC₁₀; ii) para las mezclas ternarias AOT +W +n-C₁₀ (R=10), α = AOT-W y β = n-C₁₀, iii) para

las mezclas ternarias alcohol + AOT + nC₁₀, α = alcohol y β = AOT-nC₁₀ y iv) para las mezclas cuaternarias alcohol + AOT + W + nC₁₀, α = alcohol y β = AOT-W-nC₁₀. En los casos iii) y iv), C_{p, β} se midió usando nC₁₀ como líquido de referencia. La tabla III.2 reporta los $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ calculados con la ecuación (II.17) para el metanol y el 1-hexanol a diferentes valores de p a R=0 y R=10.

TABLA III.1. Volúmenes molares para los alcoholes puros en cm³ mol⁻¹ y cocientes de volúmenes molares empleados en el modelo TK a 25°C

Alcohol	V	r ^a	r ^b	r ₁ ^c	r _A ^d
		R = 0	R = 10		
metanol	40.74 ^e	10.14	1.32	4.81	1.00
etanol	58.67 ^e	7.04	0.92	3.34	1.44
1-propanol	75.16 ^f	5.50	0.72	2.61	1.85
1-butanol	91.92 ^e	4.50	0.59	2.13	2.26
1-hexanol	125.37 ^e	3.30	0.43	1.56	3.08
1-octanol	158.51 ^f	2.61	0.34	1.24	3.89
1-dodecanol	224.63 ^e	1.84	0.24	0.87	5.52
1-hexadecanol	292.22 ^e	1.41	0.18	0.67	7.18
3-ethyl-3-pentanol	138.41 ^g	2.99	0.39	1.42	3.40
2-methylcyclohexanol	123.28 ^h	3.35	0.44	1.59	3.03
cholesterol	359.58 ⁱ	1.15	0.15	0.54	8.83

^ar = V_{AOT} / V_{alcohol} con V_{AOT} = 413.20 cm³ mol⁻¹ de (Caryl, 1941). ^br = V'_{AOT} / V_{alcohol} con V'_{AOT} = x_{AOT}V_{AOT} + x_WV_w = 53.93 cm³ mol⁻¹. ^cr₁ = V_{n-decane} / V_{alcohol} con V_{n-decane} = 195.92 cm³ mol⁻¹ de (Andreoli-Ball *et al.*, 1988). ^dr_A = V_{alcohol} / 40.7 and r_B = V_{AOT} / 40.7 = 10.15. ^ede (Andreoli-Ball *et al.*, 1988). ^fde (Riddick *et al.*, 1986). ^gde (Cáceres-Alonso *et al.*, 1988). ^hde (Trejo *et al.*, 1991) (mezcla de isómeros). ⁱde (Costas and Patterson 1985).

TABLA III.2: Límite de la capacidad calorífica molar aparente a 25°C para metanol y 1-hexanol en mezclas alcohol + (p %w AOT + n-C₁₀) con R=0 y R=10

Metanol R = 0		Metanol R = 10	
p	lim $\phi_c(\text{asoc})/ J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p	lim $\phi_c(\text{asoc})/ J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
1.05	137 ± 16	0.21	128 ± 37
2.03	176 ± 11	0.43	134 ± 27
2.54	201 ± 11	0.51	246 ± 20
3.04	191 ± 15	1.24	281 ± 16
3.04	190 ± 11	1.60	242 ± 10
3.60	257 ± 12	1.91	190 ± 11
3.77	206 ± 12	2.35	188 ± 19
5.00	214 ± 14	3.55	157 ± 10
6.22	179 ± 11	4.33	141 ± 10
7.50	144 ± 11	7.27	105 ± 12
10.28	144 ± 11	13.04	101 ± 12
13.25	142 ± 12		

1-hexanol R = 0		1-hexanol R = 10	
p	lim $\phi_c(\text{asoc})/ J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p	lim $\phi_c(\text{asoc})/ J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
0.48	19 ± 20	2.16	106 ± 11
2.02	106 ± 16	2.20	125 ± 11
5.05	176 ± 13	3.01	133 ± 11
10.25	164 ± 10	3.79	152 ± 11
16.29	132 ± 10	5.30	144 ± 10
		8.62	133 ± 11
		10.14	130 ± 11
		11.34	142 ± 10
		15.05	109 ± 11

En el estudio de sistemas micelares, algunos autores (Morel et Morel-Desrosiers, 1984, Tanaka and Adachi, 1991) utilizan la ecuación

$$\phi_c^{MM} = Mc + \frac{1000(c - c_0)}{m} \quad (\text{III.2})$$

donde ϕ_c^{MM} es la capacidad calorífica molar aparente de la materia micelar, *i. e.* el conjunto AOT-W, c y c_0 son los calores específicos ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$) de la solución y del disolvente respectivamente, m es la molalidad del AOT en $n\text{C}_{10}$ y M es la masa molar de la materia micelar calculada como $M = M_{\text{AOT}} + RM_w$. En el caso de una solución cuaternaria del tipo alcohol + (AOT + $n\text{C}_{10}$) a $R=10$, $M = M_{\text{AOT}} + RM_w + R'M_{\text{OH}}$ donde M_{OH} es la masa molar del alcohol y $R' = [\text{OH}]/[\text{AOT}]$. A partir de las ecuaciones (III.1) y (III.2) se puede demostrar fácilmente que $\phi_{c,\alpha} = \phi_c^{MM} / (1+R)$ y $\phi_{c,\alpha} = \phi_c^{MM} / (1+R+R')$ con $\alpha = \text{AOT-W}$ y $\alpha = \text{AOT-W-OH}$ para las soluciones ternarias y cuaternarias respectivamente.

III.3 Determinación de los coeficientes de difusión y el radio hidrodinámico.

Los coeficientes de difusión y los radios hidrodinámicos de los sistemas ternarios AOT + $n\text{C}_{10}$ a $R=10$ y de los sistemas cuaternarios alcohol + (AOT 13 %w + $n\text{C}_{10}$) a $R=10$ para todos los alcoholes estudiados en este trabajo, fueron determinados por la técnica de correlación de fotones (DLS, dynamic light scattering). A partir de los coeficientes de difusión (D) y bajo la hipótesis de que a alta dilución las micelas invertidas pueden ser modeladas como partículas esféricas que realizan un movimiento Browniano, el radio hidrodinámico (r_h) de éstas puede ser determinado a través de la relación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad (\text{III.3})$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y η es la viscosidad del disolvente. Cuando la concentración de micelas en el medio aumenta, el coeficiente de difusión está dado por

$$D(\phi') = D_0(1 + k_1\phi' + k_2\phi'^2 + \dots) \quad (\text{III.4})$$

donde las k_i son constantes y la fracción volumétrica $\phi' = 1 - (V_s/V_m)$ donde V_s es el volumen del disolvente añadido para formar un volumen total V_m de solución. Los coeficientes de difusión $D(\phi')$ a diferentes fracciones volumétricas ϕ' fueron medidos para el sistema AOT + W + n-decano a $R=41.2$ y 25°C para obtener el valor límite D_0 y de allí el radio hidrodinámico de las micelas invertidas. Este valor concuerda con el reportado en la literatura dentro de los límites de error (Dozier *et al.*, 1987)

En este trabajo se utilizó un rayo láser de argón (Spectra Physics 2060-4S) operando a una longitud de onda de 514.5 nm, un fotomultiplicador (Thorn Emi 9863/100, un preamplificador/discriminador ALV/PM-PD y un correlador digital (ALV-5000). Una descripción detallada de esta técnica se encuentra reportada en el apéndice A.

III.4 Determinación de las viscosidades.

Las viscosidades dinámicas de las mismas muestras que fueron estudiadas por DLS, fueron determinadas a 298.15 K con un viscosímetro Canon Fenske. Estas viscosidades dinámicas fueron convertidas en viscosidades cinemáticas a través de sus densidades medidas con el densímetro de celda vibratoria Picker.

III.5 Resultados y discusión.

III.5.1 Sistema AOT + W + n-decano

III.5.1.1 Dispersión de luz.

El primer sistema estudiado por DLS fue AOT + W + nC₁₀ a R=10. Empleando la ecuación (III.4) se obtuvo $D_0 = 4.61 \times 10^{-11} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ y $k_1 = -28.8$ para dar un radio hidrodinámico de 5.5 nm. Este radio es un poco mayor que el extrapolado de los datos de Dozier *et al.* (Dozier *et al.*, 1987) medidos a R=24.7, 32.9 y 41.2. Esto puede ser probablemente debido a que las micelas son más pequeñas a R=10 y las fluctuaciones de densidad causadas por el movimiento browniano de las micelas a alta dilución son difíciles de detectar por esta técnica. Otra posible razón para explicar esta diferencia es que este valor de R el sistema micelar se encuentra cerca de un área de transición de fase, como se muestra en la figura III.3 en la cual coexisten diferentes micelas invertidas con características estructurales ligeramente diferentes. Esto está sustentado por dos resultados encontrados en la literatura: *i*) una medición de pesos moleculares promedio aparente por centrifugación y un estudio de RMN de protones del sistema AOT + W + isooctano realizado por Eicke (Eicke and Kvita, 1984), en el que se muestra que entre R=6 y R=12 hay una región de transición entre micelas hinchadas y microemulsiones y *ii*) una respuesta dieléctrica anormal en el sistema AOT + W + ciclohexano entre R=5 y R=15 estudiada por Tanaka *et al.* (Tanaka *et al.*, 1995) que es atribuida a un cambio en la polaridad del núcleo de agua debido a que existen dos diferentes estructuras de micelas invertidas. Nuestros propios resultados preliminares (no presentados en este trabajo) para el sistema AOT + W + nC₁₀ parecen confirmar la existencia de esta región de transición. Encontramos un comportamiento anormal de D_0 como función de R: partiendo de altos valores de R (41), D_0 disminuye al disminuir R hasta alcanzar un mínimo entre R=14 y R=18 para después aumentar para valores menores de R con una pendiente diferente a aquélla que se tiene a valores de R altas. Creemos que es importante verificar estos datos por lo cual lo proponemos como trabajo a futuro.

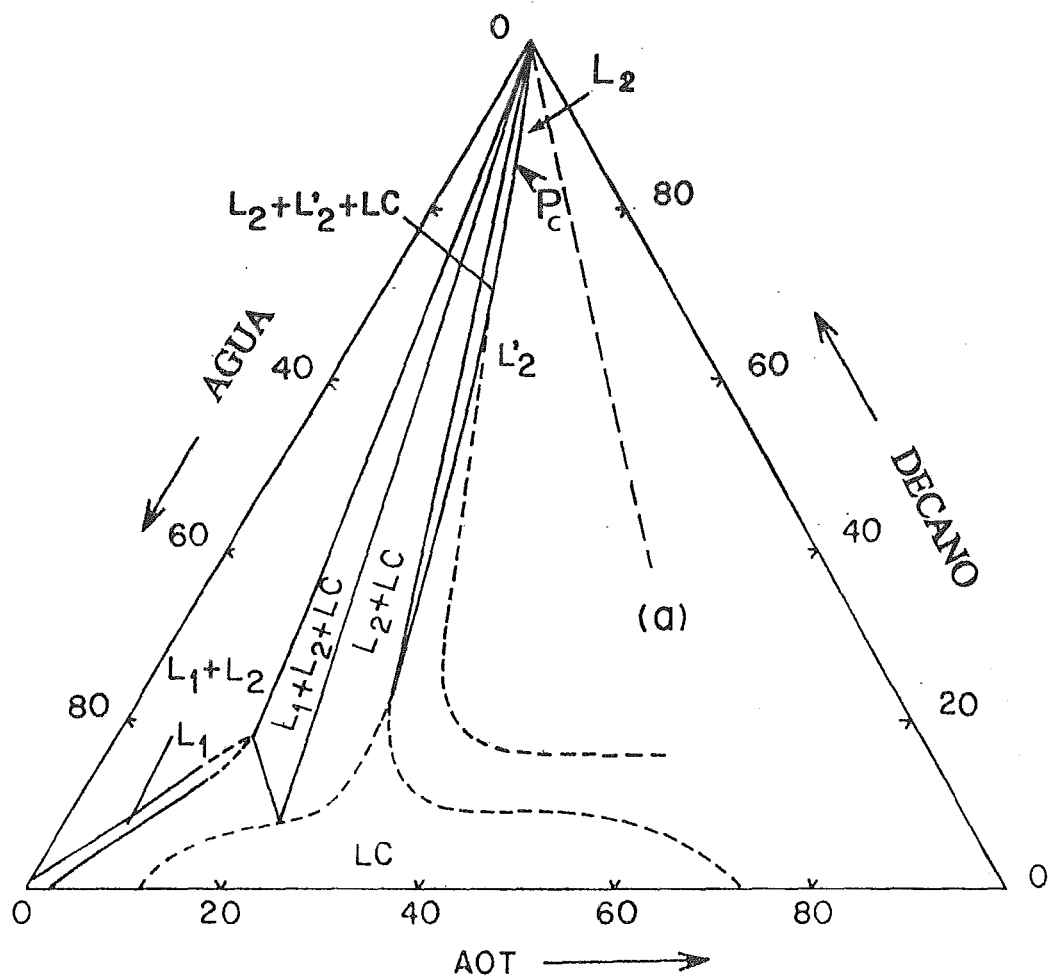


Figura III.3 Diagrama de fases del sistema AOT-n-decano-agua. (a) representa $R = 10$. Tomado de (Larché and Delord, 1985).

III.5.1.2 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica molar aparente para el AOT en el sistema AOT + n-C₁₀ (R=0) y para el conjunto AOT + W + nC₁₀ en el sistema AOT + W + nC₁₀ obtenido utilizando las ecuaciones (III.1) y (III.2) se muestran en la figura III.4. Para el caso en que R=0, MM es solamente el AOT por lo tanto ambas ecuaciones dan el mismo resultado. Para comparar, datos similares de Morel (Morel et Morel-Desrosiers, 1984) y de Tanaka (Tanaka *et al.*, 1991) usando nC₁₀ y ciclohexano como disolventes respectivamente, son presentados también. En este caso se observa una excelente concordancia entre nuestros datos y los de la literatura. Esta concordancia es igualmente buena para el caso en que R=10 cuando comparamos nuestros datos con los de Morel. De esta figura también se puede observar que el comportamiento del AOT es el mismo en ambos disolventes inertes. Al añadir agua al sistema AOT + nC₁₀, la curva correspondiente a R=0 se desplaza en diferentes direcciones dependiendo de la manera como se calcule ϕ_c . La ecuación III.1 considera como soluto a una molécula de AOT + R moléculas de agua y la ecuación III.2 considera una "molécula promedio de soluto" a la cual llamamos materia micelar formada por una molécula de AOT y R de agua. Esto queda claro si observamos que la diferencia entre las curvas a R=10 y R=0 a $m > 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$, es un valor promedio de $764 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, muy cercano a 750 J K^{-1} , que sería la capacidad calorífica de 10 moles de agua. Estas observaciones fueron hechas con anterioridad por Morel (Morel et Morel-Desrosiers, 1984) y Tanaka (Tanaka *et al.*, 1991) e implican que el agua que se encuentra en el núcleo, tiene un comportamiento similar al del agua pura. Esto es sorprendente porque se sabe que la mayor cantidad de agua que se encuentra unida al AOT, *i.e.* el agua de hidratación, corresponde a un valor de $R \cong 10$ (Eicke and Kvita 1984).

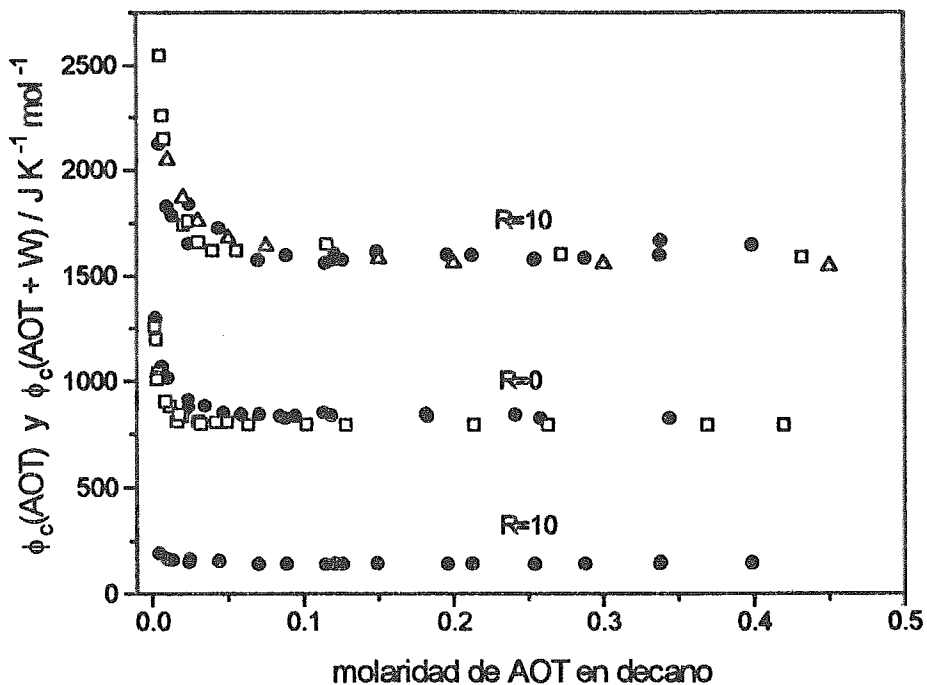


Figura III.4 Capacidad calorífica molar aparente (●) a 25°C del AOT en AOT + nC₁₀ (R=0) y de AOT-W en la mezcla AOT + W + nC₁₀ usando las ecuaciones (III.1) y (III.2) determinadas en este trabajo. Para R=0, ambas ecuaciones dan el mismo resultado pero para R=10 son diferentes. Los datos para AOT + W + nC₁₀ de (Morel et Morel-Desrosiers, 1984) (Δ) y los datos de AOT + W + ciclohexano de (Tanaka and Adachi, 1991) (□) son también reportados para ser comparados.

III.5.2 Sistemas Alcohol + AOT + W + n-decano

III.5.2.1 Viscosidades, coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos.

Las densidades, viscosidades, coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos de los sistemas alcohol + (13 %w AOT + nC₁₀) a R=10 estudiados por DLS en este trabajo se encuentran reportados en la tabla III.3.

Las viscosidades cinemáticas η medidas a 298.15 K como función de la concentración de alcohol para las mezclas cuaternarias alcohol + (13 %w AOT + nC₁₀) a R=10 se muestran en la figura III.5. En los casos de metanol, etanol, hexanol y hexadecanol, las mediciones fueron hechas hasta una concentración de alcohol muy cercana al límite de solubilidad.

TABLA III.3. Densidad, viscosidad, coeficiente de difusión y radio hidrodinámico para los sistemas alcohol + (AOT 13 %w + n-decano) estudiados por dispersión de luz.

metanol				
alcohol w%	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0	7.71627	2.583	2.403	5.50
0.78	7.72034	2.572	1.454	5.84
0.85	7.71928	2.544	1.196	7.18

etanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.51	7.68510	2.686	1.501	5.42
0.79	7.69074	2.683	1.149	7.08

propanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.22	7.70747	2.500	2.011	4.34
0.5	7.71380	2.417	2.188	4.13
1.06	7.71836	2.172	1.890	5.32
3	7.72266	1.752	2.619	4.76
4.98	7.72940	1.588	2.110	6.51

butanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.53	7.73267	2.169	1.823	3.55
1.04	7.73375	1.941	2.840	3.51
2.12	7.73645	1.632	3.204	3.51
3.21	7.73926	1.530	4.077	3.50

1-hexanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.51	7.72143	1.588	3.470	3.96
1.02	7.72445	1.548	4.974	2.84
2.01	7.72747	1.391	6.621	2.37

1-hexadecanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.5	7.71952	1.800	3.083	3.94
1.27	7.72138	1.750	4.438	3.02
1.78	7.72296	1.680	4.878	2.57

3-ethyl-3-pentanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.27	7.69839	2.387	2.530	3.62
0.79	7.71469	1.869	3.271	3.57
1.05	7.72294	1.761	3.381	3.67
1.62	7.72657	1.593	4.099	3.34
2.66	7.73192	1.456	5.238	2.86
5.77	7.74822	1.360	5.238	3.07

2-methylcyclohexanol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.43	7.71442	2.134	2.681	3.81
1.02	7.72744	1.755	3.864	3.32
1.97	7.7373	1.525	3.640	3.93
2.9	7.74948	1.446	3.944	3.83

cholesterol				
alcohol %w	$\rho / 10^2 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$D / 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$r_h / 10^{-9} \text{ m}$
0.5	7.71956	2.015	2.028	5.34
1.0	7.72930	1.965	3.380	3.29
2.03	7.75056	1.689	5.257	2.46
2.96	7.76866	1.635	5.245	2.55

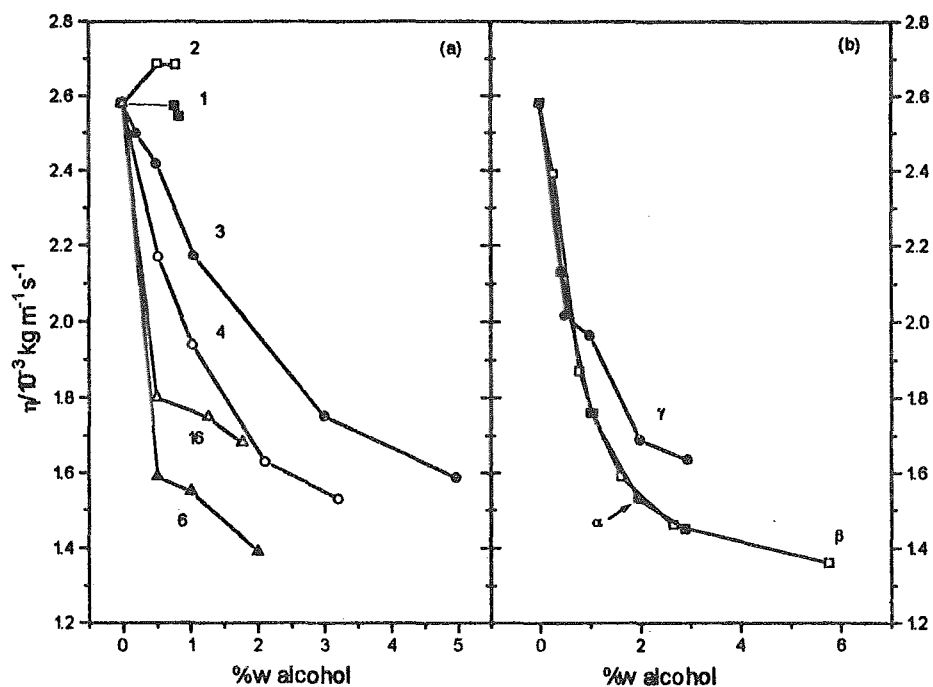


Figura III.5. Viscosidades de los sistemas cuaternarios alcohol + (AOT 13 %w + n-decano) con R=10. En (a) los alcoholes son lineales y el número representa el número de átomos de carbono. En (b) los alcoholes son ramificados y las letras representan: (α) a la mezcla de isómeros de metilciclohexanol; (β) al 3-etil-3-pentanol y (γ) al colesterol.

En estas figuras se observa que la adición de un alcohol afecta la viscosidad del sistema micelar AOT + W + nC₁₀ de diferente manera dependiendo de la longitud de la cadena del alcohol, mientras que la adición de metanol o etanol casi no afecta la viscosidad, la adición de un alcohol de cadena más larga la abate a medida que la cadena crece siendo el 1-hexanol el alcohol lineal, entre los estudiados aquí, el que la abate más. El 1-hexadecanol presenta un comportamiento entre el del 1-butanol y el del 1-hexanol. El 2-metilciclohexanol y el 3-etil-3-pentanol al ser añadidos al sistema micelar AOT + W + nC₁₀ provocan una disminución de la viscosidad semejante a la que provoca un alcohol de cadena mediana (1-hexanol) y el colesterol presenta un comportamiento similar al de un alcohol de cadena larga.

La figura III.6 muestra los valores de los coeficientes de difusión medidos a 298.15 K. El valor de D para cero concentración de alcohol, es $2.403 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Nuevamente se observa una diferencia muy clara cuando se añaden alcoholes de diferente longitud de cadena al sistema micelar. D decrece al añadir metanol y etanol, permanece prácticamente constante al añadir propanol y aumenta al añadir 1-butanol, 1-hexanol o 1-hexadecanol, siendo el 1-hexanol aquél que muestra el mayor efecto de entre los alcoholes lineales aquí presentados.

Los radios hidrodinámicos r_h de las micelas invertidas en presencia de un alcohol fueron determinados a partir de los coeficientes de difusión a través de la ecuación (III.3) considerando la viscosidad y la densidad del medio medidas experimentalmente. Los resultados se muestran en la figura III.7a y III.7b. Se observa claramente que la adición de metanol o etanol al sistema micelar tiene un efecto diferente al de los demás alcoholes: r_h se incrementa al agregar metanol o etanol, se mantiene prácticamente constante cuando se agrega propanol y disminuye cuando se agrega un alcohol de cadena más larga o alguno de los alcoholes no lineales estudiados en este trabajo. Recientemente Lin *et al.* (Lin and Hu, 1996) encontraron un comportamiento similar en un estudio de DLS que hicieron sobre el efecto que los alcoholes tienen en microemulsiones (R=30) de AOT + W + nC₁₀. Para su comparación, nuestros resultados se encuentran reportados en la figura III.7c junto a los de Lin y los de Howe *et al.* (Howe *et al.*, 1984) quienes utilizan la técnica de

SANS para estudiar las microemulsiones de alcohol + AOT + W + n-heptano a R=20. En esta gráfica

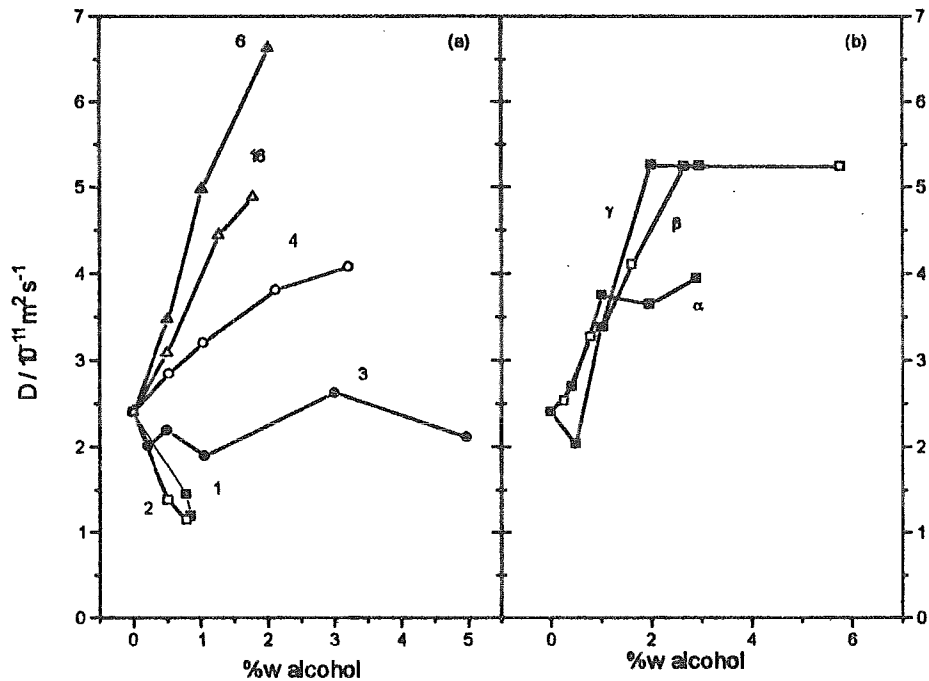


Figura III.6 Coeficientes de difusión de los sistemas cuaternarios alcohol + (AOT 13 %w + n-decano) con R=10. En (a) los alcoholes son lineales y el número representa el número de átomos de carbono. En (b) los alcoholes son ramificados y las letras representan: (α) a la mezcla de isómeros de metilciclohexanol; (β) al 3-etil-3-pentanol y (γ) al colesterol.

se presentan los r_h de estos sistemas a concentración constante de 0.44%w de alcohol en el caso de nuestros datos y los de Lin. En el caso de los datos de Howe la concentración cambia ligeramente para cada uno de los alcoholes presentados. En esta gráfica se observa que para un alcohol dado, r_h aumenta al aumentar R, yendo del dominio de las micelas (R=10) al de las microemulsiones (R=30). Al aumentar el número de carbonos, el

comportamiento en todos los casos es cualitativamente similar independientemente del valor de R.

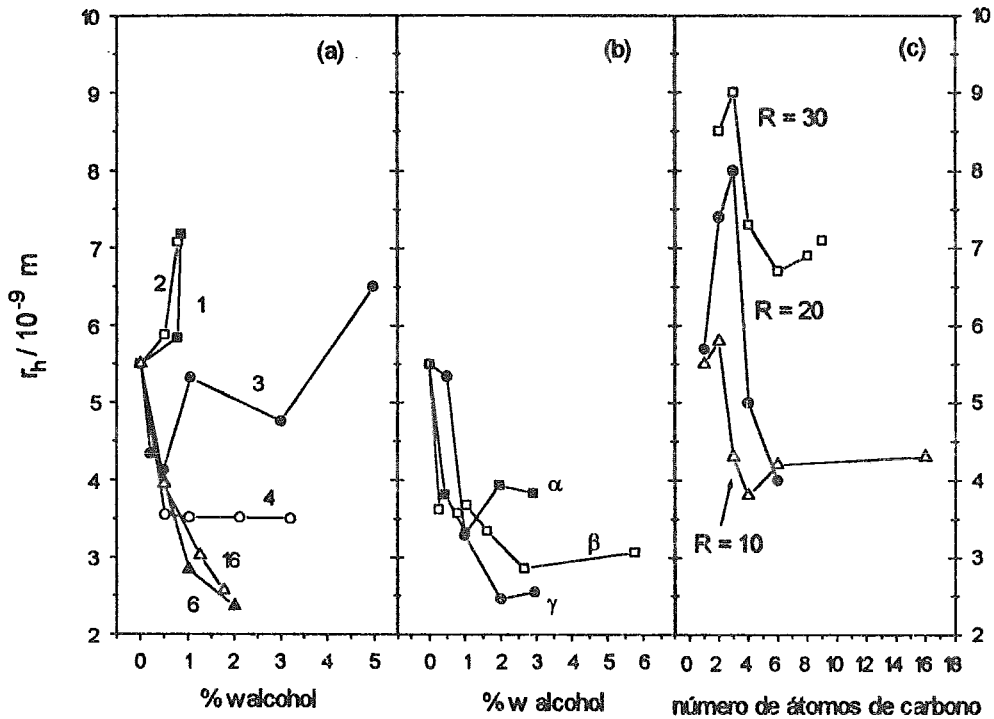


Figura III.7 Radios hidrodinámicos de las micelas invertidas en presencia de un alcohol. En (a) los alcoholes son lineales y el número representa el número de átomos de carbono. En (b) los alcoholes son ramificados y las letras representan: (α) a la mezcla de isómeros de metilciclohexanol; (β) al 3-etil-3-pentanol y (γ) al colesterol. En (c) se presenta el radio hidrodinámico de las micelas en presencia de un alcohol en función del número de átomos de carbono. Los datos a $R=10$ son de este trabajo, los datos a $R=20$ provienen de (Howe *et al.*, 1986) y los datos a $R=30$ provienen de (Lin and Hu, 1996). Para $R=10$ y $R=30$, la concentración de alcohol es 0.4% w mientras que para $R=20$ las concentraciones son: 0.46 %w para metanol, 0.65 para etanol, 0.84 para propanol, 1.0 para butanol y 1.38 para hexanol.

El hinchamiento de las micelas invertidas al agregar un alcohol de cadena corta, junto con el comportamiento de las viscosidades, sugiere que el metanol y el etanol se encuentran atrapados en el núcleo de agua de la micela mientras que los otros alcoholes lineales y no lineales están dispersos en el disolvente o probablemente incorporados a la micela. Esto está de acuerdo con el comportamiento de solubilidad de los alcoholes en agua y en nC_{10} . Mientras que el metanol y el etanol son solubles en agua y poco solubles en nC_{10} , para los alcoholes lineales de cadena más larga y los no lineales sucede lo contrario. Los resultados de DLS discutidos en esta sección serán útiles en la discusión de capacidades caloríficas que a continuación se presenta.

III.5.2.2 Capacidades caloríficas aparentes.

En este trabajo se utilizó la ecuación (III.1) con $\alpha = \text{alcohol}$ para estudiar el comportamiento de los sistemas alcohol + (AOT p %w + nC_{10}) a $R=0$ y 10 primero porque deseamos estudiar el efecto que un alcohol causa al ser añadido a un sistema micelar y segundo para poder correlacionar nuestros resultados con los obtenidos para otros sistemas anteriormente estudiados como son la autoasociación de alcoholes lineales (Costas and Patterson, 1985), y no lineales (Cáceres-Alonso *et al.*, 1988) y la formación de un complejo entre un alcohol y un aceptor de protones (Costas *et al.*, 1989).

La figura III.8a muestra los resultados experimentales para $\phi_c(\text{asoc})$ del 1-hexanol en la mezcla 1-hexanol + (AOT p %w + n-decano) a $R=0$ en función del porcentaje en peso del 1-hexanol. En la mezcla binaria alcohol- nC_{10} , la capacidad calorífica aparente presenta un máximo en este intervalo de concentraciones como la predice la teoría TK. Este comportamiento proviene de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de alcohol para formar multímeros, preferentemente tetrámeros (Andreoli-Ball *et al.*, 1988). El $\phi_c(\text{asoc})$ del alcohol en el sistema 1-hexanol + (AOT 2%w + nC_{10}) a $R=0$ es muy semejante al del sistema 1-hexanol + nC_{10} , porque hay muy pocas moléculas de AOT que puedan formar un complejo con el alcohol por lo que la autoasociación del alcohol es el efecto predominante. A medida que la concentración de AOT aumenta, el $\phi_c(\text{asoc})$ cae. Esta caída corresponde a una disminución en el grado de autoasociación que

es reemplazada por la formación de complejos entre AOT y el alcohol. Observando los límites $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$, se ve que a medida que aumenta la concentración de AOT, este límite aumenta, alcanza un máximo y después disminuye. Este comportamiento es también descrito por el modelo TK a través de la ecuación (II.15).

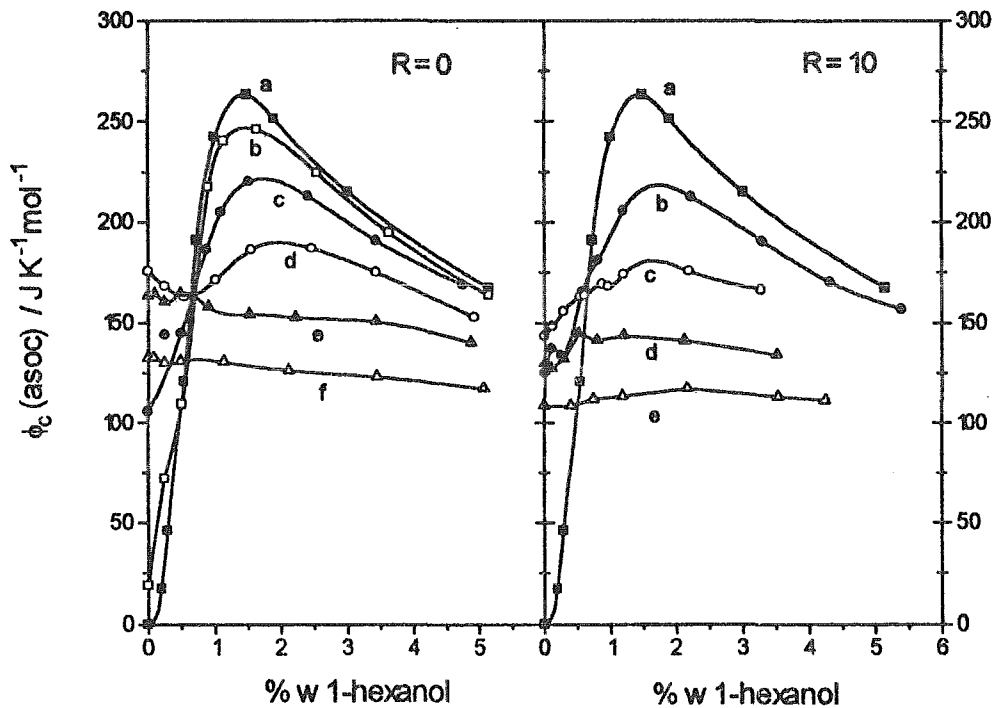


Figura III.8 Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental a 25°C para 1-hexanol en la mezcla 1-hexanol + (AOT p %w + n-decano) a R=0 y R=10 en función del porcentaje en peso del 1-hexanol. Los valores de p son los siguientes: para R=0, 0.0 en (a), 0.48 en (b), 2.02 en (c), 5.05 en (d), 10.25 en (e) y 16.29 en (f); para R=10, 0.0 en (a), 2.2 en (b), 5.30 en (c), 10.14 en (d) y 15.05 en (e).

La figura III.8b muestra los resultados experimentales para $\phi_c(\text{asoc})$ del 1-hexanol en la mezcla 1-hexanol + (AOT p %w + W + n-decano) a R=10 en función del porcentaje en peso de 1-hexanol. Estos sistemas presentan un comportamiento cualitativamente similar a aquéllos en los cuales R=0, pero en la figura III.9 se puede observar en detalle el comportamiento para tres pares de sistemas con el mismo porcentaje de AOT, uno a R=0 y otro a R=10. Es claro que $\phi_c(\text{asoc})$ es menor para el caso en el cual R=10, siendo la diferencia mayor en el lím $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ esto es atribuido al hecho de que el sistema AOT + nC₁₀ se estructura de diferente manera en presencia de agua, pues como hemos visto anteriormente, en ausencia de agua no se forman micelas. Por ello en el caso R=0, la interacción se presenta entre moléculas de AOT libre y moléculas de alcohol, y en el caso R=10 el AOT se encuentra preferentemente formando micelas invertidas de tal manera que la interacción es alcohol-micela.

La posibilidad de determinar el grupo funcional del AOT con el cual se realiza la interacción alcohol-AOT, hace interesante el estudio de la interacción entre el 1-hexanol y el succinato de dioctilo (DOS), una molécula muy semejante al AOT en la cual la cabeza polar del mismo (SO₃Na) no existe y cuyas propiedades dieléctricas han sido comparadas con las del AOT por Tanaka *et al.* (Tanaka *et al.*, 1996). La figura III.10 muestra $\phi_c(\text{asoc})$ para los sistemas 1-hexanol + nC₁₀, 1-hexanol + (AOT 5% w + nC₁₀) a R=0 y 1-hexanol + (DOS 5% w + nC₁₀). Se observa que mientras que para el alcohol en presencia de AOT el máximo en $\phi_c(\text{asoc})$ casi desaparece, en presencia de DOS este máximo se preserva pero es menor que en el sistema 1-hexanol + nC₁₀. La disminución del máximo en $\phi_c(\text{asoc})$ es atribuida a la formación de un complejo entre el grupo OH del alcohol y el grupo carbonilo actuando como aceptor de protones (Costas *et al.*, 1989). Este resultado nos permite deducir que la interacción predominante entre alcohol-AOT se realiza a través del grupo OH del alcohol y la cabeza polar del tensoactivo.

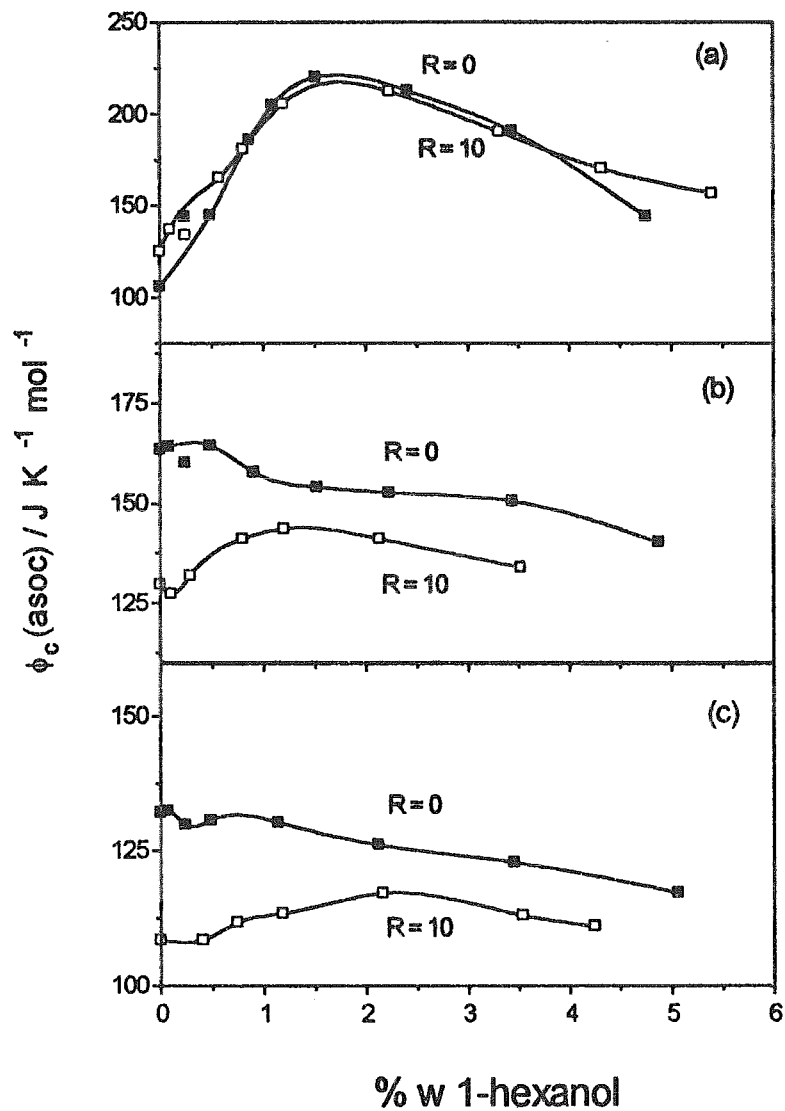


Figura III.9 Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental a 25°C para 1-hexanol en la mezcla 1-hexanol + (AOT p %w + n-decano) a $R=0$ y $R=10$ en función del porcentaje en peso del 1-hexanol. Los valores de p son los siguientes: para $R=0$, 2.02 en (a), 10.25 en (b) y 16.29 en (c); para $R=10$, 2.2 en (a), 10.14 en (b) y 15.05 en (c).

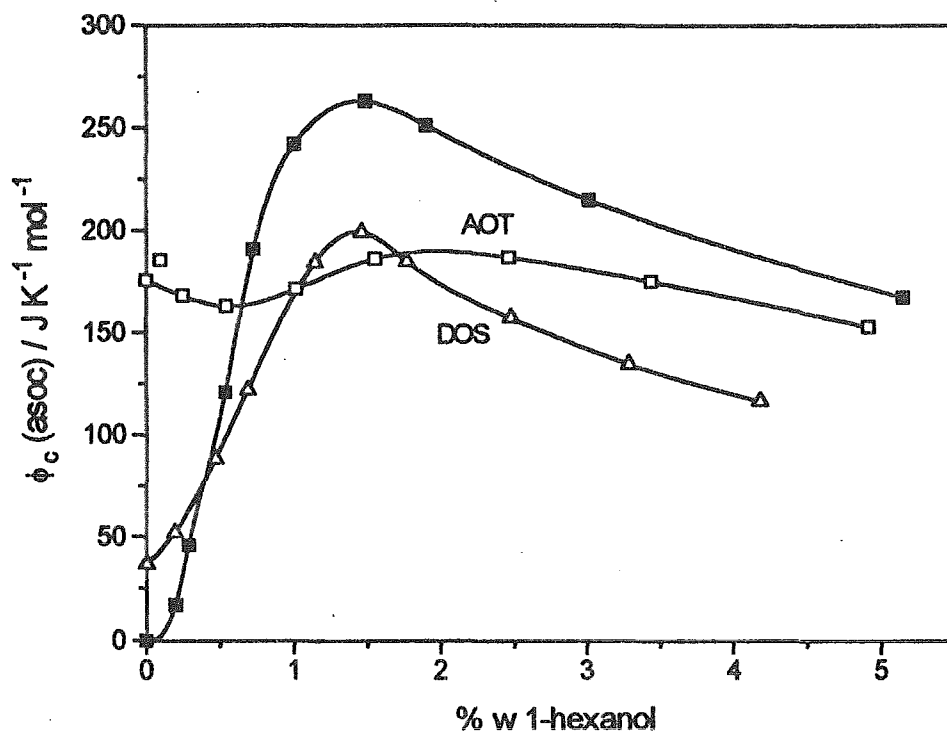


Figura III.10 Capacidad calorífica molar aparente de asociación experimental a 25°C para 1-hexanol en las mezclas 1-hexanol + n-decano (■), 1-hexanol + (AOT 5 %w + n-decano) a R=10 1-hexanol + (DOS 5 %w + n-decano) en función del porcentaje en peso del 1-hexanol.

La figura III.11 muestra los $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ para el sistema 1-hexanol + (AOT + nC₁₀) para ambos casos, R=0 y R=10, graficados contra la variable Ω_2^* definida por la ecuación III.16. La entalpía de formación y la constante de equilibrio volumétrica para la formación de un complejo OH-AOT, ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ , respectivamente, se obtuvieron ajustando la ecuación (II.15) a cada conjunto de datos experimentales. Los valores obtenidos para estos parámetros se encuentran reportados en la tabla III.4. En la gráfica se

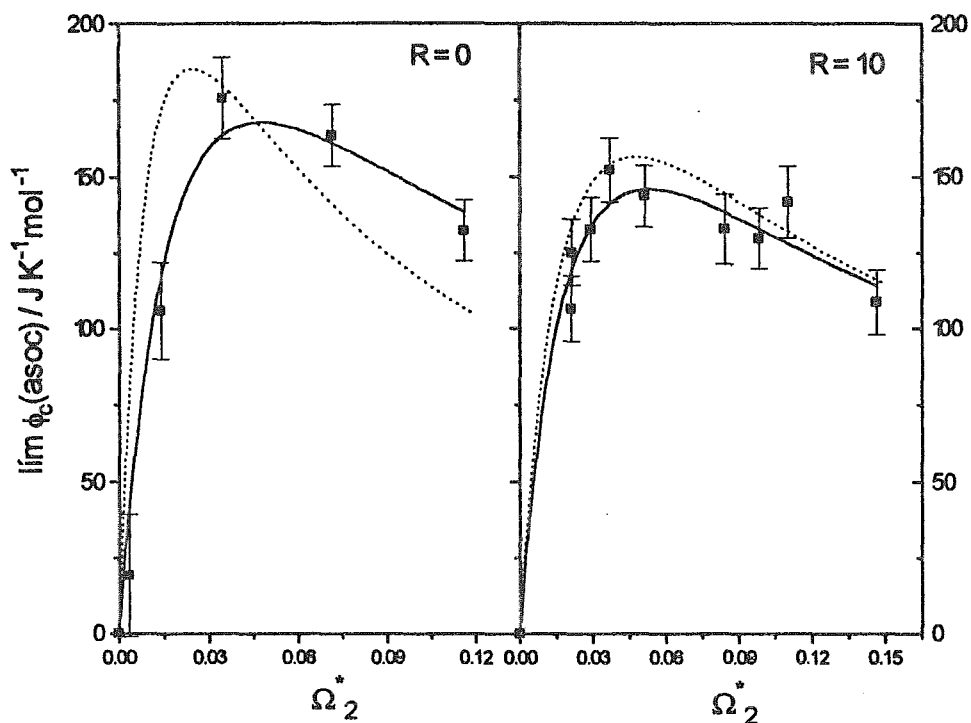


Figura III.11 $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ a 25°C para el 1-hexanol en las mezclas 1-hexanol + (AOT + $n\text{C}_{10}$) a $R=0$ y $R=10$ vs. la concentración de AOT en el caso de $R=0$ y de AOT + H_2O en el caso de $R=10$. Las líneas continuas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15) y las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.12)

muestran también las curvas generadas por la ecuación (II.15) con los parámetros obtenidos del ajuste. En ambos casos, a medida que la concentración del aceptor de protones Ω_2^* aumenta, el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ aumenta, pasa a través de un máximo y luego decrece tal como lo predice la teoría. El incremento de $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ al aumentar la concentración del aceptor de protones corresponde a un incremento en la probabilidad de que una molécula de alcohol a dilución infinita forme un complejo OH-AOT. Posteriormente $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ decrece porque la posibilidad de romper el complejo al aumentar la temperatura es menor como se discutió en el capítulo II. El procedimiento descrito fue utilizado también para obtener los parámetros ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ para el sistema metanol + (AOT + nC_{10}) a $R=0$ y $R=10$ que se reportan en la tabla III.4. La figura III.12 muestra el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ en función de la variable Ω_2^* para estos sistemas. Comparando K_{11}^ϕ para ambos alcoholes se observa que en ambos casos este parámetro es mayor cuando $R=0$ implicando con ello que se forma una mayor cantidad de complejos alcohol-AOT en ausencia de agua. Tomando estos parámetros se puede calcular el cambio de entropía para cada caso, resultando que el cambio de entropía es más negativo cuando $R=10$, esto es debido a que las moléculas de alcohol penetran a las micelas. Lissi y Engel (1992) interpretan la intensidad de fluorescencia de los aniones de indolacetato como el efecto de la penetración de los alcoholes a la interface micelar.

TABLA III.4 Constantes de equilibrio volumétricas y cambios de entalpía a 25 °C para la formación de complejos alcohol-AOT obtenidas a través del ajuste de la ecuación (II.15) a los datos experimentales.

	K_{11}^ϕ	$-\Delta H_{11}^0/\text{kJ mol}^{-1}$	K_{11}^ϕ	$-\Delta H_{11}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
	$R = 0$	$R = 0$	$R = 10$	$R = 10$
metanol	472 ± 35	24.1 ± 0.3	244 ± 19	26.8 ± 0.4
1-hexanol	90 ± 12	22.3 ± 0.5	27 ± 3	20.8 ± 0.3

La figura III.13 muestra las curvas generadas a través de la ecuación (II.12) utilizando los parámetros ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ de la tabla III.4, que como se dijo, fueron obtenidos ajustando la ecuación (II.15) a los datos experimentales de $\lim \phi_c$ (asoc) ($x_1 \rightarrow 0$); y las constantes ΔH^0 y K_1^ϕ para el sistema 1-hexanol + (AOT p w% + nC₁₀) en función de la concentración del 1-hexanol a diferentes valores de p. Se observa que el modelo TK reproduce de una manera excelente el comportamiento de la interacción de un alcohol con el AOT cuando el tensoactivo se encuentra libre en el medio (R=0) y cuando se encuentra formando micelas invertidas (R=10).

Existe un segundo método para obtener las constantes ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ a partir de los datos experimentales obtenidos. Este segundo método resulta más práctico debido a que la cantidad de reactivos y tiempo empleados es mucho menor comparada con el método descrito en primer término. Dicho método consiste en realizar el ajuste de la ecuación (II.12) al ϕ_c (asoc), en este caso del sistema 1-hexanol + (AOT p % w + nC₁₀), a una sola concentración de AOT. En este trabajo la concentración elegida fue 5 % w. Para utilizar el segundo método es necesario conocer los parámetros termodinámicos para la autoasociación del alcohol en el disolvente inerte, ΔH^0 y K_1^ϕ los cuales se encuentran disponibles en la literatura (Andreoli-Ball *et al.*, 1988). Para ambos casos, R=0 y R=10, ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ se encuentran reportados en la tabla III.5 y como se puede observar, no son muy diferentes a los obtenidos por el primer método (ver tabla III.4). Utilizando ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ obtenidos por el segundo método, se generaron las curvas punteadas mostradas en las figuras III.11a y III.11b. Este método fue utilizado para obtener los valores de ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ para la interacción alcohol-AOT de una serie de alcoholes lineales (incluyendo metanol y hexanol) y ramificados y se muestran en la tabla III.5

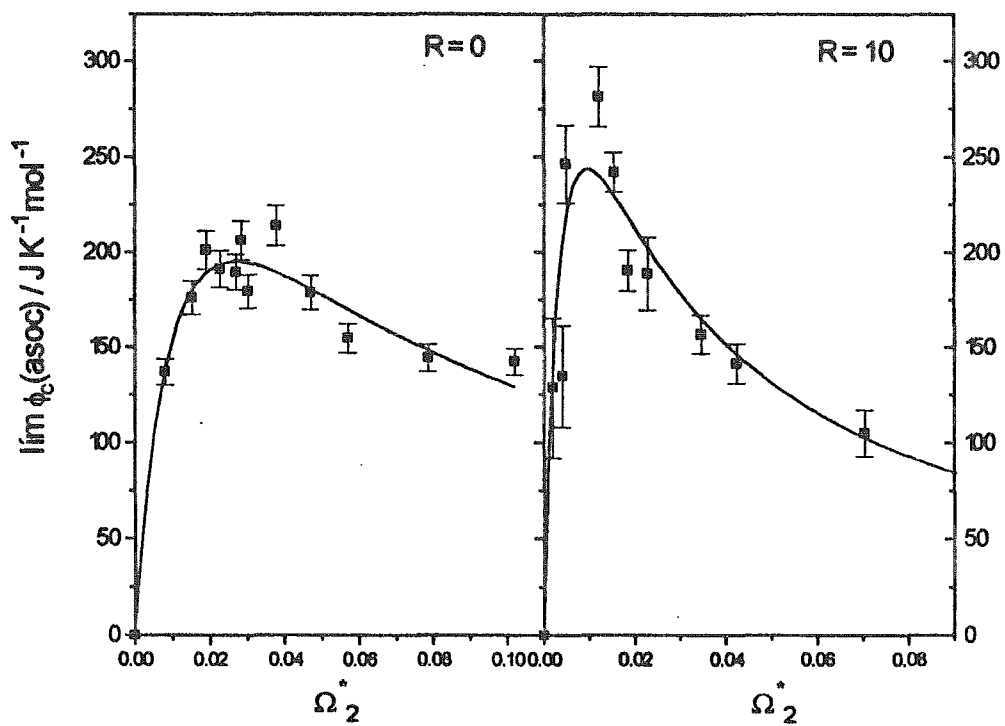


Figura III.12. $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ a 25°C para el metanol en las mezclas metanol +(AOT + $n\text{C}_{10}$) a $R=0$ y $R=10$ vs. Ω_2^* de AOT en el caso de $R=0$ y de AOT + H_2O en el caso de $R=10$. Las líneas continuas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15).

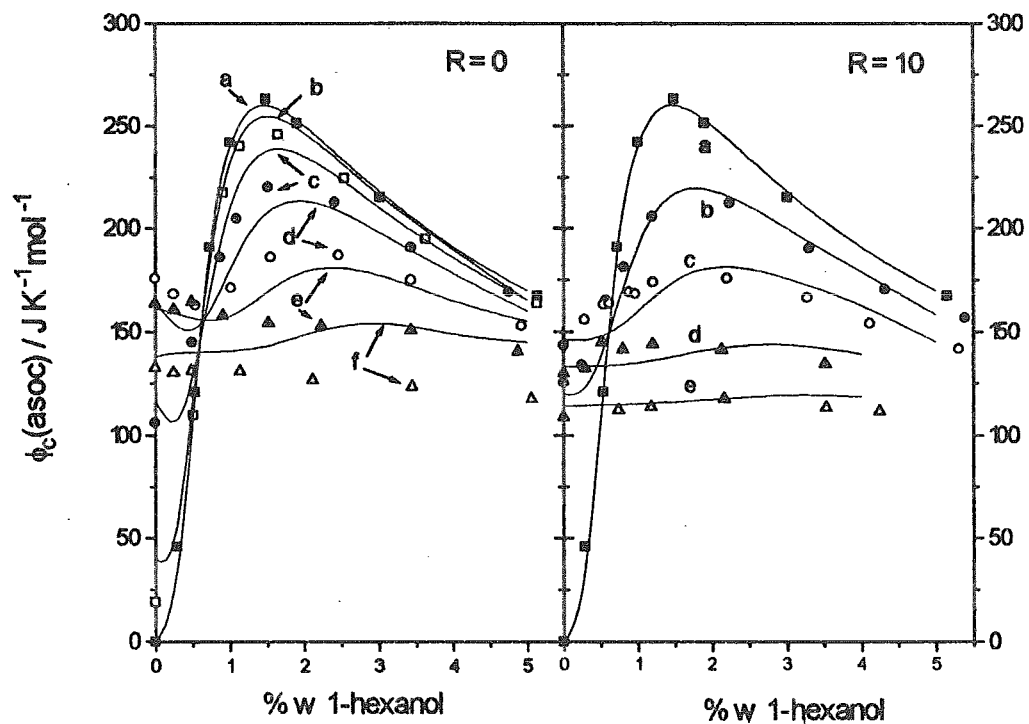


Figura III.13 Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25°C en función del % w del 1-hexanol para las mezclas 1-hexanol + (p% w AOT + nC₁₀) a R=0 y R=10 experimental y calculada mediante el modelo TK (líneas continuas). Los valores de p son los siguientes: para R=0, 0.0 en (a) 0.48 en (b), 2.02 en (c), 5.05 en (d), 10.25 en (e) y 16.29 en (f); para R=10, 0.0 en (a), 2.2 en (b), 5.3 en (c), 10.14 en (d) y 15.05 en (e).

TABLA III.5. Constantes de equilibrio volumétricas y cambios de entalpía en (kJ mol^{-1}) a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la formación de complejos alcohol-AOT

Alcohol	K_{11}^{ϕ} R = 0	$-\Delta H_{11}^0$ R = 0	σ^a	K_{11}^{ϕ} R = 10	$-\Delta H_{11}^0$ R = 10	σ^a
metanol	520	25.6	8.4	269	26.8	3.9
etanol	474	23.9	47.7	251	31.8	12.9
1-propanol	430	27.6	19.8	75	23.8	7.2
1-butanol	280	26.4	17.6	71	23.7	6.2
1-hexanol	175	23.4	6.1	30	21.5	7.0
1-octanol	--	--	--	24	20.7	6.4
1-dodecanol	150	24.3	7.5	23	21.3	8.7
1-hexadecanol	150	24.3	11.6	11	21.2	16.0
2-methylcyclohexanol ^b	74	21.2	3.0	10	20.0	6.8
3-ethyl-3-pentanol	23	22.4	5.4	5	21.9	3.4
cholesterol	42	24.7	17.8	4	18.8	30.6

^aDesviación estándar del ajuste en ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) usando la ecuación II.12 para $\phi_c(\text{asoc})$. ^bMezcla de isómeros.

III.5.3 Capacidad calorífica de transferencia

La creación o formación de orden en el sistema 1-hexanol + (AOT + $n\text{C}_{10}$) al pasar de $R=0$ a $R=10$ puede ser estudiada también a través de las propiedades de transferencia. En un proceso donde se crea orden, el cambio de entalpía de transferencia, ΔH^t , es negativo dado que el orden se destruye al aumentar la temperatura, el C_p de transferencia ($\Delta C_p^t = d\Delta H^t/dT$) es positivo mientras que para el proceso contrario será negativo. En este estudio la capacidad calorífica de transferencia puede ser calculada como

$$\Delta C_p^t = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc}) (R=10) - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc}) (R=0) \quad (\text{III.5})$$

La figura III.14 muestra el ΔC_p^t para el metanol y el 1-hexanol como función de Ω_2^* , en este proceso. En el caso del hexanol el ΔC_p^t a concentraciones bajas de AOT es negativo lo cual sugiere que la adición de 1-hexanol hace que se desordene el sistema ya sea porque las micelas se destruyen parcialmente para formar un complejo con las moléculas de AOT o bien porque penetran las micelas para interactuar con la cabeza polar del AOT. En el caso de la adición de metanol, se observa que el ΔC_p^t a concentraciones bajas de AOT es positivo debido a que las moléculas de metanol penetran las micelas invertidas para alcanzar el núcleo de agua de las mismas donde se encuentran preferentemente dada la solubilidad de este alcohol en agua. Estos resultados son consistentes con los resultados de dispersión discutidos previamente.

En la figura III.15a se muestra la dependencia de la constante de equilibrio volumétrica, K_{11}^ϕ , con el número de átomos de carbono de los alcoholes lineales estudiados en este trabajo a $R=0$ y $R=10$. En ambos casos, a mayor longitud de la cadena del alcohol, la constante de equilibrio es menor. Este resultado concuerda con el obtenido por Ménassa y Sandorfy previamente (Ménassa and Sandorfy, 1985). Las constantes de equilibrio volumétricas, K_{11}^ϕ , pueden ser transformadas en una constante de equilibrio fundamental usando la teoría de Flory a través de la ecuación.

$$K_{11}^\phi = K_{11} (r_A^{-1} + r_B^{-1}) \frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_{AB}} \left(\frac{\omega^2}{z} \right) \quad (\text{III.6})$$

donde ω es el parámetro de flexibilidad para el complejo AB y es arbitrariamente tomado igual a 1.69 (Andreoli-Ball *et al.*, 1988) σ_A , σ_B y σ_{AB} son los números de simetría para el alcohol, el AOT y el complejo alcohol-AOT y fueron tomados como 2, 2 y 1 respectivamente reflejando la asimetría del complejo, z es el número de coordinación de la malla y es tomado igual a 10 y r_A y r_B son las razones de volúmenes molares dadas en la tabla III.1. La ecuación III.6 es probada en la figura III.15 en la cual se muestra la

dependencia de K_{11}^{ϕ} con $r_A^{-1} + r_B^{-1}$ para los alcoholes lineales y los ramificados. Dos observaciones son claras: *i)* los alcoholes presentan un comportamiento diferente a $R=0$ y a $R=10$; *ii)* el metanol y el etanol a $R=10$ no siguen la tendencia de los demás alcoholes debido a que se encuentran atrapados en el núcleo de agua de las micelas. Los alcoholes lineales a $R=0$ cumplen razonablemente la ecuación III.6 con una pendiente igual a 510 de donde $K_{11} = 446 \pm 45$ y $\Delta G_{11}^0 = -15.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y tomando como promedio $\Delta H_{11}^0 = -25.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ se obtiene $\Delta S_{11}^0 = -33.5 \pm 1.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Siguiendo el mismo procedimiento para los alcoholes lineales a $R=10$, se obtiene una pendiente de 51, de donde $K_{11} = 45 \pm 5$, $\Delta G_{11}^0 = -9.43 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ y tomando como promedio $\Delta H_{11}^0 = -22.0 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ se obtiene $\Delta S_{11}^0 = -42.1 \pm 1.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Todos estos valores fueron obtenidos considerando que solamente se forman complejos 1:1, pero no hay que descartar la posibilidad de la formación de otro tipo de complejos. Los valores de K_{11} y ΔG_{11}^0 claramente indican que la formación del complejo entre alcohol y AOT es más favorable en el caso de $R=0$. Los valores de ΔH_{11}^0 para $R=0$ y $R=10$ indican que el puente de hidrógeno más fuerte se forma entre el alcohol y las moléculas de AOT libre ($R=0$) debido a que en el caso en que hay micelas ($R=10$) las moléculas de alcohol se encuentran obstaculizadas estéricamente para alcanzar la cabeza polar del tensoactivo, por esta misma razón, el cambio de entropía es más grande en el caso de $R=10$.

III.6 Conclusiones

Después de hacer el análisis detallado de los resultados obtenidos, podemos formular varias conclusiones: *i)* La capacidad calorífica es un buen sensor de estructura en sistemas donde hay formación de complejo entre un alcohol y un aceptor de protones así como en sistemas micelares. *ii)* El modelo TK extendido a mezclas ternarias describe correctamente las interacciones alcohol-AOT libre en donde el AOT actúa como aceptor de protones pero no forma micelas ($R=0$). *iii)* El modelo TK extendido a mezclas ternarias describe correctamente las interacciones alcohol-micela invertida de AOT ($R=10$). *iv)* Hay

una diferencia en el comportamiento del metanol y el etanol comparados con los alcoholes de cadena más larga a $R=10$. Esta diferencia consiste en que el metanol y el etanol penetran las micelas invertidas y alcanzan el núcleo de agua hinchándolas, es decir, el radio hidrodinámico aumenta notablemente al agregar estos alcoholes a las micelas invertidas de AOT en n-decano a $R=10$. Termodinámicamente también se observa esta diferencia, K_{11}^{Φ} para metanol y etanol a $R=10$ se sale de la tendencia de comportamiento de los demás alcoholes. Al agregar propanol a las micelas invertidas, el radio hidrodinámico permanece prácticamente constante, y al agregar alcoholes de cadena más larga, el radio hidrodinámico disminuye. Al agregar alcoholes ramificados a las micelas invertidas, el radio hidrodinámico disminuyó en todos los casos. v) Analizando el comportamiento del propanol y alcoholes de cadena más larga, la interacción alcohol-AOT es más débil cuando el AOT se encuentra formando micelas. Esto es debido a que la posición del alcohol al penetrar la micela para formar el complejo es desfavorable a $R=10$ comparada con la situación en la cual ambas moléculas se encuentran libres en solución ($R=0$). vi) Las constantes de equilibrio K_{11} para los alcoholes ramificados, a $R=0$ y $R=10$, son más pequeñas comparadas con las de los alcoholes lineales, esto es reflejo del impedimento estérico que dificulta la formación del complejo.

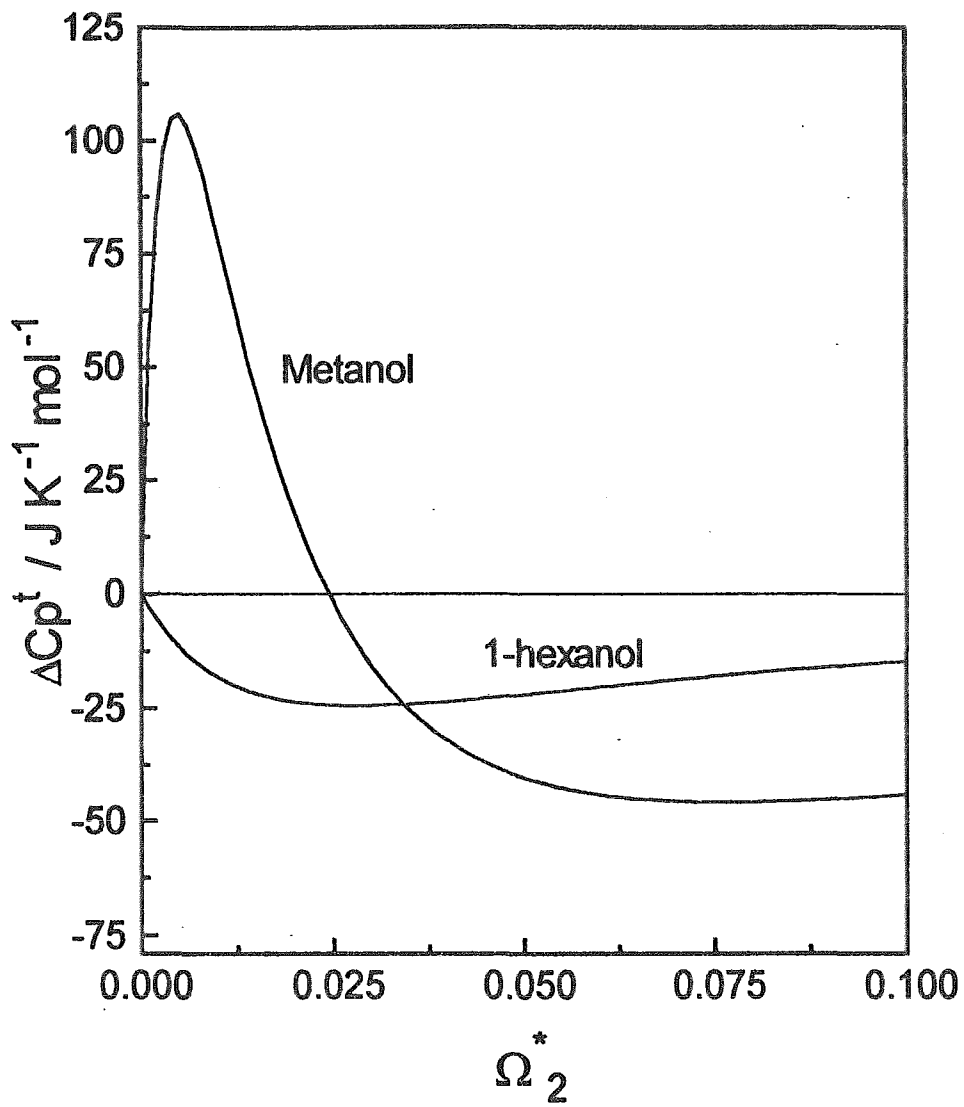


Figura III.14 Capacidad calorífica de transferencia a dilución infinita para el metanol y el 1-hexanol. El proceso de transferencia es de $R=0$ a $R=10$.

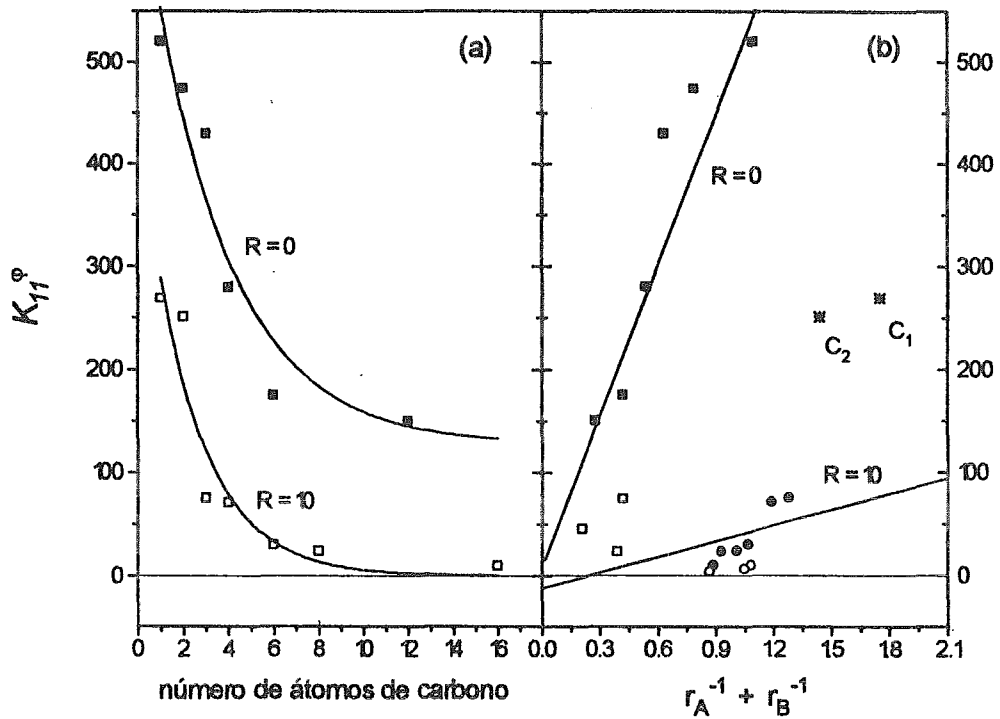


Figura III.15 Constante volumétricas de equilibrio vs. número de átomos de carbono (a) y $r_A^{-1} + r_B^{-1}$ (b). En (b), C_1 y C_2 representan metanol y etanol respectivamente y los símbolos abiertos corresponden a los alcoholes ramificados.

III.7 Bibliografía

- Andreoli-Ball, L., Patterson, D., Costas, M. and Cáceres-Alonso, M. "Heat capacity and corresponding states in alkan-1-ol-n-alkane-systems" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, (11), 3991 (1988).
- Cáceres-Alonso, M.; Costas, M.; Andreoli-Ball, L and Patterson, D. "Steric effects on the self-association of branched and cyclic alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities of secondary and tertiary alcohols in hydrocarbons". *Can J. Chem.* **66**, 989 (1988).
- Caryl, C. R. "Sulfosuccinic esters. Structure and wetting power" *Ind. Eng. Chem.* **33**, 731 (1941).
- Costas, M. & Patterson, D. "Self-association of alcohols in inert solvents". *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **81**, 635 (1985).
- Costas, M., Yao, Z. and Patterson, D. "Complex formation and self-association in ternary mixtures" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85** (8), 2211, (1989).
- Davies, H. t.; Bodet, J. F.; Scriven, L. E. and Miller, W. G. "Microemulsions and their precursors" en *Physics of amphiphilic layers*. Ed. Meunier, J.; Gangevin, D. and Boccara, N. Springer-Verlag. Berlin (1987)
- Dozier, W. D., Kim, M. W. and Klein, R. "Light scattering in a dilute microemulsion. II. Radius dependence of interactions" *J. Chem. Phys.* **87** (2), 1455, (1987)
- Eicke, H. F. and Christen, "Is water critical to the formation of micelles in apolar media?". *Helv. Chim. Acta.* **61**, 2258 (1978).
- Eicke, H. F. and P. Kvita. "Reverse micelles and aqueous microphases". en *Reverse micelles*. Ed. Luise, P. L. and Straub. Plenum Press. New York (1984).
- Fendler, J. H. "Atomic and molecular clusters in membrane mimetic Chemistry" *Chem. Rev.* **87**, 877 (1987).
- Howe, A. M., Toprakcioglu, C., Dore, J. C. and Robinson, B. H. "Small-angle Neutron Scattering studies of microemulsions stabilised by Aerosol-OT". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 2411 (1984)

- Kehiaian, H. et Treszczanowicz, A. "Sur la thermodynamique des melanges associés". *Bull. Coc. Chim.* (5) 1561 (1969)
- Larché, F. C.; Delord, P. "Structures and stability of isotropic phases in the AOT-decane-water system" *Fluid Phase Equilibria* 20, 257 (1985)
- Lin, T. L. and Hu, Y. "The effect of alcohol on the size of water-in-oil microemulsion droplets" Conference of the European Colloid and Interface Society. Abo, Finland (1996)
- Lissi, E. A. and Engel, E. "Incorporation of n-alkanols in reverse micelles in the AOT-n-heptane-water system". *Langmuir*, 8 (2) 452 (1992).
- Ménassa, P. and Sandorfy, C. "Hydrogen bonding of alcohols with AOT in carbon tetrachloride: an infrared study" *Can. J. Chem.* 63, 12, 3367 (1985)
- Ménassa, P.; Lussier, T. and Sandorfy, C. "The anesthetic potency of n-alcohols. A model spectroscopic study in inverted micelles" *Can. J. Chem.* 64, 633 (1986).
- Morel, J. P. et Morel-Desrosiers, N. "Capacités calorifiques et volumes dans la phase micellaire inverse du système AOT-Eau-Decane" *J. Chim. Phys.* 81, (2) 109, (1984)
- Pérez-Casas, S. "Autoasociación de fenoles en disolventes inertes" Tesis de Maestría. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (1989)
- Pérez-Casas, S., Trejo, L. M. & Costas, M. "Self-association of phenols in inert solvents. apparent heat capacity of phenol, substituted phenols and aromatic alcohols in n-heptane". *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 87 (11), 1733, (1991).
- Pouchly, J. "General formulae based on the theory of association equilibria" *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, 82, 1605 (1986)
- Pileni, M. P. "Reverse micelles as microreactors" *J. Phys. Chem.* 97, 6961, (1993)
- Pringle, M. J., Brown, K. B. and Miller, K. W. "Can the lipid theories of anesthesia account for the cutoff in anesthetic potency in homologous series of alcohols? *Mol. Pharmacol.* 19, 49 (1981)
- Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. techniques of chemistry Volume II, Wiley Interscience, New York, 4th Ed., (1986).

- Tanaka, R. and Adachi, M. "Thermodynamic properties of (Aerosol OT + r.H₂O) in cyclohexane at 298.15 K" *Netsu Sokutei*, 18, (3) 138 (1991).
- Tanaka, R., Okazaki, K and Tsuzuki. "Abnormal dielectric response of Aerosol OT W/O microemulsion in cyclohexane at 298.15 K" *Chem. Lett.* 1131 (1995)
- Tanaka, R.; Tsuzuki, H.; Okazaki, K.; Kinoshita, T. "Dielectric properties of binary liquid systems at very dilute concentrations determined by using a stepwise dilution method" *Fluid Phase Equil.* 123, 131 (1996)
- Trejo, L. M.; Pérez-Casas, S. and Costas, M. "Self-association of cyclohexanols in inert solvents. Apparent heat capacities of cyclohexanol and substituted cyclohexanols in n-heptane and n-decane". *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 87 (11) 1739 (1991).

Capítulo IV.

Estudio termodinámico de la formación de complejos entre compuestos aromáticos vía interacciones de momentos cuadrupolares.

IV.1 Introducción.

En este capítulo se estudia la formación de complejos entre moléculas que presentan momentos cuadrupolares. Primeramente se define un momento cuadrupolar y la energía electrostática debida a la interacción entre dos moléculas vía momentos cuadrupolares. Posteriormente se dan algunos antecedentes de este trabajo y luego se pasa al estudio termodinámico de los sistemas que presentan formación de complejos vía las interacciones que nos interesan. Finalmente se presenta una correlación entre la energía electrostática calculada y el cambio de entalpía determinada experimentalmente y se termina con las conclusiones.

IV.1.1 Multipolos eléctricos

El efecto de la distribución de carga dentro de una molécula puede caracterizarse por un conjunto de cantidades que dependen de la distribución misma, de manera similar a como algunas cantidades mecánicas tales como la magnitud de la masa total y el momento de inercia de un conjunto de masas puntuales, dependen de diversas características de la distribución de masa. Estas cantidades reciben el nombre de multipolos eléctricos (Wangness, 1992, Gierke, 1972)

Para un sistema de N cargas puntuales q_1, q_2, \dots, q_N con vectores de posición $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ el potencial ϕ , en el punto de campo P, cuyo vector de posición con respecto al mismo origen O es \vec{r} , está dado por

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i=1}^N q_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \sum_{i=1}^N q_i r_i \cos\theta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \sum_{i=1}^N q_i r_i^2 (3\cos^2\theta_i - 1) + \dots$$

(IV.1)

donde los puntos suspensivos indican que existen otros términos de orden mayor. La ecuación (IV.1) recibe el nombre de desarrollo multipolar del potencial. Se observa que se tienen varias contribuciones al potencial que se pueden expresar como:

$$\phi(\vec{r}) = \phi_M(\vec{r}) + \phi_D(\vec{r}) + \phi_Q(\vec{r}) + \dots \quad (\text{IV.2})$$

donde los términos se conocen como el término monopolar, el término dipolar y el término cuadrupolar respectivamente.

La ecuación (IV.1) puede reescribirse considerando los cosenos directores l_x, l_y y l_z del vector posición, \vec{r} , del punto P

$$\cos\theta_i = \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_i}{r r_i} = \hat{r} \cdot \left(\frac{\vec{r}_i}{r_i} \right) = \frac{l_x x_i + l_y y_i + l_z z_i}{r_i} \quad (\text{IV.3})$$

La suma en el primer término de la ecuación (IV.1) es la carga neta del sistema:

$$\sum_{i=1}^N q_i = Q_{\text{total}} = Q \quad (\text{IV.4})$$

por lo tanto, el primer término queda como

$$\phi_M(\vec{r}) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{IV.5})$$

y se denomina término monopolar. Dado que éste es el término dominante del potencial, cuando el punto de campo se encuentra muy lejos de las cargas se observa que toda la distribución actúa como si fuera una sola carga puntual. Sustituyendo la ecuación (IV.3) en la segunda suma de (IV.1) se obtiene

$$\sum_{i=1}^N q_i r_i \cos\theta_i = \hat{r} \cdot \left(\sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \right) \quad (\text{IV.6})$$

donde a la suma entre paréntesis se le define como momento dipolar \vec{p} y depende solamente de la distribución de carga y no de la posición del punto de campo, es decir

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (\text{IV.7})$$

La tercera suma de la expresión (IV.1) puede reescribirse considerando los cosenos directores de θ_i como

$$\sum_i q_i r_i^2 (3 \cos^2 \theta_i - 1) = \sum_{i=1}^N q_i (3j_i k_i - r_i^2 \delta_{jk}) = Q_{jk} \quad (\text{IV.8})$$

donde Q_{jk} reciben el nombre de componentes del tensor del momento cuadrupolar. En esta expresión, j y k pueden ser independientemente x , y ó z ; el símbolo δ_{jk} es la delta de Kronecker, que se define como

$$\begin{aligned}\delta_{jk} &= 1 \text{ si } j=k \\ \delta_{jk} &= 0 \text{ si } j \neq k\end{aligned}\tag{IV.9}$$

Así, existen un total de nueve Q_{jk} definidas por la ecuación (IV.7). Por ejemplo:

$$Q_{zz} = \sum_i q_i (3z_i^2 - r_i^2)\tag{IV.10}$$

El término cuadrupolar en la ecuación IV.1 puede escribirse de una manera más compacta como

$$\phi_Q(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \cdot \frac{1}{2} \sum_{j=x,y,z} \sum_{k=x,y,z} I_{jk} Q_{jk}\tag{IV.11}$$

Si el punto P se encuentra muy lejos y si tanto el momento monopolar (Q) como el momento dipolar son cero, entonces Q_{jk} es la característica dominante de la distribución de carga en el desarrollo de ϕ . Este es el caso de varios de los sistemas que aquí se estudian.

Si las cargas se hallan distribuidas en forma continua, la suma en la ecuación (IV.8) puede escribirse como

$$Q_{jk} = \int_V \rho(\vec{r}) (3j^i k^i - r^2 \delta_{jk}) d\tau\tag{IV.12}$$

Aunque se definen un total de nueve cantidades Q_{jk} , realmente son solamente cinco las independientes porque $Q_{xy} = Q_{yx}$ y además $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$

Conociendo el potencial para dos moléculas (a, b), se puede calcular la energía electrostática de interacción entre ellas de la manera siguiente:

$$u_{\text{electros}} = \sum_i e_i^{(a)} \phi_i^{(a)} = \sum_i e_j^{(b)} \phi_i^{(b)}\tag{IV.13}$$

Para el caso en el cual las moléculas que interactúan tienen tanto el momento monopolar Q como el momento dipolar igual a cero, la energía electrostática de interacción viene dada por la ecuación (Pullman, 1978):

$$u_{\text{electros}} = \sum_{jklm} T_{jklm} \left(\frac{1}{9} Q_{jk}^A Q_{lm}^B \right) \quad (\text{IV.14})$$

donde:

$$T_{jklm} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} 3 \left[35(r_j r_k r_l r_m - 5r^2(r_j r_k \delta_{lm} + r_j r_l \delta_{km} + r_j r_m \delta_{kl} + r_k r_l \delta_{jm} + r_k r_m \delta_{jl} + r_l r_m \delta_{jk})) + r^4(\delta_{jk} \delta_{lm} + \delta_{jl} \delta_{km} + \delta_{jm} \delta_{kl}) \right] r^{-9} \quad (\text{IV.15})$$

Esta energía electrostática fue calculada para los sistemas que aquí se presentan.

IV.1.2 Formación de complejos entre compuestos aromáticos que presentan momento cuadrupolares.

Existen reportados en la literatura una gran variedad de sistemas binarios formados por hidrocarburos aromáticos y/o compuestos fluoroaromáticos que presentan propiedades termodinámicas poco usuales. El primer ejemplo, presentado en 1960 por Patrick y Prosser (1960), lo constituye el sistema hexafluorobenceno-benceno (HFB-BEN). Duncan y Swinton (1966a) reportan los diagramas de fases sólido-líquido de los sistemas HFB-BEN, HFB-tolueno (HFB-TOL), HFB-p-xileno y HFB-mesitileno que se muestran en las figuras VI.1 a IV.4 respectivamente, donde se observa que la formación de compuesto es característica de estos sistemas. El comportamiento más espectacular lo presenta el sistema formado por hexafluorobenceno-1-metilnaftaleno (HFB-1-MEN) cuyo diagrama de fases sólido-líquido (Griffith *et al.*, 1983) se presenta en la figura IV.5 y en el cual se aprecia que la mezcla equimolar funde 95 y 122 K por arriba de las temperaturas de los componentes puros respectivamente. También se conoce el diagrama de fases sólido-líquido (figura IV.6) del pentafluorobenceno (PFB) con benceno que forma dos complejos en proporciones molares 1:1 y 3:2 y que presentan punto de fusión incongruente (Duncan and Swinton, 1966b).

Los primeros estudios termodinámicos sistemáticos de mezclas de compuestos fluoroaromáticos fueron hechos por Scott (Fenby *et al.*, 1966, Fenby and Scott, 1967) y

Swinton (Duncan and Swinton, 1966b, Duncan *et al.*, 1966c, Gaw and Swinton, 1966, Gaw and Swinton, 1968a, Gaw and Swinton, 1968b, Powell and Swinton, 1970a, Powell *et al.*, 1970b, Swinton, 1978). En esos trabajos se reporta que las propiedades de exceso son mucho menos positivas para las mezclas de compuesto fluoroaromático + hidrocarburo aromático que para las mezclas que no contienen al fluoroaromático. Los valores de G^E , H^E y V^E obtenidos fueron interpretados como el resultado de la formación de un complejo entre el compuesto fluoroaromático y el hidrocarburo aromático.

Debido a que no se encontró ninguna evidencia espectroscópica de la existencia de una transferencia de carga en las mezclas compuesto fluoroaromático-hidrocarburo aromático, las interacciones fueron atribuidas a fuerzas electrostáticas entre las cuales las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo son las que determinan las estructuras de las fases sólidas, hipótesis que ha sido probada para el caso HFB-BEN recientemente a través de difracción de neutrones y de rayos X (Bartsch *et al.*, 1986) y RMN (Duer, 1993).

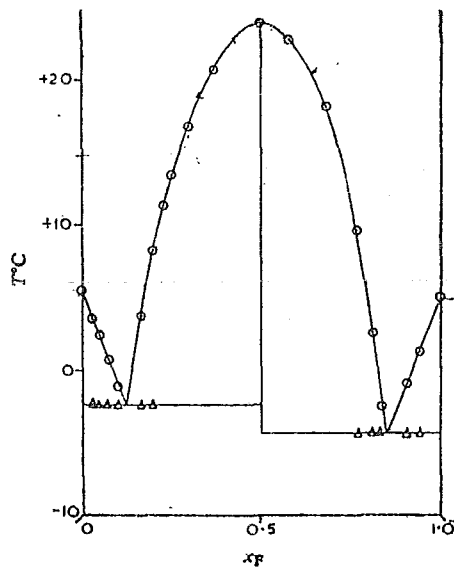


Figura IV.1 Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema hexafluorobenceno-benceno. (Tomada de Duncan and Swinton, 1966a).

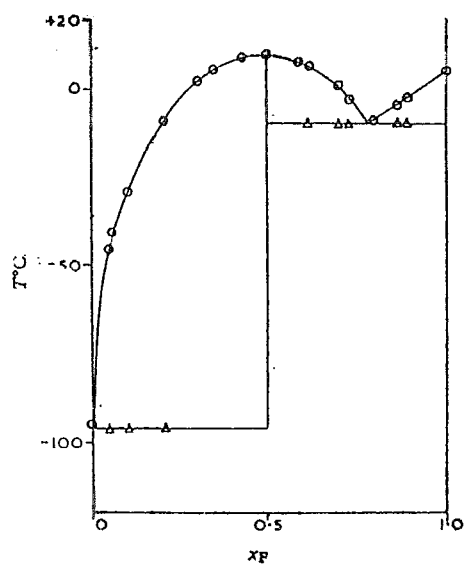


Figura IV.2 Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema hexafluorobenceno + tolueno. (Tomada de Duncan and Swinton, 1966a).

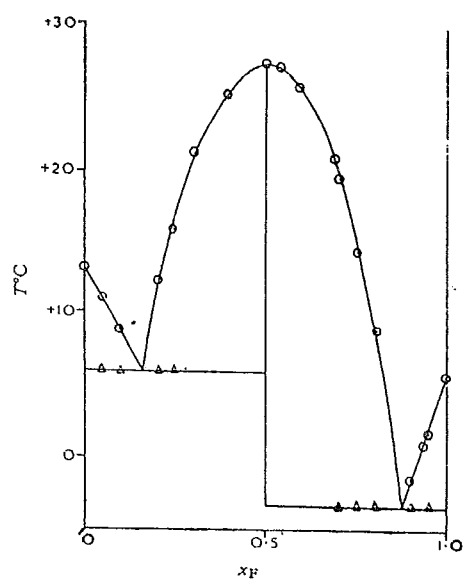


Figura IV.3 Diagrama de fases sólido-líquido del sistema hexafluorobenceno + p-xileno. (Tomada de Duncan and Swinton, 1966a)

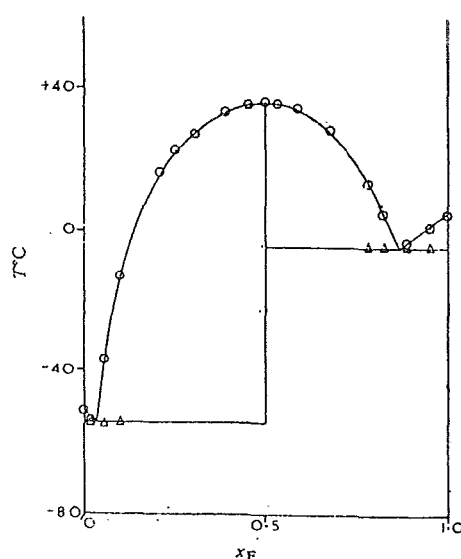


Figura IV.4 Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema hexafluorobenceno + mesitileno. (Tomada de Duncan and Swinton, 1966a).

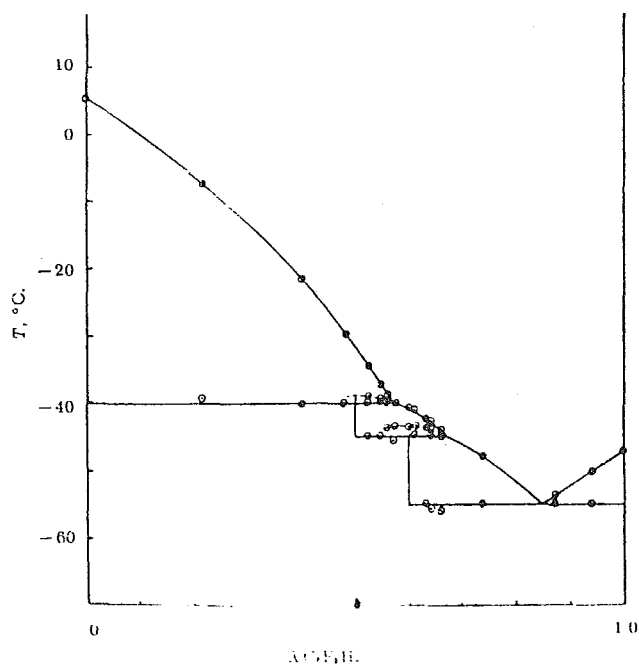


Figura IV.5 Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema pentafluorobenceno-benceno. (Tomada de Duncan and Swinton, 1966b)

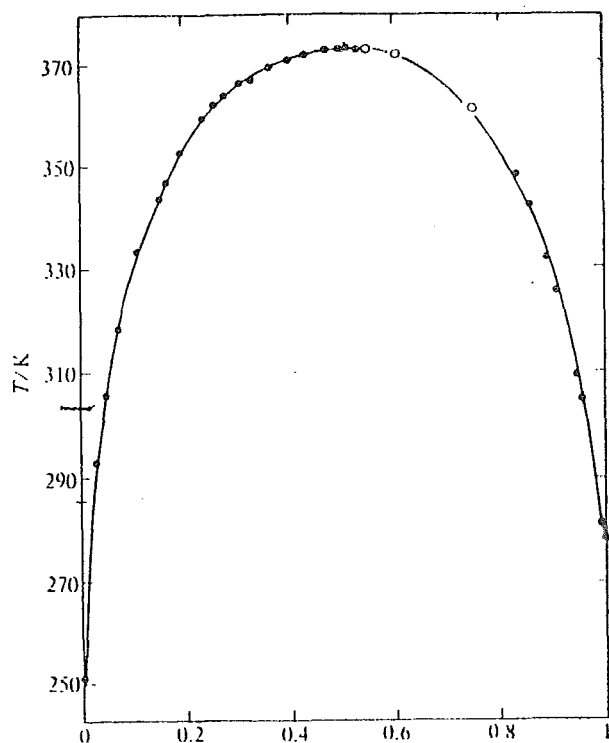


Figura IV.6 Diagrama de fases sólido-líquido para el sistema hexafluorobenceno-1-metilnaftaleno. (Tomada de Griffith *et al.*, 1983).

Por la experiencia previa que se tiene en el estudio de formación de complejos en solución a través de mediciones de capacidad calorífica, se sabe que es posible obtener información termodinámica relevante en estos casos a través del uso de un modelo sencillo de asociación como es el modelo TK discutido en el capítulo II y aplicado al estudio de la interacción alcohol-micela invertida en el capítulo III. En este trabajo se utilizó al Cp para estudiar la formación de complejos entre compuestos aromáticos, esperando obtener los parámetros termodinámicos que nos permitan dilucidar las características de dichos complejos. Para tal efecto se supuso que el complejo formado entre dos compuestos aromáticos subsiste en el estado líquido cuando se le añade un disolvente inerte (I). Recientemente Neelakandan *et al.* (Neelakandan *et al.*, 1997) mostraron que efectivamente este complejo subsiste en el estado líquido.

La determinación experimental de momentos cuadrupolo se hace por la técnica de birrefringencia inducida por gradiente de campo eléctrico (Bataglia *et al.*, 78, Dennis and Ritchie, 1991) en la fase de vapor. Dado que esta técnica implica un arduo trabajo, los datos reportados en la literatura son escasos. Una forma alternativa de obtener los momentos cuadrupolo es a través del cálculo teórico. Hernández-Trujillo (Hernández-Trujillo and Vela, 1996) publicó recientemente los momentos cuadrupolo para las series de fluoro y clorobenzenos usando la teoría de funcionales de la densidad y cálculos Hartree-Fock. En este trabajo se hace uso de estos valores calculados y se presenta una correlación entre éstos y los parámetros termodinámicos obtenidos a través de las mediciones de Cp. La interpretación de los datos de capacidad calorífica se hace a través del modelo TK (Kehiaian et Treszczanowicz, 1969) extendido para mezclas ternarias (Costas *et al.*, 1989) discutido en el capítulo II.

IV.2 Determinación de las Capacidades Caloríficas.

Se midió la capacidad calorífica volumétrica a presión constante a 25°C de las mezclas del tipo A + (B + I) siguientes:

Hexafluorobenceno + (p %w benceno + n-heptano): HFB + (p %w BEN + I)

Hexafluorobenceno + (p %w tolueno + n-heptano): HFB + (p %w TOL + I)

Hexafluorobenceno + (p %w 1-metilnaftaleno + n-heptano): HFB + (%w 1-MEN + I)

Pentafluorobenceno + (p %w 1-metilnaftaleno + n-heptano): PFB + (p %w 1-MEN + I),

Fluorobenceno + (p %w 1-metilnaftaleno + n-heptano): FB + (p %w 1-MEN + I)

Hexafluorobenceno + (p %w fluorobenceno + n-heptano): HFB + (p %w FB + I)

Benceno + (p %w hexafluorobenceno + n-heptano): BEN + (p %w HFB + I)

Benceno + (p %w 1-metilnaftaleno + n-heptano): BEN + (p %w 1-MEN + I)

1-Metilnaftaleno + (p %w hexafluorobenceno + n-heptano): 1-MEN + (p %w HFB + I)

Hexafluorobenceno + (p %w benceno + tetracloruro de carbono): HFB + (p %w BEN + CCl₄)

Las capacidades caloríficas volumétricas a presión constante de las mezclas estudiadas fueron medidas con un calorímetro de flujo Picker (Sodev, Inc., Canada) y fueron convertidas a capacidades caloríficas molares mediante las densidades medidas con un densímetro de celda vibratoria (Sodev, Inc. Canada) Las técnicas utilizadas y los errores asociados a cada propiedad se encuentran reportados con detalle en el apéndice A.

La capacidad calorífica molar aparente, ϕ_c , fue calculada utilizando la ecuación (II.1). En estas mezclas, $C_p(\text{sol})$ es la capacidad calorífica molar de la solución, C_p^0 es, en el caso de las soluciones binarias ($p=0$), la capacidad calorífica molar del disolvente inerte puro I, y en el caso de las soluciones ternarias ($p \neq 0$) es la capacidad calorífica molar de la mezcla (B + I) cuya concentración p %w en el disolvente inerte I, es conocida. Para el caso en que $p=0$, x_1 y x_2 son las fracciones molares de A y B respectivamente. Cuando $p \neq 0$, x_1 es la fracción molar de A, y x_2 es la fracción molar de la binaria (B+I) en la solución ternaria A + (B + I). Los datos experimentales de ϕ_c para todas las mezclas se encuentran en el apéndice C. La tabla IV.1 reporta las capacidades caloríficas molares y los volúmenes molares de todos los líquidos empleados. Las soluciones fueron preparadas por pesada con extremo cuidado para minimizar las pérdidas por evaporación. Dependiendo del intervalo de concentración, la capacidad calorífica de cada solución fue determinada usando como referencia el disolvente inerte o la solución previa de menor concentración. A través de la repetición de la medición de los sistemas, la incertidumbre determinada resultó ser de $\pm 2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para ϕ_c en la región diluida y de $\pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a dilución infinita.

TABLA IV.1 Capacidades caloríficas y volúmenes molares a 25°C para los compuestos puros.

Líquido	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$V/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
benceno	135.76 ^a	89.42 ^a
tolueno	158.08	106.87 ^a
1-metilnaftaleno	224.21 ^b	139.86 ^a
hexafluorobenceno	221.61 ^a	115.76 ^a
pentafluorobenceno	-	111.04 ^b
fluorobenceno	146.36 ^a	94.86 ^a
tetracloruro de carbono	131.36 ^a	97.09 ^a

^aDe (Riddick *et al.*, 1986). ^bEste trabajo

IV.3 Resultados y discusión.

La tabla IV.2 reporta los $\lim \phi_c (x_1 \rightarrow 0)$ experimentales para todas las mezclas binarias (A + I) y la tabla IV.3 reporta los $\lim \phi_c (\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ para todas las mezclas ternarias estudiadas en este trabajo. La figura IV.7a muestra los resultados experimentales del $\lim \phi_c (\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ en función de la variable Ω_2^* definida por la ecuación (II.16) para la mezcla ternaria HFB + (BEN + I) a 25°C. En esta figura, $\Omega_2^*=0$ representa la solución binaria HFB + I. Al aumentar la concentración de benceno, $\lim \phi_c (\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ se incrementa, pasa por un máximo y después decrece. El incremento en el $\lim \phi_c (\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ corresponde a un incremento en la probabilidad de que una molécula de HFB a dilución infinita forme un complejo con una molécula de benceno. Un incremento posterior en la concentración del benceno hace que $\lim \phi_c (\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ disminuya porque, como se analizó en el capítulo II, la posibilidad de que el complejo sea destruido al aumentar la temperatura, es menor.

TABLA IV.2 Límite de la capacidad calorífica molar aparente para todas las mezclas binarias estudiadas en este trabajo

sistema	$\lim \phi_c (\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
HFB en n-heptano	213.1±0.8
PFB en n-heptano	201.7±0.6
FB en n-heptano	137.8±0.8
BEN en n-heptano	126.6±0.3
1-MEN en n-heptano	222.9±0.3
HFB en CCl ₄	202.2±0.3

TABLA IV.3. Límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación para todas las mezclas ternarias estudiadas en este trabajo.

HFB + (p w% BEN + n-heptano)		HFB + (p %w TOL + n-heptano)	
p=	lim $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	lim $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
5.1	8.5±1.8	5.1	4.7±1.3
10.8	15.5±0.8	9.9	21.1±1.5
14.8	19.6±2.1	14.0	24.3±1.5
20.3	20.3±2.1	23.0	29.1±0.8
22.7	18.4±1.8	30.4	28.4±1.7
29.8	18.4±0.8	39.7	22.34±0.8
35.8	16.7±0.9		
49.7	12.6±3.0		

HFB + (p %w 1-MEN + n-heptano)		PFB + (p %w 1-MEN + n-heptano)	
p=	lim $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	lim $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
2.9	16.4±2.3	6.1	7.4±1.4
5.1	19.6±0.9	11.2	9.1±0.9
7.8	21.3±3.99	22.3	14.0±1.1
10.2	31.9±1.3	32.4	19.2±1.7
15.8	37.1±2.7	49.2	20.4±1.3
20.0	38.3±2.1	65.3	22.4±0.9
25.2	36.4±1.3	74.56	20.2±0.9
30.4	39.0±1.5	82.0	24.1±1.3
41.0	40.0±2.8		
50.1	37.8±1.7		
67.2	34.9±1.3		

FB + (p %w 1-MEN + n-heptano)		HFB + (p %w FB + n-heptano)	
p=	lim $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	lim $\phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
28.0	144.9±1.8	5.9	3.4±2.2
42.3	143.1±2.0	8.5	1.7±0.9
69.0	144.5±1.8	10.7	3.5±4.5
		13.8	4.0±1.7
		17.0	6.3±3.5
		17.6	5.2±1.1
		20.9	5.8±1.9
		22.8	4.8±1.0
		26.3	2.6±1.4
		29.4	1.7±1.7



BEN + (p %w HFB + n-heptano)		BEN + (p %w 1-MEN + n-heptano)	
p=	$\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
19.6	3.9±0.6	6.0	-1.1±0.5
30.3	6.7±0.4	11.3	-0.3±0.4
44.6	11.3±0.6	14.9	-0.4±0.9
62.0	12.6±1.2	20.6	0.3±0.4
77.9	14.8±0.5	38.4	2.1±0.5
		53.8	2.3±0.6

1-MEN + (p %w HFB + n-heptano)		HFB + (p %w BEN+ CCl ₄)	
p=	$\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
10.4	25.9±0.5	5.0	0.7±0.8
18.4	33.2±1.2	10.1	-3.8±0.6
26.2	30.0±1.7	22.3	-0.2±0.5
26.8	28.9±0.3	36.8	-4.1±0.7
36.8	35.1±5.0		
56.8	31.0±0.8		

Para hacer el ajuste del modelo TK se utilizó la ecuación (II.15). El comportamiento del sistema HFB + (BEN + I) es bien reproducido por el modelo TK como se muestra en la figura IV.7b y este resultado corrobora la hipótesis de que el complejo formado entre las dos moléculas aromáticas prevalece al añadir un disolvente inerte. El ajuste de la ecuación (II.15) a los datos experimentales arroja los valores de ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ . La tabla IV.4 presenta los valores de ΔH_{11}^0 y K_{11}^ϕ para todos los sistemas estudiados en este trabajo así como las energías electrostáticas asociadas a los mismos.

La simetría de la distribución de cargas del benceno y del hexafluorobenceno puros implica que los momentos eléctricos dipolo y octupolo, son cero. El primer momento eléctrico que no es cero es el momento cuadrupolo por lo tanto es el responsable de la interacción entre este par de moléculas. La tabla IV.5 presenta los momentos cuadrupolo (Q_{zz}) calculados (Hernández-Trujillo and Vela, 1996) para todas las moléculas que participan en las mezclas estudiadas. Se observa que los momentos cuadrupolo para los componentes del primer complejo estudiado (HFB-BEN) son grandes y de signo contrario. Cuando estos dos compuestos se mezclan a temperatura ambiente, forman un

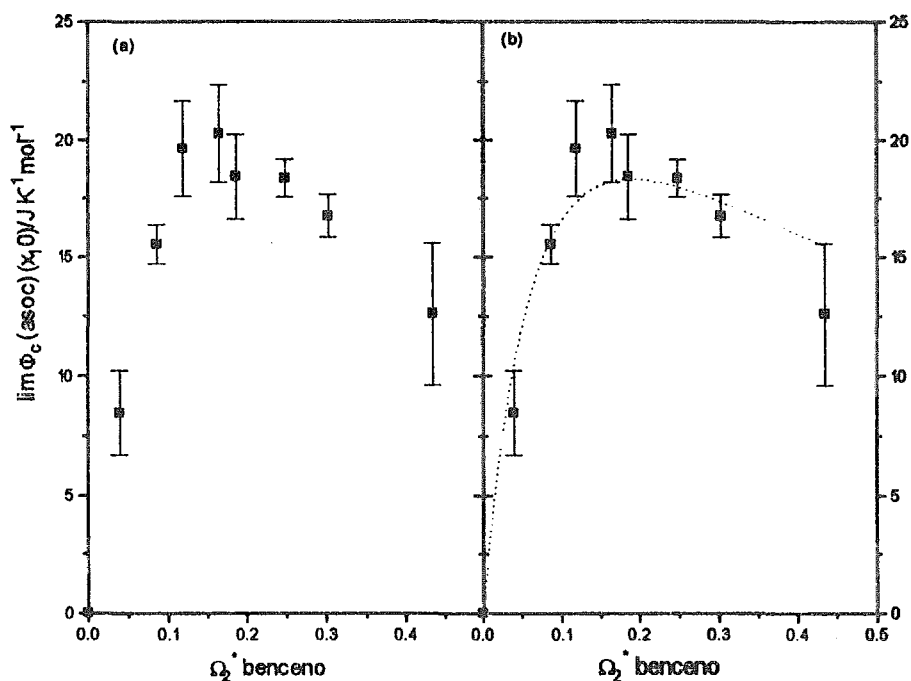


Figura IV.7. $\lim \phi_C(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ experimental del HFB a 25°C en el sistema HFB + (BEN + I) vs Ω_2^* del benceno. Las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15)

complejo sólido debido a fuertes interacciones del tipo cuadrupolo-cuadrupolo con $\Delta H_{11}^0 = -7.4 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $K_{11}^\phi = 9.33 \pm 1.4$ obtenidos a partir del modelo TK. Se ha determinado por cálculos teóricos que la orientación más estable de este complejo es cara-cara (Brown and Swinton, 1974, Hernández-Trujillo *et al.*, 1993, Hernández-Trujillo, 1997). Gaw y Swinton (1966) encontraron que el sistema HFB-BEN presenta un doble azeótropo, lo cual fue corroborado posteriormente por Aucejo (Aucejo *et al.*, 1996) quien afirma que éste es el único caso de doble azeotropía entre las soluciones orgánicas hasta hoy conocidas.

TABLA IV.4 Constantes de equilibrio volumétricas, cambio de entalpía y energía electrostática para la formación del complejo a 25°C

sistema	K_{11}	$-\Delta H_{11}^0 / \text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$u_{\text{electros}} / \text{kJ mol}^{-1}$
HFB + (BEN+I)	9.3±1.4	7.36±0.09	-65.01
HFB + (TOL+I)	8.2±0.7	8.77±0.09	-61.53
HFB + (1-MEN+I)	9.9±0.4	10.93±0.84	-100.19
PFB + (1-MEN+I)	3.8±0.3	8.04±0.96	-101.05
FB + (1-MEN+I)	0	0	-18.94
HFB + (FB+I)	9.7±6.04	3.48±0.29	-48.14
BEN + (1-MEN+I)	0	0	-4.72
BEN + (HFB+I)	2±0.26	7.00±0.22	-65.01
1-MEN + (HFB+I)	14±0.56	9.49±0.04	-100.19
HFB + (BEN-CCl ₄)	0	0	-65.01

TABLA IV.5 Q_{zz} para los compuestos aromáticos estudiados

molécula	$Q_{zz}/\text{buckinham}$
benceno	-8.56
hexafluorobenceno	+9.55
pentafluorobenceno	+6.11
fluorobenceno	-6.33
tolueno	-8.12
1-metilnaftaleno	-13.14

La figura IV.8 muestra el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ experimental y teórico graficado contra la variable Ω_2^* para cuatro mezclas: HFB + (BEN + I), HFB + (TOL + I), HFB + (1-MEN + I) y HFB + (FB + I). La idea consiste en dejar uno de los compuestos fijo (HFB), en este caso con $Q_{zz} > 0$ y ponerlo frente a compuestos aromáticos con diferentes momentos cuadrupolares negativos. En esta figura las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales. Como se ve, el modelo describe muy bien este comportamiento. Como se analizó en el capítulo II, el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ en el máximo, depende directamente del cambio de entalpía para la formación de un complejo, ΔH_{11}^0 , de tal manera que el máximo valor de ΔH_{11}^0 entre estos cuatro sistemas corresponde a la formación del complejo HFB-1-MEN. De hecho, éste es el sistema que

presenta el mayor ΔH_{11}^0 entre todos los complejos aquí estudiados y tiene un valor de -10 kJ mol^{-1} que es indicativo de que el complejo formado es relativamente fuerte. De la tabla IV.4, se observa que este complejo está formado por los compuestos aromáticos con los momentos cuadrupolo mayores y que además son de signos opuestos. Al poner el HFB frente al benceno, el ΔH_{11}^0 disminuye debido a que Q_{zz} del benceno es menor que el Q_{zz} del 1-MEN. En el caso del sistema HFB-TOL, y considerando el valor de Q_{zz} reportado, se esperaría un cambio de entalpía menor que en el caso del sistema HFB-BEN, es decir, la formación de un complejo más débil, sin embargo esto no sucede debido tal vez a que el tolueno presenta también momento dipolo dado que la distribución de su carga no es simétrica. De esta manera aparecen además de las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo, las interacciones dipolo-dipolo y dipolo cuadrupolo fortaleciendo la interacción. De los cuatro compuestos aromáticos frente a los cuales se ha puesto el HFB a interactuar, se observa que el FB es el que tiene el menor valor de Q_{zz} y por lo tanto el complejo HFB-FB es el más débil, como lo indica el pequeño valor de ΔH_{11}^0 en la tabla IV.4.

En la figura IV.9 se muestra el comportamiento del 1-metilnaftaleno, que posee un Q_{zz} grande y negativo, frente a tres compuestos fluoroaromáticos en los cuales Q_{zz} cambia incluso de signo. El complejo que presenta el mayor ΔH_{11}^0 es, otra vez, aquél en el cual Q_{zz} del compuesto fluoroaromático es mayor y de signo contrario al de 1-MEN, es decir, el complejo formado por HFB y 1-MEN. En el caso del sistema PFB-1-MEN, al disminuir el Q_{zz} del compuesto fluoroaromático, el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ se abate indicando la formación de un complejo más débil que el anterior, y para el sistema formado por FB y 1-MEN la curva desaparece lo cual implica que el complejo no se forma. En este último caso, ambos compuestos poseen Q_{zz} del mismo signo. Hasta ahora todo indica que la condición para que se forme un complejo entre dos moléculas aromáticas es que éstas deberán poseer momentos cuadrupolo de diferente signo y que el complejo será más fuerte entre mayores sean los valores de sus momentos cuadrupolo. Para comprobar esta hipótesis, se estudió también otro sistema en el cual ambas moléculas poseen Q_{zz} de igual signo, este es el caso del sistema BEN + (1-MEN + I), arrojando como resultado el

mostrado en la misma figura IV.9, donde se observa que no se presenta un máximo, lo cual significa que el complejo BEN-1-MEN no se ha formado.

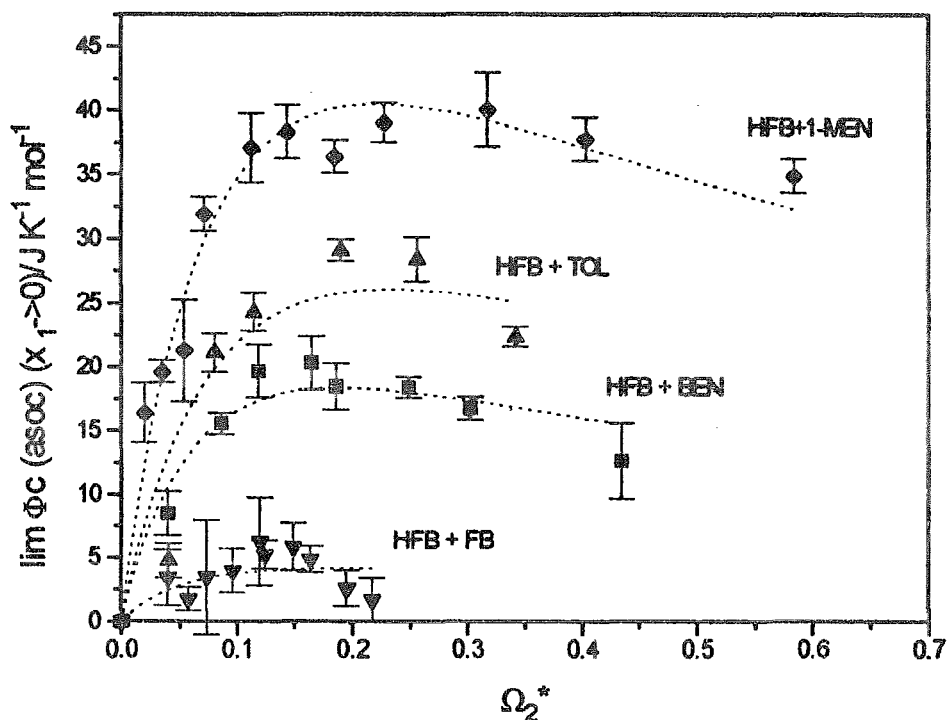


Figura IV.8. $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ experimental del HFB a 25°C en los sistemas HFB + (1-MEN + I), HFB + (TOL + I), HFB + (BEN + I) y HFB + (FB + I) vs Ω_2^* del hidrocarburo aromático correspondiente. Las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15)

Skillerne *et al.* hacen un estudio comparativo entre el comportamiento del HFB y el PFB frente a diferentes hidrocarburos aromáticos y no aromáticos. Sus conclusiones más importantes son consistentes con las obtenidas aquí, a saber: i) Las entalpías de exceso (Howell *et al.*, 1972) para las mezclas de HFB, PFB y 1,3,5-trifluorobenceno (TFB) frente a bencenos metil-substituidos (tolueno, o-xileno, p-xileno y mesitileno) son negativas y grandes para el HFB, menos negativas para el PFB y positivas para el TFB, lo cual significa que el HFB y el PFB, que poseen momentos cuadrupolo grandes y positivos, forman complejos con los bencenos metilsubstituidos que poseen momentos cuadrupolo grandes y negativos (Hernández-Trujillo and Vela, 1996), mientras que el TFB, que posee un momento cuadrupolo cercano a cero no es capaz de hacerlo. ii) La energía interna de exceso de las mezclas de HFB con diferentes hidrocarburos aromáticos son consistentemente más negativas que las de las mezclas de PFB con los mismos hidrocarburos aromáticos (Skillerne and Stubley, 1973, Skillerne and Stubley, 1974). Esto, de acuerdo a nuestra interpretación, se debe a que Q_{zz} del HFB es mayor que Q_{zz} para el PFB.

Basado en las ecuaciones de Buckingham (Buckingham, 1959, Pullman, 1978), Hernández-Trujillo calculó la energía electrostática para todos los complejos que aquí se estudian (Hernández-Trujillo, 1997) a partir de los momentos cuadrupolo que previamente había calculado. La figura IV.10 presenta ΔH_{11}^0 vs. la energía electrostática (u_e) para todos los complejos estudiados en este trabajo y otros dos más que no se reportan aquí: naftaleno-hexafluorobenceno (NAF-HFB) y PFB-BEN. En esta figura se aprecia claramente la tendencia de ΔH_{11}^0 a aumentar a medida de que la energía electrostática aumenta. Del análisis de estos resultados podemos concluir: i) que $u_{electros}$ y ΔH_{11} están claramente relacionadas por lo tanto el ΔH_{11} obtenido experimentalmente refleja la $u_{electros}$ calculada teóricamente; ii) los complejos formados sí son básicamente formados por interacciones cuadrupolares.

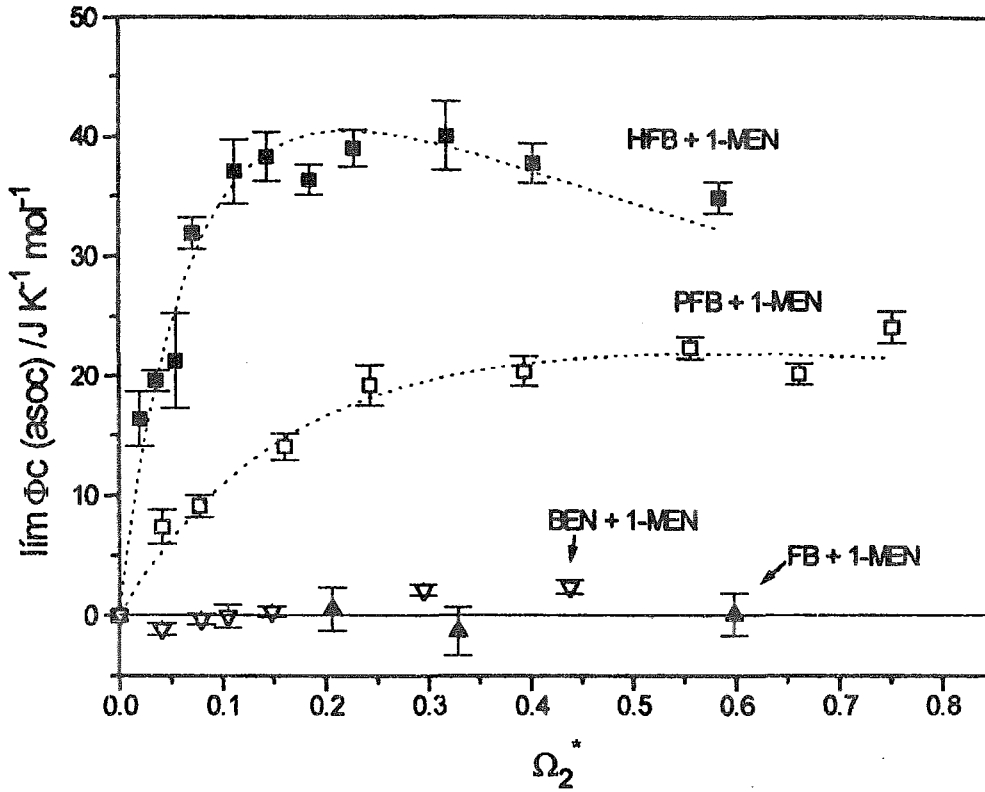


Figura IV.9. $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ experimental a 25°C del compuesto fluoroaromático en los sistemas HFB + (1-MEN + I), PFB + (1-MEN + I) y FB + (1-MEN + I) y del benceno en el sistema BEN + (1-MEN + I) vs Ω_2^* del hidrocarburo aromático correspondiente. Las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15)

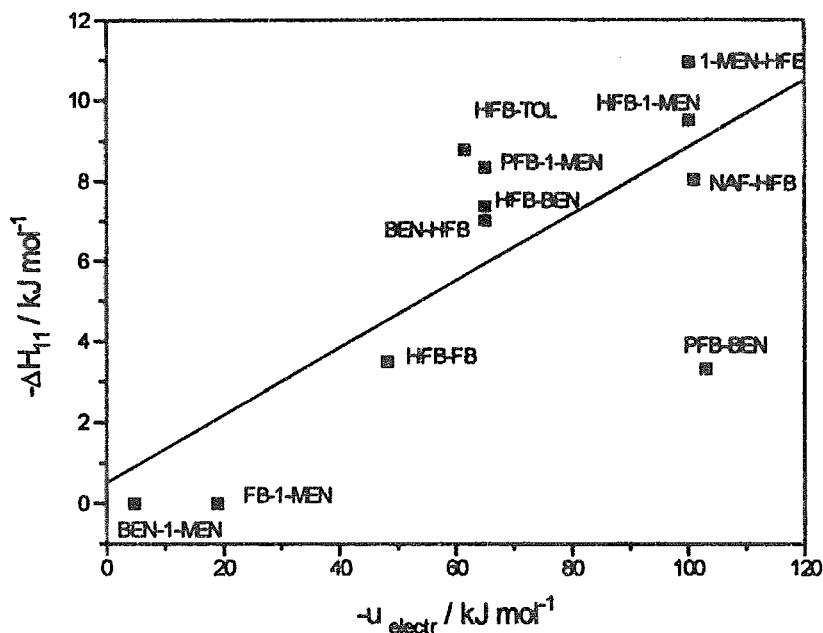


Figura IV.10. Correlación entre el cambio de entalpía para la formación de un complejo, ΔH_{11} , a partir del ajuste de la ecuación (II.15) a los datos experimentales de $\lim \phi_c(\text{asoc})$ ($x_1 \rightarrow 0$) correspondientes, y la energía electrostática obtenida a partir de la ecuación (IV.14)

IV.4 Capacidad calorífica de transferencia.

A partir de las curvas de la figura IV.8 o de los datos de la tabla IV.3 es posible calcular la capacidad calorífica de transferencia del HFB para el proceso de transportar una molécula de HFB, a dilución infinita, desde una solución de benceno en disolvente inerte hasta una solución de 1-metilnaftaleno en disolvente inerte mediante la ecuación

$$\Delta C_p^t = \lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) (1\text{-MEN}) - \lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0) (\text{BEN}) \quad (\text{IV.16})$$

Como hemos analizado en el capítulo anterior, para un proceso donde el orden se destruye, ΔC_p^t es negativo, y es positivo para un proceso donde el orden aumenta. La figura IV.11 muestra el ΔC_p^t para los procesos de transportar HFB desde una solución de benceno hasta tres distintas soluciones: una de tolueno (a), una de 1-metilnaftaleno (b) y otra de fluorobenceno (c). En la transferencia de HFB de benceno a tolueno, $\Delta C_p^t > 0$ porque el HFB pasa a formar un complejo en el cual la interacción es más fuerte. El mismo comportamiento se observa en el caso de transferir HFB de benceno a 1-metilnaftaleno, siendo mayor el efecto en este caso porque la interacción cuadrupolo-cuadrupolo es todavía mayor. El comportamiento contrario se observa si el HFB es transportado de una solución de benceno a otra que contiene fluorobenceno, pues en este caso el HFB pasa a formar un complejo más débil.

IV.5 Efecto del disolvente.

El efecto del disolvente en la formación del complejo fue estudiado también. La figura IV.12 muestra el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ para el sistema HFB + BEN tanto en n-heptano como en tetracloruro de carbono en función de la variable Ω_2^* . La curva característica que en el sistema HFB + (BEN + I) denota la formación de un complejo, desaparece en el caso que se utiliza al CCl_4 como disolvente, lo cual indica que en este último caso no hay formación de tal complejo debido a que el CCl_4 interacciona fuertemente con los componentes y con ello impide la formación del complejo. Este comportamiento se ha observado también en la autoasociación de 1,2-dioles (Salcedo, 1994) y en la formación de complejos dimetilformamida-benceno (Frigolet, 1995)

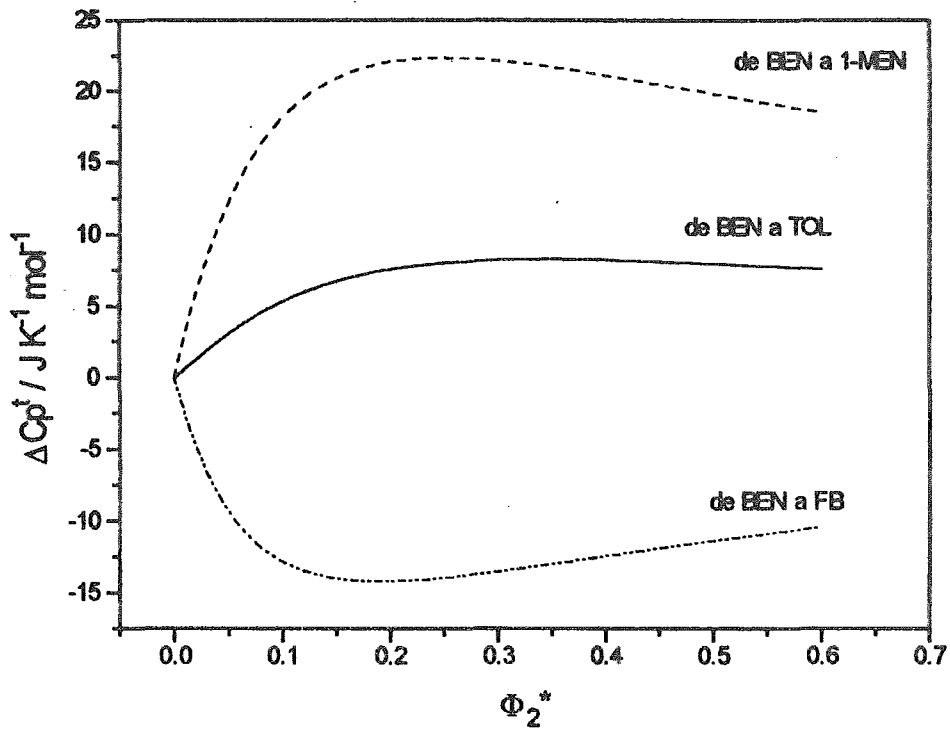


Figura IV.11 Capacidad calorífica de transferencia del HFB, a dilución infinita, vs. Ω_2^* a 25°C . El proceso de transferencia se realiza en la dirección que se muestra en la figura. Las curvas fueron calculadas con la ecuación (II.15) usando los parámetros de la tabla IV.4

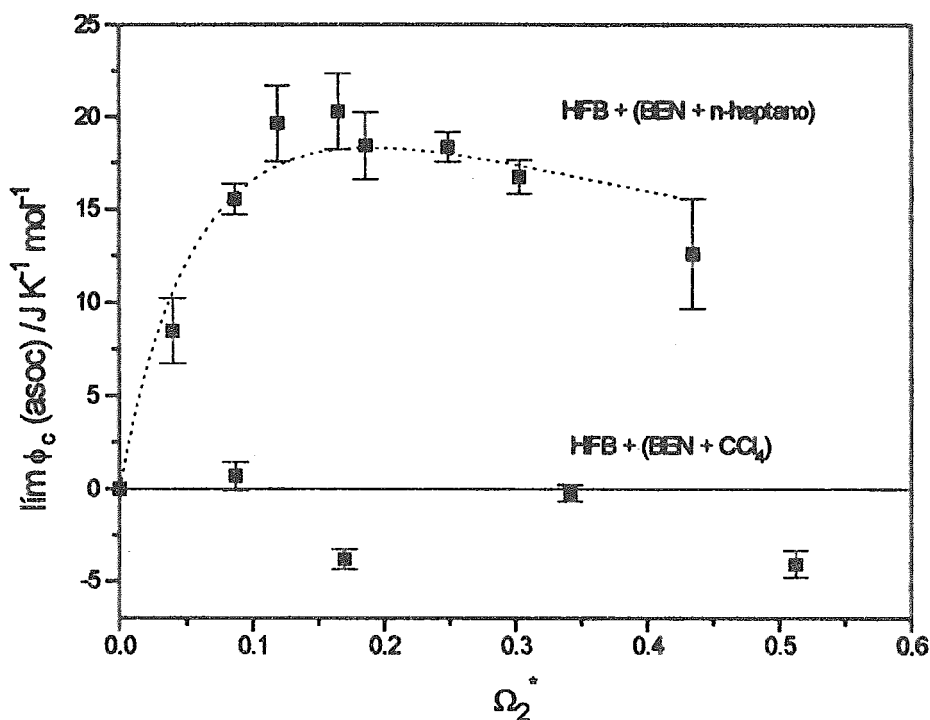


Figura IV.12. $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ experimental para el HFB a 25°C en los sistemas HFB + (BEN + n-heptano) y HFB + (BEN + CCl_4) vs Ω_2^* correspondiente. Las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15)

IV.6 Inversión del sistema.

Se intentó estudiar sistemas con otros hidrocarburos aromáticos más grandes, pero la solubilidad de estos compuestos en hidrocarburos lineales resultó ser una limitante, puesto que es necesario disolver el hidrocarburo aromático en el disolvente inerte en un amplio intervalo de concentraciones para determinar el $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ y así generar la curva que nos permite, mediante el ajuste del modelo TK, determinar los parámetros termodinámicos del complejo resultante. Para resolver este problema, en vez de medir C_p

de soluciones diluidas de A en (B + I), se decidió medir el C_p de soluciones diluidas de B en (A + I) dado que A es el compuesto fluoroaromático y no presenta problemas de solubilidad en disolventes inertes.

La figura IV.13 muestra el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ para los sistemas HFB + (BEN + I) y BEN + (HFB + I) en función de la variable Ω_2^* . Claramente se observa que el resultado es diferente en cada caso, el máximo de la curva en el segundo sistema ha sido desplazado, con respecto al primero, a mayores valores de Ω_2^* , y parece ser un poco más pequeño, lo cual indica a través de las ecuaciones (II.18) que los parámetros termodinámicos obtenidos para el sistema original son diferentes a aquéllos obtenidos para el sistema invertido. Todos estos parámetros se encuentran en la tabla IV.4 El efecto se nota más en el valor de K_{11}^ϕ porque el desplazamiento de la abscisa es más significativo, y del valor de ésta, depende el valor de K_{11}^ϕ . La figura IV.14 muestra el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ para los sistemas HFB + (1-MEN + I) y 1-MEN + (HFB + I). Del análisis comparativo de las gráficas se espera que las diferencias obtenidas en estos sistemas sean mayores que para el sistema anterior, lo cual se comprueba mediante el ajuste del modelo TK (ver tabla IV.4).

El comportamiento de los sistemas al ser invertidos podría explicarse de la manera siguiente: el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(\text{asoc})$ definido por la ecuación (II.17), para una mezcla ternaria A + (B + I) puede considerarse como la capacidad calorífica de A al ser transportado del disolvente inerte (I) hasta la mezcla (B + I). En el estado inicial del proceso, las moléculas de A se encuentran rodeadas por el disolvente inerte (I) y en el estado final, el complejo A_1B_1 se encuentra rodeado de un exceso de moléculas de B. En el sistema inverso, B + (A + I), al principio, las moléculas de B se encuentran rodeadas por moléculas del disolvente inerte, y en el estado final el complejo A_1B_1 se encuentra rodeado por un exceso de moléculas de A. Al comparar ambos procesos de transferencia, se observa claramente que los estados iniciales y finales son distintos, de ahí que los resultados experimentales sean diferentes en cada caso. En el modelo TK, la formación del complejo está dada por la reacción $A + B \rightarrow A_1B_1$ y las contribuciones físicas al C_p son despreciadas; dado que en el

modelo TK no se consideran estas contribuciones a los estados inicial y final, los resultados que arroja son diferentes para los casos $A + (B + I)$ y $B + (A + I)$.

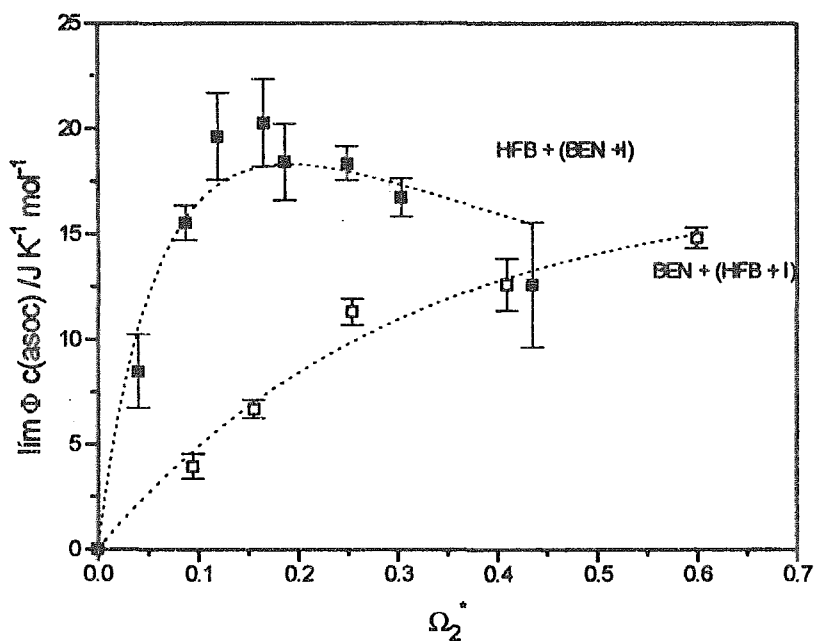


Figura IV.13 $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ experimental para el HFB a 25^oC en el sistemas HFB + (BEN + I) y para el benceno en el sistema BEN +(HFB + I) vs Ω_2^* correspondiente. Las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15)

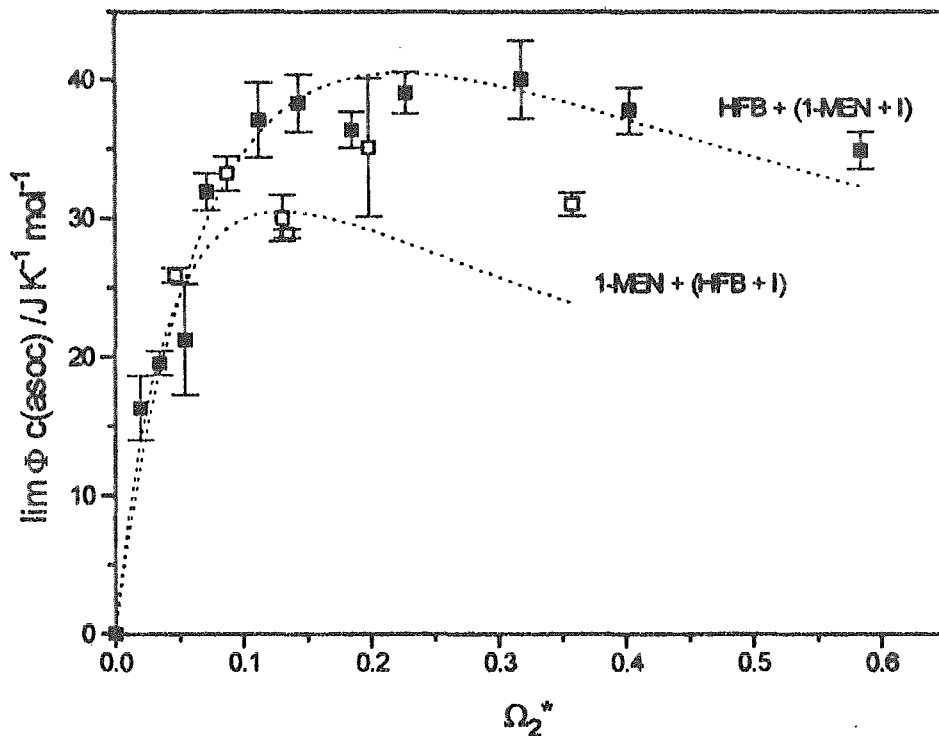


Figura IV.14 $\lim \phi_c(\text{asoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ experimental para el HFB a 25⁰C en el sistemas HFB + (1-MEN + I) y para el 1-MEN en el sistema 1-MEN +(HFB + I) vs Ω_2^* correspondiente. Las líneas punteadas representan el ajuste del modelo TK a los datos experimentales usando la ecuación (II.15)

IV.7 Conclusiones.

Después de analizar detalladamente los resultados obtenidos podemos formular las conclusiones siguientes: i) La formación de complejos entre compuestos fluoroaromáticos e hidrocarburos aromáticos efectivamente se realiza a través de interacciones cuadrupolares. ii) La capacidad calorífica es buen sensor de estructura en la formación de

complejos vía interacciones cuadrupolares. iii) El modelo TK extendido a mezclas ternarias describe correctamente la formación de complejos vía interacciones cuadrupolares. iv) La condición necesaria para que dos moléculas aromáticas formen un complejo vía interacciones cuadrupolares, es que estas moléculas posean momentos cuadrupolo de signo contrario. v) El ΔH_{11} es mayor para aquellos sistemas en los cuales los momentos cuadrupolo son grandes y de signo contrario. vi) El ΔH_{11} determinado experimentalmente refleja la u_{electros} calculada teóricamente. vii) La capacidad calorífica de transferencia es positiva para el proceso en el cual el HFB es transferido de un medio en el cual el hidrocarburo aromático tiene un Q_{zz} menor a otro medio en el cual el hidrocarburo aromático tiene un Q_{zz} mayor. viii) El CCl_4 destruye el complejo formado vía interacciones cuadrupolares interactuando fuertemente con los componentes. ix) La aplicación del modelo TK al sistema $A + (B + C)$ arroja diferentes valores para los parámetros termodinámicos que para el sistema $B + (A + C)$ debido a que comparando ambos casos, los estados inicial y final son diferentes.

IV.8 Bibliografía.

- Aucejo, A.; Montón, J. B.; Muñoz, R. and Wisniack. "Double Azeotropy in the Benzene + Hexafluorobenzene System" *J. J. Chem. Eng. Data* 41, 21 (1996).
- Bartsch, E.; Bertagnolli, H. and Chieux, P. "A Neutron and X-Ray Diffraction Study of the Binary Liquid Aromatic System Benzene-Hexafluorobenzene" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, 34 (1986).
- Bataglia, M. R.; Buckingham, A. D. and Williams. "The Electric Quadrupole Moments of Benzene and Hexafluorobenzene". *J. H. Chem. Phys Lett.* 1981, 78, 421 (1981)
- Benson, G. and D'Arcy, P. J. "Excess isobaric heat capacities of some binary mixtures" *J. Chem. Thermodynamics* 18, 493 (1986).
- Brown, N. M. D. and Swinton, F. L. "The importance of quadrupolar interactions in determining the structure of solid hydrocarbon-fluorocarbon compounds" *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 770 (1974).
- Buckingham, A. D. "Molecular Quadrupole Moments". *Quart. Rev.* 13, 183 (1959).

- Costas, M., Yao, Z. and Patterson, D. "Complex formation and self-association in ternary mixtures" *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85** (8), 2211, (1989).
- Dennis, G. R. and Ritchie, G. L. D. "Dilute-Solution Field Gradient Induced Birefringence and Molecular Quadrupole Moment of Benzene" *J. Phys. Chem.* **95**, 656 (1991).
- Duer, M. J. "Solid-state ^{13}C and ^2H Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Benzene-Hexafluorobenzene Complex" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, (5) 823 (1993)
- Duncan, W. A. and Swinton, F. L. "Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene. Part 1. Phase Diagrams" *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1082 (1966a).
- Duncan, W. A. and Swinton, F. L. "The Thermodynamics of the system Pentafluorobenzene-Benzene". *J. Phys. Chem.* **70**, 2417 (1966b).
- Duncan, W. A.; Sheridan, J. P.; and Swinton F. L. "Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene. Part 2. Excess Volumes of mixing and Dipole Moments." *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1090 (1966c)
- Fenby D. V., McLure I. A. and Scott R. L. "Heats of Mixing of Benzene with Hexafluorobenzene, Pentafluorobenzene, and 1,2,4,5-Tetrafluorobenzene". *J. Phys. Chem.* **70**, 602 (1966).
- Fenby D. V. and Scott R. L. "Heats of Mixing of Nonelectrolyte Solutions. IV. Mixtures of Fluorinated Benzenes" *J. Phys. Chem.* **71**, 4103 (1967).
- Frigolet, C. "Estudio calorimétrico de la formación de los complejos dimetilformamida-benceno y N-metilacetamida-benceno en ciclohexano y tetracloruro de carbono". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. (1995)
- Gaw, W. J. and Swinton, F. L. "Occurrence of a Double Azeotrope in the Binary System Hexafluorobenzene+Benzene" *Nature* **212**, 283 (1966).

- Gaw, W. J. and Swinton, F. L. "Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene. Part 3. Excess Free Energy of the System Hexafluorobenzene+Cyclohexane" *Trans. Faraday Soc.* **64**, 637 (1968a).
- Gaw, W. J. and Swinton, F. L. "Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene. Part 4. Excess Gibbs Free Energies of the Three Systems Hexafluorobenzene+Benzene, Toluene, and p-Xylene". *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2023 (1968b).
- Gierke, T. D.; Tigelaar and Flygare. "Calculation of electric dipole and quadrupole moments" *J. Amer. Chem. Soc.* **94** (2) 330 (1972).
- Griffith, G.; Jackson, P. R.; Kenyon-Blair, E. and Morcom, K. W. "(Solid + liquid) phase equilibria for (hexafluorobenzene + 1-methylnaphthalene). *J. Chem. Thermodynamics* **15**, 1001 (1983).
- Hernández-Trujillo, J.; Costas, M. and Vela, A. "Quadrupole interactions in pure non-dipolar fluorinated or methylated benzenes and their binary mixtures" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, (14) 2441 (1993).
- Hernández-Trujillo, J. and Vela, A. "Molecular Quadrupole Moments for the Series of Fluoro- and Chlorobenzenes" *J. Phys. Chem.*, **100**, 6524 (1996).
- Hernández-Trujillo, J. Tesis doctoral. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (1997).
- Howell, P. J.; Skillern de B. B. J. and Stubbley "Enthalpies of mixing of pentafluorobenzene with some hydrocarbons" *J. Chem. Thermodyn* **4**, 225 (1972)
- Kehiaian, H. et Treszczanowicz, A. "Sur la thermodynamique des melanges associés". *Bull. Coc. Chim.* (5) 1561 (1969).
- Neelakandan, M.; Pant, D.; Quivetis, E. L. "Reorientational and intermolecular dynamics in binary liquid mixtures of hexafluorobenzene and benzene: femtosecond optical Kerr effect measurements". *Chem. Phys. Lett.* **265**, 283 (1997).
- Patrick, C. R. and Prosser, G. S. "A Molecular Complex of Benzene and Hexafluorobenzene" *Nature*, **187**, 1021 (1960).

- Picker, P.; Tremblay, E. and Jolicoeur. "High precision digital redout flow-densimeter for liquids". *J. Soln. Chem.* 3, 377 (1974)
- Powell, R. J. and Swinton, F. L. "The thermodynamic properties of fluorocarbon + hydrocarbon mixtures. 1. Excess volumes of mixing". *J. Chem. Thermodynamics* 2, 87 (1970a)
- Powell, R. J., Swinton, F. L. and Young, C. L. "The thermodynamic properties of fluorocarbon + hydrocarbon mixtures. 3. Gas-liquid critical temperatures and a comparison with the theory of Rowlinson and Sutton". *J. Chem. Thermodynamics* 2, 105 (1970b).
- Pullman, B. Intermolecular interactions, from diatomics to biopolymers. J. Wiley & Sons Ltd. (1978). Wangsness, R. K. Campos Electromagnéticos. Limusa, México (1992).
- Salcedo, D. "Autoasociación de 1,2-dioles en heptano y tetracloruro de carbono". Tesis de licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. (1994).
- Skillerne de Bristowe, B. J. and Stubley, D. "Excess enthalpies of mixtures of pentafluorobenzene with some mono-alkyl benzenes" *J. Chem. Thermodynamics* 5, 121 (1973).
- Skillerne de Bristowe, B. J. and Stubley, D. "Excess enthalpies of liquid mixtures of an aromatic fluorocarbon + a hydrocarbon. Analysis in terms of lattice theory". *J. Chem. Thermodynamics* 5, 581 (1974).
- Swinton, F. L. "Mixtures containing fluorocarbon". A specialist periodical report chemical thermodynamics. Vol. 2. The Chemical Society. Burlington House, London (1978)
- Vrbancich, J. and Ritchie, G. L. D. "Quadrupole moments of benzene, hexafluorobenzene and other non-dipolar aromatic molecules" *J. Chem. Soc. Faraday II*, 76, 648 (1980)
- Wangsness, R. K. Campos Electromagnéticos. Limusa, México (1992).

Apéndice A.

Descripción de equipos y técnicas de medición.

A.I Densidades.

La densidad de todas las mezclas fue medida con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P. Q., Canadá). El funcionamiento de este equipo (Picker 1974) está basado en las propiedades del oscilador mecánico. Consiste de una celda de acero inoxidable sujeta por un extremo cuya frecuencia de vibración está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilante depende de la densidad del líquido que contiene. La densidad de este líquido, ρ , está dada por la ecuación:

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (\text{AI.1})$$

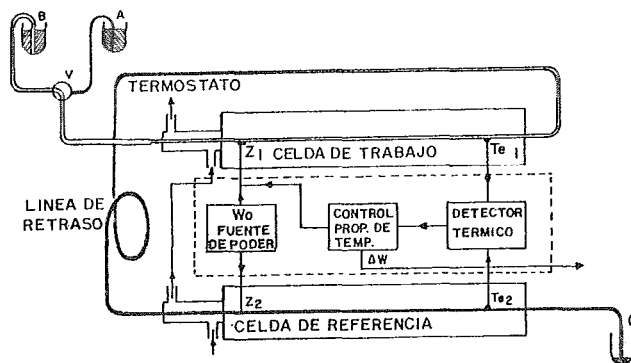
donde A y B son constantes del aparato que se determinan midiendo el período de resonancia, τ , de dos líquidos de densidad conocida. En el caso de las mezclas del capítulo III de este trabajo, las constantes A y B fueron determinadas para cada corrida experimental tomando al n-decano y al tolueno como líquidos de referencia. En el caso de las mezclas del capítulo IV, los líquidos de referencia utilizados fueron el n-heptano y el tetracloruro de carbono. Todas las soluciones fueron preparadas por pesada con extrema precaución para evitar evaporación. Las soluciones binarias de los capítulos III y IV y ternarias del capítulo III fueron preparadas en una balanza analítica Mettler PM400 de precisión 0.001g y las soluciones ternarias del capítulo IV y cuaternarias del capítulo III fueron preparadas en una balanza analítica Mettler AT250 de precisión 0.00005g. Para todas las soluciones se tomaron 10 lecturas de τ y se promediaron para calcular mediante la ecuación (AI.1) la densidad de la mezcla. La precisión en la medición de la densidad es de 0.00001 g cm⁻³. Para lograr esta precisión es necesario que las fluctuaciones de temperatura no sean mayores de 0.001°C, lo cual se logró utilizando un control de temperatura modelo CT-L SODEV (Sherbrooke, P. Q. Canadá).

A.II Capacidades caloríficas.

Las capacidades caloríficas volumétricas fueron medidas con un microcalorímetro de flujo Picker (SODEV, Sherbrooke, P. Q. Canada) descrito en la figura AII.1. Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia. Este flujo constante se logró utilizando una bomba de tipo peristáltico de alta precisión (SODEV, Sherbrooke, P. Q. Canadá). Antes de entrar a las celdas, el líquido de referencia A y el líquido B cuya capacidad calorífica se desea determinar, se mantienen a temperatura constante mediante un control de temperatura. Al entrar a las celdas, ambos líquidos son calentados con la misma potencia W_0 disipada por los diodos Z_1 y Z_2 . Los termistores T_{e1} y T_{e2} miden el aumento diferencial de temperatura ΔT que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los dos líquidos A y B. Esta diferencia de temperatura se anula mediante un control proporcional de temperatura (thermal feedback) aplicando una cantidad de energía ΔW . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas de A y B mediante la expresión

$$\frac{C_{pB}}{C_{pA}} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad (\text{AII.1})$$

La línea de retraso tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. Con la finalidad de que no haya pérdidas de energía, las celdas operan a un vacío de 10^{-4} mmHg. La señal de salida, es decir, ΔW fue registrada en un graficador LINSEIS 1-6512. La figura AII.2 muestra esquemáticamente el registro que se obtiene en el graficador en una corrida experimental típica. El uso de un graficador requiere de la realización de una calibración que se lleva a cabo llenando ambas celdas con el mismo líquido y simulando una diferencia de capacidades caloríficas mediante la aplicación de un ΔW_{cal} perfectamente conocido. Esto provoca una desviación h_{cal} en el graficador con respecto a la línea base. Al comparar los líquidos A y B en el calorímetro se produce en el graficador una desviación h_x y el ΔW correspondiente es entonces $\Delta W = \Delta W_{cal} h_x / h_{cal}$. Con esto, la ecuación (AII.2) se transforma en



A: LIQUIDO DE REFERENCIA/
B: LIQUIDO A MEDIR
C: DESECHOS

Z_{1,2}: DIODOS
T_{e1,2}: TERMISTORES
V: VALVULA

Figura AII.1 Representación esquemática del calorímetro diferencial de flujo Picker.

$$\frac{C_{pB}}{C_{pA}} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_0 h_{cal}} \quad (AII.2)$$

Las ecuaciones (AI.2) ó (AI.3) indican que la determinación de la capacidad calorífica del líquido B se hace con referencia al líquido A cuya capacidad calorífica debe conocerse. En este trabajo se utilizaron n-decano y n-heptano como referencia para la determinación de las capacidades caloríficas de las soluciones de los capítulos III y IV respectivamente para aquellos casos en los que concentración del alcohol (en el capítulo III) o del fluorocarbono o hidrocarburo aromáticos (en el capítulo IV) fueron menores al 1.5% en peso. Para concentraciones mayores, el líquido de referencia utilizado fue la solución inmediata anterior en concentración. El uso de este procedimiento garantizó que para las soluciones más diluidas la precisión fuese mayor al cancelar el error acumulado que existe cuando cierta solución se mide contra la anterior. La precisión en la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas que proporciona este equipo es de $0.0001 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ siendo el volumen mínimo de líquido necesario de 8 cm^3 . Las capacidades caloríficas volumétricas se transformaron en capacidades caloríficas molares

utilizando los datos de densidad y concentración de cada solución. En este trabajo, las densidades fueron determinadas inmediatamente después de medir las capacidades caloríficas conectando el densímetro en serie con el calorímetro como lo muestra la figura AII.3.

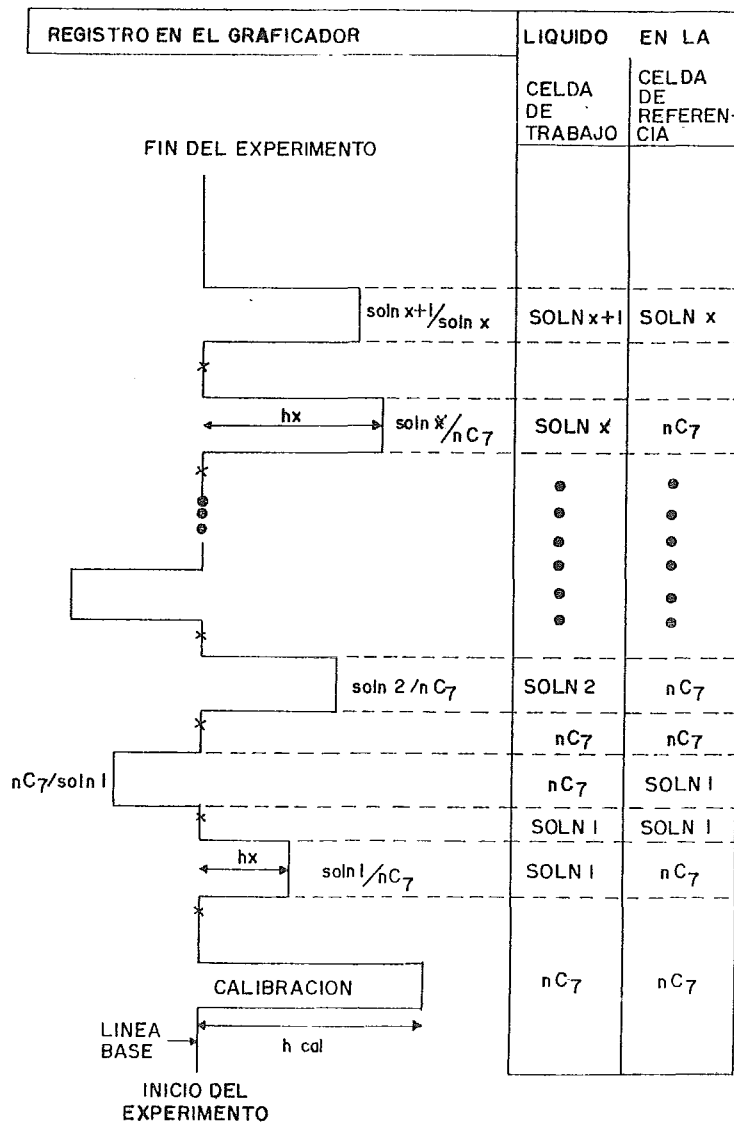


Figura AII.2 Diagrama esquemático del registro obtenido en el graficador en una corrida experimental típica. A la derecha se indica el contenido de cada celda a lo largo del experimento. Las cruces (x) indican el momento en que un líquido dado se introduce al calorímetro.

La figura AII.3 muestra de manera esquemática las partes de las que consta el equipo que se ha descrito en este apéndice. El equipo fue probado mediante la determinación de densidades y capacidades caloríficas a 25°C del sistema 1-pentanol + n-heptano reportado previamente por Benson (Benson 1986) obteniéndose resultados satisfactorios.

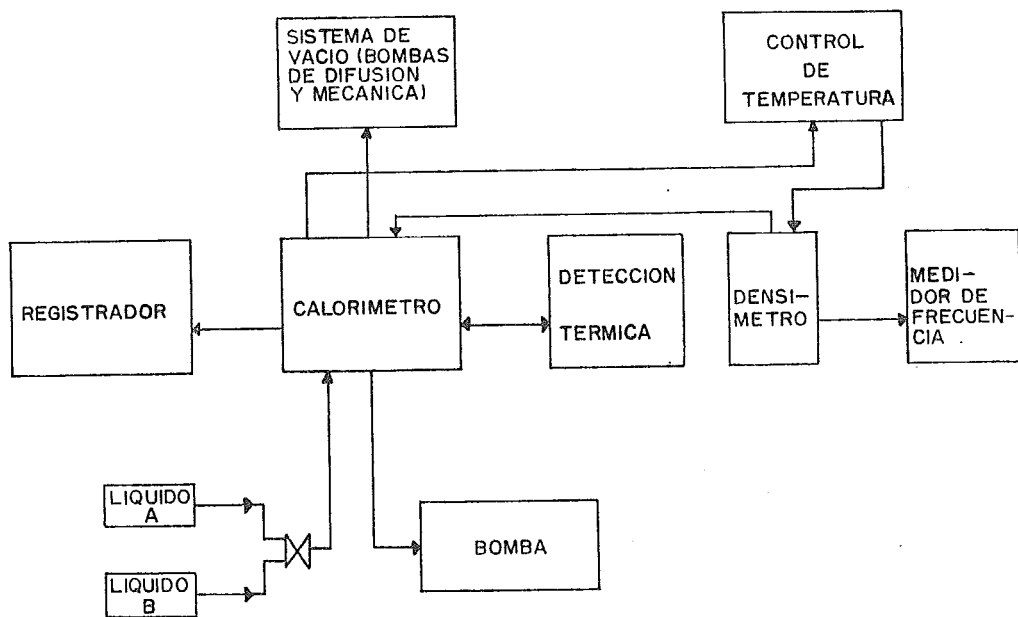


Figura AII.3 Representación esquemática del equipo utilizado en la medición de densidades y capacidades caloríficas reportadas en este trabajo.

A.III Viscosidades.

Las viscosidades dinámicas de las muestras preparadas para dispersión de luz fueron determinadas a 25°C con un viscosímetro Canon Fenske. Estas viscosidades dinámicas fueron convertidas en viscosidades cinemáticas a través de la densidad medida mediante el procedimiento arriba descrito.

A.IV Dispersión de luz.

Cuando la luz incide en la materia y las propiedades de ésta son uniformes, la luz se propaga sin cambiar de dirección, pero si el medio presenta fluctuaciones espaciales o temporales de sus propiedades eléctricas o magnéticas, una fracción de la luz es desviada de su recorrido original. De esta manera las moléculas sirven como fuentes secundarias de luz y subsecuentemente la dispersan. Los cambios de frecuencia, la distribución angular, la polarización y la intensidad de la luz dispersada son determinadas por el tamaño, la forma y las interacciones de las moléculas. (Berne 1976). Del análisis teórico de la luz dispersada por un líquido isotrópico se predice un pico central, llamado pico de Rayleigh, y dos picos menos intensos y más anchos llamados picos de Brillouin como se muestra en la figura AIV.1 (Chu, 1968). A partir de las características de estos picos se pueden determinar propiedades de transporte del fluido como el coeficiente de difusión térmico, D_T , la constante de atenuación del sonido, D_s , y la rapidez del sonido en el líquido, C_s , entre otras. El ancho del pico de Rayleigh no se puede medir por métodos interferométricos o espectrográficos porque en muchos casos el ancho de este pico es menor que el ancho espectral de la luz incidente en la muestra o demasiado pequeño para ser resuelto por una rejilla de difracción o un interferómetro. A partir de las ecuaciones de Maxwell se puede obtener la expresión del campo eléctrico dispersado y por medio de la aplicación de la transformada de Fourier a la expresión para el campo eléctrico dispersado se define la relación de las fluctuaciones de la susceptibilidad eléctrica en el espacio temporal con respecto al espacio de frecuencias. Dado que no es posible medir el campo dispersado, se calcula la intensidad de campo eléctrico que puede medirse con un detector de intensidad o potencia luminosa, es decir, un fotomultiplicador.

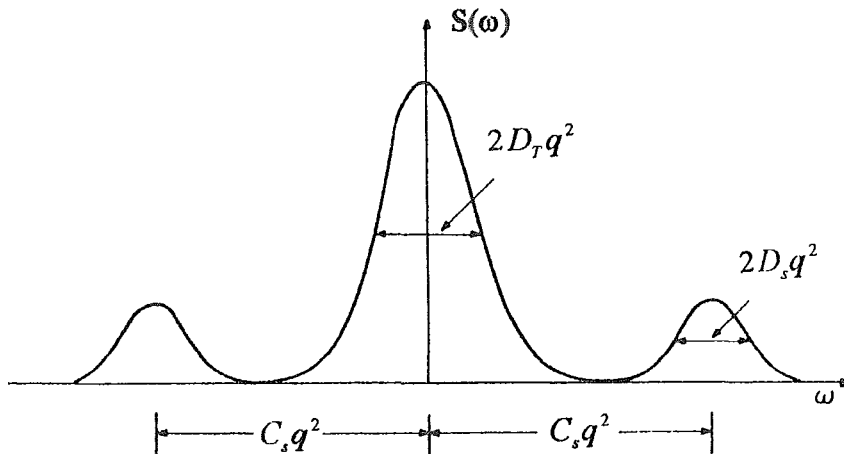


Figura AIV.1 Espectro de Rayleigh-Brillouin de un líquido en el dominio de frecuencias. D es el coeficiente de difusión térmica, D_S es la constante de atenuación del sonido, C_s es la rapidez del sonido en el líquido y q es la diferencia del vector de onda incidente respecto al vector de onda dispersado por la muestra, en la dirección en que es capturada por el sistema de detección.

La técnica DLS (Dynamic Light Scattering) mide las fluctuaciones de la intensidad del campo eléctrico dispersado, en pequeños intervalos de tiempo debido en este caso al movimiento Browniano de las micelas. El comportamiento temporal de estas fluctuaciones es descrito cuantitativamente por la función de autocorrelación de la intensidad de campo eléctrico. La función de autocorrelación de intensidad normalizada, $g_2(q,t)$, está relacionada con la función de autocorrelación de campo normalizada a través de la ecuación de Siegert

$$g_2(q, t) = 1 + B[g_1(q, t)]^2 \quad (\text{AIV.1})$$

donde

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0 \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{AIV.2})$$

q es la diferencia del vector de onda incidente respecto al vector de onda dispersado por la muestra en la dirección en que es capturada por el sistema de detección, n es el índice de refracción, λ_0 es la longitud de onda incidente en el vacío, θ es el ángulo de dispersión y B es característica del sistema óptico de detección. Las constantes temporales fueron obtenidas ajustando las funciones de correlación usando el método de cumulantes desarrollado por Koppel (1972), debido a que los sistemas estudiados son polidispersos. El primer cumulante es directamente proporcional al coeficiente de difusión y el segundo cumulante es una medida de lo ancho de la distribución.

Considerando que el sistema es isotrópico, de respuesta lineal, que las micelas se mueven en un medio continuo siguiendo un movimiento Browniano y que tienen forma esférica, el coeficiente de difusión está dado por la relación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (\text{AIV.3})$$

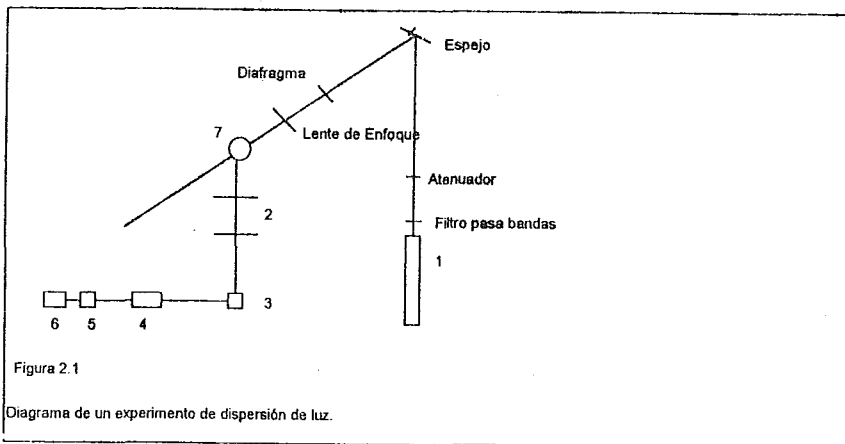
donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la viscosidad del disolvente.

En el análisis teórico de dispersión de luz se supone que el haz incidente es unidireccional, monocromático, coherente, continuo y polarizado. La radiación que mejor satisface estas condiciones es la radiación laser (light amplification by stimulated emission of radiation) (Chu 1968).

Los métodos ópticos de dispersión de luz pueden ser homodinos o heterodinos. en el método homodino solamente la luz dispersada es detectada mientras que en el método heterodino también se detecta una porción de la luz no dispersada. En este trabajo se utilizó el método homodino. La salida del fotomultiplicador es pasada por un hardware llamado autocorrelador que puede ser digital o analógico. En el método digital se cuentan

pulsos de corriente (fotones) y en el método analógico se autocorrelacionan directamente fluctuaciones de la salida de corriente del fotomultiplicador.

El esquema del equipo de dispersión de luz utilizado en este trabajo se muestra en la figura AIV.2. Las muestras de 15 ml fueron filtradas dos veces con filtros Millipore de 0.22 μm y después fueron colocadas en celdas escrupulosamente limpiadas. Un rayo laser de iones de argón Spectra Physics 2060-4S (Mountain View, CA) operando a una longitud de onda de 514.5 nm fue dirigido directamente a la celda que contenía la muestra, y la detección de la luz dispersada fue hecha a 30 grados con un fotomultiplicador THORN EMI 9863/100 (England). Las señales eléctricas fueron preamplificadas con un preamplificador/discriminador ALV/PMPD, (Germany). Las cuentas por segundo y las funciones de correlación fueron obtenidas por un correlador digital ALV-5000, Germany. Todas las medidas de dispersión de luz fueron hechas después de estabilizar térmicamente las muestras durante 20 min mediante un control de temperatura Tronac PTC-41 (Canada). La medición de temperatura fue hecha con un termómetro Cole-Parmer 8502-16 (USA).



1. Láser de iones de argón.
2. Sistema de captura de haz dispersado.
3. Fotomultiplicador
4. Amplificador discriminador.
5. Correlador.
6. Procesamiento de datos
7. Baño térmico y celda.

Figura AIV.2 Representación esquemática del equipo de dispersión de luz utilizado en este trabajo. (Tomada de Espinosa Gayosso 1994)

AV. Bibliografía.

- Berne, B. J. and Pecora, R. Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics. John Wiley & Sons. New York (1976).
- Chu, B. "Laser Scattering" *J. Chem. Ed.* 45 (4) 225 (1968).
- Espinosa Gayosso, I. G. Determinación de propiedades de transporte por dispersión de luz. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México. (1994)
- Koppel, D. E. "Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants" *J. Chem. Phys.* 57, 4814 (1972).
- Picker, P.; Tremblay, E. and Jolicoeur. "High precision digital redout flow-densimeter for liquids". *J. Soln. Chem.* 3, 377 (1974)

APÉNDICE B

Capacidad calorífica molar aparente de los sistemas estudiados en el capítulo III. Este apéndice constituye también el material suplementario del artículo “The effect of alcohols in AOT reverse micelles. A heat capacity and light scattering study” que aparece en el Apéndice D.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

THE EFFECT OF ALCOHOLS IN AOT REVERSE MICELLES. A HEAT CAPACITY AND LIGHT SCATTERING STUDY

Silvia Perez-Casas, Rolando Castillo and Miguel Costas*

PART I. Alcohol apparent molar heat capacity ϕ_c in mixtures: alcohol + (p wt% AOT + n-decane) with $R = 0$ and 10, at 25 °C.

Notes:

a) ϕ_c are given in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

b) w_1 denotes the alcohol weight percent in the mixture

c) x_1 denotes the alcohol mol fraction in the mixture

d) p denotes the weight percent of AOT in the mixture AOT + n-decane

e) R denotes the water-AOT molar ratio

1) Methanol, $p = 1.05$, $R = 0$

2) Methanol, $p = 2.03$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.11	0.0050	234	0.04	0.0018	251
0.15	0.0065	251	0.10	0.0043	259
0.23	0.0100	265	0.17	0.0075	255
			0.22	0.0098	264
			0.27	0.0120	273

3) Methanol, $p = 2.54$, $R = 0$

4) Methanol, $p = 3.04$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.06	0.0025	270	0.05	0.0025	258
0.10	0.0045	274	0.10	0.0045	264
0.22	0.0098	269	0.17	0.0077	258
			0.23	0.0102	253
			0.27	0.0121	258

5) Methanol, $p = 3.04$, $R = 0$

6) Methanol, $p = 3.60$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.17	0.0078	262	0.05	0.0020	312
0.23	0.0102	255	0.09	0.0042	284
0.31	0.0140	259	0.18	0.0080	253

7) Methanol, $p = 3.77$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.06	0.0028	274
0.12	0.0054	258
0.16	0.0072	267
0.23	0.0102	251
0.29	0.0132	249

8) Methanol, $p = 5.00$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.05	0.0024	276
0.11	0.0051	271
0.18	0.0081	274
0.23	0.0105	247
0.28	0.0126	250

9) Methanol, $p = 6.22$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.13	0.0058	240
0.18	0.0084	243
0.25	0.0115	236
0.33	0.0152	229

10) Methanol, $p = 7.50$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.11	0.0051	222
0.21	0.0097	222
0.25	0.0115	225

11) Methanol, $p = 10.28$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.13	0.0063	207
0.19	0.0088	211
0.23	0.0110	205
0.32	0.0152	200

12) Methanol, $p = 13.25$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.17	0.0085	213
0.23	0.0106	193
0.28	0.0134	190

13) Methanol, $p = 0.21$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.04	0.0017	222
0.09	0.0040	301
0.15	0.0067	322

14) Methanol, $p = 0.43$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.05	0.0024	238
0.11	0.0048	250
0.14	0.0061	284

15) Methanol, $p = 0.51$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.05	0.0022	312
0.09	0.0040	330
0.17	0.0072	318

16) Methanol, $p = 1.24$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.04	0.0018	347
0.08	0.0035	311
0.16	0.0067	296
0.21	0.0090	281

17) Methanol, $p = 1.60$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.11	0.0048	303
0.15	0.0064	299
0.20	0.0086	294

18) Methanol, $p = 1.91$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.06	0.0025	262
0.16	0.0068	258
0.22	0.0094	254
0.27	0.0115	260

19) Methanol, $p = 2.35$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.10	0.0041	258
0.15	0.0063	272
0.24	0.0099	264

20) Methanol, $p = 3.55$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.12	0.0049	226
0.24	0.0099	222
0.35	0.0143	220

21) Methanol, $p = 4.33$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.10	0.0040	211
0.18	0.0072	215
0.30	0.0121	212
0.41	0.0164	210

22) Methanol, $p = 7.27$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.09	0.0036	173
0.19	0.0072	184
0.28	0.0107	178
0.40	0.0152	178

23) Methanol, $p = 13.04$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.07	0.0026	178
0.25	0.0087	163
0.83	0.0283	161
1.02	0.0346	161

24) Ethanol, $p = 5.08$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.14	0.0045	294
0.20	0.0063	282
0.27	0.0087	273
0.32	0.0101	261
0.39	0.0124	262
0.41	0.0130	264
0.51	0.0161	263
0.68	0.0213	281

25) Ethanol, $p = 5.06$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.14	0.0040	270
0.22	0.0062	266
0.27	0.0074	278
0.39	0.0109	279
0.46	0.0128	257
0.52	0.0145	257

26) 1-propanol, $p = 5.10$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.11	0.0026	361
0.25	0.0060	337
0.50	0.0122	306
0.93	0.0225	306
1.12	0.0271	311
2.07	0.0493	300
3.21	0.0752	275
4.10	0.0948	260
4.94	0.1130	248

27) 1-propanol, $p = 5.06$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.12	0.0025	287
0.27	0.0058	298
0.50	0.0106	299
0.93	0.0198	296
1.17	0.0248	291
2.17	0.0453	275
2.99	0.0621	262
4.07	0.0833	247
4.98	0.1010	237

28) 1-butanol, $p = 5.0$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.22	0.0045	378
0.40	0.0080	346
0.56	0.0111	341
0.75	0.0148	340
1.06	0.0209	342
2.10	0.0408	341
3.07	0.0548	325
4.08	0.0779	302
4.82	0.0915	293

29) 1-butanol, $p = 4.87$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.09	0.0016	316
0.27	0.0047	319
0.39	0.0069	325
0.86	0.0150	324
1.25	0.0216	322
2.10	0.0361	317
3.07	0.0523	302
4.05	0.0686	289
4.84	0.0814	280

$C-v$ δ
~~26) 1-propanol, $p = 5.10$, $R = 0$~~

~~27) 1-propanol, $p = 5.06$, $R = 10$~~

30) 1-hexanol, $p = 0.48$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.24	0.0034	287
0.51	0.0071	324
0.90	0.0126	432
1.14	0.0158	455
1.64	0.0228	461
2.54	0.0351	439
3.63	0.0500	410
5.14	0.0704	379

31) 1-hexanol, $p = 2.02$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.24	0.0034	359
0.49	0.0069	360
0.87	0.0123	401
1.09	0.0154	420
1.52	0.0213	435
2.41	0.0337	428
3.44	0.0479	406
4.75	0.0658	359

32) 1-hexanol, $p = 5.05$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.09	0.0013	401
0.24	0.0035	383
0.54	0.0078	378
1.01	0.0145	386
1.55	0.0222	401
2.46	0.0351	402
3.44	0.0488	390
4.92	0.0694	368

33) 1-hexanol, $p = 10.25$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.09	0.0014	379
0.24	0.0036	375
0.48	0.0072	380
0.91	0.0135	373
1.52	0.0226	369
2.22	0.0329	368
3.44	0.506	366
4.87	0.712	355

34) 1-hexanol, $p = 16.29$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c
0.08	0.0013	348
0.24	0.0038	345
0.48	0.0076	346
1.14	0.0177	345
2.12	0.0327	341
3.45	0.0530	338
5.06	0.0771	332

35) 1-hexanol, $p = 2.16$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.17	0.0023	332
0.39	0.0052	356
0.79	0.0104	388
1.21	0.0160	417
2.77	0.0365	410
4.07	0.0534	397
5.47	0.0714	373

36) 1-hexanol, $p = 2.20$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.10	0.0014	352
0.25	0.0033	349
0.57	0.0076	380
0.81	0.0108	396
1.20	0.0159	421
2.23	0.0295	427
3.31	0.0436	405
4.32	0.0567	385
5.40	0.0706	372

37) 1-hexanol, $p = 3.01$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.14	0.0018	359
0.27	0.0036	368
0.57	0.0074	378
0.88	0.0115	394
1.20	0.0157	409
2.07	0.0269	414
3.69	0.0477	389
4.72	0.0609	373

38) 1-hexanol, $p = 3.79$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.12	0.0015	372
0.29	0.0037	379
0.64	0.0083	384
0.91	0.0117	391
1.29	0.0165	403
2.31	0.0296	402
3.78	0.0482	381
5.35	0.0680	360

39) 1-hexanol, $p = 5.3$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.12	0.0015	363
0.29	0.0036	371
0.61	0.0077	379
0.96	0.0121	383
0.11	0.0014	399
0.23	0.0029	381
0.54	0.0067	379
0.88	0.0110	384
1.20	0.0150	389
2.20	0.0274	391
3.28	0.0408	381
4.12	0.0512	369
5.31	0.0658	357

40) 1-hexanol, $p = 8.62$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.12	0.0014	322
0.27	0.0031	343
0.59	0.0070	358
0.77	0.0090	363
1.14	0.0134	365
2.14	0.0251	363
3.63	0.0425	355
4.82	0.0563	344

41) 1-hexanol, $p = 10.14$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.11	0.0013	342
0.29	0.0034	347
0.51	0.0059	360
0.80	0.0092	356
1.20	0.0138	359
2.13	0.0245	356
3.52	0.0404	349

42) 1-hexanol, $p = 11.34$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.13	0.0014	355
0.28	0.0031	358
0.51	0.0057	353
0.70	0.0079	354
1.07	0.0121	352
2.01	0.0227	344
3.26	0.0368	341
4.69	0.0528	336

43) 1-hexanol, $p = 15.05$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.40	0.0043	316
0.74	0.0079	327
1.18	0.0126	328
2.16	0.0231	332
3.53	0.0377	328
4.25	0.0453	326

44) 1-octanol, $p = 4.95$, $R = 10$ 45) 1-dodecanol, $p = 5.05$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.10	0.0010	414	0.24	0.0019	571
0.29	0.0029	415	0.56	0.0044	567
0.48	0.0047	426	0.78	0.0062	565
0.86	0.0086	428	1.04	0.0083	561
1.20	0.0119	439	1.56	0.0124	565
1.48	0.0147	448	2.38	0.019	582
1.74	0.0173	453	3.49	0.0278	592
2.80	0.0278	454	5.10	0.0407	585
4.75	0.0471	426			

46) 1-dodecanol, $p = 5.1$, $R = 10$ 47) 1-hexadecanol, $p = 4.99$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.35	0.0024	543	0.32	0.0019	686
0.51	0.0035	540	0.45	0.0027	690
0.86	0.0059	552	0.71	0.0043	686
1.14	0.0079	556	0.96	0.0058	684
1.39	0.0097	562	1.54	0.0094	681
1.84	0.0128	571	2.62	0.0161	694
2.43	0.0169	580	3.56	0.0219	707
3.75	0.0262	583			
4.75	0.0333	579			

48) 1-hexadecanol, $p = 5.09$, $R = 10$ 49) 2-methylcyclohexanol, $p = 5.06$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.27	0.0015	638	0.14	0.0017	341
0.55	0.0029	654	0.26	0.0034	340
0.81	0.0043	670	0.60	0.0077	324
1.02	0.0054	673	0.87	0.0111	321
1.47	0.0078	686	1.08	0.0139	323
2.58	0.0138	707	1.68	0.215	341
3.34	0.018	714	2.52	0.0322	368
			3.63	0.0464	385
			5.00	0.636	387

50) 2-methylcyclohexanol, $p = 5.08$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.13	0.0014	305	0.16	0.0021	319
0.25	0.0028	313	0.21	0.0027	321
0.60	0.0068	321	0.50	0.0063	316
0.86	0.0097	327	1.14	0.0145	314
1.05	0.0118	333	2.00	0.0253	331
1.70	0.192	353	3.18	0.0399	363
2.58	0.0290	373	5.39	0.0674	407
3.48	0.0392	382			
4.89	0.0549	382			

51) 3-ethyl-3-pentanol, $p = 5.0$, $R = 0$

52) 3-ethyl-3-pentanol, $p = 5.1$, $R = 10$

53) cholesterol, $p = 5.07$, $R = 0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.27	0.0030	313	0.13	0.0005	867
0.56	0.0062	315	0.24	0.0009	847
0.95	0.0105	322	0.49	0.0019	876
1.16	0.0129	325	0.66	0.0025	857
2.07	0.0229	347	1.01	0.0039	851
3.04	0.0335	368	1.42	0.0055	842
4.08	0.0449	388			
5.25	0.0578	403			

54) cholesterol, $p = 5.07$, $R = 10$

w_1	x_1	ϕ_c
0.14	0.0005	717
0.30	0.0010	757
0.42	0.0014	777
0.63	0.0021	788
1.13	0.0038	830
1.68	0.0057	841

PART II. Kinematic viscosities η and diffusion coefficients D for alcohol + (13 wt% AOT+ n-decane) with R = 10, at 25 °C.

Notes:

a) η are given in $10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

b) D are given in $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

c) w_1 denotes the alcohol weight percent in the mixture

d) R denotes the water-AOT molar ratio

1) Methanol			2) Ethanol		
w_1	η	D	w_1	η	D
0.78	2.572	1.454	0.51	2.686	1.501
0.85	2.544	1.196	0.79	2.683	1.149

3) 1-propanol			4) 1-butanol		
w_1	η	D	w_1	η	D
0.22	2.500	2.011	0.53	2.169	1.823
0.5	2.417	2.188	1.04	1.941	2.840
1.06	2.172	1.890	2.12	1.632	3.204
3	1.752	2.619	3.21	1.530	4.077
4.98	1.588	2.110			

5) 1-hexanol			6) 1-hexadecanol		
w_1	η	D	w_1	η	D
0.51	1.588	3.470	0.5	1.800	3.083
1.02	1.548	4.974	1.27	1.750	4.438
2.01	1.391	6.621	1.78	1.680	4.878

7) 3-ethyl-3-pentanol			8) 2-methylcyclohexanol		
w_1	η	D	w_1	η	D
0.27	2.387	2.530	0.43	2.134	2.681
0.79	1.869	3.271	1.02	1.755	3.864
1.05	1.761	3.381	1.97	1.525	3.640
1.62	1.593	4.099	2.9	1.446	3.944
2.66	1.456	5.238			
5.77	1.360	5.238			

9) cholesterol

w_1	η	D
0.5	2.015	2.028
1.0	1.965	3.380
2.03	1.689	5.257
2.96	1.635	5.245

APÉNDICE C

Capacidad calorífica molar aparente de los sistemas estudiados en el Capítulo IV. Este apéndice constituye también el material suplementario del artículo “Complex formation via quadrupole moment interactions” que aparece en el Apéndice E.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

COMPLEX FORMATION VIA QUADRUPOLO MOMENT INTERACTIONS

Silvia Perez-Casas and Miguel Costas*

PART I. Apparent molar heat capacity of component A, ϕ_c , in mixtures: A + (p wt% B + I) or A + (p wt % B + C) at 25 °C.

Notes:

a) ϕ_c are given in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

b) w_1 denotes weight percent of component A in the mixture

c) x_1 denotes the mol fraction of component A in the mixture

d) p denotes de weight percent of component B in the mixture B + C

e) I denotes n-heptane and C denotes CCl_4

1) HFB + (BEN + I), $p = 5.07$

2) HFB + (BEN + I), $p = 10.85$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.48	0.0025	219	0.95	0.0050	226
0.98	0.0052	223	2.19	0.0116	224
1.75	0.0094	224	3.05	0.0162	222
3.29	0.0177	223			
5.23	0.0284	221			

3) HFB + (BEN + I), $p = 14.78$

4) HFB + (BEN + I), $p = 20.25$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.98	0.0051	230	0.91	0.0047	230
2.51	0.0133	224	1.42	0.0073	230
3.20	0.0168	224	2.24	0.0115	226
			4.5	0.0234	225
			7.03	0.0371	225

5) HFB + (BEN + I), $p = 22.71$

6) HFB + (BEN + I), $p = 29.84$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.93	0.0047	230	0.93	0.0046	231
1.90	0.0097	231	1.89	0.0095	231
3.13	0.0161	229	3.30	0.0167	230

7) HFB + (BEN + I), $p = 35.84$

w_1	x_1	ϕ_c
0.63	0.0030	235
1.07	0.0052	228
1.49	0.0074	226
2.33	0.0115	225
3.70	0.0185	225
4.95	0.0248	225

8) HFB + (BEN + I), $p = 49.69$

w_1	x_1	ϕ_c
0.85	0.0041	227
1.79	0.0086	232
3.13	0.0150	233

9) HFB + (TOL + I), $p = 5.09$

w_1	x_1	ϕ_c
0.49	0.0027	218
1.35	0.0073	219
2.20	0.0119	218
3.19	0.0174	221
3.67	0.0200	222
5.10	0.0280	221

10) HFB + (TOL + I), $p = 9.97$

w_1	x_1	ϕ_c
1.04	0.0056	232
2.37	0.0128	227
3.27	0.0178	226

11) HFB + (TOL + I), $p = 14.05$

w_1	x_1	ϕ_c
1.01	0.0054	234
2.41	0.0130	231
3.30	0.0178	227

12) HFB + (TOL + I), $p = 22.96$

w_1	x_1	ϕ_c
1.02	0.0054	239
2.34	0.0125	234
3.35	0.0179	230

13) HFB + (TOL + I), $p = 30.38$

w_1	x_1	ϕ_c
0.99	0.0052	239
2.18	0.0116	235
3.10	0.0165	233

14) HFB + (TOL + I), $p = 39.71$

w_1	x_1	ϕ_c
0.95	0.0050	234
2.13	0.0112	234
2.97	0.0157	233

15) HFB + (1-MEN + I), $p = 2.94$

w_1	x_1	ϕ_c
0.50	0.0028	232
1.77	0.0097	224
2.43	0.0134	226
3.06	0.0168	226
6.23	0.0348	223

16) HFB + (1-MEN + I), $p = 5.11$

w_1	x_1	ϕ_c
0.49	0.0027	233
0.98	0.0054	232
2.80	0.0155	236
4.53	0.2530	231

17) HFB + (1-MEN + I), $p = 7.83$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.57	0.0032	234	0.97	0.0054	242
0.90	0.0050	232	0.97	0.0054	244
2.39	0.0134	243	2.23	0.0125	238
3.86	0.0217	241	3.06	0.0172	237
5.23	0.0295	237	3.06	0.0172	238
6.58	0.0374	236			
7.62	0.0435	236			
10.27	0.0593	233			

18) HFB + (1-MEN + I), $p = 10.23$

10

19) HFB + (1-MEN + I), $p = 15.82$

20) HFB + (1-MEN + I), $p = 19.96$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
2.10	0.0120	244	1.00	0.0055	248
2.10	0.0120	246	1.00	0.0055	253
3.04	0.0174	243	2.40	0.0139	249
3.04	0.0174	243	2.40	0.0139	249
			3.28	0.0190	248
			3.28	0.0190	248

21) HFB + (1-MEN + I), $p = 25.24$

22) HFB + (1-MEN + I), $p = 30.43$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.74	0.0043	250	0.44	0.0026	251
1.05	0.0061	249	1.01	0.0060	253
1.91	0.0112	250	2.20	0.0131	253
2.84	0.0167	249	3.30	0.0198	251

23) HFB + (1-MEN + I), $p = 40.98$

24) HFB + (1-MEN + I), $p = 50.1$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.47	0.0029	253	0.47	0.0030	249
3.22	0.0200	258	0.95	0.0060	252
5.07	0.0317	257	2.21	0.0141	249
			3.22	0.0206	249

25) HFB + (1-MEN + I), $p = 67.19$

26) PFB + (1-MEN + I), $p = 6.06$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.50	0.0033	250	2.29	0.0140	209
0.97	0.0066	246	3.38	0.0208	210
1.83	0.0124	248	4.30	0.0266	209
2.23	0.151	248			
3.51	0.0239	248			

4.55 0.0311 249

27) PFB + (1-MEN + I), $p = 11.17$

28) PFB+ (1-MEN + I), $p = 22.29$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
1.29	0.0080	210	1.30	0.0084	216
2.62	0.0163	209	2.19	0.0141	216
3.61	0.0225	207	3.31	0.0214	217
4.44	0.0278	207	4.62	0.0300	216
5.46	0.0344	207			

29) PFB + (1-MEN + I), $p = 32.38$

30) PFB+ (1-MEN + I), $p = 49.25$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
1.21	0.0080	222	1.02	0.0071	222
2.36	0.0157	219	1.98	0.0139	219
3.26	0.0217	220	2.92	0.0206	219
4.77	0.0320	220	3.87	0.0273	219
			4.89	0.0346	218

31) PFB + (1-MEN + I), $p = 65.27$

32) PFB+ (1-MEN + I), $p = 74.56$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
1.90	0.0141	222	1.80	0.0138	222
2.72	0.0206	221	2.44	0.0188	221
3.67	0.0274	220	3.30	0.0254	220
4.49	0.0336	220	4.21	0.0325	220
			4.89	0.0378	220

33) PFB + (1-MEN + I), $p = 81.97$

34) FB+ (1-MEN + I), $p = 27.98$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
1.56	0.0123	222	0.78	0.0089	144
2.49	0.197	221	1.45	0.1643	145
3.22	0.0255	220	2.17	0.0246	144
4.01	0.0318	219	2.92	0.0330	144
4.86	0.0386	216	3.59	0.0406	144

35) FB + (1-MEN + I), $p = 42.3$

36) FB+ (1-MEN + I), $p = 69.0$

w_1	x_1	ϕ_c	w_1	x_1	ϕ_c
0.91	0.0108	143	0.79	0.0103	144
1.52	0.0180	145	1.47	0.0192	144
2.15	0.0255	145	2.22	0.0288	144
2.82	0.0334	145	3.00	0.0389	143
			3.72	0.0482	143

37) HFB + (FB + I), $p = 5.92$

w_1	x_1	ϕ_c
1.66	0.0090	216
2.28	0.0124	217
3.39	0.0185	216

38) HFB+ (FB + I), $p = 8.47$

w_1	x_1	ϕ_c
1.11	0.0060	215
1.66	0.0090	216
3.74	0.0204	216

39) HFB + (FB + I), $p = 10.66$

w_1	x_1	ϕ_c
1.06	0.0057	219
1.67	0.0090	214
2.31	0.0124	221
3.77	0.0206	219

40) HFB+ (FB + I), $p = 13.77$

w_1	x_1	ϕ_c
1.05	0.0057	218
1.56	0.0084	217
2.23	0.0121	220
3.48	0.0189	219

41) HFB + (FB + I), $p = 16.99$

w_1	x_1	ϕ_c
1.54	0.0083	218
2.05	0.0111	215
3.58	0.0195	214

42) HFB+ (FB + I), $p = 17.56$

w_1	x_1	ϕ_c
0.98	0.0053	217
1.56	0.0084	218
2.03	0.0110	216
3.38	0.0184	216

43) HFB + (FB + I), $p = 20.87$

w_1	x_1	ϕ_c
1.05	0.0056	217
1.75	0.0094	219
2.52	0.0136	216
3.56	0.0193	215

44) HFB+ (FB + I), $p = 22.76$

w_1	x_1	ϕ_c
0.93	0.0050	217
1.46	0.0078	216
2.08	0.0112	216
3.33	0.0180	214

45) HFB + (FB + I), $p = 26.29$

w_1	x_1	ϕ_c
0.98	0.0052	216
1.60	0.0086	218
2.03	0.0109	219
3.09	0.0167	219

46) HFB+ (FB + I), $p = 29.42$

w_1	x_1	ϕ_c
1.00	0.0053	214
1.64	0.0088	217
2.31	0.0124	216
3.49	0.0188	216

47) BEN + (HFB + I), $p = 19.64$

w_1	x_1	ϕ_c
1.34	0.0188	131
2.09	0.0293	130
2.82	0.0393	130
3.94	0.0547	131
4.85	0.0671	130

48) BEN+ (HFB + I), $p = 30.25$

w_1	x_1	ϕ_c
0.78	0.0115	134
1.91	0.0281	133
2.51	0.0369	133
3.57	0.0523	134
4.55	0.0664	133

49) BEN + (HFB + I), $p = 44.55$

w_1	x_1	ϕ_c
1.70	0.0271	138
2.35	0.0375	137
3.36	0.0532	137
4.29	0.0675	137

50) BEN+ (HFB + I), $p = 61.98$

w_1	x_1	ϕ_c
1.11	0.0197	140
1.51	0.0268	138
2.30	0.0406	138
3.25	0.0569	139
4.36	0.0757	139

51) BEN + (HFB + I), $p = 77.89$

w_1	x_1	ϕ_c
1.00	0.0199	141
1.41	0.0279	140
2.13	0.0418	140
2.79	0.0544	140

52) BEN+ (1-MEN + I), $p = 5.97$

w_1	x_1	ϕ_c
1.40	0.0182	126
1.92	0.0250	126
2.87	0.0371	126
3.85	0.0497	126

53) BEN + (1-MEN + I), $p = 11.34$

w_1	x_1	ϕ_c
1.25	0.0165	127
1.77	0.0233	127
2.25	0.0297	127
3.35	0.0440	127
4.48	0.0586	127

54) BEN+ (1-MEN + I), $p = 14.87$

w_1	x_1	ϕ_c
1.11	0.0148	127
1.58	0.0211	127
1.99	0.0265	126
2.74	0.0364	127
3.85	0.0510	127

55) BEN + (1-MEN + I), $p = 20.57$

w_1	x_1	ϕ_c
1.67	0.0226	127
2.35	0.0318	127
3.13	0.0422	128
4.28	0.0575	128

56) BEN+ (1-MEN + I), $p = 38.42$

w_1	x_1	ϕ_c
1.16	0.0167	129
1.55	0.0223	128
2.08	0.0299	128
3.05	0.0436	128
4.04	0.0574	128

57) BEN + (1-MEN + I), $p = 53.75$

w_1	x_1	ϕ_c
1.00	0.0152	131
1.51	0.0228	129
1.96	0.0296	128
2.77	0.0416	128
3.73	0.0558	129

58) 1-MEN+ (HFB + I), $p = 10.40$

w_1	x_1	ϕ_c
1.10	0.0082	249
1.53	0.0114	249
2.13	0.0159	249
3.01	0.0224	250

59) BEN + (1-MEN + I), $p = 18.36$

w_1	x_1	ϕ_c
1.65	0.0128	255
2.08	0.0161	256
3.07	0.0238	256
4.23	0.0329	255

60) 1-MEN+ (HFB + I), $p = 26.17$

w_1	x_1	ϕ_c
0.93	0.0075	254
1.47	0.0118	257
2.08	0.0168	259
2.42	0.0195	259
2.85	0.0230	260

61) BEN + (1-MEN + I), $p = 26.8$

w_1	x_1	ϕ_c
0.98	0.0079	253
1.60	0.0129	254
2.20	0.0177	255
2.86	0.0231	256
3.95	0.0320	257

62) 1-MEN+ (HFB + I), $p = 36.76$

w_1	x_1	ϕ_c
1.00	0.0084	259
1.42	0.0120	261
1.87	0.0158	267
2.37	0.0120	257
3.75	0.0317	267

63) BEN + (1-MEN + I), $p = 56.79$

w_1	x_1	ϕ_c
1.33	0.0127	255
1.73	0.0165	256
2.39	0.0228	255
2.94	0.0281	256

64) HFB+ (BEN + C), $p = 5.02$

w_1	x_1	ϕ_c
1.13	0.0090	203
1.66	0.0131	203
2.19	0.0174	203
3.38	0.0268	202
3.83	0.0304	203

65) HFB+ (BEN + C), $p = 10.14$

w_1	x_1	ϕ_c
1.21	0.0092	199
2.37	0.0179	200
3.43	0.026	200
4.69	0.0358	200

66) HFB+ (BEN + C), $p = 22.3$

w_1	x_1	ϕ_c
1.26	0.0086	202
1.93	0.0132	202
2.47	0.0170	202
3.50	0.0240	203
4.77	0.0329	202

67) BEN + (1-MEN + I), $p = 36.79$

w_1	x_1	ϕ_c
2.02	0.0124	200
2.89	0.0178	202
4.01	0.0248	202
5.02	0.0312	203

APÉNDICE D

THE EFFECT OF ALCOHOLS IN AOT REVERSE MICELLES A HEAT CAPACITY AND LIGHT SCATTERING STUDY.

Artículo en prensa que aparecerá en el Journal of Physical Chemistry próximamente.

THE EFFECT OF ALCOHOLS IN AOT REVERSE MICELLES.

A HEAT CAPACITY AND LIGHT SCATTERING STUDY

Silvia Perez-Casas,¹ Rolando Castillo² and Miguel Costas^{1,*}

¹Laboratorio de Termofísica. Departamento de Física y Química Teórica. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. 04510, México.

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México. Apdo. Postal 20-364, México D.F. 01000, México.

Address for correspondance:

Dr. Miguel Costas
Facultad de Química UNAM
Cd. Universitaria
Mexico D.F. 04510
MEXICO

Phone: 525 6223520

Fax : 525 6223521

E-mail : miguel@mizton.pquim.unam.mx

Abstract

Apparent molar heat capacities at 25 °C of a series of 1-alcohols and three branched alcohols were determined in mixtures of the type alcohol + (p wt% AOT + n -decane) at $R = 0$ and 10, R being the water-surfactant molar ratio $[W]/[S]$. For methanol and 1-hexanol, the measurements were done for different p values as a function of alcohol concentration. For all the other alcohols $p = 5$. Heat capacities for the binary (AOT + nC_{10}) and the ternary (AOT + W + nC_{10}) mixtures, as well as for 1-hexanol in a 5 %wt solution of dioctyl succinate were also measured at 25 °C. For all alcohols + AOT + n -decane, kinematic viscosities and dynamic light scattering (DLS) were measured at 25 °C for $R = 10$ and $p = 13$ as a function of alcohol concentration. DLS was also measured for the ternary mixture AOT + W + nC_{10} with $R = 10$ at 25 °C. A reasonable molecular picture of the alcohol-AOT interactions in the presence and absence of reverse micelles emerges from the experimental DLS and heat capacity results, the later having been analyzed within the Treszczanowicz-Kehiaian model framework. In the absence of reverse micelles, all alcohols form complexes with the free AOT molecules in the solution, a process which competes with the alcohol self-association. The alcohol-AOT complex is most probably formed via an interaction between the hydroxyl group of the alcohol and the ionic head of AOT. When reverse micelles are present, two behaviors were found: (i) methanol and ethanol are located in the micelle water pool; at low AOT concentration these alcohols only interact with water, but at higher AOT concentration they also form a complex with AOT molecules at the micellar interface and (ii) for butanol, longer 1-alcohols, and the three branched alcohols studied here two different processes occur: AOT molecules are withdrawn from the micelles to be complexed with alcohol molecules in the bulk of the solution, and alcohol molecules penetrate the micellar shell where they also form a complex with AOT.

I. Introduction

Reverse micelles are thermodynamically stable systems which are constituted by a surfactant, an organic solvent and traces of water. These systems appear as homogeneous, transparent solutions which can solvate a wide range of hydrophilic compounds;¹ because of this property, reverse micelles are of interest in a variety of fields such as precipitation and crystallization, catalysis, semiconductor and magnetic particle formation, and stabilization of membrane mimetic systems where the surfactant assemblies are the host for the clustered particles.² The formation of reverse micelles requires the presence of water (W) which is solubilized in a polar core, forming the so-called water pool. These structures are then spherical droplets of water dispersed in oil. Their spontaneous curvature arises from the energetically favorable packing configuration of the surfactant molecules at the water-oil interface, and depends basically on the molecular geometry of the surfactant molecule;³ therefore, to understand the behavior of reverse micelles, geometrical models have been very helpful.⁴ The radius of the water pool, and hence the size of the reverse micelle, is mainly characterized by $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{S}]$, the water-surfactant molar ratio. When small amounts of water are present ($R \leq 15$) the aggregates formed in solution are called reverse micelles, whereas the dispersions formed when larger quantities of water are present ($R \geq 15$) are termed microemulsions; these dispersions contain both droplets and random bicontinuous structures.

One of the surfactants often used to form reverse micelles and microemulsions is sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (sulfobutanedioic acid 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester sodium salt), usually called Aerosol OT or AOT. Experimental studies using this anionic surfactant have employed a variety of spectroscopic techniques such as photon correlation,⁵ small angle neutron⁶ and X-

ray⁷ scattering. Thermodynamic studies aimed at the determination of apparent molar volumes, heat capacities and enthalpies have also provided valuable physical insights.⁸ A comprehensive picture of the behavior of AOT-W-oil mixtures has been reached as a result of all those studies, which have used a range of R values covering both the reverse micelle and the microemulsion cases and several solvents (isooctane, cyclohexane, n-decane, *etcetera*). In contrast, an area much less explored is that of the study of the interaction of reversed micelles with a fourth component which, in the case of microemulsions, is usually called cosurfactant. It is in this area where the objectives of the present work are placed. We have studied the effect over AOT reverse micelles (R = 10, with n-decane as the oil or solvent) of a series of linear and some branched alcohols as a function of AOT and alcohol concentration. The effect of linear alcohols on AOT-W-oil systems has been studied before for the case of reverse micelles using i.r. spectroscopy⁹ and employing small angle neutron¹⁰ and light¹¹ scattering for the microemulsion case (R = 20 and 30, respectively); the main results from these studies will be commented below and, when possible, compared against those presented here. In this work, we have employed heat capacity measurements which are particularly sensitive to the formation or destruction of organization or structure in the bulk of liquid mixtures.¹² For comparison with the R = 10 case, mixtures with R = 0, *i.e.*, those where water and hence reverse micelles are not present, have also been studied. For the R = 10 case, dynamic light scattering (DLS) experiments were performed to determine the z-averaged translational diffusion coefficient and the corresponding hydrodynamic radius of the reverse micelles systems with and without alcohol. The Treszczanowicz-Kehiaian (TK) model^{13,14} has been used here as the theoretical framework to interpret our heat capacity data; this association model has proven to be a useful tool to understand the self-association of an alcohol in an inert (n-alkane) solvent, as well as the formation of complexes between alcohol and proton acceptor molecules^{15,16} such

as AOT. A review of the TK model is presented in Section II, the experimental details and procedures are described in Section III, and the heat capacity and DLS results are discussed in detail in Section IV.

II. The Treszczanowicz-Kehiaian Association Model

The original TK model¹⁷ was developed to study association (self and cross association) in liquid mixtures, the most common case being that where the association occurs via the formation of H-bonds. It has several basic assumptions, namely, (i) it is considered that the enthalpy of mixing arises only from the formation of species in solution, *i.e.*, it is an “athermal model”; as such, the TK model deals only with the so-called chemical contributions to the thermodynamic properties, the physical contributions being all those arising from interactions in the system other than the association itself, (ii) the enthalpy of association corresponding to the addition of a monomer to a given self-associated species $\Delta H_{i,i+1}$ and that corresponding to the formation of cross association ΔH_{ij} are independent of *i* and *j*, and (iii) there are no volume changes due to the association, *i.e.*, the excess volume is assumed to be zero. The original TK model has been extended a number of times^{13,15} in order to study different kinds of associated mixtures. In particular, the extension to the case of ternary mixtures^{13,14} of the type A + (B + I) is relevant for the present work; here, A is a liquid capable of self-association such as an alcohol (component 1), B (component 2) is a compound, usually a proton acceptor such as AOT, which is unable to self-associate but can associate with A to form complexes or cross species and I is an inert solvent (component 3) such as n-decane (nC₁₀). When R = 10, *i.e.*, when water is present, component B will be taken as a pseudocomponent formed by AOT and W; some authors^{8b} refer to this pseudocomponent as the “micellar matter”.

The relevant thermodynamic quantity is the associational part of the apparent molar heat capacity of the alcohol which is experimentally obtained from

$$\phi_C(\text{assoc}) = \phi_C - \lim \phi_C^b(x_1 \rightarrow 0) \quad (1)$$

where ϕ_C is the measured apparent molar heat capacity of the alcohol in the mixture (A + B + I) and $\lim \phi_C^b(x_1 \rightarrow 0)$ is the infinite-dilution value (obtained by extrapolation to zero alcohol concentration) of the alcohol apparent heat capacity in the alcohol + inert solvent (A+I) binary mixture. This infinite-dilution limit represents the contribution to the heat capacity of the alcohol in the absence of any association, *i.e.*, the so-called physical contributions which are assumed to be independent of alcohol concentration. $\phi_C(\text{assoc})$ is given explicitly by the TK model as¹³

$$\begin{aligned} \phi_C(\text{asoc})_1 = & \left\{ \left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\phi_A^i}{\phi_1} [(i-1)] \left(\frac{\phi_2 X}{r} + 1 \right) + \sum_{j \neq i} (i-j) K_j^\varphi \phi_A^{j-1} \right] \right. \\ & + \frac{\Delta H^\circ \Delta H_{11}^\circ}{RT^2} \left(\frac{2\phi_2 X}{r\phi_1} \sum_{i=2} (i-1) K_i^\varphi \phi_A^i \right) \\ & \left. + \left(\frac{\Delta H_{11}^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\frac{\phi_2 X}{r\phi_1} \left(\phi_A + \sum_{i=2} i K_i^\varphi \phi_A^i \right) \right] \right\} / \left(1 + \sum_{j=2} j K_j^\varphi \phi_A^{j-1} + \frac{\phi_2 X}{r} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

where

$$X = \frac{[r/(r+1)]K_{11}}{\left(\left[\left(\frac{r}{r+1}\right)\right]K_{11}^{\phi}\phi_A + 1\right)^2} \text{ and } \phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + rx_2 + r_1x_3} \quad (3)$$

In eq 2, the only cross associated species considered is the 1:1 complex $A_1B_1 = AB$ which is characterized by the volumetric equilibrium constant K_{11}^{ϕ} and by the enthalpy change for the formation of this species ΔH_{11}^{ϕ} , ϕ_1 is the alcohol volume fraction in solution, ΔH^{ϕ} represents the alcohol self-association enthalpy change corresponding to the formation of one mole of H-bonds, K_i^{ϕ} are the volumetric equilibrium constants for each A_i species in solution, and ϕ_A is the volume fraction of the alcohol in solution which is in the form of monomers. This fraction is obtained as the closest root to zero of the mass balance equation

$$\sum_{j=2} K_j^{\phi} \phi_A^j + \phi_A - \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \left(\frac{[r/(r+1)]K_{11}^{\phi}\phi_A}{[r/(r+1)]K_{11}^{\phi}\phi_A + 1} \right) = 0 \quad (4)$$

which can be easily found using the Newton-Raphson numerical method.¹⁸ In eq 2 to 4, r_1 is the ratio of molar volumes V_3/V_1 and $r = V_2/V_1$ when component 2 is AOT ($R = 0$) or $r = V_2'/V_1$ when component 2 is the pseudocomponent AOT + W ($R = 10$); in this case, $V_2' = x_{AOT}V_{AOT} + x_WV_W$ with $x_{AOT} + x_W = 1$.

It is also important to examine the infinite-dilution limit of the associational part of the apparent molar heat capacity of the alcohol in the ternary mixture, *i.e.*, $\lim \phi_C(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0)$ which corresponds to the situation where an alcohol

molecule is unable to self-associate with other alcohol molecules, but it is able to form a complex with the proton acceptor molecules of compound B. This limit can be experimentally obtained from eq 1 as

$$\lim \phi_C(\text{assoc}) = \lim \phi_C - \lim \phi_C^b(x_1 \rightarrow 0) \quad (5)$$

and from the TK model, using eq 2 to 4, as

$$\lim \phi_C(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0) = \left(\frac{\Delta H_{11}}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \frac{K_{11}^\phi \Omega_2^* / (1+r)}{\left[1 + (K_{11}^\phi \Omega_2^*) / (1+r) \right]^2} \quad (6)$$

where $\Omega_2^* = x_B / (x_B + (V_B/V_C)x_C)$, with $x_B + x_C = 1$, $V_B = V_2$ for $R = 0$ and $V_B = V_2'$ for $R = 10$; as such, Ω_2^* is the volume fraction of B in the mixture B + I. In accordance with the experimental results from eq 5 (see Section IV), eq 6 predicts that a plot of $\lim \phi_C(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0)$ against Ω_2^* must display a maximum occurring at

$$\Omega_2^*(\text{max}) = (1+r) / K_{11}^\phi \quad \text{and} \quad \lim \phi_C(\text{assoc})(\text{max}) = \Delta H_{11}^2 / 4RT^2 \quad (7)$$

Eq 7 can then be used to evaluate from the experimental $\Omega_2^*(\text{max})$ and $\lim \phi_C(\text{assoc})(\text{max})$ values the ΔH_{11} and K_{11}^ϕ for the alcohol-AOT association or complex formation. In practice, however, it is more convenient to obtain the ΔH_{11} and K_{11}^ϕ parameters from a fit of eq 6 to the experimental results.

III. Experimental Section

Apparent molar heat capacities ϕ_C at 25 °C of a series of 1-alcohols ($C_mH_{2m+1}OH$ with $m = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12$ and 16) and 2-methylcyclohexanol (mixed isomers), 3-ethyl-3-pentanol and cholesterol were determined in mixtures of the type alcohol + (p wt% AOT + nC_{10}) with $R = 0$ and 10; here, p denotes the weight percent of AOT in the binary (AOT + nC_{10}), both for $R = 0$ and 10. For methanol and 1-hexanol, the measurements were done for different p values as a function of alcohol concentration (from extreme dilution up to 5 wt%, except for those cases where the solubility of the alcohol is lower). For all the other alcohols $p = 5$. Heat capacities for the binary (AOT + nC_{10}) and the ternary (AOT + W + nC_{10}) mixtures were also measured as a function of AOT concentration, at 25 °C. In addition, the apparent molar heat capacities of 1-hexanol in a 5 %wt solution of butanedioic acid 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester (dioctyl succinate or DOS) + nC_{10} were determined as a function of alcohol concentration at 25 °C. For all alcohols, kinematic viscosities and DLS were measured at 25 °C for $R = 10$ and $p = 13$, as a function of alcohol concentration. DLS was also measured for the ternary mixture AOT + W + nC_{10} with $R = 10$ at 25 °C. For all the mixtures discussed in this work, heat capacity, kinematic viscosity and diffusion coefficients data can be found as Supplementary material (details available from The Editorial Office).

Materials. All materials were from Aldrich Chem. Co. with a stated purity of at least of 99%. Water was doubly distilled. AOT ($C_{20}H_{37}O_4SO_3Na$) was stored on P_2O_5 in a dessicator. Its water content was determined periodically using the Karl Fisher titration method; an average of 1.5 wt % of water ($R = 0.38$) was found over a two-year period. In order to avoid the slow hydrolysis of AOT + W + nC_{10} solutions,¹⁹ all the measurements were done with freshly prepared samples. Alcohols were stored over molecular sieves.

Procedure. Sample preparation. Samples were prepared by weight (Mettler AT-250). To obtain the desired $R = 10$ value, water was added to a AOT + nC_{10} binary solution of known concentration; different amounts of alcohol were then added to this stock ternary solution to obtain the samples for the heat capacity, density, viscosity and DLS measurements. For the $R = 0$ case, known amounts of alcohol were added to an AOT + nC_{10} binary mixture. The lowest R values for which AOT reverse micelles have been detected are (i) 0.7 ± 0.2 , using small angle neutron scattering and nC_{10} as solvent,⁷ and (ii) 5.0 using heat capacity measurements in cyclohexane.^{8a} Hence, the AOT water content reported above is not enough to form reverse micelles and we can consider that in our $R = 0$ samples (strictly, $R = 0.38$), AOT is free or randomly dispersed in the solution. On the other hand, since the reported⁶ critical micelle concentration (cmc) for AOT in nC_{10} (0.045 wt% at $R = 30$ by X-ray scattering) is much lower than the smallest AOT concentration used here ($p = 0.27$ wt% for the case of AOT + W + nC_{10} and $p = 0.21$ wt% when an alcohol was added), all our measurements with $R = 10$ are in the concentration region where reversed micelles are present. The estimated uncertainty in the quoted concentrations (wt%) is less than 0.02. The ternary reverse micelles mixtures (AOT + W + nC_{10}) used in this work are located in the oil-rich region of the phase diagram²⁰ as indicated in Figure 1.

Determination of the Heat Capacities and Calculation of ϕ_c . Volumetric heat capacities were measured using a Picker flow microcalorimeter (Sodev Inc., Canada) with the procedures described in the literature.²¹ The volumetric heat capacities were converted into molar heat capacities using densities obtained with a vibrating-cell densimeter (Sodev Inc., Canada). For very dilute alcohol concentration, the heat capacity of the solutions was determined using nC_{10} as the reference liquid ($C_{p,nC_{10}}^o = 314.42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ from ref 22); for more concentrated solutions, the previous less concentrated solution was employed as reference. The

reproducibility of the ϕ_c results under nominally identical experimental conditions was better than $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; this represents between 1.5 and 4 % of the ϕ_c value, depending on the system.

The measured heat capacity data allow the calculation of several different apparent molar heat capacities ϕ_c . For instance, for the quaternary solutions alcohol + (AOT + W + nC₁₀), it is possible to calculate ϕ_c for the alcohol or ϕ_c for the assembly [alcohol-AOT-W] or ϕ_c for the assembly [AOT-W], or for other assemblies. In general, the expression to calculate the apparent molar heat capacity of a single component or assembly α is

$$\phi_{c,\alpha} = (C_p^{sol} - x_\beta C_{p,\beta}) / x_\alpha \quad (8)$$

where C_p^{sol} is the measured heat capacity and $x_\alpha + x_\beta = 1$. Depending on the choice for α , x_α , x_β and $C_{p,\beta}$ represent different quantities. The cases of interest in this work are as follows: (i) for the binary mixtures AOT + nC₁₀, $\alpha = \text{AOT}$ and hence $\beta = \text{nC}_{10}$, (ii) for the ternary mixtures AOT + W + nC₁₀, $\alpha = \text{AOT-W}$ and hence $\beta = \text{nC}_{10}$, (iii) for the ternary mixtures alcohol + AOT + nC₁₀, $\alpha = \text{alcohol}$ and hence $\beta = \text{AOT-nC}_{10}$ and (iv) for the quaternary mixtures alcohol + AOT + W + nC₁₀, $\alpha = \text{alcohol}$ and hence $\beta = \text{AOT-W-nC}_{10}$. For cases (iii) and (iv), $C_{p,\beta}$ was measured using nC₁₀ as the reference liquid.

It is important to note that studying AOT reverse micelles systems, some authors⁸ have elected to study the behavior of the apparent molar heat capacity of the micellar matter *MM*, i.e., of the assembly AOT-W, given by

$$\phi_c^{MM} = Mc + \frac{1000(c - c_0)}{m} \quad (9)$$

where c and c_0 are the specific heat capacities ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$) of the solution and the solvent, respectively, m is the molality of AOT in $n\text{C}_{10}$ and M the molar mass of the micellar matter calculated as $M = M_{\text{AOT}} + RM_{\text{W}}$. When an alcohol is added, *i.e.*, for the quaternary mixtures studied here, eq 9 can also be used with $M = M_{\text{AOT}} + RM_{\text{W}} + R'M_{\text{OH}}$ where M_{OH} is the molar mass of the alcohol and $R' = [\text{OH}]/[\text{AOT}]$ is the alcohol-AOT molar ratio. Through algebraic manipulation of eq 8 and 9, it can be shown that $\phi_{\text{C},\alpha} = \phi_{\text{C}}^{\text{MM}}/(1+R)$ and $\phi_{\text{C},\alpha} = \phi_{\text{C}}^{\text{MM}}/(1+R+R')$ with $\alpha = \text{AOT-W}$ for the ternary and quaternary solutions, respectively. It appears then that the quantities $\phi_{\text{C},\alpha}$ and $\phi_{\text{C}}^{\text{MM}}$ are proportional and either eq 8 or 9 can be used to study the behavior of the micellar matter in the presence and absence of alcohol molecules.

Determination of Kinematic Viscosities. Dynamic viscosities of the same samples used for the DLS measurements were determined at 25 °C with a Canon Fenske viscometer. These dynamic viscosities were converted into kinematic viscosities through density data obtained as described above.

Dynamic Light Scattering Measurements. DLS was used to determine the z-averaged translational diffusion coefficient and the corresponding hydrodynamic radius of the reversed micelles. In our experimental configuration, laser light is produced by an argon-ion laser (Spectra Physics 2060-4S, Mountain View, CA), operating at a wavelength of 514.5 nm. The laser beam is focused in the center of a round cuvette containing the sample, at 30 degrees from the detection direction. Cuvettes scrupulously cleaned, containing few milliliters of doubly filtered (0.22 μm filters, Millipore, USA) freshly prepared solutions are immersed in a temperature controller circular water bath, placed in the scattering area. The temperature is kept constant at 25 ± 0.1 °C, with the aid of a controller (Tronac PTC-41, Canada). Temperature measurements are done with a resistance

thermometer (Cole-Parmer 8502-16, USA). The solid angle subtended by the scattering volume and the photomultiplier is optimized for dynamic light scattering by mounting two 600- μm pinholes in the optical detection system. Dispersed light is detected with a photomultiplier (THORN EMI 9863/100, England) and electrical signals are preamplified and shaped with a preamplifier/discriminator (ALV/PM-PD, Germany). Counts per second and correlation functions were obtained by a multiple-tau digital correlator (ALV-5000, Germany). Light-scattering measurements were obtained after at least 20 min of thermal stabilization for the samples. Typical scattering times were 10 min at about ~ 75 mW incident power. DLS measures the intensity fluctuations that occur over short time intervals due to the Brownian motion of the micelles in solution. The time behaviour of these fluctuations is described quantitatively by the intensity autocorrelation function. The measured normalized intensity autocorrelation function, $g_2(q,t)$, was related to the normalized field autocorrelation function $g_1(q,t)$ using the Siegert relation,²³ $g_2(q,t) = 1 + B[g_1(q,t)]^2$. Here, $q = 4\pi n / \lambda_0 \sin(\theta/2)$ is the wave vector change in the scattering event, n is the refractive index, λ_0 is the incident wavelength in vacuum, θ is the scattering angle, and B is a characteristic of the optical detection system. The time constants were obtained fitting the correlation functions, using the method of cumulants developed by Koppel.²⁴

In the high dilution limit, the diffusion coefficient of spherical particles suspended in a solvent can be related to their radius r through the Stokes-Einstein relation $D = k_b T / (6\pi\eta r)$; here, k_b is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, and η is the viscosity of the solvent. We tested our DLS equipment and technique with certified polystyrene microspheres of 96 ± 3 nm diameter (Duke Scientific Co., CA) in aqueous solution. We obtained the diffusion coefficient at infinite dilution ($q = 2.3 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) and, through the Stoke-Einstein relation, the radius of the microspheres which was within the certified uncertainty.

We also tested our procedure measuring reverse micelles in microemulsions formed by AOT + W + nC₁₀ at R = 41.2 and 25 °C, where Dozier *et al.* have reported light scattering measurements.^{5b} In this case, the diffusion coefficient D is given by

$$D(\phi') = D_o (1 + k_1 \phi' + k_2 \phi'^2 + \dots) \quad (10)$$

where k_i are constants and the volume fraction $\phi' = 1 - (V_s / V_m)$ with V_s being the volume of the solvent added to make a total volume V_m of microemulsion. We measured $D(\phi')$ and obtained a D_o limiting value; from these data, we obtained a hydrodynamic radius of the reverse micelles that agreed, within the experimental error, with that reported in ref 5b.

IV. Results and Discussion

AOT + Water + n-decane systems (R = 0 and R = 10)

Dynamic Light Scattering

Using the procedures described above, DLS was determined for AOT + W + nC₁₀ with R = 10. Employing eq 10, we obtained $D_o = 4.61 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($q = 9.23 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$) and $k_1 = -28.8$ giving a hydrodynamic radius for the reverse micelles of $5.5 \times 10^{-9} \text{ m}$. This radius is above that obtained extrapolating Dozier *et al.* values at R = 24.7, 32.9 and 41.2.^{5b} Due to the small water pool of the micelles at R = 10, density fluctuations caused by the brownian motion of the micelles are difficult to detect with DLS, particularly at high dilution; therefore, the limiting D_o value at R = 10 can not be as precise as for larger R values. Another possibility for the observed discrepancy might be that the R = 10 value we used here is within a small region of R values that are in a borderline or transition area in the phase

diagram (Figure 1), where reverse micelles of slightly different structural characteristics coexist. This is supported by two results in the literature, namely (i) measuring mean apparent molecular weights and proton NMR chemical shifts as a function of R for AOT + W + isooctane, Eicke *et al.* have shown²⁵ that between R = 6 and 12 there is a transition region between a micellar state (where swelling is observed) and a microemulsion domain with larger reverse micelles, and (ii) an abnormal dielectric response in AOT + W + cyclohexane mixtures at R = 5 to 15 has been found recently by Tanaka *et al.*;²⁶ this abnormality has been attributed to a change in the polarity of the water pool, revealing two differently structured reverse micelles. Our own preliminary DLS results with AOT + W + nC₁₀ at different R values (not reported here) confirm the possible existence of this transition area. We have found an abnormal behaviour for D_o as a function of R: the linear increase of D_o when R decreases found at large R values changes at R \cong 20 where D_o starts to decrease to reach a minimum at R \cong 14 to 18, to then increase again for smaller R values (with a steeper slope as than that observed at high R values). The verification of these results is certainly important and hence work on this direction is currently under way.

Apparent Heat Capacities

The apparent molar heat capacities for free AOT in the mixture AOT + nC₁₀ (R = 0) and for the assembly AOT-W in AOT + W + nC₁₀ (R = 10) obtained using eq 8 and 9 are shown in Figure 2; for the R = 0 case, MM in eq 9 is only AOT and hence eq 8 and 9 give the same result. For comparison, similar data from ref 8b in nC₁₀ and from ref 8a in cyclohexane are also displayed. The agreement between the data reported here and that from ref 8b for R = 10 is excellent. Figure 2 also shows that in this concentration region, both the behaviour of free AOT and of reverse micelles is the same in both inert solvents. Note that the characteristic

peak in ϕ_C found for other surfactants at their cmc^{27} appears in the present $R = 10$ system at an AOT concentration which is much lower (AOT molality of 0.001) than those displayed in Figure 2 (see ref 8a). As seen in Figure 2, adding water to the AOT + $n\text{C}_{10}$ system displaces the $R = 0$ curve in different directions depending on the way the apparent molar heat capacity of the assembly AOT-W or micellar matter is calculated, *i.e.*, if eq 8 is employed the curve is moved towards lower values while if eq 9 is used it is moved to higher values; both $R = 10$ curves are related, as shown above, by $\phi_{C,\alpha} = \phi_C^{MM} / (1+R)$. This behavior follows from the different definitions of the solute that are employed in eq 8 and 9, namely, an AOT molecule + R water molecules for eq 9 and an "average solute molecule" constituted by one AOT molecule and R water molecules for eq 8. Both definitions of the solute are meaningful but, for the micellar matter case, eq 9 has a more transparent physical significance. This is clearly seen considering that the difference between the $R = 10$ and $R = 0$ curves at $m > 0.1 \text{ mol Kg}^{-1}$ is an average value of $764 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ which is very close to 750 J K^{-1} , the heat capacity of 10 moles of water; if the same simple calculation is done for the data at $R = 20$ in ref 8b, the result is $1522 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ which again is very close to 1500 J K^{-1} , the heat capacity of 20 moles of water. These observations have been done before⁸ and clearly support the physical image of water being incorporated in the hydrophilic micellar core. They also imply that the properties of water in the reverse micelle core are close to those of bulk water. This is surprising given that the maximum amount of water bound to AOT correspond²⁵ to a R value of about 10 *i.e* most of the water molecules at $R = 10$ are hydration water.

Alcohol + AOT + Water + n-decane systems ($R = 0$ and $R = 10$)

Dynamic Light Scattering and Kinematic Viscosities

The measured diffusion coefficients D and kinematic viscosities η at 25 °C as a function of alcohol concentration for the quaternary mixtures alcohol + (p %wt AOT + nC_{10}) with $R = 10$ and $p = 13$ are shown in Figure 3. At zero alcohol concentration $D = 2.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($q = 9.51 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$). For methanol, ethanol, hexanol and hexadecanol measurements were done up to an alcohol concentration which is very close to their solubility in AOT + W + nC_{10} . Figure 3 indicates that there is a pronounced effect on the diffusion coefficient for the micelles when different alcohols are added: D decreases for the shortest chain alcohols methanol and ethanol, remains practically without change for propanol, and increases for butanol, the longer alcohols and the branched alcohols. Note that at low alcohol concentrations, the slope of D with alcohol concentration is very similar, but of opposite sign, for 1-hexadecanol and the three branched alcohols, and either methanol or ethanol. Figure 3 also shows that the addition of methanol or ethanol do not change the kinematic viscosity, whereas for the other linear and branched alcohols there is a strong decrease of η with alcohol concentration.

A hydrodynamic radius r_h of the reverse micelles in the presence of alcohol can be estimated from the diffusion coefficients $D(\phi')$ in eq 10, using the Stokes-Einstein relation with the measured kinematic viscosities and densities of the medium. The results are shown in Figure 4; it can be seen that with increasing alcohol concentration r_h increases for methanol and ethanol, remains practically constant for propanol and decreases for butanol, hexanol, hexadecanol and the branched alcohols. The changes on r_h observed in Figure 4 are considerable since, for example, for methanol r_h increases *c.a.* 30% in going from zero alcohol concentration to 0.85 wt% and decreases *c.a.* 60% for hexadecanol when the solution contains 1.78 wt% of the alcohol. A behaviour as that seen in Figure 4 has

been recently found¹¹ using DLS at very low alcohol concentrations (less than 0.5 wt%) for ethanol to nonanol in microemulsions ($R = 30$) formed by AOT + W + nC_{10} ; in ref 11, however, r_h for propanol was found to increase with alcohol concentration. For a given alcohol concentration, the behavior of r_h with alcohol carbon number and with R is also interesting. This behavior is shown in Figure 4 using the present data ($R = 10$) and that in ref 11 ($R = 30$) and 10 ($R = 20$). As a function of the alcohol carbon number, for all R ratios, r_h values are very close for the shorter alcohols (methanol to propanol) and then decrease markedly in going to the longer ones where r_h is again practically constant or increases slightly. On the other hand, for any given alcohol at the same (or very close) concentration, r_h increases with R . It appears then that, in going from a micellar domain ($R = 10$) to a microemulsion region ($R = 30$), the size of the reverse micelles increases but its behavior with alcohol concentration or carbon number are qualitatively the same.

The swelling and shrinkage of the reversed micelles in the presence of short and long alcohols, respectively, together with the behavior of the kinematic viscosities strongly suggest that methanol and ethanol are trapped in the water pool of the reverse micelles, while the other linear and branched alcohols are dispersed in the surrounding solvent and probably also incorporated into the micellar shell. This is consistent with the solubility behavior of alcohols in water and in nC_{10} , *i.e.*, methanol and ethanol are soluble in water and sparingly soluble in nC_{10} , while for the other alcohols the situation is the contrary. In fact, at a given AOT concentration, it is possible to solubilize more methanol when reverse micelles are present. The above conclusions from the DLS measurements are helpful in the analysis of the heat capacity data that follows.

Alcohol Apparent Heat Capacities

Despite the success of eq 9 to give a clear physical picture of the behavior of the AOT-W assembly or micellar matter, when an alcohol is added the use of eq

8 is more convenient. The choice $\alpha = \text{alcohol}$ in eq 8 is based on two main considerations, namely they enable us (i) to relate the present results with the situation in other systems *viz.* self-association of alcohols in inert solvents^{14,15,28,29} and self-association and complex formation in alcohol + proton acceptor + inert solvent mixtures^{13,16} and (ii) to reach one of the goals of the present work, *i.e.*, to study the interactions alcohol-reverse micelles through the knowledge of the behavior of the alcohol in the micellar solution.

The association part of the apparent molar heat capacity $\phi_C(\text{assoc})$ for 1-hexanol as a function of alcohol concentration in the mixtures alcohol + (p wt% AOT + $n\text{C}_{10}$) with $R = 0$ and 10 and several p values, are shown in Figure 5. These experimental $\phi_C(\text{assoc})$ were obtained using eq 1 and 8. Note that the limiting $\phi_C(\text{assoc})$ values go through a maximum as a function of AOT concentration. For comparison, in Figure 5 the alcohol $\phi_C(\text{assoc})$ for 1-hexanol + $n\text{C}_{10}$ from ref 15b is also shown. For this binary mixture, $\phi_C(\text{assoc})$ shows a maximum which is a reflection of the high degree of structure or organization, produced by the formation of multimers, that takes place at low 1-hexanol concentrations.^{15b} In Figure 5, $\phi_C(\text{assoc})$ increases rapidly corresponding to the formation of structure caused by the coming together of 1-hexanol molecules over long distances to form multimers; with further increase in concentration $\phi_C(\text{assoc})$ decreases because alcohol molecules must come together to form multimers over shorter distances, *i.e.*, the entropy decrease produced by the formation of a multimer is, at these concentrations, smaller than that occurring in the more dilute region. When AOT is added, either in free form ($R = 0$) or forming reverse micelles ($R = 10$), the alcohol $\phi_C(\text{assoc})$ is seen in Figure 5 to decrease markedly until for high p values the maximum disappears. This behavior is identical to that found when a non-surfactant proton acceptor is added to an alcohol-hydrocarbon mixture. In ref 13 $\phi_C(\text{assoc})$ was measured as a function of alcohol concentration for ternary

solutions of the type 1-hexanol + (methyl acetate + n-dodecane); here, as the concentration of methyl acetate (MA) increased, the maximum in $\phi_C(\text{assoc})$ decreased and moved to higher 1-hexanol concentrations, *i.e.*, the same behaviour seen in Figure 5. The decrease and displacement of $\phi_C(\text{assoc})$ was shown to be due to the formation of a 1:1 complex between MA and 1-hexanol, *i.e.*, to the formation of a H-bond between the carbonyl group in MA and the hydroxyl group in the 1-alcohol. The formation of this new species in solution competes with the formation of self-associated species and as a result $\phi_C(\text{assoc})$ decreases. This competition can be “tuned” by changing the amount of proton acceptor used in the ternary mixture, *i.e.*, the more proton acceptor molecules are present, the larger the number of complexes formed and the more pronounced the $\phi_C(\text{assoc})$ drop. Hence, the behavior of $\phi_C(\text{assoc})$ for the present systems for both $R = 0$ and 10 must be attributed to the formation of a complex between 1-hexanol and AOT which acts as a proton acceptor. The scale used in Figure 5 to show $\phi_C(\text{assoc})$ at different AOT concentrations or p values difficults the comparison between the $R = 0$ and 10 cases. Figure 6 shows $\phi_C(\text{assoc})$ using a wider scale for three p values. It is seen that for $p = 2$ $\phi_C(\text{assoc})$ is independent of R ; at this AOT concentration, few AOT molecules are available to interact with the alcohol to form a complex and hence the self-association of 1-hexanol is the dominant effect. At higher p values in Figure 6 $\phi_C(\text{assoc})$ is smaller when the system contains reverse micelles than when AOT molecules are freely dispersed in the hydrocarbon media. The further decrease of $\phi_C(\text{assoc})$ from the corresponding 1-hexanol + nC_{10} curve for $R = 10$ indicates that when reverse micelles are present either, there are more 1-hexanol/AOT complexes formed or, alternatively, there are less complexes, but with a more severe decrease of the association entropy. The application of the TK model to the data in Figure 5 and 6, and to the corresponding data for all other

alcohols used here, will enable us to distinguish between these two alternatives (see below).

The chemical structure of AOT indicates that the alcohol-AOT complex might be formed through a hydrogen bond between the hydroxyl group of the alcohol and the carbonyl group of AOT and/or via a strong hydroxyl-polar head interaction. In order to try to distinguish between these two possibilities, Figure 7 shows the measured $\phi_C(assoc)$ for 1-hexanol + (5 wt% DOS + nC₁₀) and compare these data with that for 1-hexanol + nC₁₀ and for 1-hexanol + (5 wt% AOT + nC₁₀), *i.e.*, the R = 0 case. DOS is an interesting compound whose dielectric properties in cyclohexane have been carefully compared with those of AOT,³⁰ and whose chemical structure is very similar to that of AOT, the difference being that DOS lacks the SO₃Na group present in AOT. The comparison between the curves in Figure 7 indicates that DOS and AOT behave quite differently: while for AOT the $\phi_C(assoc)$ maximum has almost disappeared, for DOS this maximum is preserved and its limiting $\phi_C(assoc)$ is much smaller than in the AOT case. The decrease of $\phi_C(assoc)$ for the DOS case is due to the formation of H-bonds between the hydroxyl group in 1-hexanol and the COO group in DOS which acts as a proton acceptor. Hence, the difference between the AOT and DOS curves is due to the hydroxyl-SO₃ interaction which is clearly dominant. It appears then that, in agreement with the findings in ref 9, the alcohol-AOT complex is most probably formed via the interaction of the hydroxyl group in the alcohol and the ionic head of AOT.

Application of the TK model

In the TK model described above there are two parameters, K_{11}^φ and ΔH_{11}^0 , characterizing the formation of a 1:1 alcohol-AOT complex. These two parameters can be obtained, in the cases of methanol and 1-hexanol, from a fit of eq 6 to the

experimental $\lim \phi_c(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0)$ data from eq 5 and reported in Table 1. In using eq 5, the $\lim \phi_c$ were obtained through extrapolation to zero alcohol concentration, and the $\lim \phi_c^p(x_1 \rightarrow 0)$ were from ref 15b. The results of the fitting are as follows: for methanol with $R = 0$, $K_{11}^p = 472 \pm 35$ and $\Delta H_{11}^O = -24.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ and with $R = 10$, $K_{11}^p = 244 \pm 19$ and $\Delta H_{11}^O = -26.8 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, and for 1-hexanol with $R = 0$, $K_{11}^p = 90 \pm 12$ and $\Delta H_{11}^O = -22.3 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and with $R = 10$, $K_{11}^p = 27 \pm 3$ and $\Delta H_{11}^O = -20.8 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Here, the necessary molar volumes and molar volume ratios employed by the TK model are given in Table 2. Figures 8 and 9 show for these two alcohols the experimental limiting $\phi_c(\text{assoc})$ values and the TK model curves. Clearly, the TK model is able to describe correctly the experimental behavior of the $\lim \phi_c(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0)$. The increase in the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ with increasing AOT concentration corresponds to an increase in the probability that an alcohol molecule at infinite dilution should be complexed with AOT. With further increase of AOT, the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ decreases, since the possibility of the complex being destroyed on raising the temperature is smaller. For both alcohols, the K_{11}^p value for $R = 0$ is bigger than for $R = 10$, implying that when reverse micelles are present there are less alcohol-AOT complexes in the mixture. These K_{11}^p values together with the corresponding ΔH_{11}^O values, indicate a larger entropy decrease for the formation of alcohol-AOT complexes when $R = 10$, producing a smaller $\phi_c(\text{assoc})$ in Figure 6. The more negative entropy of complex formation for $R = 10$ might be due to the alcohol molecules penetrating the micellar shell to associate with the AOT molecules. The localization of the hydroxyl group of the alcohols in the micellar interface has also been used to interpret fluorescence intensity data of indoleacetate anions incorporated into AOT reverse micelles.³¹

The association part of the alcohol apparent molar heat capacities $\phi_C(\text{assoc})$ is given in the TK model by eq 2. The self-association volumetric equilibrium constants K_i^φ ($i = 2$ to 4) and the enthalpy of the alcohol-alcohol hydrogen bond, ΔH° , were obtained previously^{15b} using the TK model in studying the self-association of alcohols in inert solvents. In ref 15b, it was found that tetramers were by far the predominant species and hence the use of only three K_i^φ equilibrium constants is justified. Using the TK self-association parameters from ref 15b and the above reported values for K_{11}^φ and ΔH_{11}^O for 1-hexanol, Figure 10 shows the predicted $\phi_C(\text{assoc})$ from eq 2 as a function of alcohol concentration for $R = 0$ and 10. The predictions are excellent, considering that for $p \neq 0$ the TK curves in Figure 10 were calculated using the complex formation parameters fitted to only the limiting $\phi_C(\text{assoc})$ values, and the self-association parameters fitted to the binary mixture 1-hexanol + inert solvent. It appears then that the TK model is able to describe properly the alcohol-AOT interactions, as seen by heat capacity measurements, in the presence or absence of reverse micelles. In agreement with experiment, at the same p value in Figure 10 $\phi_C(\text{assoc})$ is predicted by the TK model to be smaller for $R = 10$ than for $R = 0$. For $R = 10$ and in the absence of alcohol, the AOT concentration in the media, *i.e.*, the AOT not forming part of any micelle, is equal to its cmc value; since this cmc is very low, when the alcohol is added the decrease of $\phi_C(\text{assoc})$ in Figure 10b can only be explained if some AOT molecules are displaced from the micelle towards the bulk solution to complex with the alcohol.

The number of experiments that are necessary to produce a collection of points as those seen in Figures 8 and 9 is very large. In order to study more alcohols, as reported above, $\phi_C(\text{assoc})$ was obtained for a series of alcohols at a single p value (5 wt%) and $R = 0$ and 10. Using eq 2, with the self-association

parameters from ref 15b and 28 K_{11}^{ϕ} and ΔH_{11}° were fitted to the $\phi_c(assoc)$ data as a function of alcohol concentration. The results are given in Table 3. In order to compare the two procedures to obtain the alcohol-AOT thermodynamic parameters, both were applied to the 1-hexanol case. With the parameters obtained from the $p = 5$ fitting (see Table 3), the limiting $\phi_c(assoc)$ at any p value were calculated using eq 6 and are shown in Figure 8. It can be seen that the two fittings are equivalent for both $R = 0$ and 10. Hence, the thermodynamic parameters characterizing the 1-alcohol and branched alcohol-AOT complexes are those displayed in Table 3.

Heat capacities of transfer

From the data in Table 1 or the TK curves in Figures 8 and 9, it is possible to obtain the so-called heat capacity of transfer $\Delta C'_p$ as

$$\Delta C'_p = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(assoc)(x_1 \rightarrow 0)[R=10] - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c(assoc)(x_1 \rightarrow 0)[R=0] \quad (11)$$

which represents the change in heat capacity when an alcohol molecule, at infinite dilution, is transferred from a solution where AOT is freely dispersed in the inert solvent to a mixture containing reverse AOT micelles. On purely thermodynamic grounds,³² the enthalpy of transfer $\Delta H'$ is expected to be positive for an order-destroying process, *i.e.*, for a transfer that reduces structure in the system and increases its entropy; since order falls with increasing temperature at constant pressure $\Delta C'_p = [\delta\Delta H'/\delta T]_p$ must be negative for such a process. Using eq 6 and 11 with the K_{11}^{ϕ} and ΔH_{11}° values given above, the $\Delta C'_p$ for methanol and 1-hexanol as a function of AOT concentration can be calculated and are shown in Figure 11.

For 1-hexanol in Figure 11, $\Delta C'_p < 0$ at all AOT concentrations suggesting that this alcohol partially disorders the AOT micelles. As discussed above, this order-destroying process occurs through (i) the withdrawal of some AOT molecules from the micellar shell to form hexanol-AOT complexes in the surrounding inert media and (ii) the penetration of 1-hexanol to the micellar shell, with its hydroxyl group directed towards the water pool and with its hydrophobic tail parallel to those of AOT, allowing the alcohol-AOT complex to be formed. These mechanisms are consistent with the decrease of hydrodynamic radius obtained from the DLS results and shown in Figure 4. The above conclusions for 1-hexanol can be extended to butanol and longer alcohols. It appears then that for these alcohols the alcohol-AOT complex is formed both in the micelle and in the surrounding media, establishing an equilibria where alcohol molecules must be constantly interchanging between the two locations.

For methanol, $\Delta C'_p > 0$ at low AOT concentration implying that the introduction of this alcohol decreases the entropy of the system. This is consistent with the conclusion from the DLS results *viz.* that methanol molecules place themselves in the micelle water pool. Additional evidence for this conclusion can be obtained considering the transfer of methanol, at infinite dilution, from the situation where it is surrounded by an inert solvent (equivalent to the $R = 0$ case at low AOT concentration) to the situation where it is surrounded by water molecules (equivalent to $R = 10$ case). Using the data in ref 15b and 33, this $\Delta C'_p = 156 - 72 = 84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; clearly, the sign and magnitude (see Figure 11) of this $\Delta C'_p$ supports the conclusion that at $R = 10$ the added methanol is located in the water pool. In Figure 11, for methanol at higher AOT concentrations $\Delta C'_p < 0$, *i.e.*, in this concentration region, methanol has a disordering effect in the micelle. This can be understood considering the transfer of methanol, at infinite dilution, from

the situation where it is surrounded by an inert solvent to the situation where it is surrounded by proton acceptor molecules such as methyl acetate which have the same COO group as AOT. From the data in ref 15b and 16, this $\Delta C'_p = 16 - 72 = -56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in agreement with the sign and magnitude seen in Figure 11. This result suggests that at high AOT concentrations, methanol molecules in the water pool complex with the AOT molecules in the micellar shell. The probability of a methanol molecule being at the border of the water pool increases as the micelle size decreases and, according to Figure 11, this size reduction must occur as the concentration of AOT increases (for $\Omega_2^* > 0.025$). This decrease has in fact been experimentally reported in ref 7 at $R = 30$ and corroborated by our own DLS experiments (not reported here). That the micelle size decreases as the concentration of AOT increases is, however, a controversial issue since other authors³⁴ have found that droplets size, in cyclohexane, toluene and chlorobenzene at several fixed R values ($R \leq 10$), are independent of AOT concentration. The overall results in Figure 11 for methanol indicate that the K_{11}^o and ΔH_{11}^o values for this alcohol (and for ethanol) at $R = 10$ in Table 3 are only truly meaningful at $\Omega_2^* > 0.025$ since at lower AOT concentrations, these two alcohols are interacting mainly with water. In this context, propanol appears to be a limiting case between the behavior of methanol and ethanol and that for butanol and longer alcohols.

Fundamental equilibrium constants

The volumetric equilibrium constants K_{11}^o in Table 3 for the different alcohols interacting with AOT depend on the size of the molecules involved. This dependence is shown in Figure 12a for $R = 0$ and 10. A similar dependence was found previously⁹ using i.r. spectroscopy and carbon tetrachloride as solvent. These volumetric equilibrium constants can be transformed into a unique more

fundamental or intrinsic equilibrium constant K_{II} , which is independent of molecular size and describes the association between the hydroxyl group in the alcohol and the ionic head of the AOT molecule. This can be achieved^{15b,16} using the Flory lattice theory giving

$$K_{II}^{\phi} = K_{II} (r_A^{-1} + r_B^{-1}) \frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_{AB}} \left(\frac{\omega^2}{z} \right) \quad (12)$$

where r_A and r_B are the number of segments in the alcohol and the proton acceptor molecules, respectively, given in Table 2 and defined by dividing the molar volumes by the molar segmental volume which, as in ref 15b and 16, is taken as the molar volume of methanol ($40.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). In eq 12, ω is the flexibility parameter for the complex and z is the lattice coordination number, taken as in ref 15b to be 1.69 and 10; σ_A and σ_B are symmetry numbers for the alcohol and AOT molecules taken equal to 2, but $\sigma_{AB} = 1$, reflecting the asymmetry of the complex. Eq 12 then translates the intermolecular K_{II}^{ϕ} into the intergroup equilibrium constant K_{II} , through the molecular chain lengths r_A and r_B , reflecting the entropy lowering involved in localizing the hydroxyl group (OH) in the alcohol and the ionic head groups in AOT, to form an OH-SO₃ interaction. Eq 12 is tested in Figure 12b through a plot of the K_{II}^{ϕ} values in Table 3 against $(r_A^{-1} + r_B^{-1})$ from the data in Table 2. Reasonable agreement is indicated by the straight lines (only 1-alcohols taken) with slopes given by $K_{II} (\sigma_A \sigma_B \omega^2 / \sigma_{AB} z) = 510$ for $R = 0$ and 51 for $R = 10$. Figure 12b shows that in the absence or presence of reverse micelles, the 1-alcohol/AOT complex has different thermodynamic parameters, independently of the alcohol (and AOT) molecular size. For $R = 10$, methanol and ethanol clearly do not follow the same behavior shown by the rest of the linear alcohols; this is due to these alcohols being trapped in the micelle water pool as

the light scattering results suggested. Using the above values for the slopes in Figure 12b and the several parameters in the Flory lattice theory together with an average value for the enthalpy of complex formation from Table 3 (methanol and ethanol excluded for $R = 10$), the thermodynamic parameters characterizing the linear alcohol-AOT complex are for $R = 0$

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= 446 \pm 45 & \Delta H_{11}^{\circ} &= -25.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta G_{11}^{\circ} &= -15.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta S_{11}^{\circ} &= -33.5 \pm 1.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

and for $R = 10$ (for propanol and longer 1-alcohols)

$$\begin{aligned}
 K_{11} &= 45 \pm 5 & \Delta H_{11}^{\circ} &= -22.0 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1} \\
 \Delta G_{11}^{\circ} &= -9.43 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta S_{11}^{\circ} &= -42.1 \pm 1.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

The values in eq 13 and 14 must be taken as tentative, since in applying the TK model to the experimental data only a 1:1 complex have been considered while, in principle, more than one alcohol molecule might be complexed with a given AOT molecule that possesses two COO groups and an ionic head. From the ΔG_{11}° (or K_{11}) values in eq 13 and 14, it is clear that the formation of alcohol-AOT complexes is less favorable in the presence of micelles. The results in eq 13 and 14 for ΔH_{11}° and ΔS_{11}° can be understood in the following way: (i) the ΔH_{11}° value indicate that the alcohol-AOT interaction is weaker when AOT is forming micelles ($|\Delta H_{11}^{\circ}|_{R=10} < |\Delta H_{11}^{\circ}|_{R=0}$) as a consequence of the fact that in the micellar shell, the relative position of the alcohol and AOT molecules (their hydrocarbon tails parallel) is unfavorable for complexing as compared to the situation where both molecules are free in solution and (ii) the entropic cost of forming an alcohol-AOT

complex is much larger when micelles are present ($|\Delta S_{11}^o|_{R=10} > |\Delta S_{11}^o|_{R=0}$), reflecting the geometrical or steric difficulty for the penetration of the alcohol molecule to the micellar shell as compared with the alcohol-free AOT situation. Finally, note that in Figure 12 the K_{II} values for the three branched alcohols are smaller than for the 1-alcohols and, in fact, for $R = 10$ there are very few branched alcohol-AOT complexes formed. This is a consequence of the molecular shape of these molecules, which translates into a steric hindrance over the hydroxyl group²⁸ and difficults the complexation with AOT.

Acknowledgements

This work was supported by the CONACYT (grants 3904 and 0134) and by DAGAPA (grant IN100595). We thank Reiji Tanaka of Osaka City University, Japan, for his generous gift of a DOS sample. In the early stages of this work, Donald Patterson of McGill University, Canada contributed significantly, with his interest, his always relevant comments, and hospitality to one of us (SPC). We also thank I. Espinosa and C. Garza for their technical assistance in the DLS experiments.

References

- (1) Langevin, D. In "Reverse Micelles"; Luisi, P. L.; Straub, B. E. Plenum Press: New York, 1984.
- (2) Fendler, J. H. *Chem. Rev.* 1987, 87, 877.
- (3) Langevin, D. *Physica Scripta* 1986, T13, 252.
- (4) Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6961.
- (5) (a) Zulauf, M. and Eicke, J. F. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 480. (b) Dozier, W.; Kim, M. W.; Klein, J. *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 1455.
- (6) (a) Kotlarchyk, M.; Huang, J. S.; Chen, S. H. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 4882. (b) Robinson, B. H.; Toprakcioglu, C.; Dore, J. C.; Chieux, P.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1984, 80, 13. (c) Toprakcioglu, C.; Dore, J. C.; Robinson, H.; Howe, A.; Chieux, P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1984, 80, 413.
- (7) Assih, T.; Larché, F.; Delord, J. *J. Colloid Interface Sci.* 1982, 89, 35.
- (8) (a) Tanaka, R.; Adachi, M. *Netsu Sokutei* 1991, 18, 138. (b) Morel, J. P.; Morel-Desrosiers, N. *J. Chim. Phys.* 1984, 81, 109.
- (9) Ménassa, P.; Sandorfy, C. *Can. J. Chem.* 1985, 63, 3367.
- (10) Howe, A. M.; Toprakcioglu, C.; Dore, J. C.; Robinson, B. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1986, 82, 2411.
- (11) Lin, T. L.; Hu, Y. 10 th. Conference of the European Colloid and Interface Society. Abo, Finland 1996.
- (12) Costas, M.; Patterson, D. *Thermochim. Acta* 1987, 120, 161
- (13) Costas, M.; Yao, Z.; Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1989, 85, 2211.
- (14) Costas, M.; Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1985, 81, 655.
- (15) (a) Costas, M.; Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1985, 635. (b) Andreoli-Ball, L.; Patterson, D.; Costas, M.; Caceres-Alonso, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1988, 84, 3991.

- (16) Deshpande, D. D.; Patterson, D.; Andreoli-Ball, L.; Costas, M.; Trejo, L. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1133.
- (17) Kehiaian, H.; Treszczanowicz, A. J.; *Bull. Acad. Chim. Fr.* 1969, 5, 1561.
- (18) Conte, S. D.; de Boor, C. *Elementary Numerical Analysis* McGraw Hill: New York, 2nd edn, 1972.
- (19) Delord, P.; Larche, F. C. *J. Colloid Interface Sci.* 1984, 98, 277.
- (20) Larche, F. C.; Delord, P. *Fluid Phase Equilibria* 1985, 20, 257.
- (21) (a) Picker, P.; Leduc, A.; Philippe, P. R.; Desnoyers, J. E. *J. Chem. Thermodyn.* 1971, 3, 631. (b) Fortier, J. L.; Benson, G. C. *J. Chem. Thermodyn.* 1976, 8, 411.
- (22) CDATA , Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering. Department of Physical Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology, 1991. Distributed by FIZ Chemie GmbH, Berlin.
- (23) Berne, B.J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*. John Wiley: New York 1976.
- (24) Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 4814.
- (25) (a) Eicke, H. F.; Rehak, J. *Helvetica Chim Acta* 1976, 59, 2883. (b) Eicke, H.F.; Kvita, P. In "Reverse Micelles"; Luisi, P. L.; Straub, B. E. Plenum Press: New York, 1984.
- (26) Tanaka, R.; Okazaki, K.; Tsuzuki, H. *Chem. Lett.* 1995, 1131.
- (27) Desnoyers, J.; Perron, G. In "Surfactant Solutions. New Methods of Investigation". R. Zana. Marcel Dekker: New York 1987 Vol 22.
- (28) Caceres-Alonso, M.; Costas, M.; Andreoli-Ball, L.; Patterson, D. *Can. J. Chem.* 1988, 66, 989.
- (29) (a) Perez-Casas, S.; Trejo, L. M.; Costas, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 1991, 87, 1733. (b) Trejo, L. M.; Perez-Casas, S.; Costas, M.; Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1739. (c) Perez-Casas, S.; Moreno-Esparza, R.; Costas, M.; Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1745.

- (30) Tanaka, R.; Tsuzuki, H.; Okazaki, K.; Kinoshita, T. *Fluid Phase Equil.* 1996, 123, 131.
- (31) Lissi, E. A.; Engel, D. *Langmuir* 1992, 8, 452.
- (32) Kronberg, B.; Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1981, 77, 1223.
- (33) Benson G. C.; D'Arcy, P. J. Kiyohara, O. *J. Soln. Chem.* 1980, 9, 931.
- (34) Day, R. A.; Robinson, B. H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1979, 75, 132.
- (35) Caryl, C.R. *Ind. Eng. Chem.* 1941, 33, 731.
- (36) Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry Volume II*, Wiley Interscience, New York, 4th Ed., 1986.

TABLE 1: Alcohol Limiting Apparent Molar Heat Capacities (in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) at 25 °C for Methanol and 1-Hexanol in Mixtures Alcohol + (p wt% AOT + $n\text{C}_{10}$) with $R = 0$ and 10.

Methanol $R = 0$		Methanol $R = 10$	
p	$\lim \phi_c(\text{assoc})$	p	$\lim \phi_c(\text{assoc})$
1.05	137 ± 16	0.21	128 ± 37
2.03	176 ± 11	0.43	134 ± 27
2.54	201 ± 11	0.51	246 ± 20
3.04	191 ± 15	1.24	281 ± 16
3.04	190 ± 11	1.60	242 ± 10
3.60	257 ± 12	1.91	190 ± 11
3.77	206 ± 12	2.35	188 ± 19
5.00	214 ± 14	3.55	157 ± 10
6.22	179 ± 11	4.33	141 ± 10
7.50	144 ± 11	7.27	105 ± 12
10.28	144 ± 11	13.04	101 ± 12
13.25	142 ± 12		

1-hexanol $R = 0$		1-hexanol $R = 10$	
p	$\lim \phi_c(\text{assoc})$	p	$\lim \phi_c(\text{assoc})$
0.48	19 ± 20	2.16	106 ± 11
2.02	106 ± 16	2.20	125 ± 11
5.05	176 ± 13	3.01	133 ± 11
10.25	164 ± 10	3.79	152 ± 11
16.29	132 ± 10	5.30	144 ± 10
		8.62	133 ± 11
		10.14	130 ± 11
		11.34	142 ± 10
		15.05	109 ± 11

TABLE 2. Molar Volumes of the Pure Alcohols (in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) and Molar Volume Ratios employed by the TK Model at 25 °C.

Alcohol	V	r^a	r^b	r_I^c	r_A^d
		R = 0	R = 10		
methanol	40.74 ^e	10.14	1.32	4.81	1.00
ethanol	58.67 ^e	7.04	0.92	3.34	1.44
1-propanol	75.16 ^f	5.50	0.72	2.61	1.85
1-butanol	91.92 ^e	4.50	0.59	2.13	2.26
1-hexanol	125.37 ^e	3.30	0.43	1.56	3.08
1-octanol	158.51 ^f	2.61	0.34	1.24	3.89
1-dodecanol	224.63 ^e	1.84	0.24	0.87	5.52
1-hexadecanol	292.22 ^e	1.41	0.18	0.67	7.18
3-ethyl-3-pentanol	138.41 ^g	2.99	0.39	1.42	3.40
2-methylcyclohexanol	123.28 ^h	3.35	0.44	1.59	3.03
cholesterol	359.58 ⁱ	1.15	0.15	0.54	8.83

^a $r = V_{\text{AOT}} / V_{\text{alcohol}}$ with $V_{\text{AOT}} = 413.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ from ref 35. ^b $r = V'_{\text{AOT}} / V_{\text{alcohol}}$ with $V'_{\text{AOT}} = x_{\text{AOT}}V_{\text{AOT}} + x_{\text{W}}V_{\text{W}} = 53.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (measured in this work). ^c $r_I = V_{\text{n-decane}} / V_{\text{alcohol}}$ with $V_{\text{n-decane}} = 195.92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ from ref 15b. ^d $r_A = V_{\text{alcohol}} / 40.7$ and $r_B = V_{\text{AOT}} / 40.7 = 10.15$. ^eFrom ref 15b. ^fFrom ref 36. ^gFrom ref 28. ^hFrom ref 29b (mixed isomers). ⁱFrom ref 14.

Figure captions

Figure 1. Phase diagram for AOT + W + nC₁₀ taken ref 20. The slashed line (a) in the oil-rich region indicates the R = 10 water-AOT molar ratio.

Figure 2. Apparent molar heat capacities (●) at 25 °C for free AOT in the mixture AOT + nC₁₀ (R = 0) and for the assembly or micellar matter AOT-W in AOT + W + nC₁₀ (R = 10) using eq 8 and 9. For R = 0, both equations give the same result. For R = 10, both curves are related as described in the text. For comparison, data for AOT + W + nC₁₀ (Δ) from ref 8b and for AOT + cyclohexane and AOT + W + cyclohexane (□) from ref 8a are also shown.

Figure 3. Diffusion coefficients *D* (a and b) and kinematic viscosities η (c and d) for linear and branched alcohols at 25 °C as a function of alcohol concentration for the quaternary mixtures alcohol + (13 wt% AOT + nC₁₀) with R = 10. Numbers in (a) and (c) represent the alcohol carbon number. Branched alcohols in (b) and (d) are: 2-methylcyclohexanol (mixed isomers) (α), 3-ethyl-3-pentanol (β) and cholesterol (γ). Lines are only to aid visualization.

Figure 4. Hydrodynamic radius r_h of the reverse micelles in the presence of linear alcohols (a) and branched alcohols (b). Numbers in (a) represent the alcohol carbon number. Branched alcohols in (b) are: 2-methylcyclohexanol (mixed isomers) (α), 3-ethyl-3-pentanol (β) and cholesterol (γ). The behavior of r_h with alcohol carbon number and R, at constant alcohol concentration, is shown in (c). Data for R = 10 are from this work, for R = 20 from ref 10 and for R = 30 from ref 11. For R = 10 and 30, the alcohol concentration is 0.4 wt%; for R = 20, the alcohol concentrations are (wt%): 0.46 for methanol, 0.65 for ethanol, 0.84 for propanol, 1.0 for butanol, 1.38 for 1-hexanol. Lines are only to aid visualization.

Figure 5. Associational part of the apparent molar heat capacity of 1-hexanol at 25 °C as a function of alcohol concentration for mixtures alcohol + (p wt% AOT + nC_{10}) with $R = 0$ and 10. For $R = 0$, p values are: 0.0 (a), 0.48 (b), 2.02 (c), 5.05 (d), 10.25 (e) and 16.29 (f). For $R = 10$, p values are: 0.0 (a), 2.2 (b), 5.30 (c), 10.14 (d) and 15.05 (e). Data for $p = 0.0$, *i.e.*, for the binary 1-hexanol + nC_{10} are from ref 15b. Lines are only to aid visualization.

Figure 6. Associational part of the apparent molar heat capacity of 1-hexanol at 25 °C as a function of alcohol concentration for mixtures alcohol + (p wt% AOT + nC_{10}) with $R = 0$ and 10. For $R = 0$, p values are: 2.02 (a), 10.25 (b) and 16.29 (c). For $R = 10$, p values are: 2.2 (a), 10.14 (b) and 15.05 (c). Lines are only to aid visualization.

Figure 7. Associational part of the apparent molar heat capacity of 1-hexanol at 25 °C as a function of alcohol concentration for mixtures alcohol + (5.05 wt% AOT + nC_{10}) and alcohol + (5.3 wt% DOS + nC_{10}). For comparison $\phi_C(assoc)$ data for the binary 1-hexanol + nC_{10} from ref 15b are also shown. DOS is dioctyl succinate. Lines are only to aid visualization.

Figure 8. Experimental $\lim \phi_C(assoc)(x_1 \rightarrow 0)$ at 25 °C (from Table 1) for 1-hexanol in the mixtures (1-hexanol + AOT + nC_{10}) with $R = 0$ and 10 against Ω_2^* , the volume fraction of AOT in the AOT + nC_{10} mixture ($R = 0$) and the volume fraction of AOT + W in the AOT + W + nC_{10} mixture ($R = 10$). Solid lines are a fit to the experimental data using the TK model *viz* eq 6, producing the alcohol-AOT complex formation parameters given in the text. Dotted lines are calculated using eq 6 with the parameters given in Table 3.

Figure 9. Experimental $\lim \phi_C(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0)$ at 25 °C (from Table 1) for methanol in the mixtures (methanol + AOT + nC₁₀) with R = 0 and 10 against Ω_2^* , the volume fraction of AOT in the AOT + nC₁₀ mixture (R = 0) and the volume fraction of AOT + W in the AOT + W + nC₁₀ mixture (R = 10). Solid lines are a fit to the experimental data using the TK model viz eq 6, producing the alcohol-AOT complex formation parameters given in the text.

Figure 10. TK model predictions for the associational part of the apparent molar heat capacity of 1-hexanol at 25 °C as a function of alcohol concentration for mixtures alcohol + (p wt% AOT + nC₁₀) with R = 0 and 10. The predictions were done using eq 2 with the alcohol-AOT complex formation parameters fitted to only the limiting $\phi_C(\text{assoc})$ in Table 1 (values given in the text), and the self-association parameters from ref 15b. For R = 0, p values are: 0.0 (a), 0.48 (b), 2.02 (c), 5.05 (d), 10.25 (e) and 16.29 (f). For R = 10, p values are: 0.0 (a), 2.2 (b), 5.30 (c), 10.14 (d) and 15.05 (e). Data for p = 0.0, i.e., for the binary 1-hexanol + nC₁₀ are from ref 15b.

Figure 11. Heat capacity of transfer for methanol and 1-hexanol, at infinite dilution, against Ω_2^* at 25 °C. The transfer is from a mixture without AOT micelles (R = 0) to a mixture with reverse AOT micelles (R = 10). Curves were calculated using eq 6 and 11 with the alcohol-AOT complex formation parameters given in the text.

Figure 12. Volumetric equilibrium constants against alcohol carbon number (a) and against $r_A^{-1} + r_B^{-1}$ (b) at R = 0 and 10. In (a), curves are only to aid visualization. In (b), the straight lines are a fit to the K_{II}^ϕ data according to eq 12, C₁ and C₂ denote methanol and ethanol, respectively, and the open symbols correspond to the three branched alcohols.

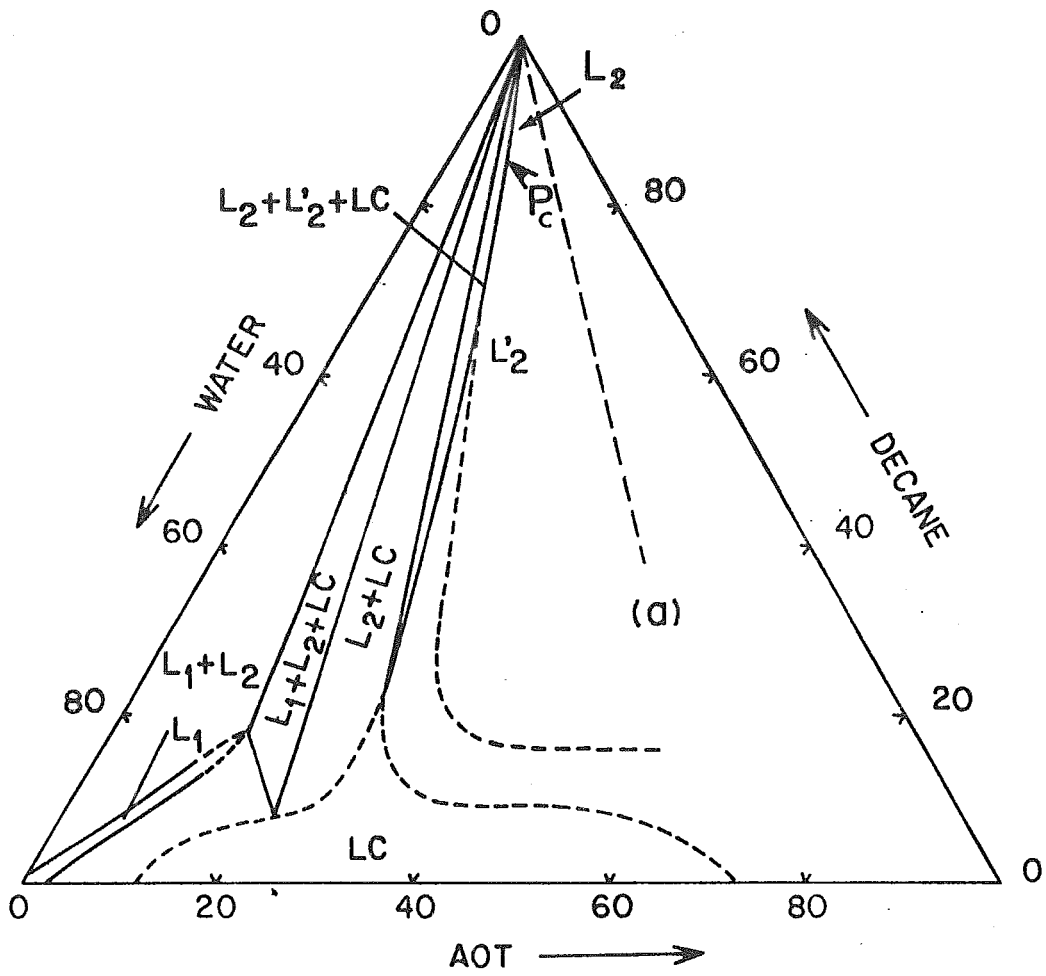
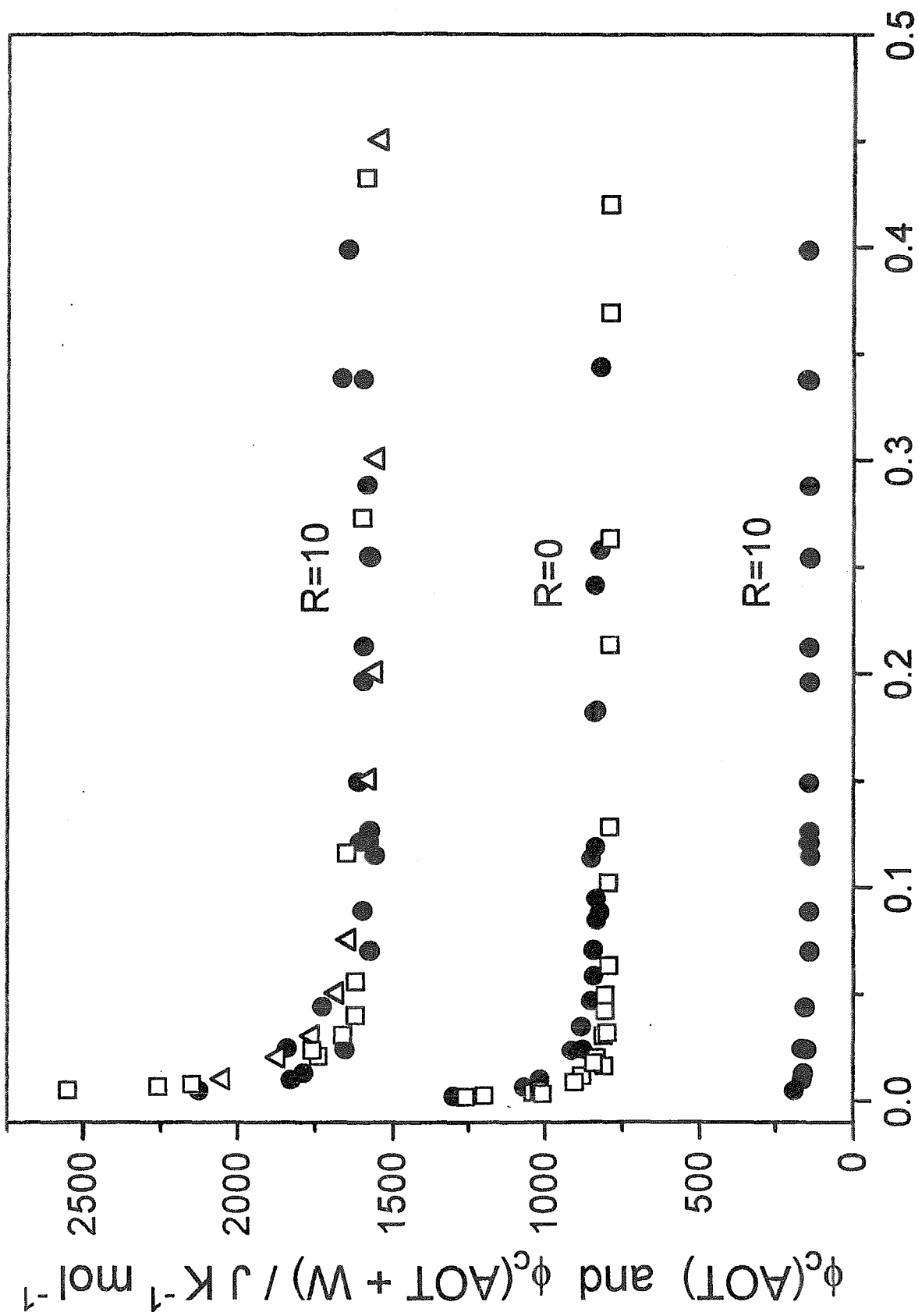


Fig 1



molality of AOT in decane

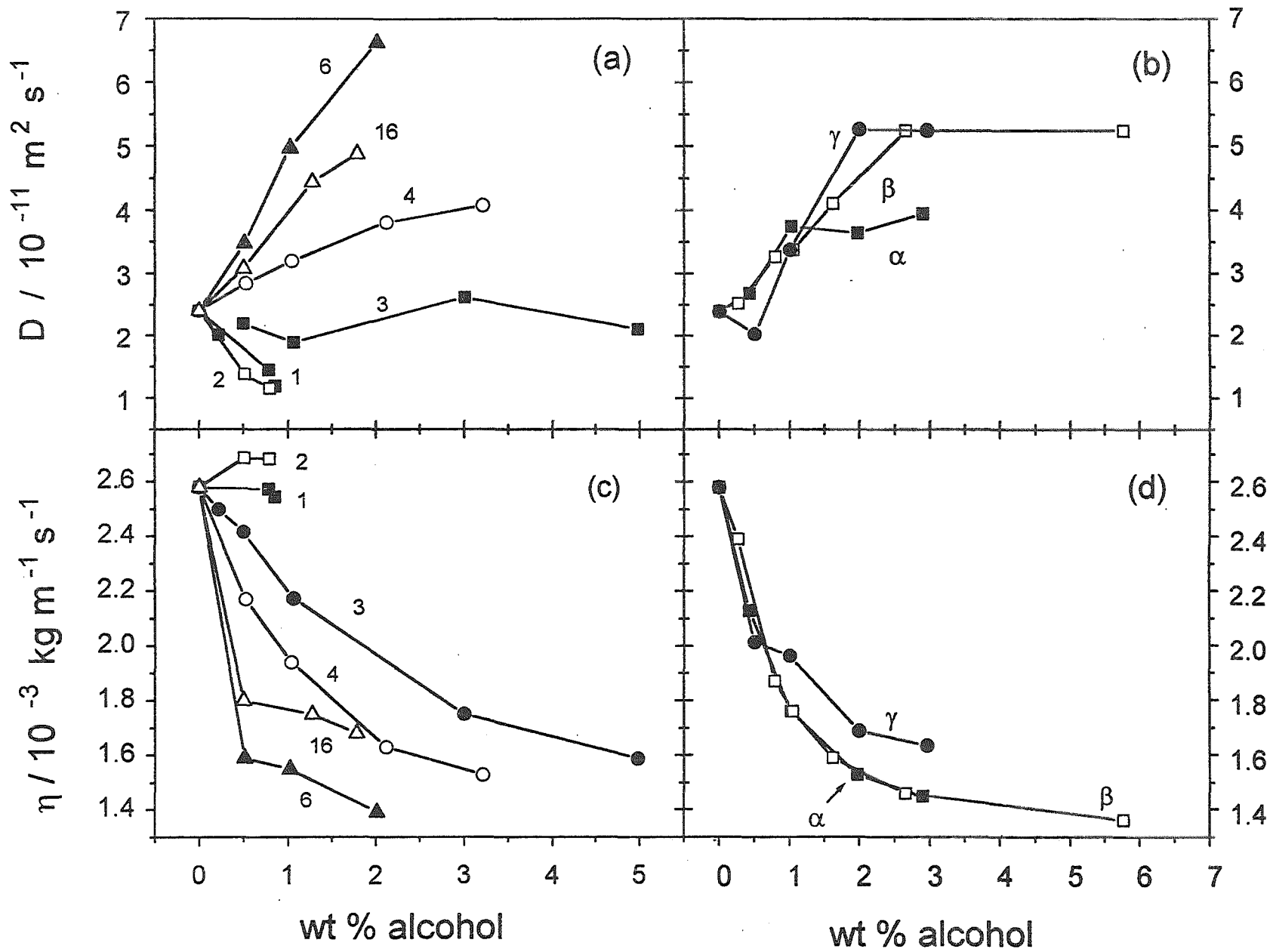


Fig 3

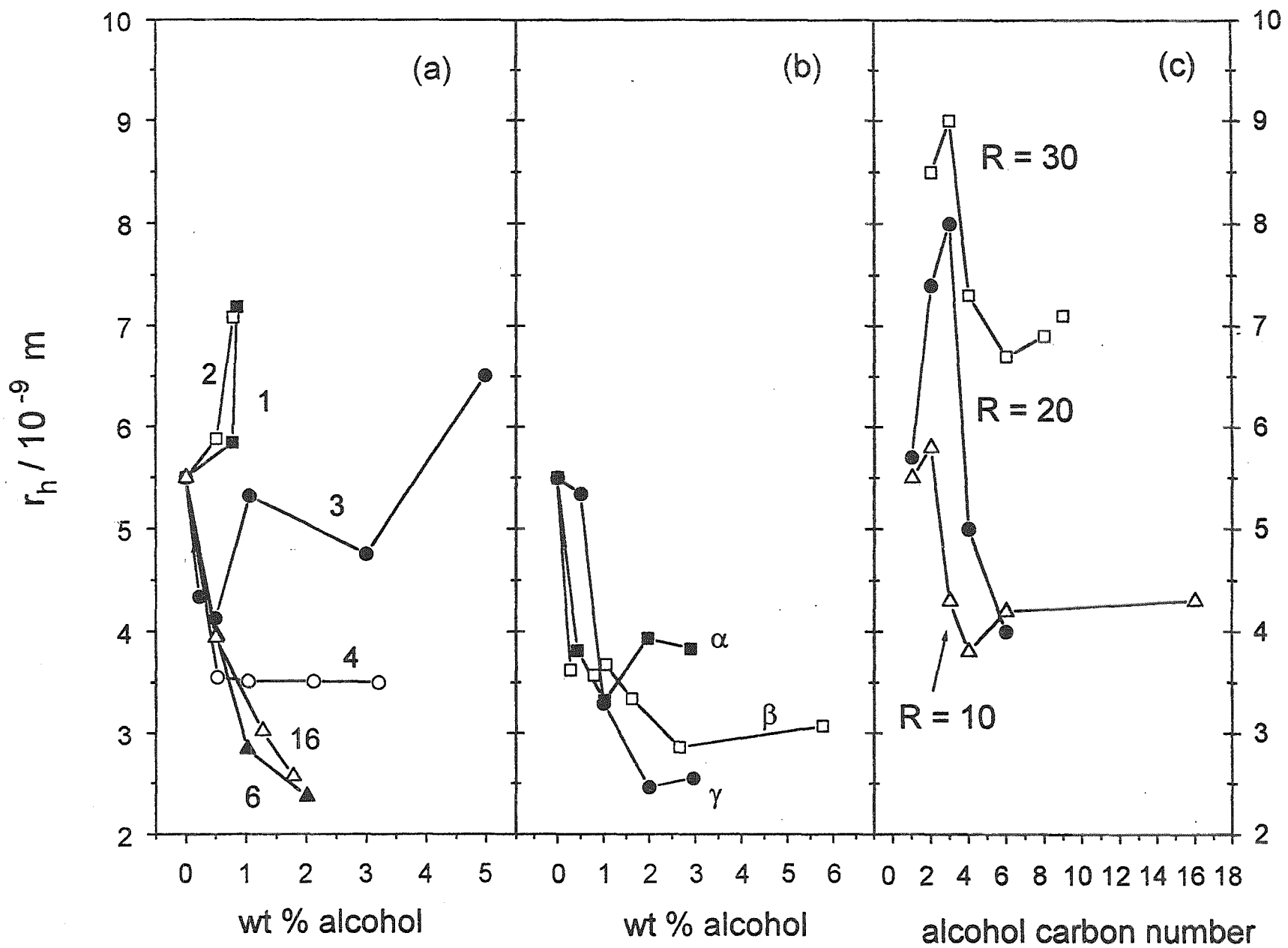
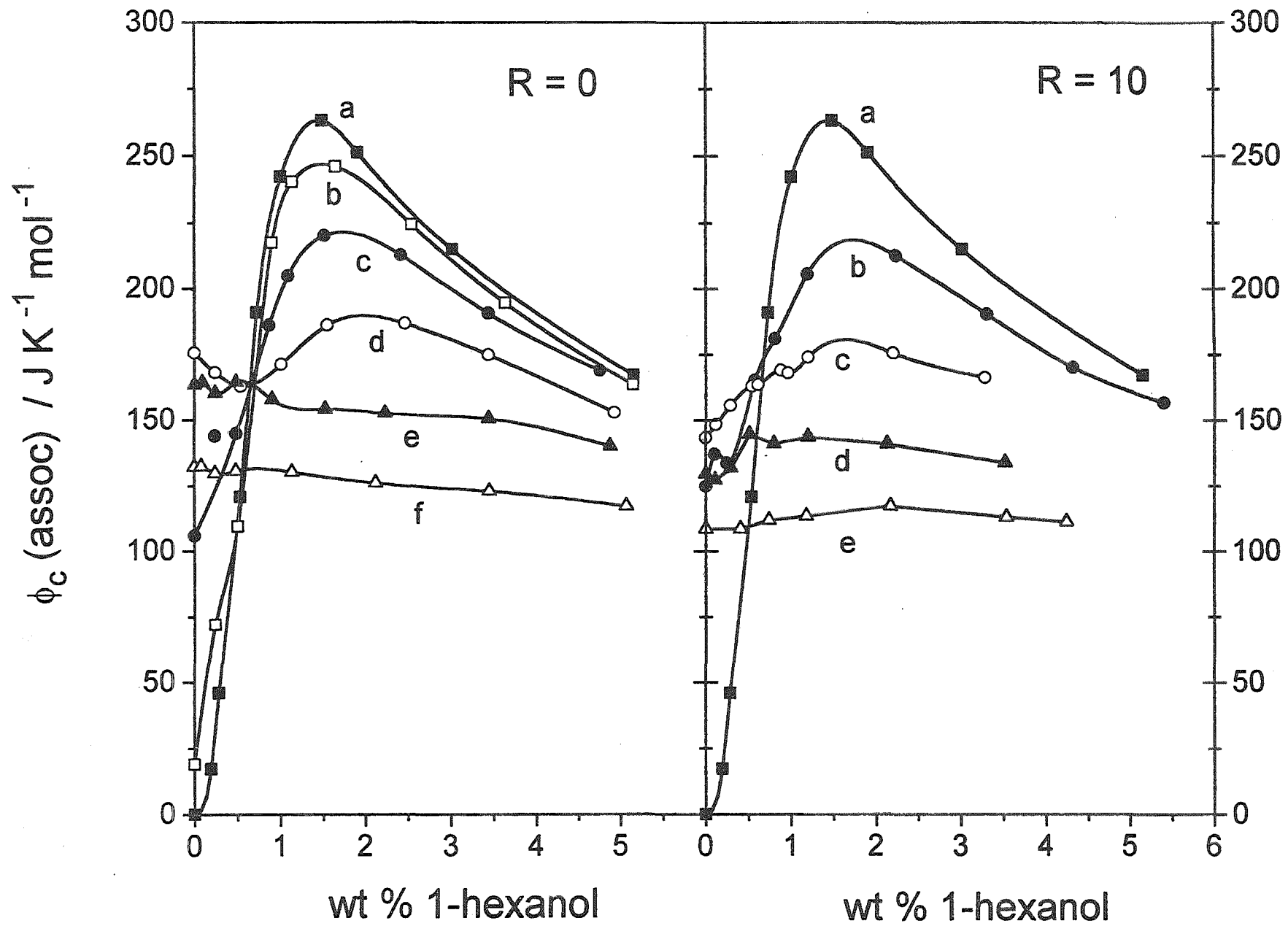
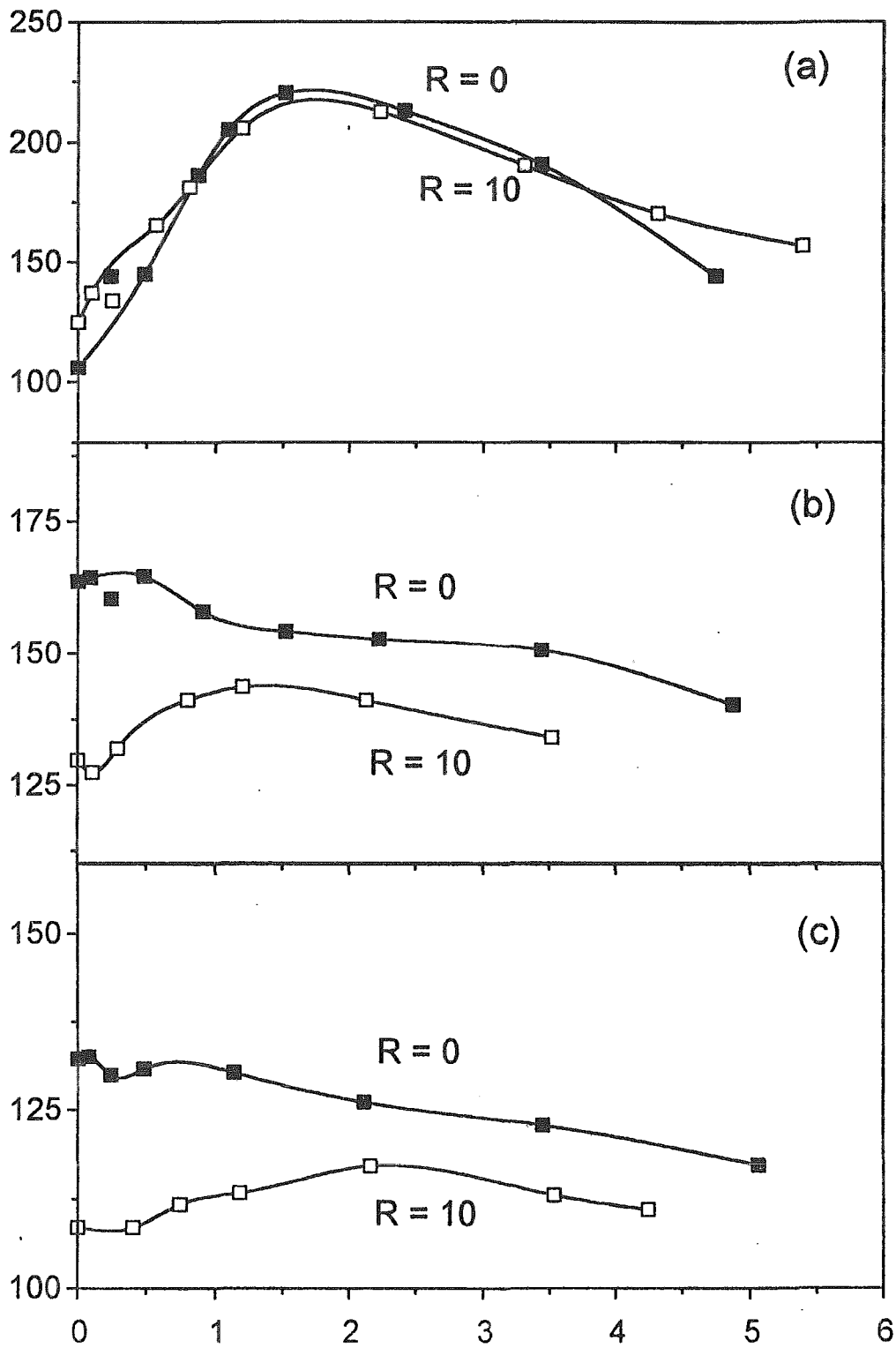


Fig 4

Fig 5





wt % 1-hexanol

Fig 6

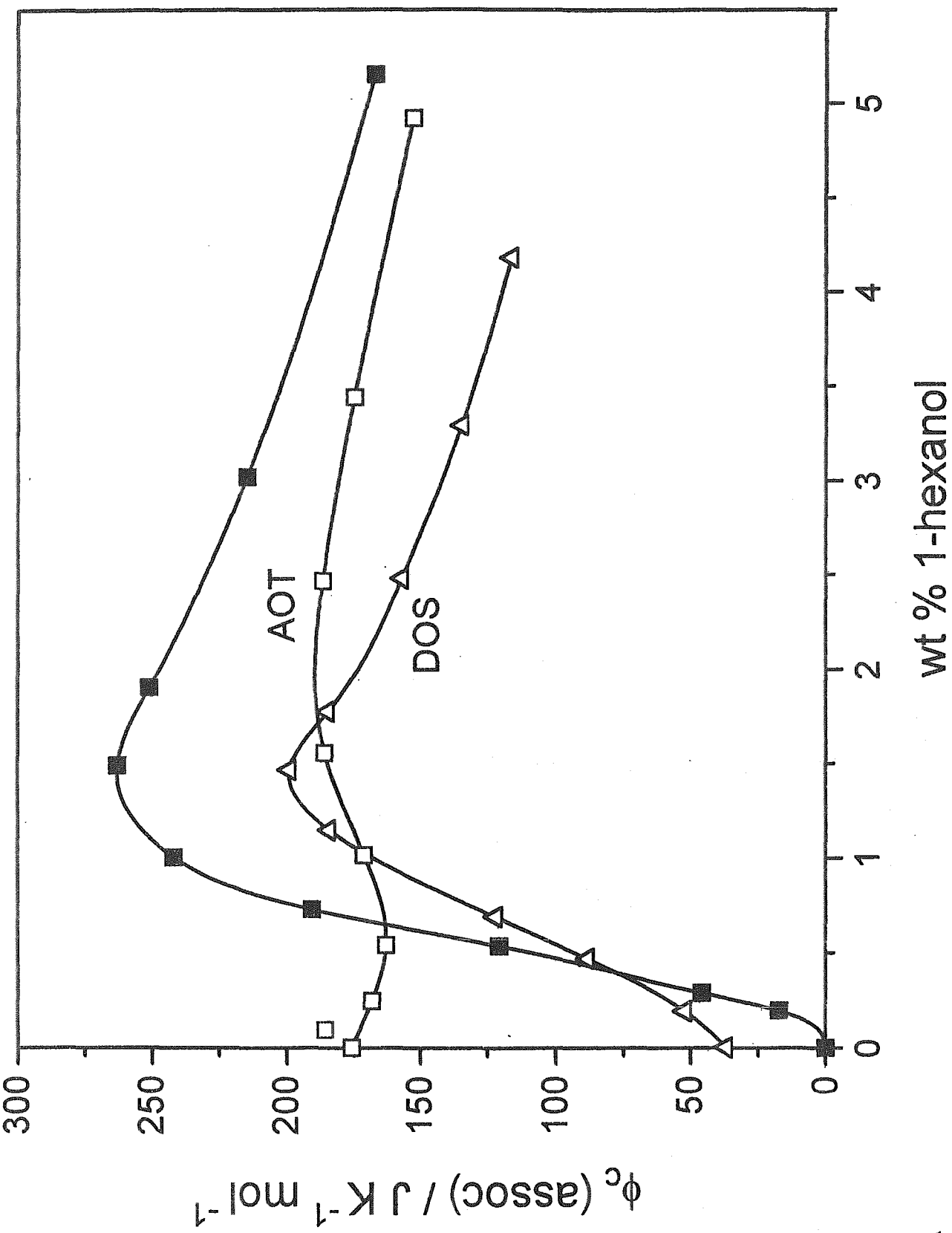


Fig 7

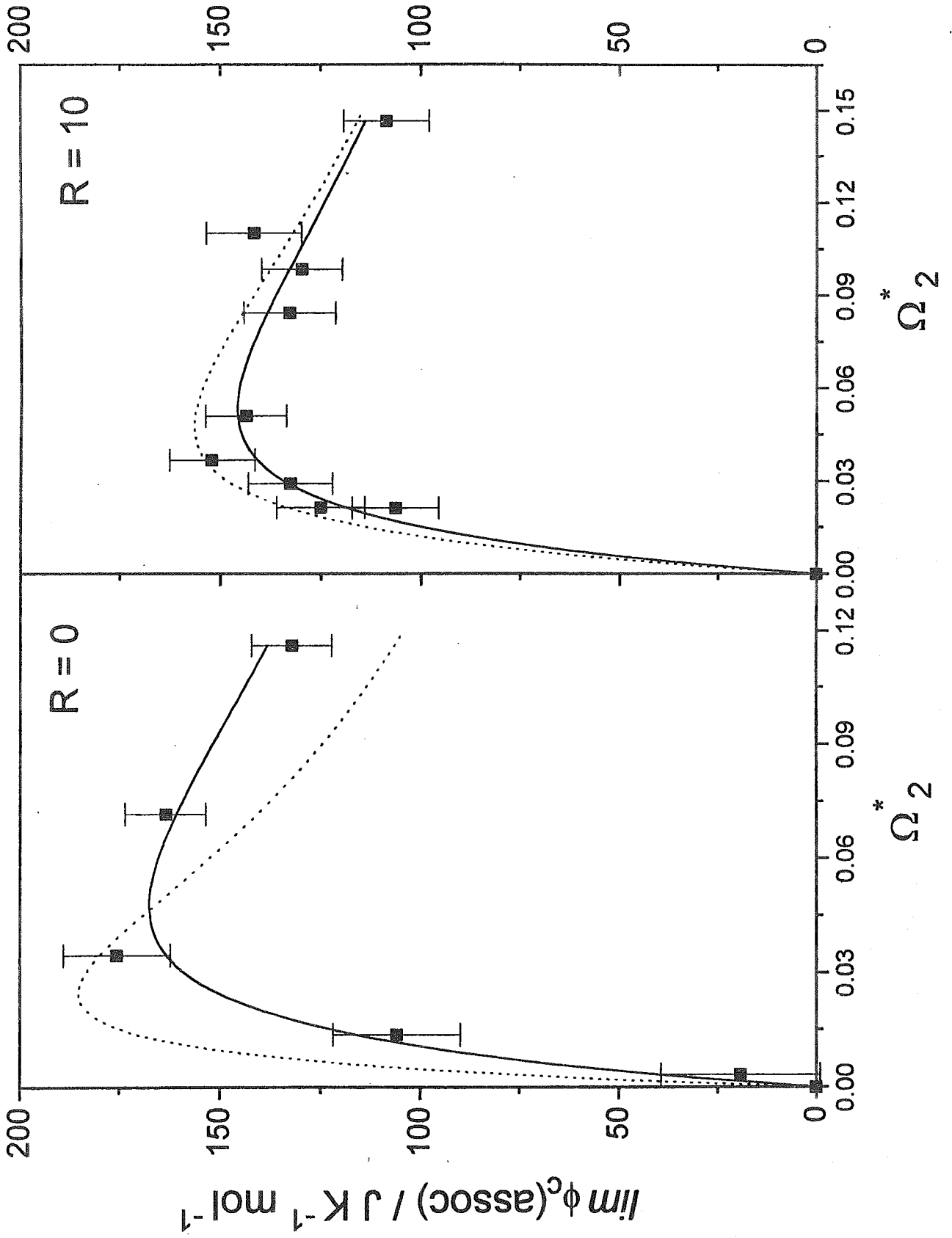
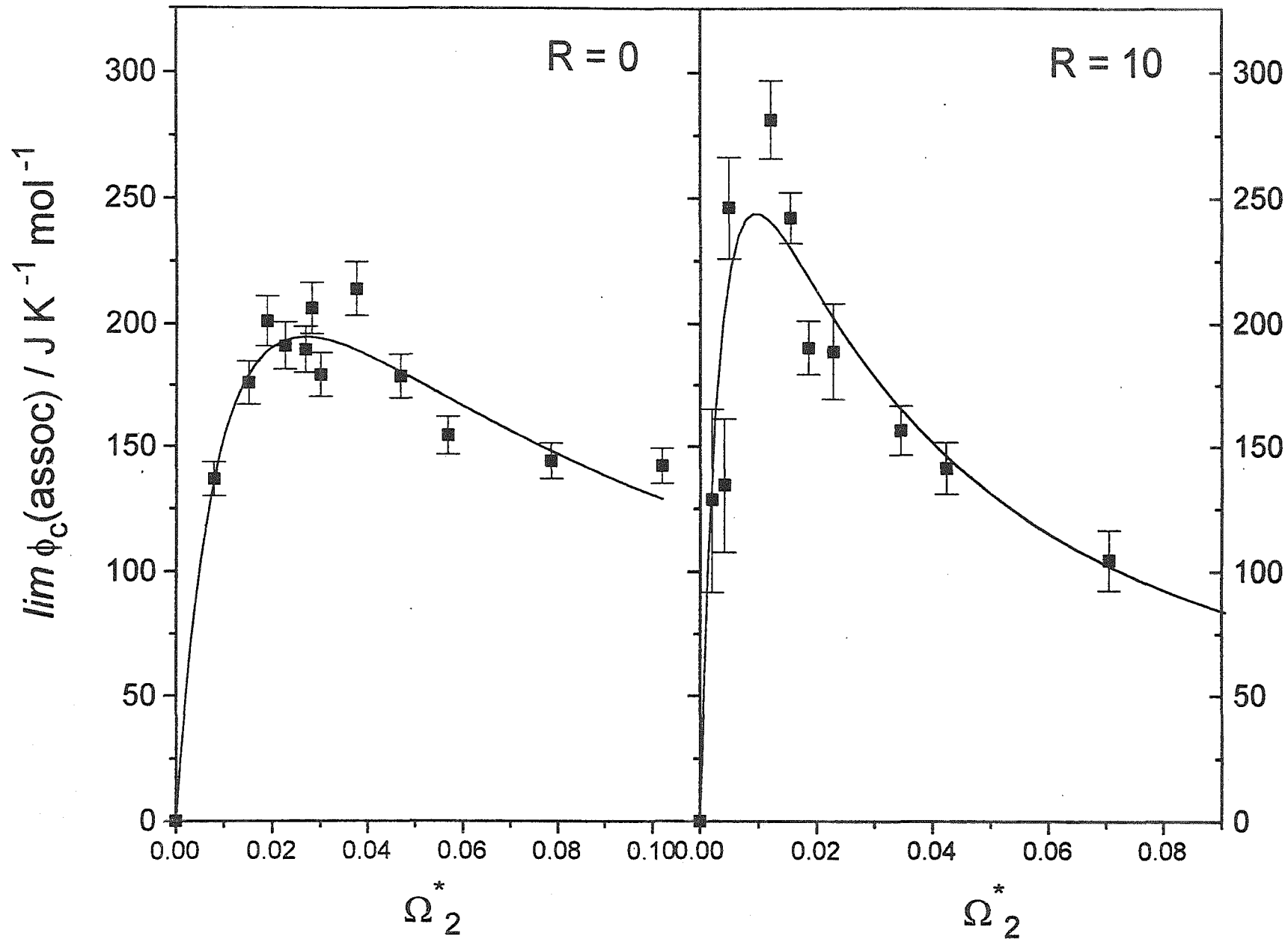


Fig 8

Fig 9



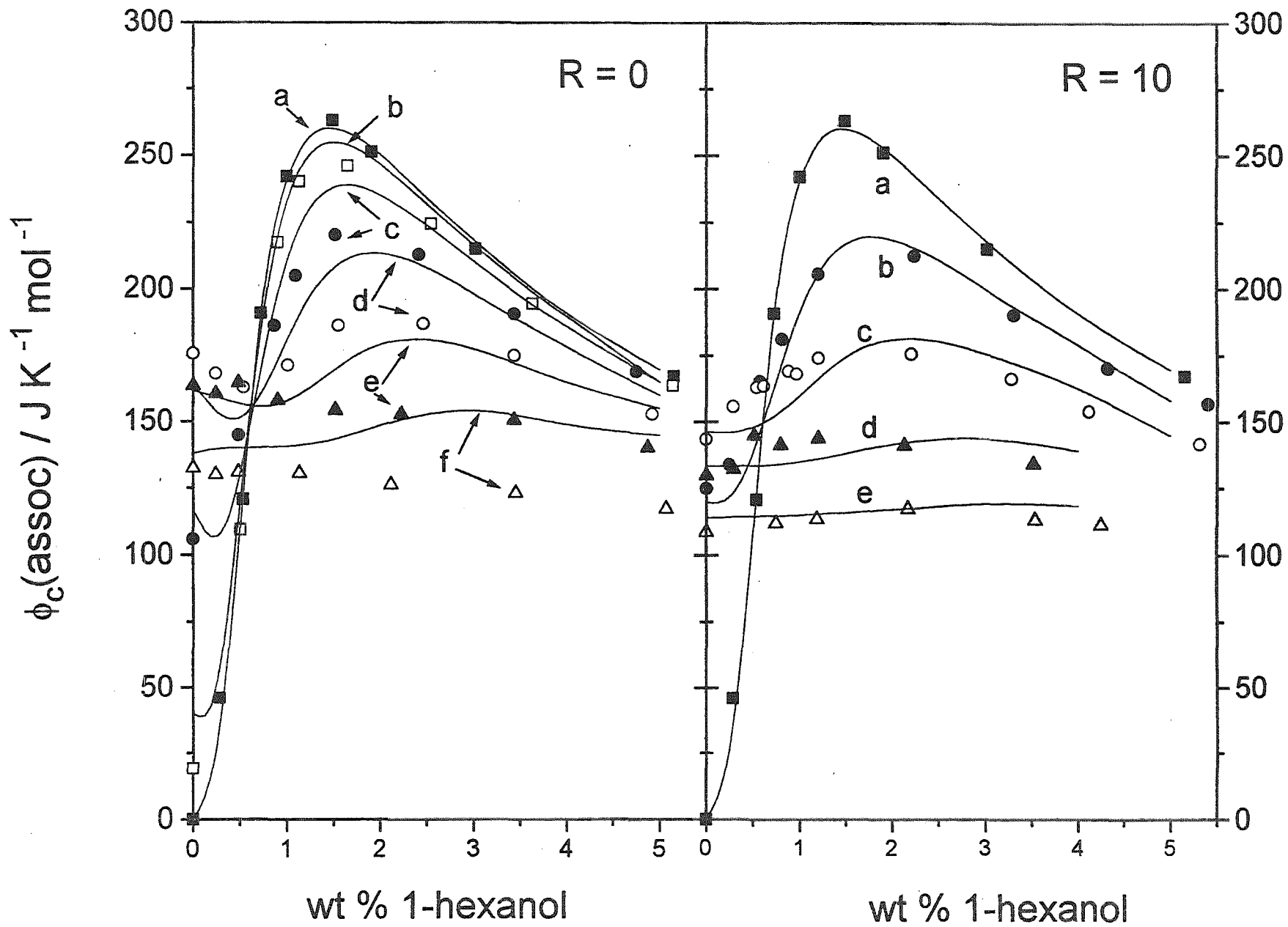


Fig 10

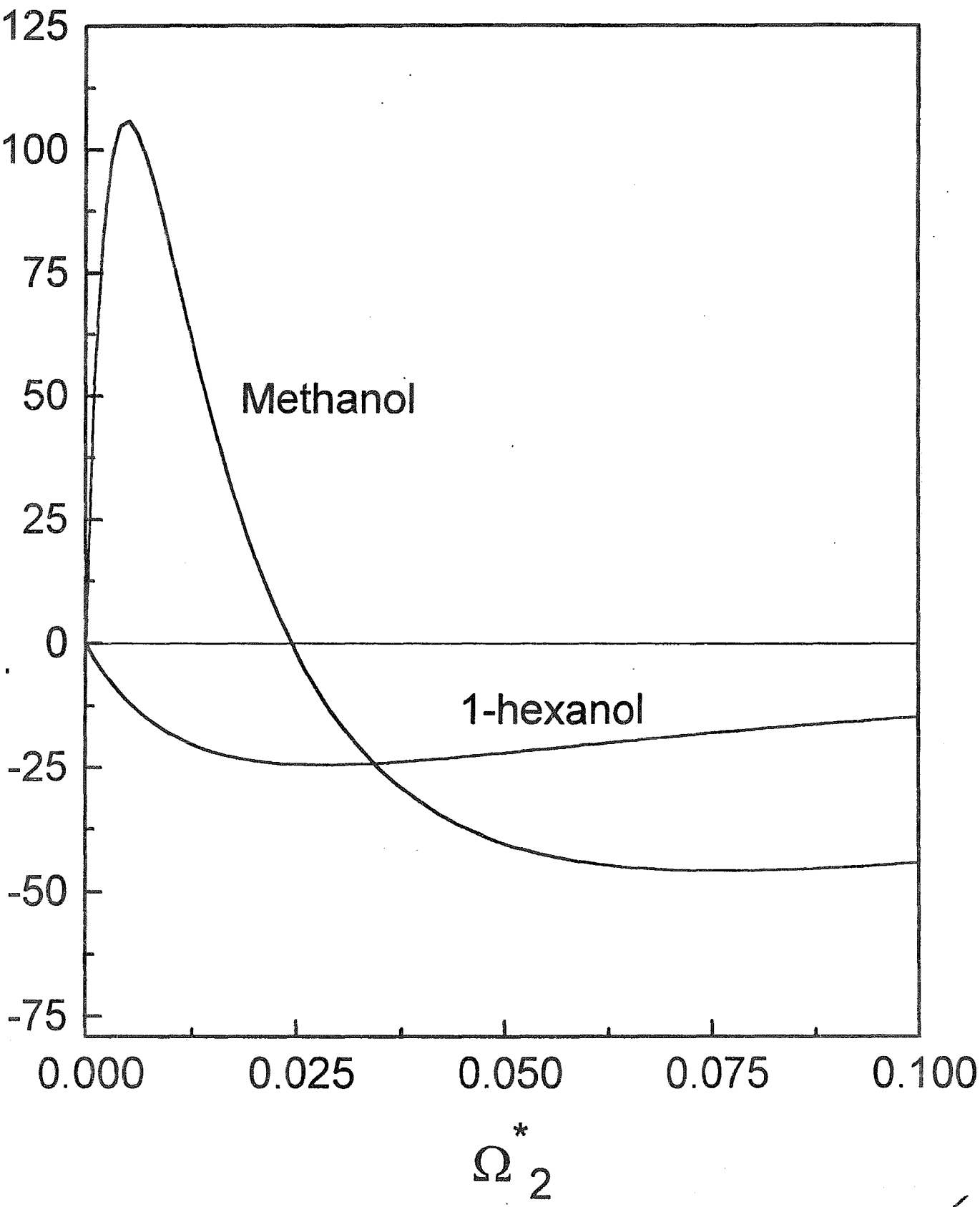


Fig 11

K_{11}^{ϕ}

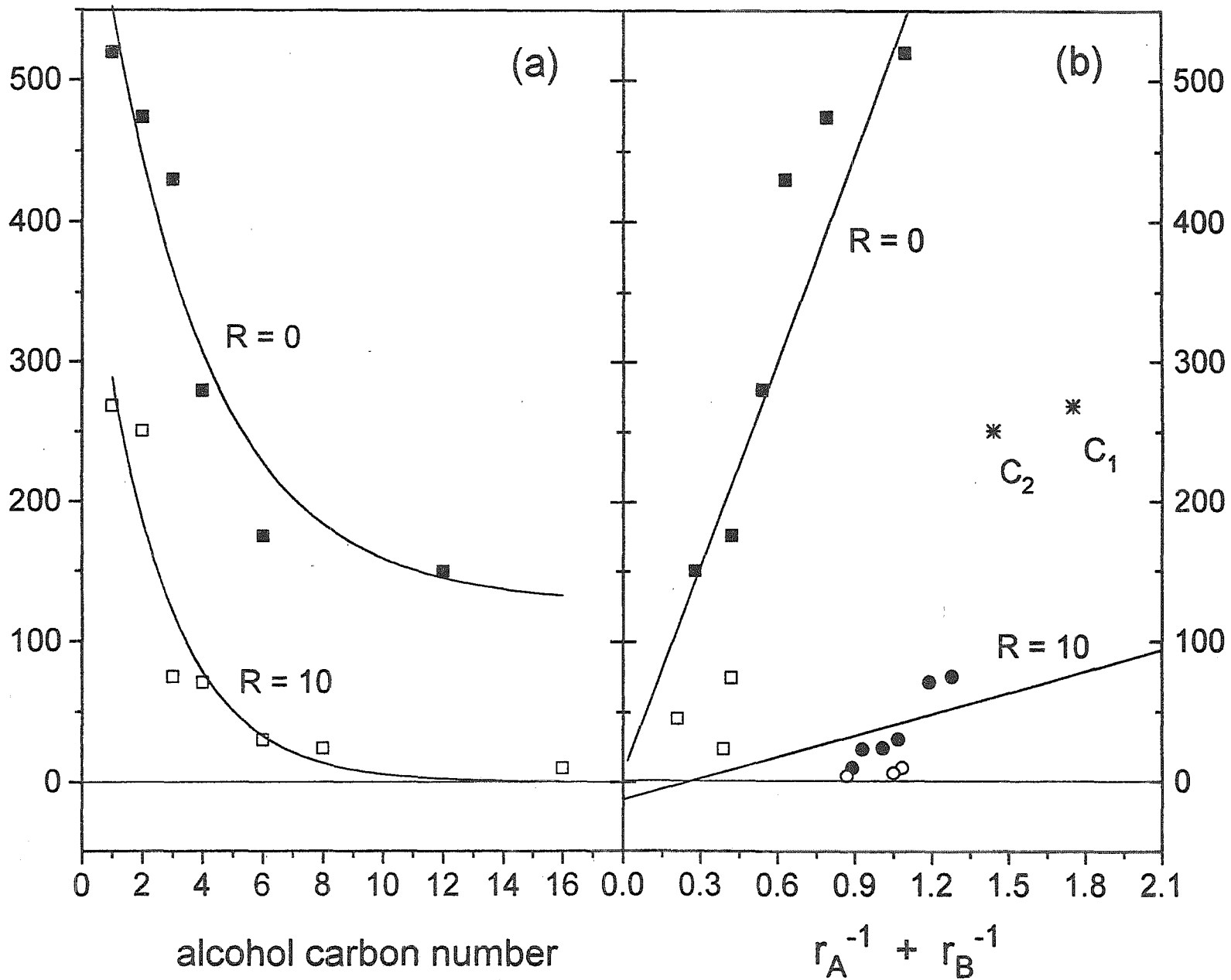


Fig 12

APÉNDICE E

**COMPLEX FORMATION VIA QUADRUPOLE MOMENT
INTERACTIONS**

**Artículo enviado a la revista Journal of Chemical Society. Faraday
Transactions**

Complex Formation Via Quadrupole Moment Interactions

Silvia Perez-Casas and Miguel Costas*

Laboratorio de Termofísica. Departamento de Física y Química Teórica. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F. 04510, México.

Address for correspondance:

Dr. Miguel Costas
Facultad de Química UNAM
Cd. Universitaria
Mexico D.F. 04510
MEXICO

Phone: 525 6223520

Fax : 525 6223521

E-mail : miguel@mizton.pquim.unam.mx

Abstract

The apparent molar heat capacity at 25°C of nine mixtures of the type A + (B + C) where A and B are aromatic molecules with different quadrupole moment values and C is n-heptane; and one mixture where A and B are aromatic mixtures of different quadrupole moments and C is CCl₄. Two molecules must have big and different signs quadrupole moments in order to form a complex. A correlation between the enthalpy for the formation of a complex and the electrostatic energy calculated from the theoretical quadrupole moments from the literature is presented. The substitution of n-heptane by CCl₄ destroys the complex.

The studies of solid-liquid phase equilibria of binary mixtures composed of aromatic hydrocarbons and aromatic fluorocarbons have shown that they present unusual behaviour. Since 1960, Patrick and Prosser¹ noticed that hexafluorobenzene formed an equimolar molecular compound with benzene that melted 18 K higher than the melting temperatures of the two pure components; Griffith et al.² observed that a solid compound is formed between hexafluorobenzene and 1-methylnaphthalene, this solid melts at 373 K, unusually high in view of the freezing temperatures of the pure components (278 and 251 K respectively). The behaviour of these systems has been attributed to the existence of a 1-1 complex which implies strong molecular interactions. The phase diagrams of hexafluorobenzene with benzene, toluene, p-xylene and mesitylene³ seemed to confirm this hypothesis.

The first systematic thermodynamic studies of the mixtures containing an aromatic fluorocarbon were made by Scott⁴ and by Swinton⁵. They found that the properties of these mixtures differ completely in many respects from those of mixtures containing an aliphatic or alicyclic fluorocarbon. The values of the excess functions G^E , H^E and V^E for aromatic fluorocarbon + aromatic hydrocarbon mixtures are much less positive than those for mixtures containing a non-aromatic fluorocarbon. The negative values of G^E , H^E and the positive values of Cp^E for the aromatic mixtures were interpreted in terms of an enhanced fluorocarbon-hydrocarbon interaction. Recently, Aucejo et al⁶ found that the Benzene - hexafluorobenzene system shows double azeotropy, up to now, this is the only known case among organic solutions.

Due to the fact that there was a complete lack of conventional spectroscopic evidence for charge-transfer forces in the aromatic fluorocarbon-aromatic hydrocarbon mixtures, the strong unlike interactions were attributed to electrostatic forces, proposing that quadrupole-quadrupole interactions are the major factor dictating the structure of these solid phases and also the reason why the melting temperature of the equimolar mixture is higher than the melting temperatures of the two pure components. Recent studies using neutron and X-ray diffraction⁸ and NMR⁹ have proven that quadrupolar interactions is the structure determining factor in the benzene-hexafluorobenzene mixture. The experimental determination of quadrupole moments of some compounds has been achieved by electric-field-gradient induced birefringence in

the vapor phase technique^{10,11}, being this a very difficult task, the available data are scarce. Another source of quadrupole moments are those calculated. Recently, computed reliable quadrupole moments have been obtained by Hernández-Trujillo and Vela¹² for the series of fluoro and chlorobenzenes, using density functional theory and restricted Hartree-Fock calculations. In this work we use those data in order to correlate our thermodynamic results with the electrostatic structures of the studied complexes.

The heat capacity was chosen to do the thermodynamic study because it is the most sensitive indicator of structure in pure liquids and solutions. It has demonstrated this capability in the study of the self-association of molecules via hydrogen bond¹³. The associational part of the apparent molar heat capacity, $\phi_c(\text{assoc})$, of a linear alcohol presents a characteristic maximum and it is independent of the alcohol and alkane chain length when plotted against the hydroxyl concentration, this behaviour is attributed to the formation of tetramers predominantly, with trimers and dimers being almost absent. The study of the complex formation and self-association in the ternary mixtures of hexan-1-ol - (methyl acetate-n-dodecane)¹⁴ where methyl acetate acts as a proton acceptor and n-hexan-1-ol as a proton donor results is of particular interest in this work. The characteristic maximum for the alcohol self-association drops drastically when a proton acceptor is added to the mixture and the limiting $\phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0)$ changes displaying a bell shape curve when it is plotted against the volume fraction of the proton acceptor. Using the Treszczawicz-Kehiaian (TK) model as a theoretical framework to interpret these results, it is clearly understood that the alcohol is able to self-associate and also to form a complex with the active solvent molecules. The TK model allows to calculate the volumetric equilibrium constant and the enthalpy change for the formation of the complex.

In this work, we study the formation of quadrupole-quadrupole complexes through the heat capacity measurements of ternary mixtures of the type $A + (B + I)$, where A and B are the aromatic compounds which have different quadrupole moments that can be positive or negative; and I is an inert solvent. It is assumed that if two pure compounds form a quadrupole-quadrupole complex, this one remains when it is dissolved in an inert solvent. Using the TK model extension for a ternary mixture as a

theoretical framework, the thermodynamic parameters for the formation of the complex are determined and a correlation between thermodynamic data and calculated quadrupole moments from the literature is presented.

Treszczanowicz-Kehiaian Model for the complex formation in a ternary mixture.

The basic equations of the Treszczanowicz-Kehiaian model for associated mixtures were discussed in detail in ref.15 and 13 (a) It was extended for ternary mixtures $A + (B + I)$, where B is a proton acceptor, A is a proton donor and I is an inert solvent, to include the possibility of complex formation between the alcohol and the proton acceptor^{14,16} in this case, ϕ_c (assoc) is given explicitly by eqn (1) of ref 16. In making this extension, only species $A_1B_1 = AB$, where A is the alcohol monomer and B is the proton acceptor, were considered. In the TK model, only "chemical contributions" are considered, the "physical contributions" being all those arising from interactions in the system other than self-association and complex formation. There are three terms in eqn (1) of ref. 16: the first one represents the associational part of the apparent heat capacity of the alcohol due to the self-association, the third corresponds to the formation of the species AB in solution and the second is a cross-term. In this work, no one of the components of the systems is able to self-associate, they only can form a complex, therefore, eqn (1) of ref 16 can be written as

$$\phi_c(\text{assoc}) = \left(\frac{\Delta H_{11}^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\frac{\phi_2 X}{r \phi_1} \phi_A \right] / \left(1 + \frac{\phi_2 X}{r} \right) \quad (1)$$

where

$$X = \frac{\left[r / (r+1) K_{11}^\phi \right]}{\left([r / (r+1)] K_{11}^\phi \phi_A + 1 \right)^2} \quad \text{and} \quad \phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + r x_2 + r_1 x_3} \quad (2)$$

In eqn (1), K_{11}^ϕ and ΔH_{11}° are the volumetric equilibrium constant and the enthalpy change for the formation of species AB respectively, r is the ratio of molar volumes V_B/V_A and r_1 is the ratio V_I/V_A , ϕ_1 is the volume fraction of A in the solution and ϕ_A is the volume fraction of A in solution which is in the form of monomers. The fraction of monomers, ϕ_A , in solution at equilibrium is obtained as the closest root to zero of the equation

$$\phi_A - \phi_1 + \frac{\phi_2}{r} \left(\frac{[r/(r+1)]K_{11}^\phi \phi_A}{[r/(r+1)]K_{11A}^\phi + 1} \right) = 0 \quad (3)$$

which can be easily found using the Newton-Raphson numerical method¹⁷.

Using eqn (1)-(3), one finds that

$$\lim \phi_c(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0) = \left(\frac{\Delta H_{11}}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \frac{K_{11}^\phi \Omega_2^* / (1+r)}{[1 + (K_{11}^\phi \Omega_2^*) / (1+r)]^2} \quad (4)$$

where Ω_2^* is the volume fraction of B in the mixture (B + I), this is a variable suggested by Pouchly¹⁸ and it is calculated by

$$\Omega_2^* = \frac{x_B}{x_B + r x_A} \quad (5)$$

and

$$\lim \phi_c(\text{assoc})(x_1 \rightarrow 0) = \lim \phi_c(x_1 \rightarrow 0) - \lim \phi_c^b(x_1 \rightarrow 0) \quad (6)$$

where $\lim \phi_c^b(x_1 \rightarrow 0)$ is the infinite dilution limit for ϕ_c in the binary A-C mixture. It is thus assumed that physical contributions to ϕ_c may be ignored or at least do not change with the concentration of A.

Experimental

The apparent molar heat capacities at 25°C were measured for the following mixtures: hexafluorobenzene-(p w% benzene-n-heptane), (HFB+(p w% BEN+I)), where p = 0, 5.1, 10.85, 14.78, 20.25, 22.71, 29.84, 35.84 and 49.69; hexafluorobenzene-(p w% toluene-n-heptane), (HFB+(p w% TOL+I)) where p = 5.09, 9.97, 14.06, 22.96, 30.38 and 39.71; hexafluorobenzene-(p w% 1-methylnaphthalene-n-heptane), (HFB+(p w% MEN+I)), where p = 2.94, 5.11, 7.83, 10.23, 15.82, 19.96, 25.24, 30.43, 40.98, 50.1 and 67.19; pentafluorobenzene-(p w% 1-mehytinaphthalene-n-heptane), (PFB+(p w%MEN+I)), where p = 0, 4.72, 14.91, 20.11, 24.24, 30.33 and 40.44; monofluorobenzene-(p w% 1-methylnaphthalene-n-heptane), (FB+(MEN+I)), where p = 0, 3.06, 5.02, 8.5, 10.07 and 15.55; hexafluorobenzene -(p w% fluorobenzene-n-heptane),(HFB+(p w% FB+I)), where p = 5.92, 8.47, 10.66, 13.77, 16.99, 17.56, 20.87, 22.76, 26.29 and 29.42; benzene-(p w% hexafluorobenzene-n-heptane), (BEN+(p w% HFB+I)), where p = 0, 19.64, 30.25, 44.55, 61.98 and 77.89; benzene-(p w% 1-methylnaphthalene-n-heptane), (BEN+(p w% MEN+I)), where p = 5.97, 11.34, 14.87, 20.57, 38.42 and 53.75; 1-methylnaphthalene-(p w% hexafluorobenzene-n-heptane), (MEN+(p w% HFB+I) where p = 0, 10.4, 18.36, 26.17, 26.8, 36.76 and 56.79; hexafluorobenzene-(p w% benzene-carbon

tetrachloride), (HFB+(p w% BEN+CTC)), where p = 0, 5.02, 10.14, 22.3 and 36.79. Heat-capacity data can be found in Supplementary Publication

Materials

All materials were obtained from Aldrich Chemical Co. Their stated purities range between 99 and 99.9%

Methods

Volumetric heat capacities were measured using a Picker flow microcalorimeter (Sodev, Sherbrooke, P. Q., Canada). The instrumentation and procedures have been described in the literature¹⁹. The volumetric heat capacities were converted into molar heat capacities by determining the density of each mixture. Density data were obtained with a vibrating-cell densimeter (Sodev, Sherbrooke, P. Q., Canada) The apparent molar heat capacities of component 1 were calculated using

$$\phi_c = (C_p^{\text{sol}} - x_2 C_{p2}^+) / x_1 \quad (7)$$

where C_{p2}^+ is, for the binary mixtures, the heat capacity of the pure solvent (n-heptane), or for the case of ternary mixtures it is the heat capacity of a solution of known concentration of the proton acceptor in the inert solvent (B + I).

The transfer ϕ_c of solute A from solvent B to solvent C were calculated using

$$\Delta\phi_{c,A} = \phi_{c,A}(\text{assoc})(C+I) - \phi_{c,A}(\text{assoc})(B+I) \quad (8)$$

where $\phi_{c,A}(\text{assoc})(C+I)$ and $\phi_{c,A}(\text{assoc})(B+I)$ are the associational part of the apparent molar heat capacity of solute A in the systems A+(C+I) and A+(B+I) respectively.

Table 1 reports the heat capacities and molar volumes of all liquids employed. Solutions were prepared by weight, and extreme care was taken during their preparation and handling in order to minimize evaporation losses. Depending on the concentration range, the heat capacity of each solution was determined using as a reference either the hydrocarbon or the previous less concentrated solution. Through repetition of the present systems, the uncertainty appears to be $\pm 4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for ϕ_c in the dilute region and $\pm 5\text{-}6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for ϕ_c at infinite dilution.

Results and Discussion

Fig. 1(a) shows the experimental results for the HFB limiting $\phi_c(\text{assoc})$ plotted against benzene Ω_2^* for ternary mixtures HFB+(BEN+I), where n-heptane is the inert solvent (I), at 25°C . In fig. 1, $\Omega_2^*=0$ represents the binary HFB-I. As the concentration for BEN increases, the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ increases rapidly, passes through a maximum and then decreases. The increase in the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ with increasing BEN concentration corresponds to an increase in the probability that an HFB molecule at infinite dilution should be HFB-BEN complexed. With further increase of BEN, the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ decreases, since the possibility of the complex being destroyed on raising the temperature is smaller. This behaviour is correctly reproduced by the TK model, whose predictions using eqn (4) is shown in fig. 1 (b). Therefore, the bell shape curve obtained, corroborates the hypothesis that the complex prevails in the ternary solution HFB+(BEN+I). In order to get the ΔH_{11}^0 and K_{11}^0 for the complex HFB-BEN, eqn (4) must be fitted to the experimental data. There are several ways to do that fitting. One of them consists in the calculation of K_{11}^0 and ΔH_{11}^0 from the maximum of the curve limiting $\phi_c(\text{assoc})$ vs. Ω_2^* determined graphically. From eqn (4), it's easy to show that K_{11}^0 and ΔH_{11}^0 are related to the coordinates (a,b) of the maximum trough

$$K_{11}^{\phi} = \frac{1+r}{a} \quad \text{and} \quad \Delta H_{11}^{\phi} = \sqrt{4RbT^2} \quad (9)$$

This procedure is not convenient because the graphic determination of the maximum is not accurate enough. The procedure used in this work consists in using the Microcal Origin software version 3.5 (Microcal Software Inc.) to obtain K_{11}^{ϕ} and ΔH_{11}^{ϕ} which solves the eqn (4). The best fitting obtained in this way is shown in fig. 1 (a) by dashed lines. Table 2 reports the limiting values of ϕ_c (assoc) for all the binary systems A + I and table 3 reports the limiting values of ϕ_c (assoc) for the ternary mixtures A + (B + I) studied in this work. Table 4 shows the ΔH_{11}^{ϕ} and K_{11}^{ϕ} obtained from the fitting of eqn (4) to the data in table 3.

The phase diagram of the system HFB+BEN shows the formation of a 1:1 molecular complex with congruent melting point at 297.21 K and two eutectic points at $x_{\text{HFB}} = 0.12$ and 270.86K and $x_{\text{HFB}} = 0.85$ and 268.81 K³. It is known that solid HFB-BEN undergoes three solid state phase transitions below its melting point at 298 K²⁰ They have been well investigated with a variety of neutron scattering techniques²¹. The symmetry of the charge distributions of the pure benzene and hexafluorobenzene implies that all odd electric moments (dipole, octopole, etc) vanish and the first non-vanishing electric moment is the molecular electric quadrupole moment, therefore it is the one which dominates the electrostatic interaction of a pair of molecules. Table 5 reports the calculated quadrupole moments (Q_{zz}) for all the compounds studied in this work taken from ref 12, here the molecular orientations were taken in such a way that the quadrupole moment tensor is diagonal because it facilitates the analysis of the molecular interactions due to the geometry of the complexes studied. Benzene has a large negative quadrupole moment (-8.56 buckingham) while hexafluorobenzene has a large positive quadrupole moment (9.55 buckingham) When these two liquids mix at room temperature, they form a solid complex by virtue of the strong interactions between their quadrupole moments. This complex prevails when an inert solvent is added, having a $\Delta H_{11}^{\phi} = -7.356 \pm 0.094 \text{ kJ mol}^{-1}$ and a $K_{11}^{\phi} = 9.33 \pm 1.44$ given by the TK model.

The phase diagram for the binary system HFB+TOL³ shows clearly the formation of a 1:1 molecular complex between the fluorocarbon and the aromatic hydrocarbon which melts congruently at 283.49 K, and exhibits two eutectic points, one at xHFB<0.02 and 177.15K and the other one at xHFB=0.775 and 263.3 K. The experimental results for the HFB limiting $\phi_c(\text{assoc})$ plotted against toluene Ω_2^* for ternary mixtures HFB+(TOL+I) are shown in fig. 2. Again, the bell shape curve appears supporting the hypothesis that the complex prevails in the solution. The TK model gives $\Delta H_{11}^0 = -8.769 \pm 0.085 \pm \text{kJ mol}^{-1}$ and $K_{11}^0 = 8.25 \pm 0.66$ for this system. In going from benzene to toluene, the quadrupole moment decreases a little but the ΔH_{11}^0 for the system HFB-TOL is more negative, this implies the formation of a slightly stronger complex, this fact could be understood considering that the toluene has a small dipole moment because the distribution of its charge is not symmetric.

Fig. 2 shows the HFB experimental and theoretical limiting $\phi_c(\text{assoc})$ plotted against aromatic hydrocarbons Ω_2^* for the ternary mixtures HFB+(BEN+I), HFB+(TOL+I) and HFB+(MEN+I). The agreement between experimental and theoretical $\phi_c(\text{assoc})$ is excellent. It is clear that TK model gives excellent quantitative predictions for HFB $\phi_c(\text{assoc})$ in the ternary mixtures of the type HFB + (aromatic hydrocarbon + inert solvent). Since in eqn (4) the only $A_i B_j$ species assumed to exist in the solution is the 1:1 complex, the adherence of eqn (4) to the experimental $\phi_c(\text{assoc})$ suggests that HFB forms 1:1 complex with BEN, TOL and MEN in solution. Among these three systems the one which has a faster increase in the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ is the HFB-MEN one that reaches its maximum around $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ indicating a high probability for HFB and MEN to be complexed at infinite dilution. In accordance to eqn (9), this system must have the largest ΔH_{11}^0 and therefore the strongest complex. As it was observed by Griffith et al., this one melts around 90 K above the melting point of the pure components². The best fitting for this case gives $\Delta H_{11}^0 = -10.935 \text{ kJ mol}^{-1}$, it corresponds to the couple of compounds with the largest $|Q_{zz}|$ studied, these Q_{zz} being opposite in sign.

The three systems studied up to now show the same behaviour, they form 1:1 complex in solution and their components present large and opposite in sign Q_{zz} , the ΔH_{11}^0 being largest for the system which has the largest Q_{zz} .

It has been shown that there is a linear relation between Q_{zz} and the number of fluoro substituents in the series of fluorobenzenes¹², when the number of fluorine atoms decreases, Q_{zz} decreases, going from HFB with $Q_{zz}=9.55$ buckingham to FB with $Q_{zz} = -6.33$ buckingham, in the case of 1,3,5-trifluorobenzene, $Q_{zz} = 0.57$ buckingham, very small value because of the symmetry of the charge density distribution.

In accordance to the above results, it is expected that the complex strength changes when the aromatic fluorocarbon is changed in the ternary mixture aromatic fluorocarbon + (aromatic hydrocarbon + inert solvent). Fig. 3 shows experimental and theoretical limiting $\phi_c(\text{assoc})$ plotted against aromatic hydrocarbons Ω_2^* for the ternary mixtures HFB+(MEN+I), PFB+(MEN+I) and FB+(MEN+I). The effect of changing the Q_{zz} of the aromatic fluorobenzene, leaving the same aromatic hydrocarbon in the mixture is clear, in going from the HFB to the PFB, the maximum of limiting $\phi_c(\text{assoc})$ decreases and moves to higher Ω_2^* implying a decrease of ΔH_{11}^0 and K_{11}^0 which means that the PFB-MEN complex is weaker than the HFB-MEN complex and it is formed in less proportion. In the case of the system FB-MEN where the Q_{zz} have the same sign, the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ is zero, the maximum disappears implying that no complex is formed.

Fig. 4 shows the correlation between $-\Delta H_{11}^0$ and $Q_A Q_B$. It is clear that ΔH_{11}^0 is a function of the product of the quadrupole moments of the complex components. $-\Delta H_{11}^0$ increases while $Q_A Q_B$ is more negative, meaning that the difference in sign is a requisite for the formation of a complex and that the complex is stronger as the difference in Q_{zz} for the components is larger. When $Q_A Q_B$ is positive, ΔH_{11}^0 is positive too, the complex is not formed. From this correlation it's possible to predict the formation of a weak complex between HFB and FB which product $Q_A Q_B$ is negative and smaller compared to the above systems. The limiting $\phi_c(\text{assoc})$ for the

ternary mixture HFB+(FB+I) at different FB Ω_2^* were determined, the results are shown in fig. 5 (a), the bell shape curve appears indicating the formation of the complex with $\Delta H_{11}^0 = -3.485 \pm 0.286 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $K_{11}^0 = 9.7 \pm 6.04$. The determination of the K_{11} is not very good because the bell shaped curve is not very well defined due to the fact that the instrument is working in its limit of accuracy. The limiting $\phi_c(\text{assoc})$ for the system BEN+(MEN+I) was determined too, and the results are shown in fig. 5 (b). In this case, both benzene and 1-methylnaphthalene have negative quadrupole moments, therefore they can not form any complex, there is not maximum when the limiting $\phi_c(\text{assoc})$ is plotted against MEN Ω_2^* , implying that the TK model works perfectly in the description of the formation of a complex via quadrupole interactions.

Fig. 6 shows three curves for the $\Delta\phi_{c,\text{HFB}}$ going from BEN to TOL, MEN and FB respectively. In the first two cases, the transfer ϕ_c increases rapidly indicating that the interaction becomes stronger when the HFB goes from BEN to TOL, and much stronger when the change is from BEN to MEN, therefore ΔH_{11} is bigger for the last one. In the third case $\Delta\phi_{c,\text{HFB}}$ is negative indicating that the HFB interaction becomes weaker in going from BEN to FB.

The effect of the solvent in the complex formation was also studied. The system HFB+(BEN+CTC) was chosen for this purpose. Fig. 7 shows the experimental results for the HFB limiting $\phi_c(\text{assoc})$ plotted against benzene Ω_2^* for ternary mixtures HFB+(BEN+CTC) and HFB+(BEN+I). The bell shaped curve disappears, implying the destruction of the HFB-BEN complex due to the solvent-complex interactions. This behaviour has been also observed in the study of the self-association of diols²² and in the formation of the complex N-methylacetamide-benzene²³.

In order to go deeper, other bigger aromatic hydrocarbon molecules were considered to be studied. When one measures the Cp of a ternary mixture A+(B+I) in order to determine the bell shape curve, the preparation of the binary (B+I) implies the consumption of big amounts of B, but only small amounts of A because the limiting $\phi_c(\text{assoc})(x_A \rightarrow 0)$ is needed. Two problems must be considered, the solubility of B in I and also the cost of the chemicals. To solve these problems, the ternary A+(B+I) was thought to be inverted and Cp to be measured for the ternary B+(A+I) considering that

B is the more expensive and that the complex A_1B_1 is exactly the same as B_1A_1 . First, one already discussed system was selected in order to compare it with its respective inverted one. Fig. 8 shows experimental and theoretical limiting $\phi_c(\text{assoc})$ plotted against aromatic hydrocarbons Ω_2^* for the systems HFB+(BEN+I) and its respective inverted BEN+(HFB+I). It's clear that the result is not the same. The maximum of the bell shaped curve of the last system was displaced to higher Ω_2^* compared to the former one, and it is a little bit smaller. In accordance to eqn (9), K_{11}^ϕ and ΔH_{11}^0 are functions of the coordinates of the maximum, therefore slightly different values for these parameters are obtained for the system HFB+(BEN+I) and its inverted one. The difference on the ordinate of the maximum is not very important, therefore it could be said that the ΔH_{11}^0 obtained in both cases is the same taking into account the standard deviation. Being the abscissa the one which changes more, the effect on the determination of K_{11}^ϕ is bigger. This behaviour could be understood in the following way: the limiting $\phi_c(\text{assoc})(x_A \rightarrow 0)$ defined by eqn (5) for the ternary A+(B+I) can be considered as the transfer ϕ_c of A going from solvent C to the mixed solvent (B+I)²³. In the initial state of the transferring process, A is surrounded by I and the final state is the complex A_1B_1 surrounded by I and an excess of B. In the inverted case (B+(A+I)) the transferring process is different, at the beginning, B is surrounded by I molecules and the final state will be the complex A_1B_1 surrounded by I and an excess of A, being the initial and the final states different in both cases, the "physical contributions" to the C_p are different in each process. In the TK model, the formation of the complex is given by the reaction $A+B \rightarrow A_1B_1$ and the physical contributions are neglected, it does not consider the difference in the initial and the final state in each case, therefore it gives different K_{11}^ϕ and ΔH_{11}^0 . Fig. 9 shows the theoretical and experimental limiting $\phi_c(\text{assoc})$ for the system HFB+(MEN+I) and the inverted MEN+(HFB+I). In this case, the maximum for the last one is smaller and it appears at more diluted concentrations of the binary solutions, therefore in accordance to eqn (9), ΔH_{11}^0 is smaller and K_{11}^ϕ is bigger for the last one.

References

- 1 C. R. Patrick and G. S. Prosser, *Nature* 1960, **187**, 1021.
- 2 G. Griffith, P. R. Jackson, E. Kenyon-Blair and K. W. Morcom, *J. Chem. Thermodynamics* 1983, **15**, 1001.
- 3 W. A. Duncan and F. L. Swinton, *Trans Faraday Soc.*, 1966, **62**, 1082.
- 4 (a) D. V. Fenby and R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 4103; (b) D. V. Fenby, I. A. McLure and R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 602.
- 5 (a) W. A. Duncan, J. P. Sheridan and F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, **62**, 1090. (b) W. A. Duncan and F. L. Swinton, *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 2417. (c) W. J. Gaw and F. L. Swinton, *Nature*, 1966, **212**, 283. (d) W. J. Gaw, and F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 637. (e) W. J. Gaw and F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 2023. (f) R. J. Powell and F. L. Swinton, *J. Chem. Thermodynamics*, 1970, **2**, 87. (g) R. J. Powell, F. L. Swinton and C. L. Young, *J. Chem. Thermodynamics*, 1970, **2**, 105.
- 6 A. Aucejo, J. B. Monton, R. Muñoz and J. Wisniack. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**, 21.
- 7 N. M. D. Brown and F. L. Swinton, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 770.
- 8 E. Bartsch, H. Bertagnolli and P. Chieux. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1986, **90**, 34.
- 9 M. J. Duer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, **89**, (5) 823.
- 10 M. R. Bataglia, A. D. Buckingham and J. H. Williams, *Chem. Phys Lett.* 1981, **78**, 421.
- 11 G. R. Dennis and G. L. D. Ritchie, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 656.
- 12 J. Hernández-Trujillo and A. Vela, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 6524.
- 13 (a) M. Costas and D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1985, **81**, 635. (b) L. Andreoli-Ball, D. Patterson, M. Costas and M. Cáceres-Alonso, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1988, **84**(11), 3991. (c) S. Pérez-Casas, L. M. Trejo and M. Costas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1991, **87**(11), 1733. (d) L. M. Trejo, S. Pérez-Casas, D. Patterson and M. Costas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, **87**(11), 1739.

- 14 M. Costas, Z. Yao and D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1989, **85**(8), 2211.
- 15 H. Kehiaian and A. J. Treszczanowicz, *Bull. Acad. Chim. Fr.*, 1969, **5**, 1561.
- 16 M. Costas and D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1985, **81**, 655.
- 17 S. D. Conte and C. de Boor, *Elementary Numerical Analysis* (McGraw -Hill, New York, 2nd edn, 1972)
- 18 J. Pouchly, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 1605.
- 19 (a) P. Picker, P. A. Leduc, P. R. Philip and J. E. Desnoyers, *J. Chem. Thermodyn.*, 1971, **3**, 631. (b) J. L. Fortier and G. C Benson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1976, **8**, 411. (c) V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson and P. Tancrede, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1974, **70**, 1465.
- 20 D. A. Ripmeester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 1978, **74**, 1164
- 21 (a) J. H. Williams, J. K. Cockcroft and A. N. Fitch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**(12), 1655. (b) J. H. Williams, *Chem. Phys.* 1993, **172**, 171.
- 22 D. Salcedo and M. Costas To be published
- 23 C. Frigolet and M. Costas To be published
- 24 R. Zana, Ed., *Surfactant Solutions* (Marcel Dekker, Inc. New York, 1987).
- 25 J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry Volume II*, Wiley Interscience, New York, 4th Ed., 1986.

Table 1. Heat capacities and molar volumes for the pure components at 25°C.

Liquid	Cp/J K ⁻¹ mol ⁻¹	V/cm ³ mol ⁻¹
benzene	135.76 ^a	89.42 ^a
toluene	157.29 ^a	106.87 ^a
1-methylnaphthalene	224.21 ^b	139.86 ^a
hexafluorobenzene	221.61 ^a	115.76 ^a
pentafluorobenzene	-	111.04 ^b
fluorobenzene	146.36 ^a	94.86 ^a
carbon tetrachloride	131.36 ^a	97.09 ^a

^aFrom ref. 25 ^bThis work

Table 2. Limiting apparent molar heat capacities for all the binary solutions in this work:

system	$\lim \phi_c (\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
HFB in n-heptane	213.1±0.8
PFB in n-heptane	201.7±0.6
FB in n-heptane	137.8±0.8
BEN in n-heptane	126.6±0.3
1-MEN in n-heptane	222.9±0.3
HFB in CCl ₄	202.2±0.3

Table 3. Limiting apparent molar heat capacities for all the ternary solutions in this work:

HFB + (p wt% BEN + n-heptane)		HFB + (p wt% TOL + n-heptane)	
p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
5.1	8.5±1.8	5.1	4.7±1.3
10.8	15.5±0.8	9.9	21.1±1.5
14.8	19.6±2.1	14.0	24.3±1.5
20.3	20.3±2.1	23.0	29.1±0.8
22.7	18.4±1.8	30.4	28.4±1.7
29.8	18.4±0.8	39.7	22.34±0.8
35.8	16.7±0.9		
49.7	12.6±3.0		

HFB + (p wt% 1-MEN + n-heptane)		PFB + (p wt% 1-MEN + n-heptane)	
p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
2.9	16.4±2.3	6.1	7.4±1.4
5.1	19.6±0.9	11.2	9.1±0.9
7.8	21.3±3.99	22.3	14.0±1.1
10.2	31.9±1.3	32.4	19.2±1.7
15.8	37.1±2.7	49.2	20.4±1.3
20.0	38.3±2.1	65.3	22.4±0.9
25.2	36.4±1.3	74.56	20.2±0.9
30.4	39.0±1.5	82.0	24.1±1.3
41.0	40.0±2.8		
50.1	37.8±1.7		
67.2	34.9±1.3		

FB + (p wt% MEN + n-heptane)		HFB + (p wt% FB + n-heptane)	
p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
28.0	144.9±1.8	5.9	3.4±2.2
42.3	143.1±2.0	8.5	1.7±0.9
69.0	144.5±1.8	10.7	3.5±4.5
		13.8	4.0±1.7
		17.0	6.3±3.5
		17.6	5.2±1.1
		20.9	5.8±1.9
		22.8	4.8±1.0
		26.3	2.6±1.4
		29.4	1.7±1.7

BEN + (p wt% HFB + n-heptane)		BEN + (p wt% 1-MEN + n-heptane)	
p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
19.6	3.9±0.6	6.0	-1.1±0.5
30.3	6.7±0.4	11.3	-0.3±0.4
44.6	11.3±0.6	14.9	-0.4±0.9
62.0	12.6±1.2	20.6	0.3±0.4
77.9	14.8±0.5	38.4	2.1±0.5
		53.8	2.3±0.6

MEN + (p wt% HFB + n-heptane)		HFB + (p wt% BEN+ CCl ₄)	
p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$	p=	$\lim \phi_c(\text{assoc}) (x_1 \rightarrow 0) / J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$
10.4	25.9±0.5	5.0	0.7±0.8
18.4	33.2±1.2	10.1	-3.8±0.6
26.2	30.0±1.7	22.3	-0.2±0.5
26.8	28.9±0.3	36.8	-4.1±0.7
36.8	35.1±5.0		
56.8	31.0±0.8		

Table 4. Enthalpies and volumetric equilibrium constants at 25°C for the systems in this work.

system	K_{11}^{ϕ}	$-\Delta H_{11} / \text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
HFB + (BEN+I)	9.3±1.4	7.36±0.09
HFB + (TOL+I)	8.2±0.7	8.77±0.09
HFB + (MEN+I)	9.9±0.4	10.93±0.84
PFB + (MEN+I)	3.8±0.3	8.04±0.96
MFB + (MEN+I)	0	0
HFB + (MFB+I)	9.7±6.04	3.48±0.29
BEN + (MEN+I)	0	0
BEN + (HFB+I)	2±0.26	7.00±0.22
MEN + (HFB+I)	14±0.56	9.49±0.04
HFB + (BEN-CTC)	0	0

Table 5. Q_{zz} for the aromatic compounds studied in this work.

molecule	$Q_{zz}/\text{buckinham}$
benzene	-8.56
hexafluorobenzene	+9.55
Pentafluorobenzene	+6.11
fluorobenzene	-6.33
toluene	-8.12
1-methylnaphthalene	-13.14

Figure Captions

Fig. 1. Limiting HFB ϕ_c (assoc) plotted against benzene Φ_2^* for ternary mixtures HFB+(BEN+I) at 25°C. Experimental values (a). Experimental and calculated values (dashed lines) using eqn (4) (b).

Fig. 2. Experimental and theoretical HFB limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against aromatic hydrocarbon Φ_2^* for the ternary mixtures HFB+(BEN+I) (a); HFB+(TOL+I) (b) and HFB+(MEN+I) (c).

Fig. 3. Experimental and theoretical HFB limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against aromatic hydrocarbon Φ_2^* for the ternary mixtures HFB+(MEN+I) (a); PFB+(MEN+I) (b) and MFB+(MEN+I) (c).

Fig. 4. $-\Delta H_{11}$ plotted against $Q_A Q_B$ for (HFB-BEN) (a), (HFB-TOL) (b), (HFB-MEN) (c), (PFB-MEN) (d), (MFB-MEN) (e), (HFB-MFB) (f), (BEN-MEN) (g), (HFB-BEN) (h), (MEN-HFB) (i).

Fig. 5. (a) Experimental and theoretical HFB limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against MFB Φ_2^* for the mixture HFB+(MFB+I). (b) Experimental and theoretical BEN limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against MEN Φ_2^* for the mixture BEN+(MEN+I).

Fig. 6. HFB transfer ϕ_c from BEN to TOL (a), from BEN to MEN (b), from BEN to FB (c) against Φ_2^* for the aromatic hydrocarbon.

Fig. 7. Experimental and theoretical HFB limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against BEN Φ_2^* for the mixture HFB+(BEN+CTC).

Fig. 8. Experimental and theoretical HFB limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against BEN Φ_2^* for the mixture HFB+(BEN+I) (a) and experimental and theoretical BEN limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against HFB Φ_2^* for the mixture BEN+(HFB+I) (b).

Fig. 9 Experimental and theoretical HFB limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against MEN Φ_2^* for the mixture HFB+(MEN+I) (a) and experimental and theoretical MEN limiting ϕ_c (assoc) (dashed lines) against BEN Φ_2^* for the mixture MEN+(HFB+I) (b).

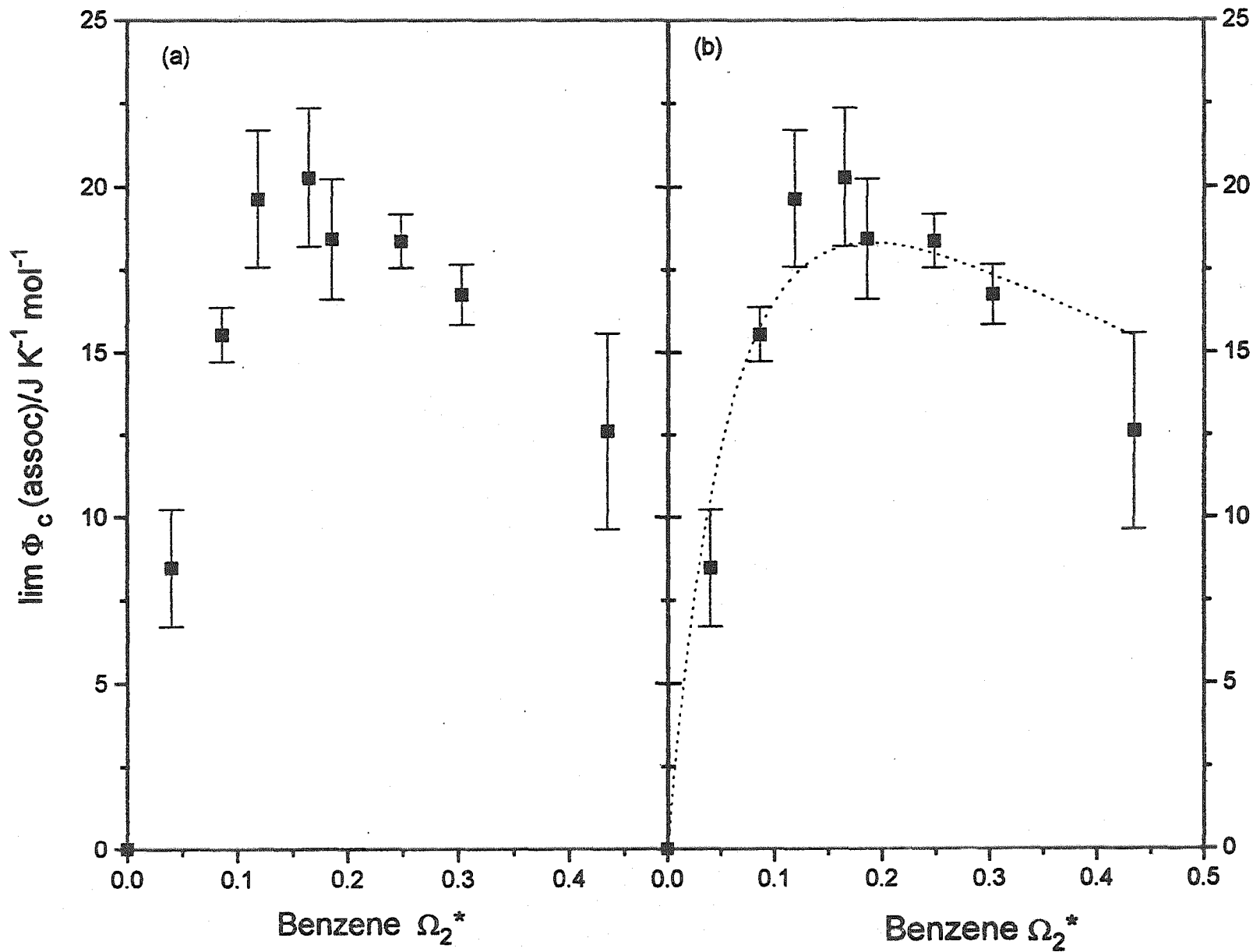
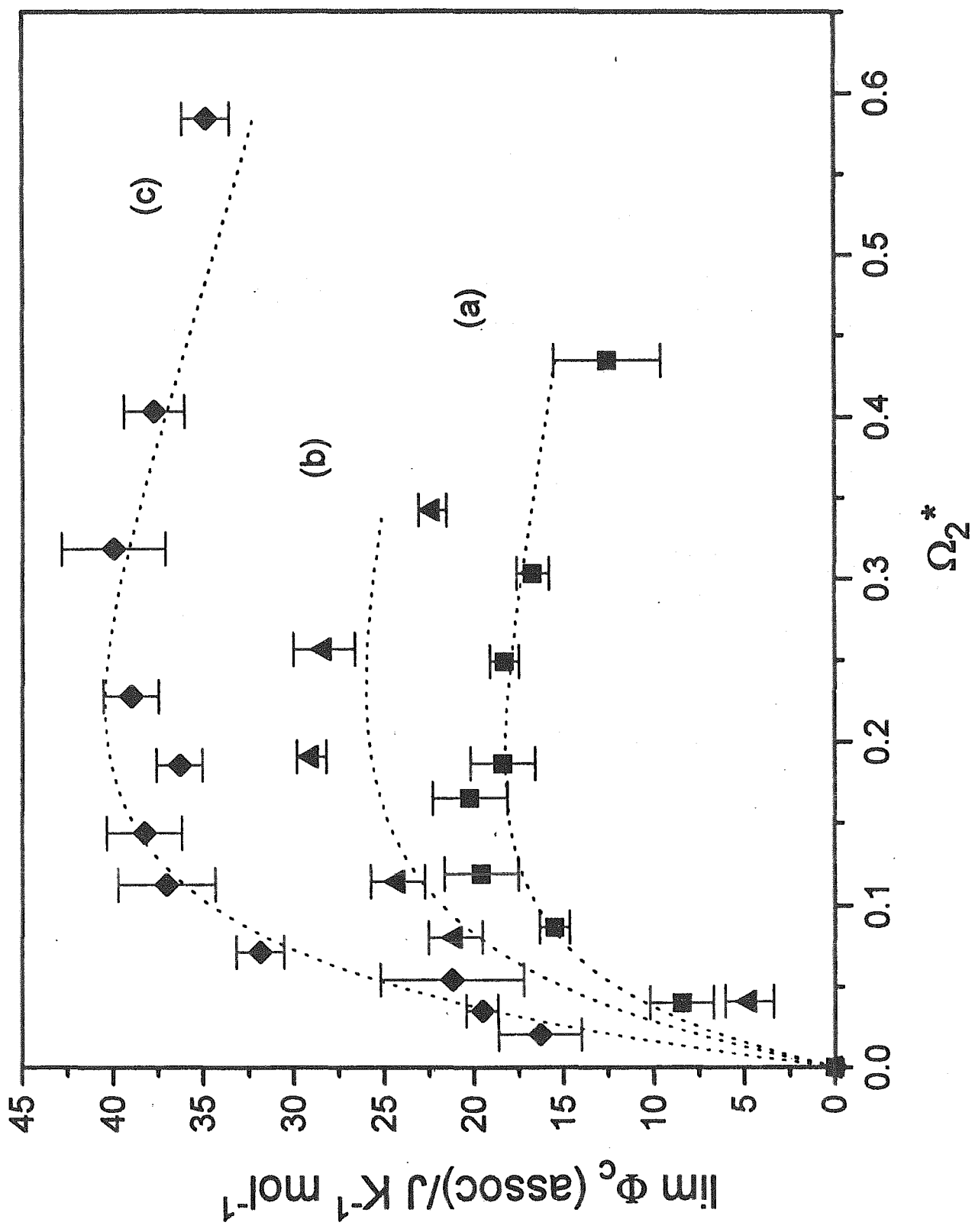


Fig 1

Fig 2



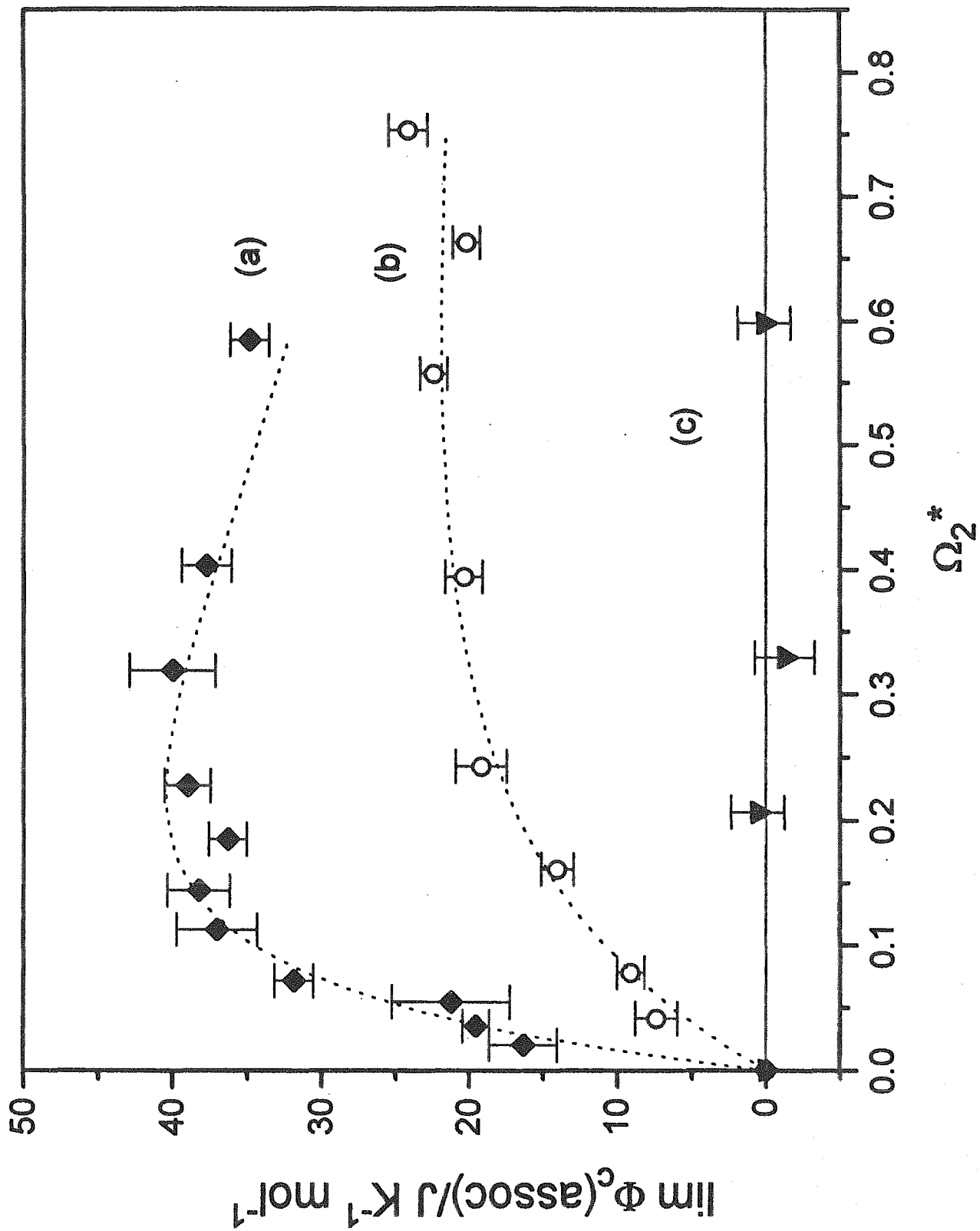


Fig 3

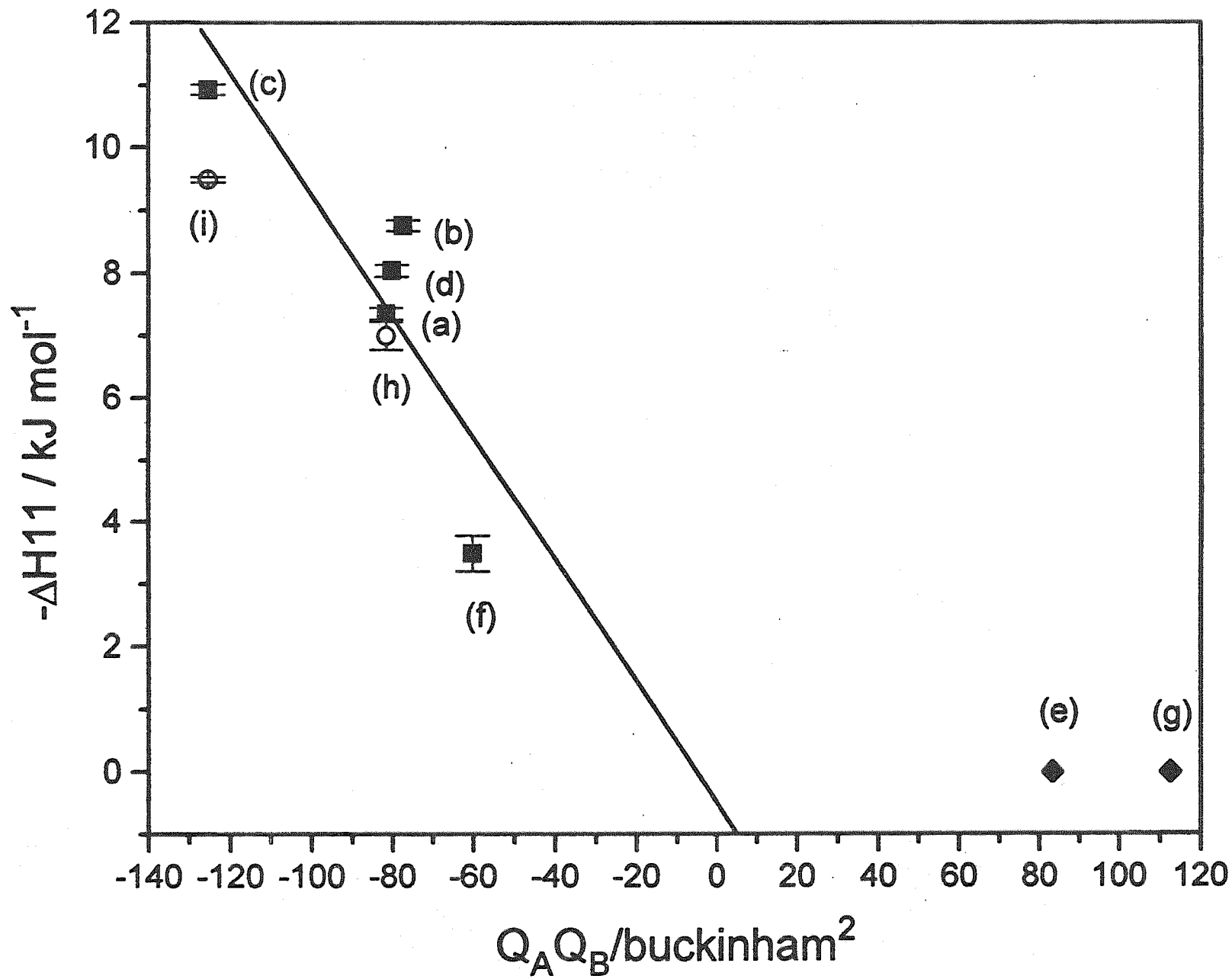


Fig 4

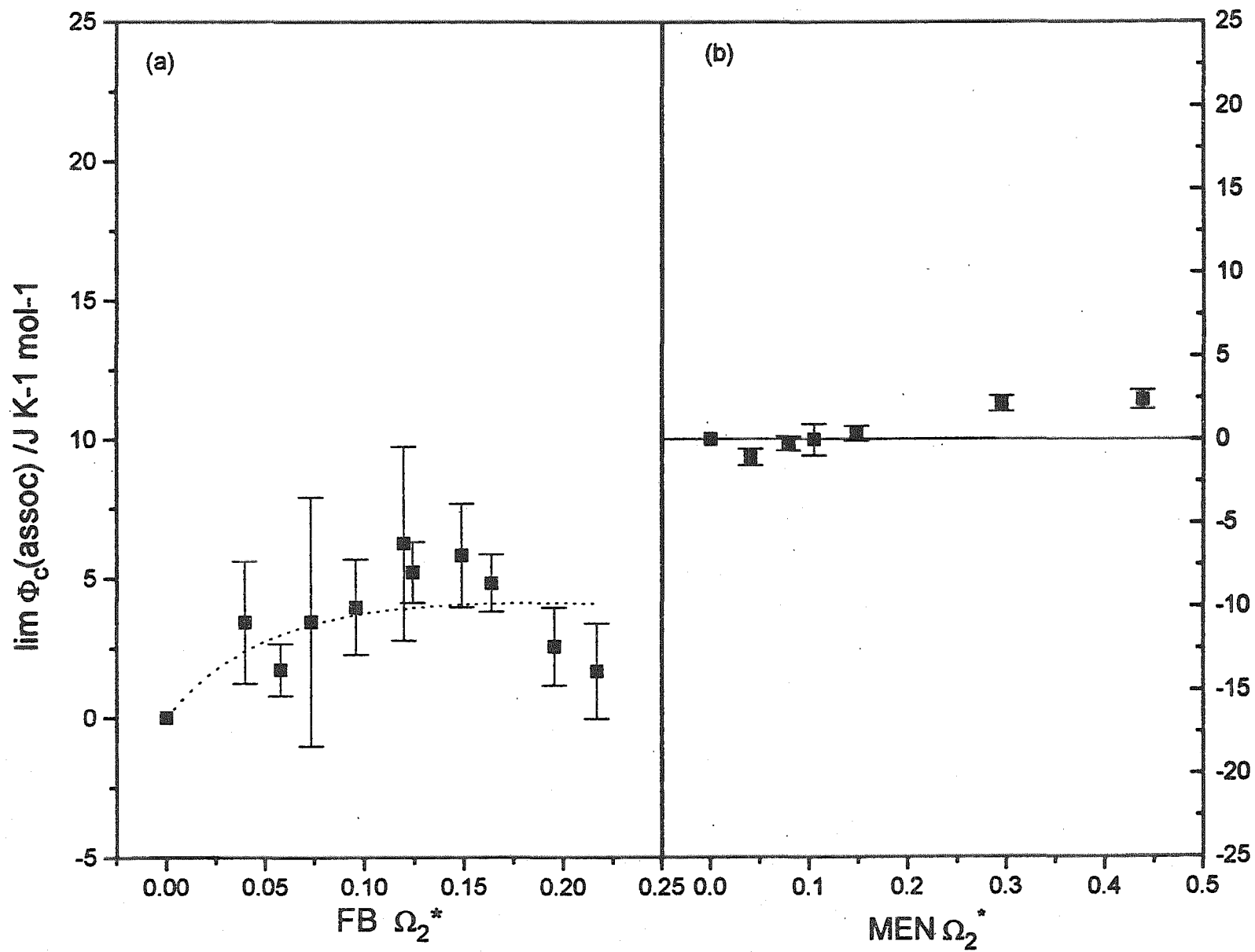
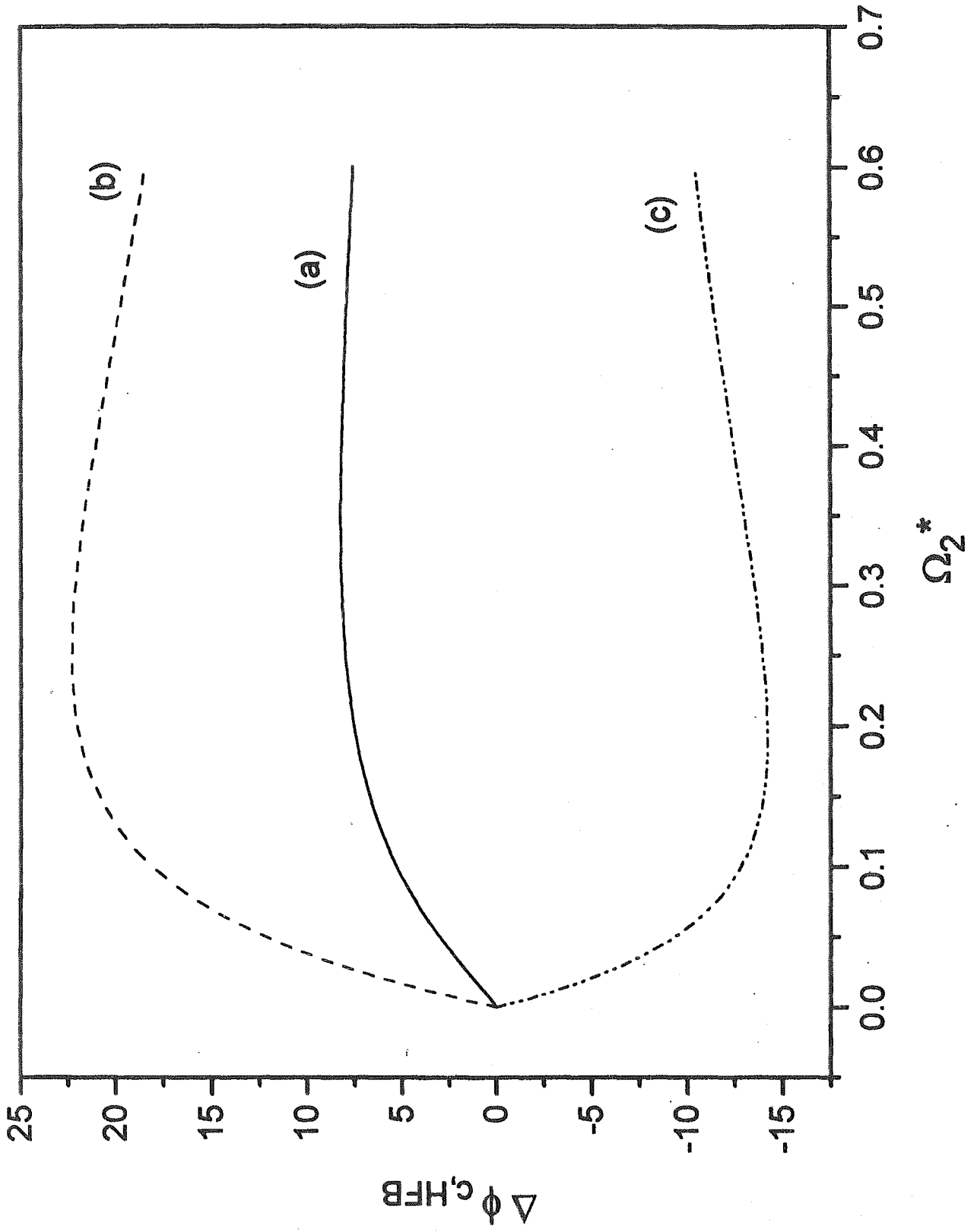


fig 5



Handwritten signature or initials.

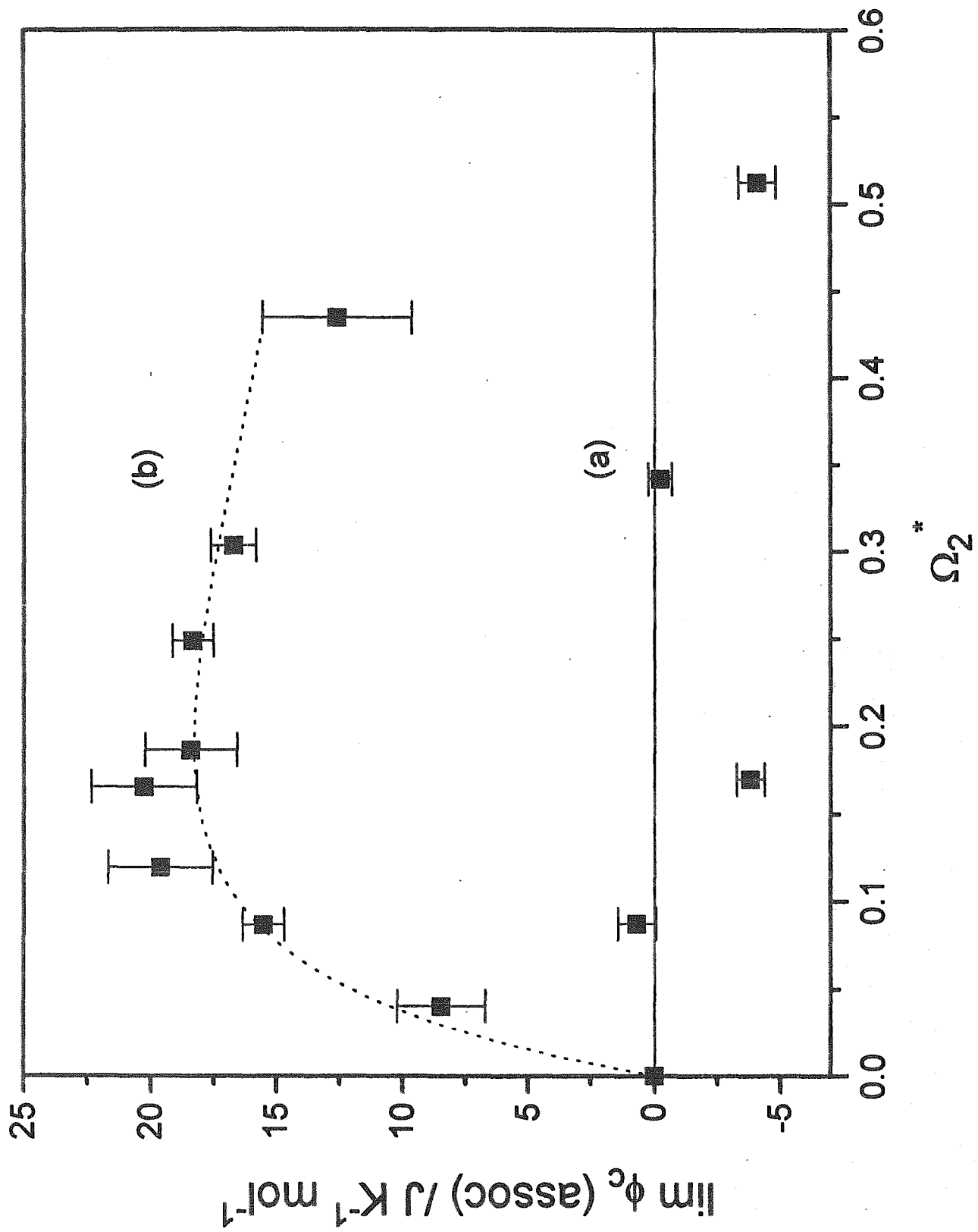


fig 7

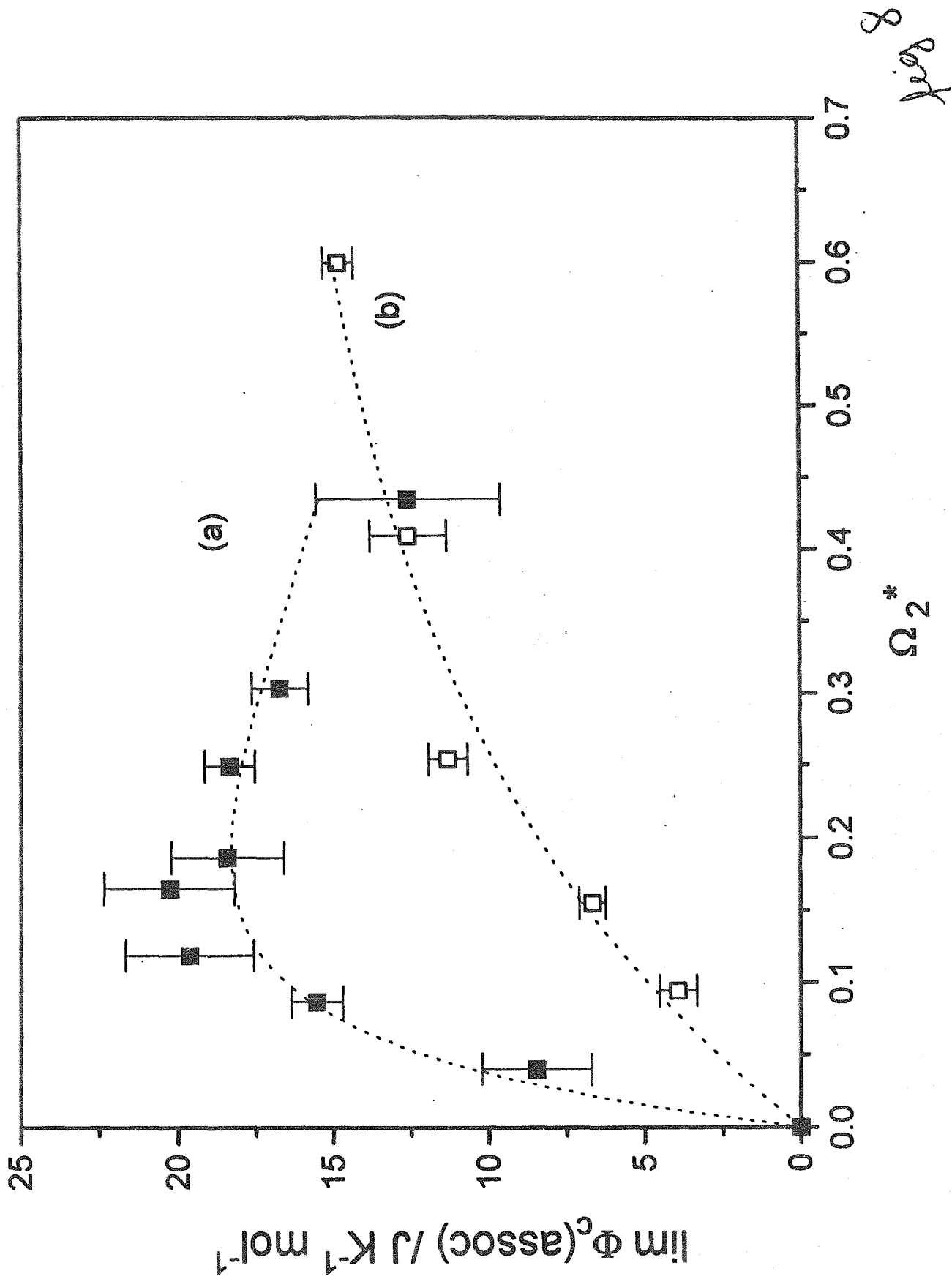


Fig 9

