



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE TENSION SUPERFICIAL DEL ACETATO DE
METILO, ETILO, PROPILO Y BUTILO EN AGUA A 298.15 K**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. CAROLINA BERMÚDEZ SALGUERO



TUTOR: DR. JESÚS GRACIA FADRIQUE AÑO: 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo y cariño incondicionales
y *a mi hermana* por su valiosa amistad y lealtad.

Al *Dr. Jesús Gracia Fadrique* por su guía, confianza y amistad.
Por permitirme ser parte de su grupo de investigación.

Al *Dr. Alfredo Amigo Pombo* por su experiencia y hospitalidad.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México* por ser una institución de excelencia académica y ser una segunda casa durante estos años.

Al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

No. de Registro: 223384

A la *Dirección General de Asuntos del Personal Académico* por el apoyo económico otorgado a este proyecto.

Clave: DGAPA-PAPIIT IN103108 y IN100808

A mis *amigos*, con quienes he recorrido este camino.

A mis *compañeros del Laboratorio de Superficies* por su amistad y apoyo, que han hecho muy agradable mi estadía.

A los miembros del *H. Jurado* por su tiempo y comentarios en la revisión de este trabajo.

“Por mi raza hablará el espíritu”

Jurado

Presidente	Dr. Miguel Antonio Costas Basín
Vocal	Dr. Fernando García Sánchez
Vocal	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa
Vocal	Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira
Secretario	Dr. José Luis Arias Téllez

Sustentante I.Q. Carolina Bermúdez Salguero

Asesor Dr. Jesús Gracia Fadrique

Sitio donde se desarrolló el proyecto:

Laboratorio de Superficies. Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

Parte de este trabajo se presentó en:

Primer Simposio Regional de Termodinámica y Fisicoquímica del Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Unidad Mérida. Llevado a cabo del 2 al 4 de diciembre de 2009 en Mérida, Yucatán.

Publicación:

Bermúdez-Salguero, C.; Gracia-Fadrique, J.; Amigo, A. Surface Tension Data of Aqueous Binary Mixtures of Methyl, Ethyl, Propyl and Butyl Acetates at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*. Publicado en línea el 6 de mayo de 2010 como ASAP.

ÍNDICE

OBJETIVO	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 1. Equilibrio de Fases	
1.1 El potencial químico en la descripción de un sistema abierto homogéneo	5
1.2 Fugacidad y actividad	8
1.2.1 Fugacidad como criterio de equilibrio material	9
1.3 Equilibrio líquido-vapor	12
1.3.1 Fase vapor	12
1.3.2 Fase líquida	13
1.3.3 Ley de Raoult	14
1.3.4 Ley de Henry	15
1.4 Coeficiente de actividad	16
1.4.1 Normalización de los coeficientes de actividad. Convención simétrica y asimétrica	17
1.4.2 Relación entre el coeficiente de actividad definido bajo la ley de Raoult y la ley de Henry	18
1.4.3 Coeficientes de actividad en mezclas binarias	19
1.4.4 Coeficiente de actividad a dilución infinita a partir del equilibrio líquido-líquido	22
CAPÍTULO 2. Termodinámica de Superficies	
2.1 Tensión superficial	24
2.1.1 Tensión superficial de sistemas binarios	24
2.2 Concentración superficial	26
2.3 Representación termodinámica de la superficie	28
2.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem	29
2.3.2 Ecuación de adsorción de Gibbs	30
2.4 Ecuaciones de estado de superficie	33
2.4.1 Ecuación ideal bidimensional	33

2.4.2	Ecuación de Volmer	35
2.4.3	Ecuación de Langmuir: una ecuación fenomenológica	36

CAPÍTULO 3. Equilibrio Disolución - Superficie

3.1	Potencial químico en la superficie	41
3.2	Equilibrio disolución-superficie	43
3.2.1	Equilibrio disolución ideal- superficie ideal	43
3.2.1.1	Ausencia de reparto del soluto entre la disolución y la superficie en un equilibrio ideal.	45
3.2.2	Equilibrio disolución ideal – superficie no ideal	46
3.2.3	Equilibrio disolución no ideal – superficie ideal	46
3.2.4	Equilibrio solución no ideal – superficie no ideal	49

CAPÍTULO 4. Medición de Tensión Superficial

4.1	Principio del método de volumen de gota	54
4.2	Tensiómetro TVT2, LAUDA	56
4.2.1	Técnica experimental	56

CAPÍTULO 5. Resultados

5.1	Tensión superficial	62
5.1.1	Líquidos puros	62
5.1.2	Sistemas binarios acuosos	63
5.1.2.1	Fase acuosa saturada	63
5.2	Identificación de la presencia de interacciones intermoleculares en la superficie	67
5.2.1	Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir	69
5.3	Predicción de la solubilidad máxima de los acetatos en agua	70

CAPÍTULO 6. Cálculo de Coeficientes de Actividad a partir de Tensión Superficial

6.1	Modelo de Volmer	74
6.1.1	Consistencia de los resultados con el modelo	76
6.2	Modelo Volmer – Función $\gamma(x)$	80
6.2.1	Modelo Volmer-Margules dos sufijos	80
6.2.2	Modelo Volmer-Margules tres sufijos	84
6.2.3	Modelo Volmer-Van Laar	87
6.3	Comparación de coeficientes de actividad a dilución infinita vía equilibrio disolución-superficie, equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido.	91
6.3.1	Comparación de γ^{∞}_{TS} y γ^{∞}_{LV} bajo la Regla de Traube	92
6.4	γ^{∞}_{LV} en el modelo de Volmer	97
6.4.1	Acoplamiento de las moléculas de acetato en la superficie	99
6.4.2	Solución alterna del modelo de Volmer	100
6.4.2.1	Aplicabilidad de la solución alterna del modelo de Volmer a los sistemas binarios acuosos {agua + alcohol} y {agua + ácido carboxílico}	101
6.5	Ecuación virial bidimensional	104
6.5.1	Aplicación del modelo de la ecuación virial truncada en el tercer coeficiente	105
6.6	La solubilidad máxima o de saturación como estado de referencia en el modelo de Volmer	107
6.6.1	Aplicación del modelo de Volmer con la solubilidad máxima como estado de referencia	109
6.6.2	El coeficiente de compresibilidad bidimensional bajo el nuevo estado de referencia	111
	Corolario 1. Interpretación de la ordenada al origen de la Regla de Traube	112
	CONCLUSIONES y PERSPECTIVAS	121
	ANEXO A	124
	PUBLICACIÓN	132

OBJETIVO

Determinar la tensión superficial de los sistemas binarios acuosos de acetato de metilo, etilo, propilo y butilo a 298.15 K y de aquí obtener los coeficientes de actividad a dilución infinita mediante el equilibrio disolución-superficie.

INTRODUCCIÓN

En todo problema de distribución de componentes en distintas fases, el punto de partida es la igualdad de los potenciales químicos respectivos. Para establecer las relaciones entre el potencial químico, la temperatura, la presión y la composición, se ha convenido en introducir funciones auxiliares tales como la fugacidad y la actividad. La razón de la actividad con respecto a alguna medida de concentración, usualmente la fracción molar, define el coeficiente de actividad. La importancia del conocimiento del coeficiente de actividad resalta en las áreas de ingeniería ambiental y en la industria de procesos de separación.

El estudio de soluciones a dilución infinita merece un interés especial. El comportamiento de la molécula rodeada de solvente representa la máxima no idealidad; es el coeficiente de actividad a dilución infinita el parámetro que caracteriza este estado. El comportamiento de las soluciones en este régimen es esencial para evaluar las interacciones soluto-solvente.

Los métodos comunes para determinar coeficientes de actividad a partir del equilibrio líquido-líquido o líquido-vapor utilizan la composición de equilibrio de cada fase. El primer método se usa cuando la miscibilidad es muy baja, los segundos cuando los componentes son volátiles. Estas alternativas no operan al trabajar con sustancias de baja volatilidad como polímeros, lípidos, proteínas y tensoactivos por la dificultad de determinar concentraciones en la fase vapor. En ausencia de información experimental se han empleado herramientas semiempíricas como las ecuaciones de Wilson, NRTL o UNIQUAC para predecir coeficientes de actividad.

Si bien hay miles de datos de coeficientes de actividad listados, no se conoce alguno que haya sido determinado a partir de datos de tensión superficial. Trabajos recientes muestran una alternativa para calcular coeficientes a partir de esta propiedad. Los modelos basados en la termodinámica de superficies aún están por validarse. Hay que determinar su ámbito de aplicación.

La ventaja clave de la tensión superficial es su gran sensibilidad a pequeñas concentraciones de soluto y a cambios mínimos en la composición de la solución. Además, es una herramienta para la comprensión de la naturaleza de las interacciones entre las moléculas de las mezclas.

Las propiedades termodinámicas de los ésteres alifáticos son de gran interés teórico y práctico. El conocimiento de la tensión superficial de sistemas acuosos que contienen estos ésteres es esencial en muchos campos en los que son usados como disolventes en pegamentos, pinturas, lacas y barnices, reacciones químicas, procesos extractivos y como aditivos saborizantes en alimentos. Por su bajo impacto ambiental son denominados disolventes verdes. La tensión superficial de los sistemas binarios {acetato de metilo, etilo, propilo y butilo + agua} se midió a 298.15 K a presión atmosférica, en el intervalo de concentración en el que los acetatos son solubles en agua. La literatura acerca de esta propiedad es escasa. Se determinaron los coeficientes de actividad a dilución infinita de los acetatos en agua a partir de tensión superficial.

CAPÍTULO 1

EQUILIBRIO DE FASES

El problema clásico del equilibrio de fases considera el equilibrio con respecto a tres procesos: la transferencia de calor entre dos fases en un sistema heterogéneo, el desplazamiento de una interfase y la transferencia de masa de cualquier componente del sistema a través de la interfase. Los potenciales que rigen los dos primeros procesos son la temperatura y la presión, respectivamente, y se tiene un conocimiento empírico inmediato de su existencia. Sin embargo, el potencial que rige el tercer proceso no es conocido *a priori*. La termodinámica clásica del equilibrio de fases se encarga de “descubrir” y utilizar el “potencial químico” más apropiado para describir este proceso [1].

En este capítulo se presentan los conceptos termodinámicos básicos que conducen a la definición del potencial químico. Así como la igualdad de la presión y la temperatura de las fases de un sistema heterogéneo constituyen las condiciones de equilibrio mecánico y térmico, respectivamente, la igualdad del potencial químico es el criterio de equilibrio químico o material. A partir de este criterio se obtienen relaciones prácticas en términos de propiedades experimentalmente medibles, que permiten el pronóstico de la composición de las fases en equilibrio.

En la descripción del equilibrio líquido-vapor, la introducción del parámetro denominado *coeficiente de actividad* es fundamental. Su magnitud indica la desviación del comportamiento de una solución con respecto al comportamiento ideal.

1.1 El potencial químico en la descripción de un sistema abierto homogéneo

Para un sistema cerrado homogéneo en el que no ocurre reacción química y que puede intercambiar calor y trabajo volumétrico con los alrededores, se puede escribir de forma combinada el primer y segundo principios de la termodinámica como

$$dU = TdS - PdV \quad (1.1)$$

donde dU , dS y dV son los cambios de energía interna, entropía y volumen del sistema, respectivamente. La igualdad en la ecuación (1.1) hace referencia a un proceso *quasiestático* (comúnmente llamado *reversible*¹) por lo que la temperatura T y la presión P son del sistema. “Para obtener un cambio finito de una propiedad termodinámica en un proceso real (no quasiestático) hay que integrar una ecuación como la ecuación (1.1), desde un estado de equilibrio 1 hasta un estado de equilibrio 2, sobre un camino quasiestático utilizando las propiedades del sistema. La esencia de la termodinámica clásica quasiestática radica en la posibilidad de hacer este cálculo ideando el camino reversible adecuado para reemplazar el camino real que no suele ser susceptible de una descripción precisa”. [1]

La ecuación (1.1) es la ecuación fundamental de la termodinámica. Si se dispone de la función $U=U(S,V)$, todas las propiedades termodinámicas pueden ser conocidas aplicando operaciones matemáticas. Al grupo de variables U , S y V se denomina *grupo fundamental*. Es posible emplear otros tres pares de variables independientes: a través de las transformaciones de Legendre de U [2], se definen tres funciones termodinámicas cuya diferencial conserva la característica de ecuación fundamental; tales funciones son la entalpía $H=H(S,P)$, la energía de Helmholtz $A=A(T,V)$ y la energía de Gibbs $G=G(T,P)$:

$$H = U + PV \quad (1.2)$$

¹ Un proceso reversible es un caso particular de los procesos quasiestáticos. [2]

$$dH = TdS + VdP \quad (1.3)$$

$$A = U - TS \quad (1.4)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (1.5)$$

$$G = U + PV - TS \quad (1.6)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.7)$$

Las ecuaciones (1.1) a (1.7) para un sistema cerrado pueden extenderse para describir un sistema abierto que puede intercambiar materia con los alrededores. En un sistema abierto existen variables independientes adicionales: las cantidades de sustancia n_i de los componentes presentes. Para U :

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.8)$$

donde m es el número de componentes. La diferencial total es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (1.9)$$

donde n_j se refiere a todos los componentes del sistema exceptuando el componente i . Si se define la función μ_i como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad (1.10)$$

la ecuación (1.9) se escribe como

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.11)$$

Así como la temperatura es el potencial que rige el intercambio de calor, y la presión es el potencial que rige el desplazamiento de una interfase, la función μ_i , denominada *potencial*

químico, rige la transferencia de masa de una fase a otra y determina la composición entre las fases.

Al diferenciar las ecuaciones (1.2), (1.4) y (1.6) y sustituir dU para un sistema abierto (ec 1.8), las ecuaciones termodinámicas fundamentales en términos de la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs son

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.12)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.13)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

de acuerdo a estas funciones termodinámicas, μ_i se define también como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.15)$$

El potencial químico es una función que no tiene una interpretación inmediata en la realidad; para poder trasladar este concepto abstracto a la práctica, es necesario relacionarlo con los potenciales “tangibles” temperatura y presión, y con la composición de las fases.

1.2 Fugacidad y actividad

El potencial químico μ_i de un componente de una mezcla, a temperatura y composición constantes, puede relacionarse con propiedades experimentalmente medibles a través de la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad (1.16)$$

Para una mezcla de gases ideales, $PV=nRT$ (donde n es el número total de moles), se tiene

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \frac{RT}{P} \quad (1.17)$$

Al sustituir la ecuación (1.17) en la ecuación (1.16), e integrar desde un estado de referencia o estándar (P°, μ_i°) hasta un estado determinado del sistema (P, μ_i) se obtiene

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) describe la variación isotérmica del potencial químico del componente i de una mezcla de gases ideales con respecto a la presión del sistema. Sin embargo, no es posible conocer el valor absoluto de μ_i porque se desconoce el potencial químico μ_i° ; únicamente puede conocerse la diferencia entre el potencial químico en el estado de interés y el estado de referencia. Nótese que en el caso particular de la ecuación (1.18), la composición del gas en ambos estados es la misma.

Para generalizar la ecuación (1.18), G.N. Lewis introdujo la función *fugacidad* f para describir el cambio isotérmico del potencial químico de cualquier componente para cualquier sistema: sólido, líquido o gas, puro o mezclado, ideal o no [1]:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (1.19)$$

donde f_i es la fugacidad de la especie i en el estado de interés y f_i° es la fugacidad en el estado de referencia. La fugacidad de un gas ideal puro es igual a la presión. En una mezcla, la fugacidad del componente i es igual a su presión parcial $y_i P$, donde y_i es la fracción molar de i . Puesto que todos los sistemas a bajas presiones se aproximan al comportamiento ideal, la definición de fugacidad se completa con el límite

$$\lim_{P \rightarrow 0} f_i = y_i P \quad (1.20)$$

La relación f_i/f_i° en la ecuación (1.19) se denomina *actividad*, a . La actividad proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de referencia o estándar y el estado de interés. A diferencia de las condiciones bajo las que se obtuvo la ecuación (1.18), la introducción de la fugacidad no obliga a que las composiciones de una mezcla en ambos estados sean iguales y, de hecho, normalmente no lo son, pero sí se exigen condiciones isotérmicas.

1.2.1 La fugacidad como criterio de equilibrio material

Un sistema cerrado heterogéneo consiste en dos o más fases. Cada fase se considera como un sistema abierto dentro de un sistema cerrado global. Un sistema heterogéneo de Π fases y m componentes está en equilibrio térmico, mecánico y material si se cumple que la temperatura T y la presión P son iguales en todas las fases y si el potencial químico μ_i de cada componente es igual en todas las fases:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(\Pi)} \quad (1.21)$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(\Pi)} \quad (1.22)$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(\Pi)} \quad i = 1, \dots, m \quad (1.23)$$

El superíndice entre paréntesis se refiere a la fase y el subíndice al componente.

Como se expuso en la Sección 1.1, μ_i es una función termodinámica abstracta difícil de interpretar en la realidad física. A diferencia de μ_i , la fugacidad f_i se introdujo como una “presión corregida” del modelo de gas ideal. A continuación se muestra cómo la igualdad de fugacidades es equivalente a la igualdad de potenciales químicos.

Para un sistema con dos fases (α) y (β), de acuerdo a la ecuación (1.19), se tiene

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{\circ,(\alpha)} + RT \ln \frac{f_i^{(\alpha)}}{f_i^{\circ,(\alpha)}} \quad (1.24)$$

$$\mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{\circ,(\beta)} + RT \ln \frac{f_i^{(\beta)}}{f_i^{\circ,(\beta)}} \quad (1.25)$$

En el equilibrio, $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)}$, por lo tanto

$$\mu_i^{\circ,(\alpha)} - \mu_i^{\circ,(\beta)} = RT \ln \frac{f_i^{(\beta)} f_i^{\circ,(\alpha)}}{f_i^{\circ,(\beta)} f_i^{(\alpha)}} \quad (1.26)$$

Si las fugacidades de referencia son iguales en ambas fases, entonces

$$\mu_i^{\circ,(\alpha)} = \mu_i^{\circ,(\beta)} \quad (1.27)$$

y de aquí que

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)} \quad (1.28)$$

Si los estados estándar están a la misma temperatura pero no a la misma presión ni composición, la relación entre ambos es

$$\mu_i^{\circ,(\alpha)} - \mu_i^{\circ,(\beta)} = RT \ln \frac{f_i^{\circ,(\alpha)}}{f_i^{\circ,(\beta)}} \quad (1.29)$$

De la igualdad de la ecuaciones (1.26) y (1.29) se obtiene

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)} \quad (1.28)$$

lo cual muestra que la igualdad de potenciales químicos y de fugacidades es equivalente. Sin embargo, como se verá en la siguiente sección, la igualdad de fugacidades, al transformar las relaciones entre variables termodinámicas en ecuaciones con significado físico, proporciona un camino para el pronóstico del reparto de los componentes de un sistema heterogéneo entre las distintas fases.

1.3 Equilibrio Líquido-Vapor

A partir de la condición de igualdad de fugacidades de los componentes de una mezcla distribuidos en una fase líquida y una fase vapor en equilibrio, es posible deducir las relaciones que permiten el cálculo de la composición de cada fase.

1.3.1 Fase Vapor

En la fase vapor, al definir la fugacidad f_i como una “presión corregida” respecto al gas ideal, puede escribirse para cada componente del sistema

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (1.30)$$

donde y_i es la fracción molar del componente i y P es la presión del sistema. El parámetro ϕ_i , denominado *coeficiente de fugacidad*, indica la magnitud de la desviación del comportamiento de gas ideal. Para un gas ideal, $\phi = 1$. El superíndice V se refiere a la fase vapor. Si bien el coeficiente de fugacidad se emplea usualmente en la descripción de gases, también puede usarse para líquidos, en ese caso, la fracción molar y_i se designa por x_i [3].

El coeficiente de fugacidad es función de la presión, temperatura y composición. Puede determinarse siempre y cuando se disponga de información sobre el comportamiento volumétrico de las fases en alguna de las formas:

$$V = V(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.31)$$

$$P = P(T, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.32)$$

En ocasiones, se dispone de datos volumétricos experimentales que, diferenciados o integrados numéricamente, proporcionan las funciones termodinámicas deseadas. Sin embargo, normalmente se estima el comportamiento volumétrico a partir de un número limitado de datos experimentales. Las ecuaciones de estado disponibles (Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Soave-

Redlich-Kwong, etc.) no son de validez general; no son aplicables a un gran número de sustancias puras y sus mezclas en un amplio intervalo de condiciones, incluyendo la fase líquida, por lo que el cálculo de ϕ_i puede ser impreciso [1].

1.3.2 Fase líquida

De acuerdo a la *regla de la fugacidad de Lewis* (ec 1.33), la fugacidad f_i de un componente es proporcional a su fracción molar y_i . La constante de proporcionalidad es la fugacidad del componente i puro, $f_{i \text{ puro}}$,

$$f_i = y_i f_{i \text{ puro}} \quad (1.33)$$

La regla de Lewis conduce a la Ley de Amagat. De acuerdo a la Ley de Amagat, a temperatura y presión constantes, los componentes de un sistema se mezclan isotérmicamente; sin variación de volumen. Dado que los líquidos se mezclan con cambios de volumen pequeños o nulos, una aproximación para un líquido es

$$f_i^L = x_i f_{i \text{ puro}}^L \quad (1.34)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i en la fase líquida L , y $f_{i \text{ puro}}^L$ es la fugacidad del líquido puro que, a presiones bajas o moderadas, se aproxima a la fugacidad del vapor saturado puro², $f_{i \text{ puro}}^{v \text{ sat}}$

$$f_i^L = x_i f_{i \text{ puro}}^{v \text{ sat}} \quad (1.35)$$

² $f_{i \text{ puro}}^L = f_{i \text{ puro}}^{v \text{ sat}} \exp[v_i^L(P - P_i^{\text{sat}})/RT]$. Donde v_i^L es el volumen molar del líquido a la temperatura T , P es la presión, y P_i^{sat} es la presión de saturación del componente i puro a T . La corrección exponencial de $f_{i \text{ puro}}^{v \text{ sat}}$ (que es válida lejos del punto crítico) se denomina *corrección de Poynting*, y a presiones bajas o moderadas se aproxima a la unidad [1].

1.3.3 Ley de Raoult

La igualdad de fugacidades de un componente distribuido en una fase líquida (ec 1.35) y una fase vapor (ec 1.30) en equilibrio, provee una ecuación que relaciona la fracción molar de la fase líquida con la fracción molar en la fase vapor:

$$\phi_i^V y_i P = x_i f_i^{v_{sat}} \quad (1.36)$$

Si se asume que la fase vapor es un gas ideal, es decir, $\phi_i^V = \phi_i^{v_{sat}} = 1$, se obtiene

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (1.37)$$

donde P_i^{sat} es la presión de vapor del componente puro i a la temperatura del sistema.

La ecuación (1.37), o *ley de Raoult*, establece que la presión parcial de la especie i en la fase vapor es una función lineal de su fracción molar en la fase líquida. La constante de proporcionalidad es P_i^{sat} , por lo tanto, sólo se aplica a especies *subcríticas*; es decir, cuando la temperatura del sistema es menor a la temperatura crítica de las especies y se les conoce una presión de vapor. La aplicación de la ley de Raoult se limita a presiones bajas o moderadas dada la asunción de idealidad de la fase vapor.

La ley de Raoult se construyó con base a la regla de Lewis de la fugacidad para la fase líquida, que supone la idealidad de la fase. Esto implica que tiene validez siempre y cuando los componentes del sistema sean químicamente semejantes. Sin embargo, una característica importante de la ley de Raoult es que es válida para cualquier especie presente en el sistema con una fracción molar próxima a la unidad, sin que la similitud química de los componentes del sistema sea un requerimiento.

1.3.4 Ley de Henry

La ley de Raoult no es adecuada para especies en condiciones *supercríticas* ya que la presión de vapor P_i^{sat} en estas condiciones no existe. Cuando la temperatura crítica de la especie i es menor que la del sistema se emplea la *ley de Henry*.

La ley de Henry (ec 38) establece que, para una especie presente como un *soluto diluido* en la fase líquida, la presión parcial de la especie i en la fase vapor es directamente proporcional a su fracción molar en la fase líquida. A diferencia de la ley de Raoult, la constante de proporcionalidad es la *constante de Henry* H_i .

$$y_i P = x_i H_i \quad (1.38)$$

La Figura 1.1 muestra la desviación de la fugacidad real de la especie i en una solución binaria con respecto a la ley de Raoult y a la ley de Henry. Cuando $x_i \rightarrow 1$, el comportamiento real se aproxima a la Ley de Raoult; la tangente de la curva f_i vs x_i es P_i^{sat} . Cuando $x_i \rightarrow 0$, el comportamiento real se aproxima a la Ley de Henry; la tangente de la curva f_i vs x_i es H_i . Puede hablarse entonces de dos tipos de idealidad de solución, uno referido a la ley de Raoult y otro a la ley de Henry.

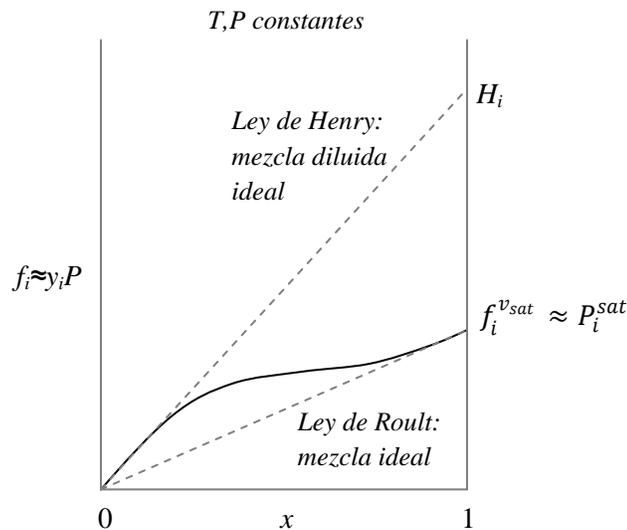


Figura 1.1. Dependencia de la composición de la fugacidad de la especie i en una solución binaria.

1.4 Coeficiente de actividad

Las desviaciones de la fugacidad real f_i con respecto a la fugacidad ideal f_i^{id} (ec 1.33) se toman en cuenta a través del factor denominado *coeficiente de actividad* γ_i :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{f_i}{x_i f_i^{puro}} \quad (1.39)$$

A presiones bajas, la fase vapor puede considerarse como gas ideal, por lo tanto

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{P_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (1.40)$$

donde P_i es la presión parcial ($y_i P$) del componente i .

La ecuación (1.40) es una modificación de la ley de Raoult [3] y puede reescribirse como

$$a_i = x_i \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^{sat}} \quad (1.41)$$

De acuerdo a la definición de actividad a_i como el cociente de la fugacidad de la especie i en el estado de interés con respecto a la fugacidad de i en un estado estándar o de referencia,

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \quad (1.42)$$

el estado de referencia es el líquido puro en condiciones de saturación a la temperatura del sistema.

Si la fugacidad ideal se define en términos de la ley de Henry, P_i^{sat} en la ecuación (1.41) se reemplaza por la constante de Henry H_i . En ese caso, el estado de referencia es el líquido *hipotético* puro, porque, como puede verse en la Figura 1.1, cuando $x_i \rightarrow 1$, $f_i \neq H_i$. Bajo este estado de referencia, el coeficiente de actividad se denota con un asterisco, γ_i^* :

$$a_i = x_i \gamma_i^* = \frac{P_i}{H_i} \quad (1.43)$$

1.4.1 Normalización de los coeficientes de actividad. Convención simétrica y asimétrica.

Es conveniente definir la actividad de forma que su valor sea igual a la fracción molar cuando la disolución es ideal, ya sea en el sentido de la ley de Raoult o la ley de Henry.

Si el coeficiente de actividad γ se define con referencia a una solución ideal en el sentido de la ley de Raoult (ec 1.41), la normalización para cada componente es

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1 \quad (1.44)$$

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 0 \quad (1.45)$$

donde γ_i^∞ es el *coeficiente de actividad a dilución infinita*. En un sistema binario, como la normalización se cumple para ambos, soluto y disolvente, la ecuación (1.44) se denomina *convención simétrica* de normalización.

Si los coeficientes se definen en el sentido de la ley de Henry (ec 1.43), la normalización es

$$\gamma_1 \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_1 \rightarrow 1 \quad (\text{disolvente}) \quad (1.46)$$

$$\gamma_2^* \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_2 \rightarrow 0 \quad (\text{solute}) \quad (1.47)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al disolvente y al soluto, respectivamente. El coeficiente de actividad del soluto se denota con un asterisco para indicar que la normalización es en el sentido de la Ley de Henry. Las ecuaciones (1.46) y (1.47) son la *convención asimétrica* de normalización.

1.4.2 Relación entre el coeficiente de actividad definido bajo la ley de Raoult (γ) y la ley de Henry (γ^*)

El valor numérico del coeficiente de actividad depende del estado estándar elegido. Si el estado estándar es el líquido puro a la temperatura del sistema (ley de Raoult), el coeficiente de actividad se denota por γ_i , si el estado estándar es el líquido hipotético puro (ley de Henry), el coeficiente se distingue con un asterisco, γ_i^* . De acuerdo a la convención simétrica, en la región diluida, $\gamma_i = \gamma_i^\infty$, mientras que, de acuerdo a la convención asimétrica, $\gamma_i^* = 1$; es decir, mientras que la disolución diluida no es ideal en el sentido de la ley de Raoult, es ideal en el sentido de la ley de Henry. La relación entre los coeficientes γ_i y γ_i^* puede deducirse fácilmente a partir del potencial químico expresado en términos de la ley de Raoult y la ley de Henry [4].

De acuerdo a la ecuación (1.41), el potencial químico de una especie i en solución (ec 1.19), cuando el estado de referencia es el líquido puro, puede escribirse como

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (1.48)$$

o

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P_i^{sat}} \quad (1.49)$$

En la región diluida, la presión parcial P_i se comporta de acuerdo a la ley de Henry. Al sustituir la ecuación (1.43) en la ecuación (1.49) se obtiene

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{\gamma_i^* x_i H_i}{P_i^{sat}} \quad (1.50)$$

De la igualdad de las ecuaciones (1.48) y (1.50), la relación entre γ_i y γ_i^* es

$$\gamma_i^* = \gamma_i \frac{P_i^{sat}}{H_i} \quad (1.51)$$

Cuando $x_i \rightarrow 0$, $\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$ y $P_i \rightarrow x_i H_i$, entonces, de acuerdo a la ecuación (1.43), se tiene

$$\gamma_i^\infty = \frac{H_i}{P_i^{sat}} \quad (x_i \rightarrow 0) \quad (1.52)$$

de ahí que

$$\gamma_i^* = \frac{Y_i}{\gamma_i^\infty} \quad (1.53)$$

La ecuación (1.53) cumple con los criterios de normalización de γ_i y γ_i^* : cuando $x_i \rightarrow 0$, $\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$, por lo tanto, $\gamma_i^* \rightarrow 1$. Cuando $x_i \rightarrow 1$, $\gamma_i \rightarrow 1$, y como $\gamma_i^\infty \gg 1$ es un valor máximo, entonces, $\gamma_i^* \rightarrow 0$.

1.4.3 Coeficientes de actividad en mezclas binarias

Existen numerosos modelos que describen el coeficiente de actividad como función de la temperatura y composición del sistema. Estos modelos provienen de expresiones para la energía de Gibbs en exceso del sistema G^E , definida como la diferencia de la energía de Gibbs real G menos la energía de Gibbs ideal G^{id} .

$$G^E = G - G^{id} \quad (1.54)$$

La energía de Gibbs de un sistema multicomponente, a temperatura y presión constantes, es [1]

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (1.55)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i . De acuerdo a la ecuación (1.48), se escribe

$$G = \sum_i n_i \mu_i^\circ + RT \sum_i n_i \ln \gamma_i x_i \quad (1.56)$$

En una solución ideal, $\gamma_i = 1$, por lo tanto

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (1.57)$$

Las funciones más comunes de G^E son los modelos de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC [1,3,5]. Esta última función proviene de teorías por contribución de grupos; una molécula se divide en grupos funcionales y las interacciones molécula-molécula se consideran como sumas ponderadas de las interacciones grupo-grupo [1].

La energía de Gibbs molar parcial en exceso de la especie i , \bar{G}_i^E , se define como

$$\bar{G}_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.58)$$

por lo tanto, de acuerdo a la ecuación (1.57):

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (1.59)$$

Si los modelos de Margules, Van Laar, etc., se derivan con respecto al número de moles de la especie i y el resultado se iguala a la ecuación (1.59), se obtienen las expresiones para el cálculo de coeficiente de actividad en función de la fracción molar x_i a una temperatura determinada. La Tabla 1.1 muestra algunos de estos modelos de solución.

Tabla 1.1. Funciones de energía de Gibbs molar en exceso \bar{G}^E y expresiones para el cálculo del coeficiente de actividad γ_i de sistemas binarios

<i>Ecuación</i>	\bar{G}^E	<i>Parámetros ajustables</i>	$\ln \gamma_1 =$ $\ln \gamma_2 =$
Margules	$(A_{21}x_1 + A_{12}x_2) x_1x_2$	$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$	$[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1] (1-x_1)^2$
		$\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$	$[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2] (1-x_2)^2$
Van Laar	$\frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$	$\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$	$A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$
		$\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$	$A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$

Wilson	$-x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \dots$	Λ_{12}	$-\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
	$-x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	Λ_{21}	$-\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
NRTL	$x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \dots \right)$	$g_{12} - g_{22}$	$x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$
	$+ \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}$	$g_{21} - g_{11}$	$x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$
		α_{12}	
UNIQUAC	$\bar{G}_C^E + \bar{G}_R^E$	$u_{12} - u_{22}$	$\ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R$
		$u_{21} - u_{11}$	$\ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$

1) $\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$
 $G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$ $G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$
 g_{ij} parámetro de interacción entre los componentes i y j
 α_{ij} parámetro de no aleatoriedad

2) $\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right)$
 $\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}) + \vartheta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\vartheta_2 + \vartheta_1 \tau_{12}} \right)$

$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\vartheta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right)$
 $\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\vartheta_2 + \vartheta_1 \tau_{12}) + \vartheta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\vartheta_2 + \vartheta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} \right)$

$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$

u_{ij} parámetro de interacción entre los componentes i y j

γ_i^C parte combinatorio del coeficiente de actividad del componente i

γ_i^R parte residual del coeficiente de actividad del componente i

z número de coordinación. Se toma $z = 10$.

q_i parámetro de área del componente i

r_i parámetro de volumen del componente i

$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ fracción área del componente i $\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ fracción volumen del componente i

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right)$$

$$\Delta u_{12} = u_{12} - u_{22}$$

$$\Delta u_{21} = u_{21} - u_{11}$$

1.4.4 Coeficiente de actividad a dilución infinita a partir del equilibrio líquido-líquido

Cuando un sistema binario es parcialmente miscible, es posible determinar el coeficiente de actividad a dilución infinita de la especie i en la especie j a partir de la igualdad de los potenciales químicos del componente i en las dos fases líquidas.

En la fase líquida $L1$ rica en el componente 1 ($x_2 \rightarrow 0$, $\gamma_2 \rightarrow \gamma_2^\infty$), el potencial químico del componente 2 es

$$\mu_2^{L1} = \mu_2^{\circ,L1} + RT \ln(x_2^{L1} \gamma_2^\infty) \quad (1.60)$$

En la fase líquida $L2$ rica en el componente 2 ($x_2 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1$) el potencial químico es

$$\mu_2^{L2} = \mu_2^{\circ,L2} + RT \ln(1) = \mu_2^{\circ,L2} \quad (1.61)$$

El estado de referencia de las ecuaciones (1.60) y (1.61) es el soluto puro a la temperatura del sistema, por lo tanto, $\mu_2^{\circ,L1} = \mu_2^{\circ,L2}$. De la igualdad de los potenciales químicos, se obtiene que el coeficiente de actividad a dilución infinita del componente 2 en el componente 1 es igual al recíproco de su fracción molar en la fase rica en 2:

$$\gamma_2^\infty = \frac{1}{x_2^{L1}} \quad @ \quad x_2^{L1} \rightarrow 0 \quad (1.62)$$

El mismo resultado se obtiene para γ_1^∞ .

Referencias

[1] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, 3ra ed, Prentice Hall, Madrid, 2000. Capítulos 2, 3, 6 y 7.

[2] Callen, H. B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2da edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1985. Capítulo 5.

[3] Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 6ta ed., McGraw Hill/Interamericana Editores, México, 2003. Capítulos 10, 12 y 14.

[4] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. Physical Chemistry: A Molecular Approach. University Science Books, California, 1997. Capítulo 24.

[5] Gmehling, J.; Menke, J.; Schiller, M. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection. Vol. I, DECHEMA, Frankfurt, 1994.

CAPÍTULO 2

TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES

2.1 Tensión superficial

Una *superficie* es el área de contacto entre dos fases. Este término designa la frontera entre un líquido y un vapor o gas. La superficie entre dos líquidos, dos sólidos, o de un fluido y un sólido se denomina *interfase*.

Toda superficie tiende a minimizar su área. Este hecho es evidencia de que las moléculas de la superficie, al no estar sometidas a un campo homogéneo de fuerzas atractivas intermoleculares, tienen mayor energía que aquellas en el seno de la fase líquida, en donde las fuerzas se encuentran balanceadas [1]. Para disminuir la energía del sistema, las moléculas de la superficie tienden a ingresar al seno del líquido; el resultado es una contracción espontánea del área superficial. La esfera es la figura geométrica que para un volumen determinado presenta la menor área superficial, por eso es que una gota de líquido adopta esta forma.

La *tensión superficial* σ es la energía necesaria para extender una superficie una unidad de área a a una temperatura determinada (ec 2.1). Por lo tanto, el trabajo superficial W es

$$dW = \sigma da \quad (2.1)$$

2.1.1 Tensión superficial de sistemas binarios

La tendencia de un líquido puro a reducir espontáneamente el área superficial se altera con la adición de un segundo componente. El efecto del soluto en la tensión superficial depende de la naturaleza de los componentes de la mezcla binaria. Ejemplos característicos del aumento de la tensión superficial de un disolvente por adición de un soluto son el caso de electrolitos [2,3,4,5], sacarosa [6], glucosa [6] y ácido aminobenzoico en agua [2]. Cuando se trata de electrolitos débiles en agua o no electrolitos, la tensión superficial decrece con el aumento de la concentración de soluto. Generalmente, la razón de aumento de la tensión superficial es menor

que la razón de decremento [2,3]. Los jabones y detergentes, algunos ácidos sulfónicos y otro tipo de disolventes orgánicos, llamados tensoactivos, son capaces de disminuir abruptamente la tensión superficial a muy bajas concentraciones [2,3]. Si el soluto provoca una disminución de la tensión superficial del disolvente, se dice que muestra actividad superficial positiva, si la tensión superficial aumenta, la actividad superficial es negativa.

La ecuación fundamental que relaciona la variación de la tensión superficial en función de la concentración de soluto se debe a J. W. Gibbs [2,7]. El estudio fue ampliado posteriormente por Guggenheim y Adam al considerar la superficie como una fase termodinámica adicional [7]. Esta visión conforma la actual estructura generalizada de la termodinámica de superficies.

2.2 Concentración superficial

En 1878, Gibbs mostró que la actividad superficial se debe a la distribución desigual del soluto entre el seno de la disolución y la superficie [7]. Si la actividad superficial es positiva, la concentración de soluto en la superficie es mayor que en la disolución. Este proceso de concentración en la superficie se denomina *adsorción*. Por el contrario, si la actividad superficial es negativa, el proceso recibe el nombre de *desorción*. La Figura 2.1 representa la variación de la concentración de soluto C_2 en función de la posición z para un sistema de dos fases en un proceso de adsorción.

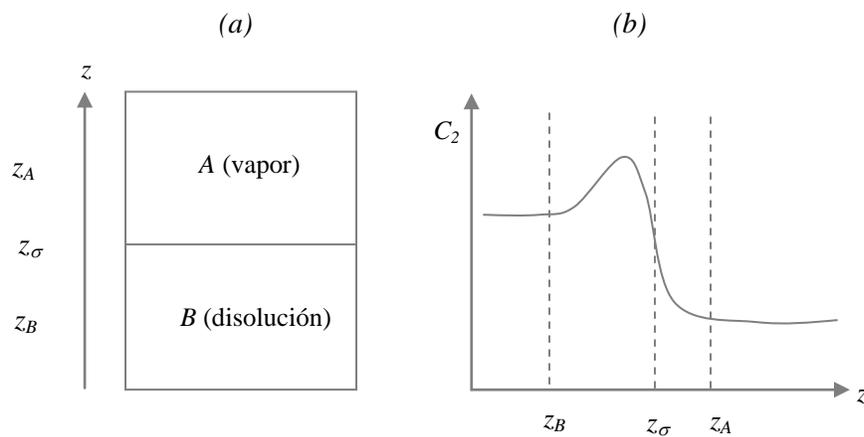


Figura 2.1. Concentración de soluto C_2 a lo largo de un sistema de dos fases.

En la Figura 2.1a, las coordenadas z_B y z_A representan todas las posiciones en las cuales las propiedades de las fases disolución y vapor no se ven afectadas por efectos superficiales. La concentración del soluto C_2 en estas coordenadas es constante (y por lo tanto, también la del disolvente, C_1). En la Figura 2.1b, z_B y z_A corresponden a los límites en que C_2 es constante. La coordenada z_σ , que corresponde al plano de la superficie, puede situarse entre las coordenadas límites z_B y z_A , región de transición entre las fases disolución y vapor en la que C_2 alcanza un máximo.

Si a partir de la concentración de soluto en las fases A y B, se calcula la cantidad total de soluto, y esta suma se compara con la cantidad real, el exceso de soluto se atribuye a la superficie [7].

Desde esta perspectiva, al número de moléculas en la superficie por unidad de área se denomina *concentración superficial en exceso* Γ_i [3,7,8]. Las expresiones de concentración superficial en exceso del soluto Γ_2 y el disolvente Γ_1 son [8]

$$\Gamma_1 = \int_{z_B}^{z_\sigma} (C_1^z - C_1^B) dz + \int_{z_\sigma}^{z_A} (C_1^z - C_1^A) dz \quad (2.2)$$

$$\Gamma_2 = \int_{z_B}^{z_\sigma} (C_2^z - C_2^B) dz + \int_{z_\sigma}^{z_A} (C_2^z - C_2^A) dz \quad (2.3)$$

donde C_i^z es la concentración en función de la distancia z , y C_i^A y C_i^B son las concentraciones constantes en el seno de las fases volumétricas A y B , respectivamente. La posición del plano z_σ es arbitraria y puede seleccionarse de modo que la concentración superficial en exceso de uno de los componentes sea cero.

En 1940, Guggenheim señaló que la superficie posee un espesor finito que abarca al menos los distintos diámetros de las moléculas del soluto y el disolvente [8]. Así, la superficie comprende la región entre las posiciones límite z_B y z_A (límites en que las concentraciones de las fases A y B son constantes). Bajo esta consideración, las expresiones para Γ_1 y Γ_2 son [8]

$$\Gamma_1 = \int_{z_B}^{z_A} C_1^z dz = \frac{n_1^\sigma}{a} \quad (2.4)$$

$$\Gamma_2 = \int_{z_B}^{z_A} C_2^z dz = \frac{n_2^\sigma}{a} \quad (2.5)$$

donde n_i^σ es el número de moléculas en la superficie y a el área. De este modo, Γ_i es una *concentración superficial*, no más una concentración superficial en *exceso* con respecto a la composición de las fases A y B . Guggenheim confirió a la superficie la condición de fase independiente, cuyos límites se ubican en las fases volumétricas adyacentes no lejos de la superficie real.

2.3 Representación termodinámica de la superficie

La termodinámica trata a la superficie como una fase adicional, con características físicoquímicas que la distinguen de las fases volumétricas. Aunque Gibbs haya asignado a la superficie un volumen nulo $V^* = 0$ [7,8], el resto de las propiedades termodinámicas posee valores definidos. Las ecuaciones termodinámicas fundamentales en función de la energía interna, la entalpía, la energía de Gibbs y la energía de Helmholtz para la superficie se escriben a continuación. Para hacer alusión a la fase superficial, se denotan las variables extensivas con un asterisco: energía interna U^* , entropía S^* , entalpía H^* , energía de Gibbs G^* , energía de Helmholtz A^* y número de moles n_i^* del componente i . Las variables intensivas temperatura T , presión P y potencial químico μ_i son iguales en todas las fases en equilibrio. El término que caracteriza a las ecuaciones fundamentales de la superficie de las ecuaciones de las fases volumétricas es el trabajo superficial σda (ec 2.1), donde σ es la tensión superficial y a el área de la superficie.

a) Energía interna de superficie

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sigma da \quad (2.6)$$

b) Entalpía de superficie

$$dH^* = TdS^* + V^*dP + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sigma da \quad (2.7)$$

c) Energía de Gibbs de superficie

$$dG^* = -S^*dT + V^*dP + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sigma da \quad (2.8)$$

d) Energía de Helmholtz de superficie

$$dA^* = -S^*dT - PdV^* + \sum_i \mu_i dn_i^* + \sigma da \quad (2.9)$$

Por ser la temperatura y el volumen las variables naturales de la energía de Helmholtz, la tensión superficial suele definirse en términos de esta función (ec 2.10) [1,3]. El efecto de la presión sobre la tensión superficial es prácticamente nulo [7], mientras que las variaciones de volumen están asociadas a variaciones de área; de aquí que establecer un volumen constante es más significativo.

$$\sigma = \left(\frac{\partial A^*}{\partial a} \right)_{T, V^*, n^*} \quad (2.10)$$

Para minimizar la energía del sistema y alcanzar el equilibrio, el área de la superficie tiende a un mínimo; por lo tanto, de acuerdo a la ecuación (2.10), la tensión superficial es una propiedad intensiva positiva.

2.3.1 Ecuación de Gibbs-Duhem para la superficie

La ecuación termodinámica fundamental de una superficie en función de la energía interna es la ecuación (2.6). Al integrar desde un estado de masa cercano a cero ($U^* = S^* = V^* = a = n_1^* = \dots = n_m^* = 0$, donde m es el número total de componentes) hasta un estado finito ($U^*, S^*, V^*, a, n_1^*, \dots, n_m^*$) a temperatura, presión, composición y tensión superficial constantes, se obtiene la *función de Euler* de la energía interna:

$$U^* = TS^* - PV^* + \sum_i^m \mu_i n_i^* + \sigma a \quad (2.11)$$

Este camino de integración representa el proceso de añadir cantidades infinitesimales de la fase hasta obtener una cantidad finita. Como U^*, S^*, V^*, a y n_i^* son funciones de estado, el resultado de la integración es independiente de la trayectoria [9].

Al diferenciar la ecuación (2.11), se obtiene

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sum_i^m \mu_i dn_i^* + \sum_i^m n_i^* d\mu_i + \sigma da + ad\sigma \quad (2.12)$$

El resultado de la igualdad de las ecuaciones (2.6) y (2.12) es la *ecuación de Gibbs-Duhem* para la superficie (ec 2.13), la cual restringe la variación simultánea de las variables intensivas T , P , μ_i y σ .

$$S^*dT - V^*dP + ad\sigma + \sum_i^m n_i^*d\mu_i = 0 \quad (2.13)$$

2.3.2 Ecuación de Adsorción de Gibbs

A temperatura y presión constantes, la ecuación de Gibbs-Duhem (ec 2.13) se reduce a

$$-ad\sigma = \sum_i^m n_i^*d\mu_i \quad (2.14)$$

Para obtener la ecuación (2.14), Gibbs convino en asignar al volumen de la superficie un valor nulo, $V^* = 0$, por considerarla un plano de separación entre las fases volumétricas (ver Sección 2.2). En términos de la concentración superficial $\Gamma_i = n_i^*/a$ (ver Sección 2.2), se escribe de la forma

$$-d\sigma = \sum_i^m \Gamma_i d\mu_i \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) es la *ecuación de adsorción de Gibbs*. Describe la variación de la tensión superficial en función de la concentración superficial de los componentes del sistema multiplicada por su potencial químico.

La diferencia entre la tensión superficial del disolvente σ_1° y la tensión superficial del sistema σ se define como *presión superficial* π :

$$\pi = \sigma_1^\circ - \sigma \quad (2.16)$$

Es común expresar la ecuación de adsorción de Gibbs en términos de π :

$$d\pi = \sum_i^m \Gamma_i d\mu_i \quad (2.17)$$

Para un sistema binario disolvente (1)-soluto (2):

$$d\pi = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.18)$$

Bajo la segunda convención de Gibbs, que establece que la concentración del disolvente en la superficie es cero $\Gamma_1 = 0$ [3], la ecuación (18) se reduce a¹

$$d\pi = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2.19)$$

En el equilibrio, los potenciales químicos en la disolución y la superficie son iguales. Si se asume un comportamiento ideal en la disolución, el potencial químico del soluto es

$$\mu = \mu^0 + RT \ln x \quad (2.20)$$

$$d\mu = RT d \ln x \quad (2.21)$$

Al sustituir la ecuación (2.21) en la ecuación (2.19), se obtiene la expresión fundamental (ec 2.22) que permite calcular la cantidad de soluto adsorbido en la superficie por unidad de área a partir de la variación de la presión superficial en función de la concentración en la disolución. La ecuación (2.22) corresponde a la *ecuación de adsorción de Gibbs*.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_T = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (2.22)$$

En el caso de líquidos no electrolitos, la pendiente de la función π vs x alcanza un máximo en el régimen de composición diluido. Si se representa π vs $\ln x$, en el régimen de composición concentrado, puede distinguirse una pendiente máxima (Figura 2.2) que, de acuerdo a la ecuación (2.22), predice una concentración superficial máxima Γ_s :

$$\Gamma_s = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right)_{m\acute{a}x} \quad (2.23)$$

¹ En adelante, los subíndices que hacen referencia al soluto se eliminarán porque en todo momento se hablará del material con actividad superficial: el soluto.

La pendiente máxima puede presentarse antes de alcanzar la composición $\ln x = 0$ ($x=1$) debido a la presencia de interacciones moleculares laterales atractivas soluto-soluto en la superficie que se manifiestan a través de la disminución de la razón de cambio de π en función de x ; estas interacciones originan que el decremento de la tensión superficial sea menor que el esperado de acuerdo a la tendencia de los datos experimentales en la región diluida.

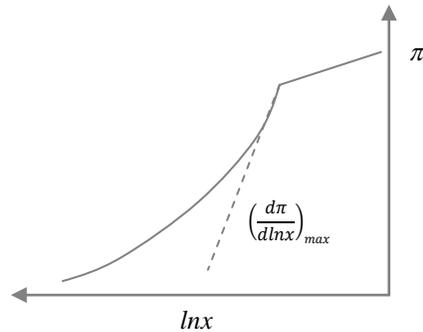


Figura 2.2. Presión superficial π en función del logaritmo de la composición $\ln x$. Pendiente máxima en el régimen saturado.

La concentración superficial máxima Γ_s es el número máximo de moléculas de soluto en la superficie por unidad de área; por lo tanto, la concentración superficial Γ dividida por Γ_s es la fracción de espacios ocupados por el soluto en la superficie, θ :

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (2.24)$$

2.4 Ecuaciones de estado de superficie

2.4.1 Ecuación ideal bidimensional

La ecuación ideal bidimensional se obtiene a partir de la ecuación de adsorción de Gibbs. Describe a la superficie en el régimen de concentración diluido. En este intervalo de composición, la presión superficial π es una función lineal de la composición de la disolución expresada en fracción molar x (ec 2.25). La pendiente de la recta en la Figura 2.3 se denota por δ .

$$\pi = \delta x \quad (2.25)$$

$$\delta = \frac{d\pi}{dx} \quad (2.26)$$

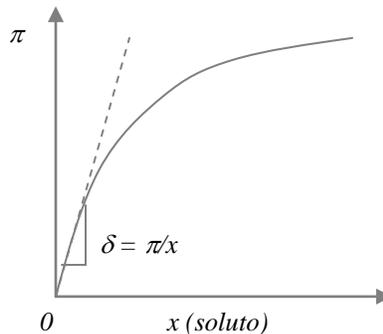


Figura 2.3. Comportamiento lineal de la presión superficial π vs composición x en el régimen diluido.

Al sustituir la ecuación (2.26) en la ecuación (2.22), el resultado es

$$\Gamma = \frac{x\delta}{RT} \quad (2.27)$$

Dado que $\pi = \delta x$, entonces

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (2.28)$$

El recíproco de la concentración superficial ($1/\Gamma$) es el área específica A que ocupa un mol de soluto en la superficie. En términos de área superficial, la ecuación (2.28) se conoce como *ecuación de estado ideal bidimensional*:

$$\pi A = RT \quad (2.29)$$

La ecuación ideal bidimensional es análoga a la *ecuación de estado de los gases ideales* (ec 2.30); la presión superficial π equivale a la presión absoluta P y el área superficial A al volumen molar V .

$$PV = RT \quad (2.30)$$

La fracción de espacios ocupados por el soluto en la superficie, θ , estimada por la ecuación ideal bidimensional, se obtiene al dividir la ecuación (2.27) por Γ_s :

$$\theta = \beta x \quad (2.31)$$

donde

$$\beta = \frac{\delta}{\Gamma_s RT} \quad (2.32)$$

La ecuación (2.31) corresponde a la *isoterma ideal de adsorción*. Toda *isoterma de adsorción* relaciona la concentración de la disolución con la composición de la superficie a una temperatura determinada. La constante β es el parámetro que mide el *efecto liofóbico* (repelencia al disolvente) y manifiesta la tendencia de una molécula a migrar a la superficie.

2.4.2 Ecuación de Volmer

En 1925, Volmer [10] expuso una corrección a la ecuación de estado ideal bidimensional (ec 2.29) semejante a la propuesta por Van der Waals para corregir el volumen en la ecuación del gas ideal. El defecto evidente de la ecuación del gas ideal es la predicción de un volumen nulo a una presión finita y temperatura cercana a 0 K. Van der Waals restó al volumen ideal V un “volumen excluido” b ; es decir, el volumen ocupado por las moléculas, de tal manera que una nueva ecuación se reestructura para predecir un volumen finito positivo cuando $T \rightarrow 0$ K,

$$V = \frac{RT}{P} + b \quad (2.33)$$

La interpretación de b como el volumen ocupado por las moléculas se verifica a presiones elevadas y temperaturas bajas cuando los gases se licúan y después solidifican; se espera que b sea aproximadamente igual al volumen molar V del líquido o del sólido², i.e.,

$$V = b \quad @ \ P \rightarrow \infty \text{ y } T \rightarrow 0 \text{ K} \quad (2.34)$$

La *coárea* A_0 en la ecuación de Volmer (ec 2.35) es análoga al volumen b de Van der Waals.

$$A = \frac{RT}{\pi} + A_0 \quad (2.35)$$

A_0 es el área superficial A cuando $T \rightarrow 0$ K, pero su interpretación no es sencilla. A diferencia del caso volumétrico, la presión superficial π no es manipulable; su valor está determinado por la naturaleza del sistema, por lo que no puede establecerse bajo qué condiciones de presión superficial $A = A_0$.

² En realidad, $b = (2/3)\pi N_A d^3$, en donde d es el diámetro molecular y N_A el número de Avogadro. Esto es, b es 4 veces el volumen molar [9].

2.4.3 Ecuación de Langmuir: una ecuación fenomenológica

En 1918, I. Langmuir [11] construyó la isoterma de adsorción que hoy lleva su nombre con base en un modelo cinético de adsorción-desorción basado en tres postulados:

- a) La superficie está constituida por una monocapa molecular.
- b) No hay interacciones moleculares laterales soluto-soluto en la superficie.
- c) Todos los sitios en la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados.

Para interfases fluidas [12], de acuerdo al modelo de Langmuir, la velocidad de adsorción del soluto en la superficie es proporcional a la concentración x en el seno de la disolución y a la fracción de sitios disponibles en la superficie $(1-\theta)$ (ec 2.36). La velocidad de desorción no depende de la concentración en la disolución, únicamente de la fracción de espacios ocupados por el soluto en la superficie θ (ec 2.37)

$$V_{ads} = k_{ads} x(1 - \theta) \quad (2.36)$$

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad (2.37)$$

donde k_{ads} y k_{des} son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente. En el equilibrio, las velocidades de ambos procesos son iguales. De las ecuaciones (2.36) y (2.37) se obtiene la *isoterma de Langmuir* (ec 2.38). Al igual que en la isoterma ideal, β mide el efecto liofóbico (ec 2.39).

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (2.38)$$

$$\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (2.39)$$

El límite de la isoterma de Langmuir en la región diluida ($x \rightarrow 0$) corresponde a la isoterma ideal:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \theta = \beta x \quad (2.40)$$

En la región concentrada ($x \rightarrow 1$) no se predice la ocupación total de los sitios disponibles en la superficie, a menos que $\beta \gg 1$, i.e.,

$$\lim_{x \rightarrow 1} \theta = \frac{\beta}{1+\beta} \neq 1 \quad (2.41)$$

La expresión que relaciona la composición de la disolución x con la presión superficial π se obtiene del acoplamiento de la isoterma de Langmuir con la isoterma de adsorción de Gibbs [12]:

$$\frac{\beta x}{1+\beta x} = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right) \quad (2.42)$$

La ecuación (2.42) se integra desde el estado de referencia correspondiente al disolvente puro ($x = 0, \pi = 0$) hasta un estado determinado del sistema (x, π)

$$\int_0^\pi d\pi = \Gamma_s RT \int_0^x \frac{\beta}{1+\beta x} dx \quad (2.43)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (2.44)$$

De acuerdo a los postulados de la isoterma de Langmuir, la aplicabilidad de la ecuación (2.44) se limita al intervalo de concentración en el que no se manifiestan interacciones moleculares laterales soluto-soluto; el límite es la concentración a la que se observa una discontinuidad de la pendiente de la función π vs $\ln x$ (Figura 2.2). En la práctica, de la relación π vs x , se obtiene Γ_s y β .

En el caso de líquidos no electrolitos, la concentración superficial máxima Γ_s se alcanza en el intervalo de concentración saturado ($x \rightarrow 1$). Cuando el efecto liofóbico es grande ($\beta \gg 1$), Γ_s calculada con la ecuación de Langmuir coincide con la determinada por la ecuación de adsorción de Gibbs. De acuerdo a la ecuación (2.42):

$$\left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right) = \Gamma sRT \frac{\beta x}{1+\beta x} \quad (2.45)$$

cuando $x \rightarrow 1$ y $\beta \gg 1$, se tiene

$$\left(\frac{d\pi}{d\ln x}\right) = \Gamma sRT \quad (2.46)$$

La ecuación (2.46), al igual que la ecuación de adsorción de Gibbs, predice la concentración superficial máxima cuando $(d\pi/d\ln x)$ es máxima (ec 2.23).

Referencias

- [1] Jaycock, M. J.; Parfitt, G. D. *Chemistry of Interfaces*, 1ra ed., John Wiley & Sons, Sussex, 1981. Capítulo 2.
- [2] Maron, S.; Prutton, C. *Principles of Physical Chemistry*, 4ta ed., The Macmillan Company, Nueva York, 1965. Capítulo 20.
- [3] Hiemenz, P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2da ed., Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1986. Capítulos 6 y 7.
- [4] Matubayasi, N.; Ken Takayama, K.; Ohata, T. Thermodynamic Quantities of Surface Formation of Aqueous Electrolyte Solutions: IX. Aqueous Solutions of Ammonium Salts. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*, 209-213.
- [5] Marubayasi, N.; Tsunetomo, K.; Sato, I.; Akizuki, R.; Morishita, T.; Matuzawa, A.; Natsukari, Y. Thermodynamic Quantities of Surface Formation of Aqueous Electrolyte Solutions. IV. Sodium Halides, Anion Mixtures, and Sea Water. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 444-456.
- [6] Matubayasi, N.; Nishiyama, A.; Thermodynamic Quantities of Surface Formation of Aqueous Electrolyte Solutions. VI. Comparison with Typical Nonelectrolytes, Sucrose and Glucose. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 910-913.
- [7] Adamson, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3ra ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1976. Capítulo 2.
- [8] Fawcett, W. R. *Liquids, Solutions and Interfaces: from Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details*, 1ra ed., Oxford University Press, Nueva York, 2004. Capítulo 8.

[9] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*, 3ra ed, Prentice Hall, Madrid, 2000. Capítulos 2 y 7.

[10] Volmer, M. Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandgleichung für adsorbierte Stoffe. *Z.Phys.Chem.* **1925**, *115*, 253-260.

[11] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plain Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J.Am.Chem.Soc.* **1918**, *40*(9), 1361-1403.

[12] Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir* 1999, *15*, 3279-3282.

CAPÍTULO 3

EQUILIBRIO DISOLUCIÓN-SUPERFICIE

En el Capítulo 2 (Sección 2.3.2) se mostró cómo a partir de la introducción del potencial químico ideal de bulto en la ecuación de adsorción, se obtiene una expresión que permite calcular la concentración superficial a partir de la variación de la presión superficial con respecto a la composición de la disolución. Este acoplamiento dio origen a la ecuación de estado ideal bidimensional. La ecuación propuesta por Volmer, de tipo Van der Waals, contiene sólo un término adicional a la ecuación de estado ideal bidimensional.

Mediante ecuaciones de estado bidimensionales, este Capítulo muestra las expresiones correspondientes para el potencial químico en la superficie y su posterior relación de equilibrio químico entre las fases disolución o volumétrica y la fase superficial. Se presenta el análisis en términos de la idealidad o no idealidad de las fases. Para la disolución, se considera la idealidad en el sentido de la Ley de Raoult; para la superficie, en función del comportamiento de la presión superficial frente a la composición de la disolución.

3.1 Potencial químico en la superficie

Sea la ecuación de adsorción de Gibbs para un sistema binario bajo la segunda convención de Gibbs (i.e., nula concentración superficial del solvente, $\Gamma_1 = 0$)

$$d\pi = \Gamma d\mu \quad (3.1)$$

Para integrar la ecuación (3.1) es necesario describir la concentración superficial Γ en función de la presión superficial π . La ecuación ideal bidimensional (ec 2.29), válida en la región de concentración diluida, acoplada con la ecuación (3.1) conduce a la ecuación

$$d\mu^s = \frac{RT}{\pi} d\pi \quad (3.2)$$

La integración de la ecuación (3.2) desde un estado de referencia ($\pi_0, \mu^{0,s}$) hasta un estado determinado del sistema (π, μ^s) provee el *potencial químico ideal en la superficie*:

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} \quad (3.3)$$

Si el estado de referencia es $\pi_0 = 1$ mN/m, la igualdad de la ecuación (3.3) con el *potencial químico ideal en la disolución* (ec 3.4) (donde el superíndice b obedece al término “*bulk*” usado para referirse a las fases volumétricas),

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln x \quad (3.4)$$

proporciona la definición clásica de *energía estándar de adsorción*, $-\Delta G_{ads}^\circ$:

$$-\Delta G_{ads}^\circ = \mu^{0,s} - \mu^{0,b} = RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (3.5)$$

Este parámetro, construido a partir de estados de referencia distintos: el soluto puro en la disolución y una presión superficial muy baja ($\pi_0 = 1$ mN/m) en la superficie, que se alcanza únicamente en sistemas diluidos, traduce los procesos de transporte disolución-superficie a valores energéticos y permite la comparación de la actividad superficial entre materiales distintos [1].

Si la superficie se describe con la ecuación de Volmer (ec 2.35), el reemplazo de Γ en la ecuación de adsorción de Gibbs permite la evaluación de un potencial químico no ideal en la superficie:

$$d\mu^s = \left(\frac{RT}{\pi} + A_0 \right) d\pi \quad (3.6)$$

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi_0} - (\pi_0 - \pi)A_0 \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) se denomina *potencial químico de Volmer*.

3.2 Equilibrio disolución-superficie

A través de la igualdad del potencial químico del soluto en la disolución (Sección 1.2) y en la fase superficie (Sección 3.1), se establecen las relaciones que caracterizan los cuatro posibles equilibrios disolución-superficie en términos de la idealidad o no idealidad de las fases. La clave para obtener estas expresiones está en seleccionar un estado de referencia común para ambos potenciales químicos. El estado de referencia es el soluto puro; cuando $x = 1$, la presión superficial π es máxima e igual a π° ($\pi^\circ = \sigma_{\text{solvente}}^\circ - \sigma_{\text{solute}}^\circ$). De este modo, los potenciales químicos de referencia en la disolución y en la superficie son idénticos y se cancelan ($\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$).

3.2.1 Equilibrio disolución ideal- superficie ideal

Si la superficie obedece la ecuación de estado ideal bidimensional, al menos en la región diluida, el potencial químico en la superficie es (Sección 3.1)

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \frac{\pi}{\pi^\circ} = \mu^{0,s} + RT \ln \pi^* \quad (3.8)$$

En la ecuación (3.8), el estado de referencia es el soluto puro ($x = 1$); la presión superficial correspondiente es máxima e igual a π° . La presión superficial π normalizada respecto π° se denomina *presión superficial reducida* π^* ,

$$\pi^* = \frac{\pi}{\pi^\circ} \quad (3.9)$$

La ventaja de seleccionar al compuesto puro como estado de referencia, común al del potencial químico en la disolución (Sección 1.4), es la de cancelar los potenciales de referencia ($\mu^{0,s} = \mu^{0,b}$). El resultado de la igualdad de los potenciales químicos ideales (ec 3.4 y ec 3.8) es

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = 0 \quad (3.10a)$$

$$\pi^* = x \quad (3.10b)$$

Las ecuaciones (3.10 *a* y *b*) se satisfacen cuando la tensión superficial de la solución σ es la suma de la tensión superficial de los componentes puros ponderadas por su fracción molar; entonces, la tensión superficial presenta un comportamiento tipo Raoult. Para un sistema binario:

$$(3.11) \quad \sigma = x_1 \sigma_1^\circ + x_2 \sigma_2^\circ \quad \forall x$$

Si:
$$\pi = \sigma_1^\circ - \sigma \quad \forall x \quad (3.12)$$

Entonces:
$$\pi = \pi^\circ x_2 \quad \forall x \quad (3.13)$$

$$\pi^* = (\pi/\pi^\circ) = x_2 \quad \forall x \quad (3.14)$$

El hecho de que el equilibrio disolución ideal-superficie ideal se satisfaga cuando π obedece la ley de Raoult es consecuencia directa de seleccionar al soluto puro como estado de referencia. Como se muestra en la Figura 3.1, este comportamiento es el único comportamiento lineal en el que en realidad se alcanza la presión máxima π° cuando $x \rightarrow 1$.

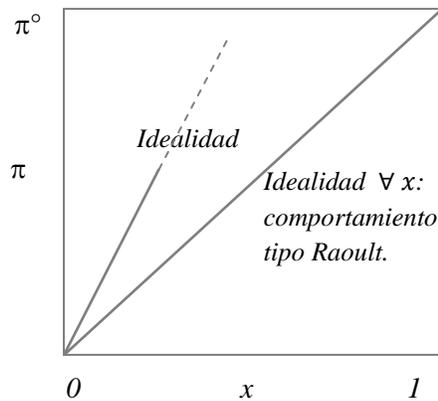


Figura 3.1. Comportamiento ideal de la presión superficial.

La *isoterma ideal* (ec 3.15) relaciona linealmente la composición de la disolución x y la fracción de espacios ocupados en la superficie θ (ver Sección 2.1.1).

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} = \beta x \quad (3.15)$$

donde β es el parámetro que mide el efecto liofóbico. En el caso de líquidos no electrolitos, $\beta \geq 1$. Mientras mayor sea β , mayor es la tendencia del soluto de transferirse a la superficie. Si $\beta = 1$, no hay reparto del soluto entre la disolución y la superficie. A continuación, se demostrará que en un equilibrio disolución ideal-superficie ideal, $\beta = 1$.

3.2.1.1 Ausencia de reparto del soluto entre la disolución y la superficie en un equilibrio disolución ideal-superficie ideal.

La ecuación ideal bidimensional (que sólo apela al comportamiento lineal de π en función de x en la región diluida) puede expresarse en términos de θ o de β de acuerdo a la ecuación (3.15):

$$\pi = \Gamma_s RT \theta \quad (3.16)$$

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (3.17)$$

Si π obedece la ley de Raoult, la pendiente de π vs x es $\pi^\circ \forall x$; en correspondencia a las ecuaciones (3.16) y (3.17), cuando $x \rightarrow 1$, $\Gamma \rightarrow \Gamma_s$, $\theta \rightarrow 1$ y $\pi \rightarrow \pi^\circ$, se obtiene

$$\pi^\circ = \Gamma_s RT \quad (3.18)$$

$$\pi^\circ = \Gamma_s RT \beta \quad (3.19)$$

Las ecuaciones (3.18) y (3.19) son iguales, por lo tanto $\beta = 1$; se concluye que en un equilibrio disolución ideal-superficie ideal no hay reparto disolución-superficie.

De la ecuación ideal bidimensional y su límite cuando $x \rightarrow 1$ (ec 3.18) se obtiene que

$$\theta = \pi^* \quad (3.20)$$

lo que significa que en un equilibrio disolución ideal-superficie ideal, π^* equivale a la composición de la superficie. Por consiguiente,

$$\theta = \pi^* = x \quad (3.21)$$

3.2.2 Equilibrio disolución ideal – superficie no ideal

Una superficie es no-ideal si la relación entre π y x no es lineal. Para describir una superficie no ideal se ha recurrido a la ecuación de Volmer. De la igualdad del potencial químico ideal de bulto (ec 3.4) y el potencial químico de Volmer (ec 3.7), con el soluto puro como estado de referencia común ($x = 1, \pi = \pi^\circ$), se obtiene

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) \quad (3.22)$$

donde la constante z° es, en analogía al caso volumétrico ($z = Pv/RT$), el *coeficiente de compresibilidad bidimensional*:

$$z^\circ = \frac{\pi^\circ A_0}{RT} \quad (3.23)$$

De acuerdo a la ecuación (3.22), el equilibrio disolución ideal – superficie no ideal se identifica cuando la función $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ es una recta con ordenada al origen cero y pendiente z° .

3.2.3 Equilibrio disolución no ideal – superficie ideal

En la disolución, el *coeficiente de actividad* γ es el parámetro que indica la magnitud de la desviación de la idealidad:

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \gamma(x) x = \mu^{0,b} + RT \ln x + RT \ln \gamma(x) \quad (3.24)$$

donde γ es función de la composición x y la temperatura T .

El resultado de la igualdad del potencial químico no ideal en disolución (ec 3.24) y el potencial químico ideal en la superficie (ec 3.8) es una expresión para el cálculo de γ en función de x y π^* :

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = \ln \gamma \quad (3.25.a)$$

$$\gamma = \frac{\pi^*}{x} \quad (3.25.b)$$

En la región diluida, el coeficiente de actividad es constante y corresponde al *coeficiente de actividad a dilución infinita* γ^∞ :

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln x + RT \ln \gamma^\infty \quad (3.26)$$

por lo tanto,

$$\gamma^\infty = \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (3.27)$$

De acuerdo a las condiciones a partir de las cuales proviene la expresión para el cálculo de γ^∞ , es de esperarse que si al representar π^* vs x se observa un comportamiento lineal en la región diluida -un indicador de la idealidad de la superficie cuando menos en este intervalo de concentración-, el coeficiente de actividad pueda calcularse a partir de la pendiente que describe esta función. Sin embargo, Gracia-Fadrique et al. [1] reportan que los valores de γ^∞ de n -alcoholes en agua calculados con la ecuación (3.27) no coinciden con γ^∞ provenientes del equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura a pesar del comportamiento lineal de π vs x en la región diluida. La presión superficial de varios sistemas binarios no acuosos {benceno + tolueno, benceno + 1,4-dioxano, clorobenceno + tolueno, nitrobenceno + 1,4-dioxano, etanol +

metanol, tetracloruro de carbono + cloroformo} muestra un comportamiento lineal en todo el intervalo de concentración (i.e., $\pi^* = x$); por lo tanto, el valor de γ^∞ predicho por la ecuación (3.27) es unitario; se trata en realidad de un equilibrio disolución ideal-superficie ideal.

En la Sección 3.2.1 se mostró que cuando la tensión superficial obedece la ley de Raoult, el equilibrio correspondiente es el de una disolución ideal-superficie ideal. En este caso, podría pensarse que cuando la disolución es ideal en todo el intervalo de concentración ($\gamma = 1, \forall x$), es necesario que la superficie sea ideal. Generalmente, $\gamma = 1$ sólo en la región concentrada, por lo que la única forma en que la superficie puede ser ideal en este ámbito de concentración es si $\pi^* = x \forall x$ (ver Figura 3.1). Además, si $\gamma = 1$ en la región diluida, entonces γ es constante e igual a la unidad en *todo* el intervalo de composición y por lo tanto, la superficie también es ideal en todo el intervalo. Sin embargo, el contraejemplo a esta aseveración es la existencia del equilibrio disolución ideal – superficie no ideal. Un ejemplo de este caso es el sistema {agua + etilenglicol}. A pesar de que el comportamiento de π vs x no es lineal (Figura 3.2), la representación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ (Figura 3.3) muestra que la disolución de este sistema es ideal mientras que la superficie no lo es: la recta parte del origen y la pendiente es z° (ec 3.22). Kojima et al. [2] reportan valores unitarios de γ^∞ de etilenglicol en agua en un intervalo de temperatura de 297.45 a 338.05 K.

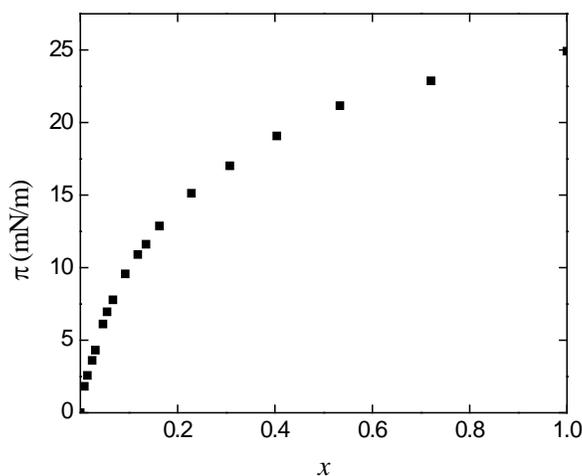


Figura 3.2. Etilenglicol (x) + agua (1-x). T = 303.15 K
 Fuente: Nakanishi et al. (1971) [3].

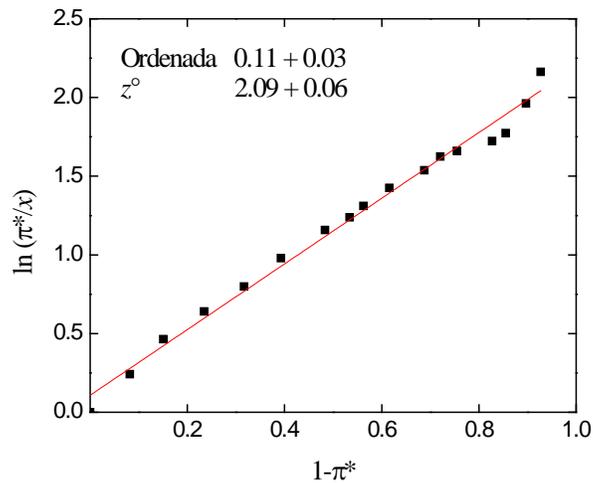


Figura 3.3. Etilenglicol (x) + agua (1-x) a T = 303.15 K. Valor de la ordenada al origen y z° provenientes de la regresión lineal de acuerdo a la ecuación (3.22).
Fuente: Nakanishi et al. (1971) [3].

3.2.4 Equilibrio disolución no ideal – superficie no ideal

De la igualdad del potencial químico no ideal (ec 3.24) y del potencial químico de Volmer (ec 3.7), se tiene

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) + \ln \gamma(x) \quad (3.28)$$

Si el interés se restringe al intervalo de concentración diluido, el coeficiente de actividad es constante y se escribe de la forma

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (3.29)$$

De acuerdo a las ecuaciones (3.28) y (3.29), es posible determinar γ a partir de la representación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$. Al establecer un equilibrio no ideal disolución-superficie, Gracia-Fadrique et al. [1] obtuvieron valores de γ^∞ de n-alcoholes en agua iguales a los reportados en la literatura vía

equilibrio líquido-vapor. En el régimen de concentración diluido, la pendiente de la función es constante e igual al coeficiente de compresibilidad bidimensional z° . La ordenada al origen de esta recta es $\ln \gamma^\infty$, como se observa en la Figura 3.4. A medida que la concentración aumenta, se presenta una discontinuidad en la pendiente.

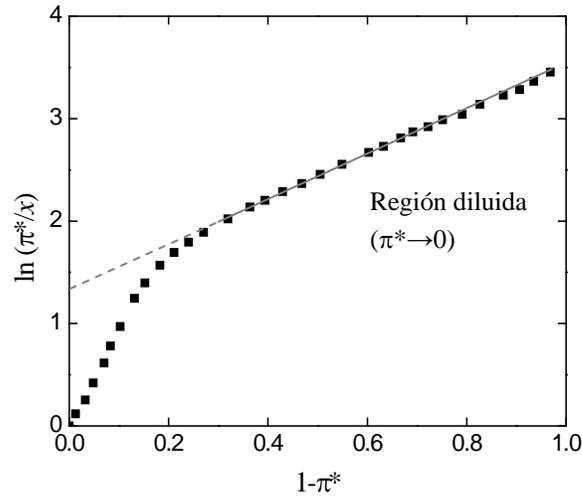


Figura 3.4. Etanol (x) + agua (1-x) a T = 298.15 K

Fuente: Strey et al. (1999) [4].

La introducción de una función $\gamma(x)$ en la ecuación (3.28) permite el cálculo del coeficiente de actividad en todo el intervalo de composición. Brocos et al. [5] propusieron la función de Margules de tres subíndices:

$$\ln \gamma(x) = (\alpha + 2\beta x)(1 - x)^2 \quad (3.30)$$

donde

$$\alpha = \ln \gamma_2^\infty$$

$$\alpha + \beta = \ln \gamma_1^\infty$$

(1): solvente, (2): soluto

Al introducir la ecuación (3.30) en la ecuación (3.28) se tiene

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z^\circ(1 - \pi^*) + (\alpha + 2\beta x)(1 - x)^2 \quad (3.31)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación (3.31) es más significativo en la región diluida, mientras que el segundo, en la región saturada debido a que $(1-\pi^*)$ tiende a cero más rápidamente que $(1-x)^2$ como muestra la Figura 3.5. Por lo tanto, en la región diluida, la ecuación (3.31) se reduce a la ecuación (3.29):

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) + \alpha = z^\circ(1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (3.32)$$

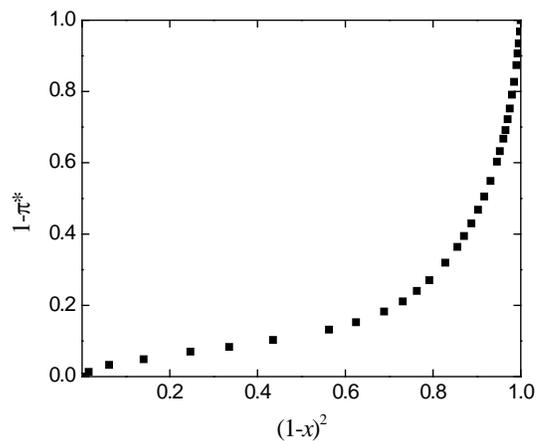


Figura 3.5. Etanol (x) + agua (1-x) a T = 298.15 K
Fuente: Strey et al. (1999) [4].

La aplicabilidad de la ecuación (3.31) se limita a sistemas en los que $\pi^* \geq x$ en todo el intervalo de composición (Figura 3.6); de lo contrario, $\ln(\pi^*/x)$ sería una función decreciente de $(1-\pi^*)$ y z° adoptaría valores negativos que no corresponden a su definición (ec 3.23) en la que sólo se involucran cantidades positivas.

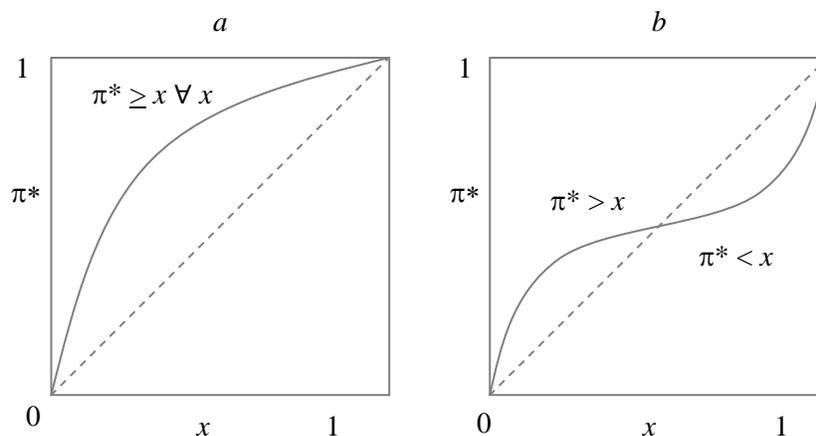


Figura 3.6. a) La presión superficial reducida π^* es mayor a x en todo el intervalo de composición. **b)** Ejemplo en el que en un intervalo de composición, $\pi^* < x$.

La ecuación (3.28) es la expresión general que contiene los equilibrios disolución-superficie descritos en las secciones anteriores bajo las restricciones correspondientes: si la disolución es ideal, el coeficiente de actividad es unitario, i.e., $\ln \gamma = 0$, y la ecuación (3.28) se reduce a la ecuación (3.22). Si, además, la superficie es ideal ($z^\circ = 0$), se obtiene la ecuación (3.10a). Si únicamente la superficie es ideal, se obtiene la ecuación (3.25a).

La ecuación (3.28) contiene toda la información de interés en este estudio y puede ser empleada como herramienta para analizar los diferentes casos de equilibrio disolución-superficie. De la morfología de la gráfica $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ es posible identificar los potenciales químicos en competencia, como se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Identificación del tipo de equilibrio disolución-superficie de acuerdo a la representación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ (ec 3.29)

<i>Equilibrio disolución-superficie</i>		<i>Pendiente</i>	<i>Ordenada</i>
<i>Ideal – Ideal</i>	Recta horizontal	0	0
<i>Ideal – No Ideal</i>	Recta que parte del origen	z°	0
<i>No Ideal – Ideal</i>	Recta horizontal	0	$\ln \gamma (=0)$
<i>No Ideal – No Ideal</i>	Recta en la región diluida. Discontinuidad de la pendiente en la región concentrada	z°	$\ln \gamma^\circ$

Referencias

- [1] Gracia-Fadrique, J.; Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A., Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data. *Langmuir* **2002**, *18*, 3604-3608.
- [2] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring Methods of Infinite Dilution Activity Coefficients and a Database for Systems Including Water. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *131*, 145-179.
- [3] Nakanishi, K.; Matsumoto, T.; Hayatsu, M. Surface Tension of Aqueous Solutions of Some Glycols. *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16* (1), 44–45.
- [4] Strey, R.; Viisanen, Y.; Aratono, M.; Kratochvil, J.; Yin, Q.; Friberg, S. On the Necessity of Using Activities in the Gibbs Equation. *J.Phys.Chem. B* **1999**, *103*, 9112-9116.
- [5] Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A.; Gracia-Fadrique, J. A proposal for the Prediction of Binary Mixture Activity Coefficients from Surface Tensión Measurements Throughout the Entire Concentration Range. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260* (2), 343-353.

CAPÍTULO 4

MEDICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial del agua y de los acetatos puros, y de las mezclas binarias acuosas se midió con el tensiómetro TVT2 (Lauda), basado en el método de volumen de gota, a 298.15 K. El intervalo de composición de los sistemas estudiados está limitado por su miscibilidad.

Las soluciones acuosas binarias se prepararon por masa en una balanza analítica SHIMADZU con sensibilidad de 10^{-4} g. Se usaron probetas de vidrio Pyrex de 25 cm³ con tapón de vidrio. Primero se pesó el agua en la probeta por ser el componente con menor presión de vapor y posteriormente se adicionó el acetato para disminuir el error causado por evaporación. Los acetatos se pesaron en jeringas de vidrio Hamilton de 1 mL y 100 μ L. El error estimado de la fracción molar es $< \pm 10^{-3}$.

4.1 Principio del método de volumen de gota

El método de volumen de gota para la determinación de la tensión superficial se basa en la igualdad de la fuerza de tensión superficial y la fuerza de atracción gravitacional, principio que se conoce como Ley de Tate. Se deja caer una gota de un líquido contenido en una cánula o capilar. Si el radio de la sección más estrecha de la gota en el momento de inestabilidad es igual al radio de la punta de la cánula y el líquido se divide en este punto (Figura 4.1), la tensión superficial ejercida en el perímetro del capilar (ecs 4.1 y 4.2) es igual al peso de la gota [1,2].

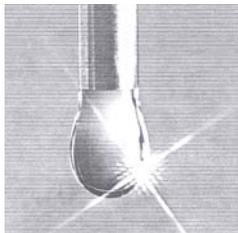


Figura 4.1. Gota pendiente.
Método de volumen de gota [2].

$$m g = p \sigma \quad (4.1)$$

$$V \rho g = 2 \pi r \sigma \quad (4.2)$$

donde m , ρ y V son la masa, la densidad y el volumen de la gota, respectivamente, σ es la tensión superficial, r es el radio de la punta de la cánula, p es su perímetro y g es la constante de aceleración debida a la gravedad. De acuerdo a la ecuación (4.2), conocidos la densidad del líquido y el radio del capilar, la tensión superficial puede determinarse a partir del volumen de una gota.

Para superar los inconvenientes de esta simple teoría implicados en el proceso de separación de la gota de la cánula (Figura 4.2), Harkins y Brown propusieron factores de corrección f en función del parámetro adimensional $r/V^{1/3}$ [3].

$$\sigma = \frac{V \rho g}{2 \pi r f} \quad (4.3)$$

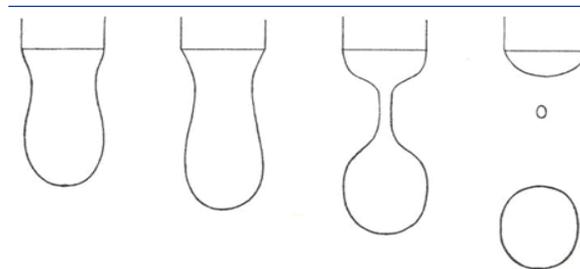


Figura 4.2. (a) Formación de una cintura en la gota, (b) incremento de longitud y estrechamiento, (c) formación de dos gotas unidas por un hilo delgado de líquido, (d) desprendimiento de la gota más grande; la pequeña permanece adherida al capilar; este remanente de líquido hace inexacta la ecuación (4.2) [3].

4.2 Tensiómetro TVT2 (Tropfen Volumen Tensiometer, LAUDA)

El tensiómetro TVT2 (Figura 4.3) está conformado por una base sobre la que se yergue un marco fijo que funge como carril para una barrera móvil y como soporte de un cubo de acrílico desmontable. Por el cubo circula el líquido termostático y en él se coloca una jeringa de vidrio que contiene la muestra. La barrera móvil es la encargada de presionar el émbolo de la jeringa; su ascenso y descenso se gobiernan desde la unidad de control. Sobre la base también descansa una cámara provista con un detector óptico en la que se reciben las gotas en una celda de cuarzo que puede retirarse para su lavado. El líquido termostático circula por esta cámara.

Para mantener la temperatura constante se usó un baño HAAKE NK22 con sensibilidad de 1 K con agua. La temperatura se monitoreó con un termómetro Traceable con sensibilidad de 0.01 K. La variación de la temperatura fue $< \pm 0.03$ K.

El fabricante provee el software Drop-Volume-Tensiometer TVT2 en ambiente Windows con el que se reportan los resultados.

4.2.1 Técnica experimental

El cubo de acrílico con la jeringa cargada con la solución se coloca en el soporte del tensiómetro. Desde la unidad de control se desplaza la barrera móvil hacia abajo hasta que presiona el émbolo de la jeringa y cae en la celda la primera gota detectada por el sensor óptico. En la celda de cuarzo se vertieron previamente ~5 mL de la muestra. Antes de iniciar una medición, se dejaron transcurrir 10 a 15 minutos para alcanzar el equilibrio líquido-vapor en la cámara de la celda, así se obtiene una atmósfera saturada de la solución y se evita la pérdida de soluto por evaporación. El sistema cerrado es una ventaja sobre otros equipos de medición. La tensión superficial también se midió por el método de presión máxima de burbuja a 293.15 K y se realizaron algunas mediciones con el método del anillo de DuNöuy. Con estos métodos no se prevenía la evaporación de los acetatos. Los resultados se reportan en el Anexo A.

- a) Unidad de control. a.1) botón de encendido. a.2) botones “up/down”.
- b) Baño de control de temperatura.
- c) Barrera fija.
- d) Barrera móvil .
- e) Sensores de barrera móvil.
- f) Cubo de acrílico
- g) Soporte del bloque
- h) Perillas del soporte
- i) Jeringa. i.1) émbolo. i.2) cánula.
- j) Celda de cuarzo
- k) Cámara de la celda
- l) Cubierta de la cámara
- m) Sensor óptico (cuenta el número de gotas)
- n) Nivel
- o) Perillas reguladoras de nivel.

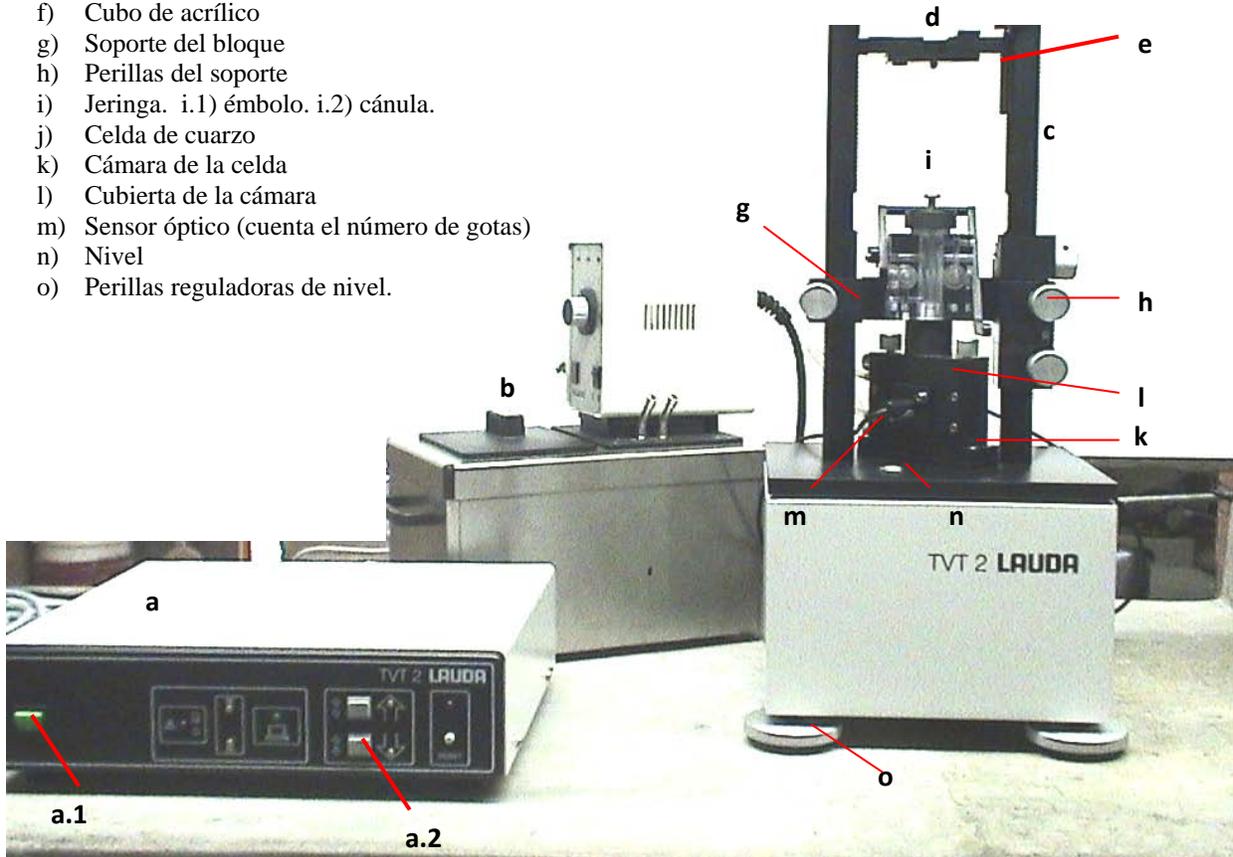


Figura 4.3. Tensiómetro de volumen de gota TVT2 (Lauda).

Para iniciar una medición se introducen los parámetros requeridos por el software del TVT2:

Tabla 4.1. Parámetros requeridos por el software TVT2 (Lauda)

<i>Parámetro</i>		<i>Observaciones</i>
Nombre de la muestra		
Usuario		
Temperatura	25 °C	
Modo	Estándar	velocidad constante de formación de gota
Volumen de la jeringa	2.5 mL	
Radio del capilar	1.385 mm	reportado por el fabricante
Concentración	0 g/mL	las soluciones son muy diluidas
Diferencia de densidad	0.997 g/mL	$\rho_{\text{solución}} - \rho_{\text{aire seco}}$ $\rho_{\text{aire seco}} = 0.001 \text{ g/mL}^a$; $\rho_{\text{solución}} = \rho_{\text{agua}}^{a,*}$
Número de ciclos	30	
Gotas/ciclo	1	se reporta el valor de σ de cada gota
Creación de la gota	Reducción de la velocidad: ON Tiempo de formación: 0.40 s/ μ L	en el momento de mayor inestabilidad de la gota
Barrera de luz	200 μ m	recomendación del fabricante para prevenir la multidetección de gotas

(*) Para los líquidos puros se usó la densidad respectiva:

Tabla 4.1a. Densidad de líquidos puros a 298.15 K^a

	ρ (g/mL)
<i>agua</i>	0.9979
<i>acetato de metilo</i>	0.9279
<i>acetato de etilo</i>	0.8946
<i>acetato de propilo</i>	0.8830
<i>acetato de butilo</i>	0.8764

a) Riddick et al. (1986) [4].

Una vez introducidos los parámetros se inicia la serie de medición. Un ejemplo del reporte de medición se muestra en la Figura 4.4.

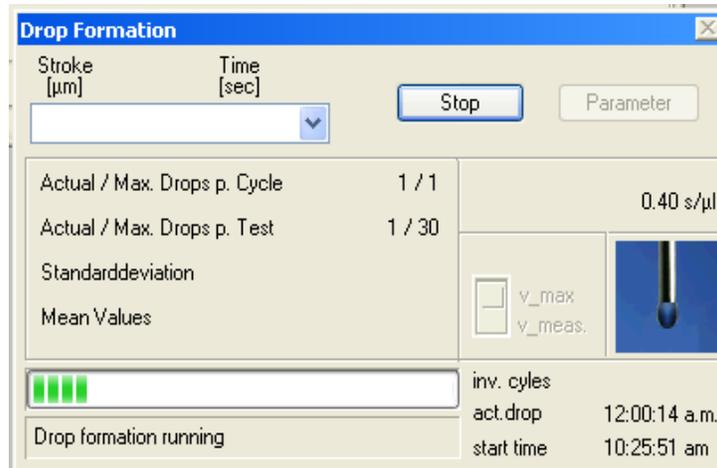


Figura 4.4. Reporte de avance de medición

Concluido el número de ciclos, la barrera móvil se detiene. El usuario desplaza desde la unidad de control la barrera móvil hacia arriba, la cual se detiene automáticamente al presionar los sensores. Con las perillas se sube el soporte para desmontar el bloque con la jeringa. Al cambiar de muestra se lavó la jeringa y la celda 5 o 6 veces con agua destilada y después con una porción de la siguiente muestra a medir.

La tensión superficial, volumen de la gota y tiempo de formación se reportan en una tabla. Los valores de tensión superficial también se visualizan en una gráfica en función del número de gota (Figura 4.5). Ambas pueden ser exportadas a Microsoft Excel.

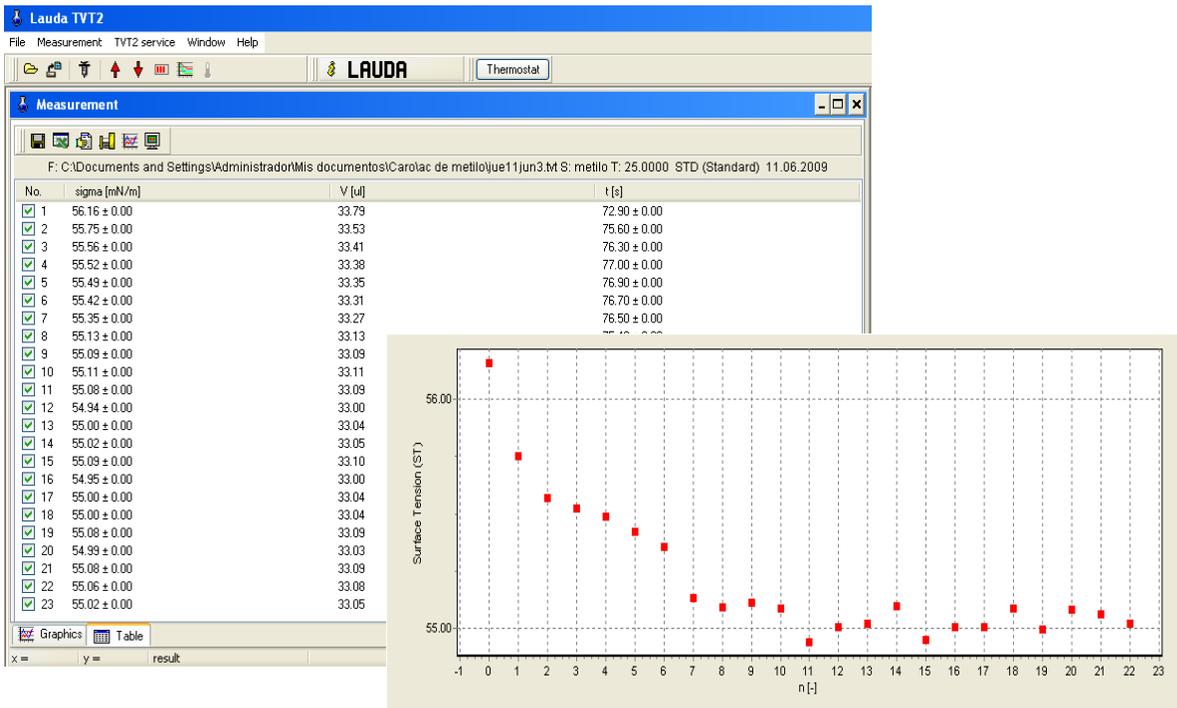


Figura 4.5. Tabla y gráfica de resultados

El valor de tensión superficial reportado en el Capítulo 5 es el de mayor repetitividad. El error estimado es ± 0.1 mN/m para las mezclas binarias y ± 0.05 mN/m para los líquidos puros.

Referencias

[1] Jaycock, M. J.; Parfitt, G. D. Chemistry of Interfaces, 1ra ed., John Wiley & Sons, Sussex, 1981. Capítulo 3.

[2] Manual de Operación del Tensiómetro TVT2. Lauda, 2004.

[3] Adamson, A. Physical Chemistry of Surfaces, 3ra ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1976. Capítulo 2.

[4] Riddick, J.; Bunger, W.; Sakano, T. Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purifications. Volumen II. 4ta ed., John Wiley & Sons. 1986.

CAPÍTULO 5 RESULTADOS

5.1 Tensión superficial

5.1.1 Líquidos puros

La tensión superficial de los líquidos puros σ^o (Tabla 5.1) determinada con el método de volumen de gota (Tensiómetro TVT2, Lauda) coincide con valores reportados en la literatura obtenidos a partir de distintas técnicas experimentales.

Tabla 5.1. Distribuidor, pureza y tensión superficial σ^o de líquidos puros a 298.15 K

	No.CAS	este trabajo			literatura		
		distribuidor	pureza	σ^o (mN/m)	σ^o (mN/m)	ref.	método
<i>acetato de metilo</i>	[79-20-9]	Sigma-Aldrich	99%	24.79	24.1	<i>a</i>	
<i>acetato de etilo</i>	[141-78-6]	J.T. Baker	99.87%	23.93	22.55	<i>a</i> ^{303.15 K}	Du Noüy capilaridad
					23.70	<i>b</i>	
					23.75	<i>a</i> ^{293.15 K}	
					23.82	<i>c</i>	
<i>acetato de propilo</i>	[109-60-4]	Sigma-Aldrich	99.5%	24.22	23.10	<i>a</i> ^{303.15 K}	gota pendiente gota pendiente
					23.91	<i>d</i>	
					23.99	<i>e</i>	
					24.28	<i>a</i> ^{293.15 K}	
<i>acetato de butilo</i>	[123-86-4]	Sigma-Aldrich	99.5%	24.91	23.29	<i>f</i> ^{303.15 K}	Du Noüy capilaridad gota pendiente
					23.98	<i>a</i> ^{303.15 K}	
					24.30	<i>g</i>	
					24.89	<i>e</i>	
					25.09	<i>a</i> ^{293.15 K}	

a) Riddick et al. (1986) [1]. *b)* Habrdova et al. (2004) [2]. *c)* Shipp y Hemmati (1970) [3]. *d)* Deng et al. (2007) [4].
e) Yang et al. (2007) [5]. *f)* Johnson et al. (2008) [6]. *g)* Washburn y Shildneck (1933) [7].

5.1.2 Sistemas Binarios

La tensión superficial σ , la presión superficial π ($\pi = \sigma_{\text{agua}}^{\circ} - \sigma$) y la presión superficial reducida π^* ($\pi^* = \pi / (\sigma_{\text{agua}}^{\circ} - \sigma_{\text{acetato}}^{\circ}) = \pi / \pi^{\circ}$) de las mezclas binarias {agua + acetato} en función de la fracción molar de acetato x se muestran en la Tabla 5.2. El intervalo de concentración en el que se efectuaron las mediciones está limitado por la miscibilidad de cada sistema.

Tabla 5.2. Tensión superficial σ , presión superficial π y presión superficial reducida π^* de las mezclas binarias acuosas {agua + acetato} a 298.15 K

x	σ (mN/m)	π (mN/m)	π^*	x	σ (mN/m)	π (mN/m)	π^*
<i>acetato de metilo (x) + agua (1-x)</i>							
0	71.57	0	0	0.0214	46.68	24.89	0.53
0.0040	61.87	9.70	0.21	0.0245	44.35	27.22	0.58
0.0047	60.57	11.00	0.24	0.0290	42.63	28.94	0.62
0.0056	59.67	11.90	0.25	0.0341	40.26	31.31	0.67
0.0069	57.62	13.95	0.30	0.0433	36.64	34.93	0.75
0.0093	54.72	16.85	0.36	0.0523	33.49	38.08	0.81
0.0115	53.25	18.32	0.39	0.0586	31.61	39.96	0.85
0.0147	49.91	21.66	0.46	0.0702	29.12	42.45	0.91
0.0183	48.18	23.39	0.50	1	24.79	46.78	1
<i>acetato de etilo (x) + agua (1-x)</i>							
0	71.57	0	0	0.0044	51.16	20.42	0.43
0.0011	62.08	9.49	0.20	0.0054	48.98	22.59	0.47
0.0013	60.95	10.62	0.22	0.0061	47.92	23.65	0.50
0.0014	60.43	11.14	0.23	0.0080	44.22	27.35	0.57
0.0017	59.33	12.24	0.26	0.0089	43.31	28.26	0.59
0.0018	58.80	12.77	0.27	0.0118	41.37	30.20	0.63
0.0025	56.64	14.93	0.31	0.0141	38.97	32.60	0.68
0.0033	54.17	17.41	0.37	1	23.93	47.64	1
<i>acetato de propilo (x) + agua (1-x)</i>							
0	71.57	0	0	0.0010	53.70	17.87	0.38
0.00017	65.86	5.71	0.12	0.0011	53.49	18.08	0.38
0.00023	64.54	7.03	0.15	0.0012	53.22	18.35	0.39
0.00031	62.64	8.93	0.19	0.0014	50.93	20.64	0.44
0.00031	63.23	8.34	0.18	0.0014	51.11	20.46	0.43
0.00038	61.64	9.93	0.21	0.0016	49.17	22.40	0.47
0.00041	61.43	10.14	0.21	0.0016	49.30	22.27	0.47
0.00049	60.29	11.28	0.24	0.0021	46.76	24.81	0.52
0.00052	59.40	12.17	0.26	0.0024	45.44	26.13	0.55
0.00057	59.02	12.55	0.27	0.0032	42.65	28.92	0.61

0.00071	57.47	14.10	0.30	0.0035	41.31	30.26	0.64
0.00074	56.94	14.63	0.31	0.0037	40.63	30.94	0.65
0.0008	56.17	15.41	0.33	0.0038	40.55	31.02	0.66
0.0010	54.38	17.19	0.36	1	24.22	47.35	1

acetato de butilo (x) + agua (1-x)

0	71.57	0	0	0.00022	57.50	14.07	0.30
0.000080	63.74	7.83	0.17	0.00027	55.53	16.04	0.34
0.000080	64.49	7.08	0.15	0.00034	53.31	18.26	0.39
0.000088	63.71	7.86	0.17	0.00044	51.12	20.45	0.44
0.000088	64.30	7.27	0.16	0.00054	49.09	22.48	0.48
0.00010	62.60	8.97	0.19	0.00067	46.90	24.67	0.53
0.00012	61.81	9.76	0.21	0.00075	45.57	26.00	0.56
0.00013	61.47	10.10	0.22	0.00081	44.42	27.15	0.58
0.00014	61.15	10.42	0.22	0.00093	43.10	28.47	0.61
0.00017	59.30	12.27	0.26	1	24.91	46.66	1

Los valores de tensión superficial del sistema {agua + acetato de etilo} coinciden con resultados reportados en la literatura (Figura 5.1). Los datos del sistema {agua + acetato de butilo} muestran mayor desviación respecto a los valores reportados por Washburn y Shildneck [7] a medida que la concentración aumenta. No se encontraron datos reportados de tensión superficial de los sistemas {agua + acetato de propilo} y {agua + acetato de butilo}.

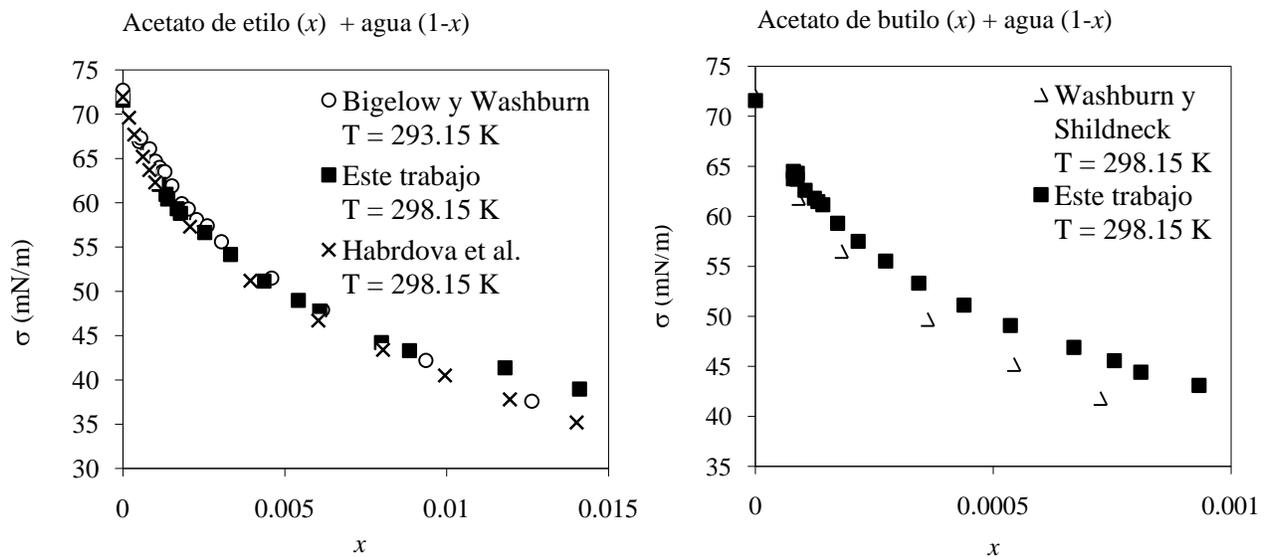


Figura 5.1. Tensión superficial σ de los sistemas {agua + acetato de etilo} y {agua + acetato de butilo} a 298.15 K. Fuentes: Bigelow y Washburn (1928) [8]. Habrdova et al. (2004) [2]. Washburn y Shildneck (1933) [7].

La Figura 5.2 muestra la variación de π en función de x para los diferentes sistemas.

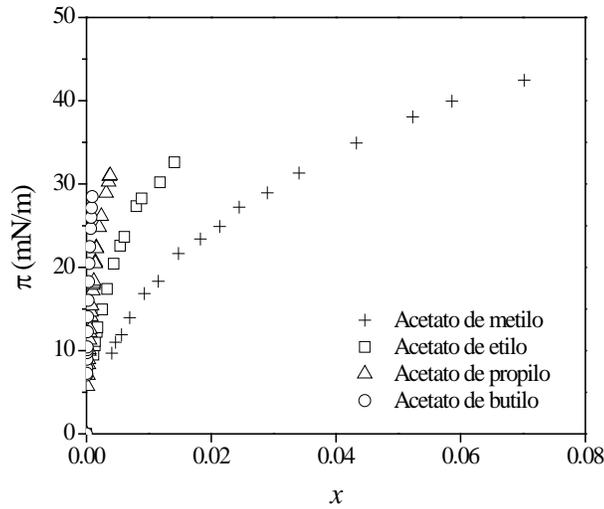


Figura 5.2. Presión superficial reducida π^* de los sistemas {agua + acetato} a 298.15 K

5.1.2.1 Fase acuosa saturada

La fase acuosa saturada de acetato se preparó al añadir acetato al agua hasta observar la segregación de dos fases. Se empleó un embudo de separación sumergido en un baño térmico. Durante una hora, cada quince minutos se agitó el embudo por aproximadamente veinte segundos. Posteriormente, se dejó reposar la mezcla en el baño térmico cinco horas. Antes de separar las fases, se aseguró la limpieza de la salida del embudo. Inmediatamente después de retirar la fase acuosa se midió su tensión superficial.

La tensión superficial de la fase acuosa saturada de acetato σ_{sat} a 298.15 K se reporta en la Tabla 5.3. La presión superficial de saturación es π_{sat} ($\pi_{\text{sat}} = \sigma_{\text{agua}} - \sigma_{\text{sat}}$) y la presión superficial reducida de saturación es π_{sat}^* ($\pi_{\text{sat}}^* = \pi_{\text{sat}} / (\sigma_{\text{agua}} - \sigma_{\text{acetato}}) = \pi_{\text{sat}} / \pi^{\circ}$). No se encontraron valores de σ_{sat} reportados en la literatura. La composición de esta fase no se determinó experimentalmente.

Tabla 5.3. Tensión superficial de la fase acuosa saturada de acetato σ_{sat} a 298.15 K

	σ_{sat}	π_{sat}	π_{sat}^*
<i>acetato de metilo</i>	28.42	43.15	0.92
<i>acetato de etilo</i>	35.99	35.58	0.75
<i>acetato de propilo</i>	38.45	33.12	0.70
<i>acetato de butilo</i>	43.12	28.45	0.61

5.2 Identificación de la presencia de interacciones intermoleculares laterales soluto-soluto en la superficie.

La identificación de interacciones intermoleculares laterales en la superficie puede explicarse a través de una analogía con el caso de gases. En un gas, a presiones elevadas, dados una temperatura y volumen, la presión real es inferior a la ideal, resultado que se atribuye a fuerzas de atracción intermolecular. Lo mismo ocurre en una superficie, las interacciones intermoleculares soluto-soluto se manifiestan en una disminución de la razón de incremento de la presión superficial π respecto a la composición x . La diferencia entre el caso volumétrico y superficial radica en que, al variar el volumen de un gas, puede alcanzarse la presión deseada; no sucede lo mismo si se manipula el área de una superficie.

Olvera [9] mostró que un cambio de régimen en las coordenadas π (ó π^*) vs $\ln x$ es evidencia de la aparición de interacciones laterales soluto-soluto. Un ejemplo se muestra en la Figura 5.3.

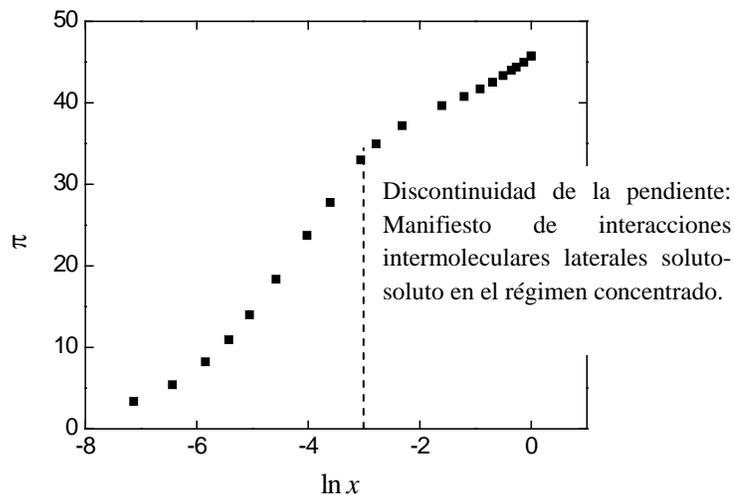


Figura 5.3. Identificación de interacciones moleculares laterales en la superficie. Sistema {agua + ácido propiónico} a 298.15 K.
Fuente: Granados et al. (2006) [10].

Los sistemas {agua + acetato} estudiados en este trabajo no muestran interacciones intermoleculares laterales soluto-soluto en el intervalo de composición estudiado (Figura 5.4) aún en las cercanías del límite de solubilidad; por lo tanto, son susceptibles de representarse por el modelo de de Langmuir (ec 2.44) [9].

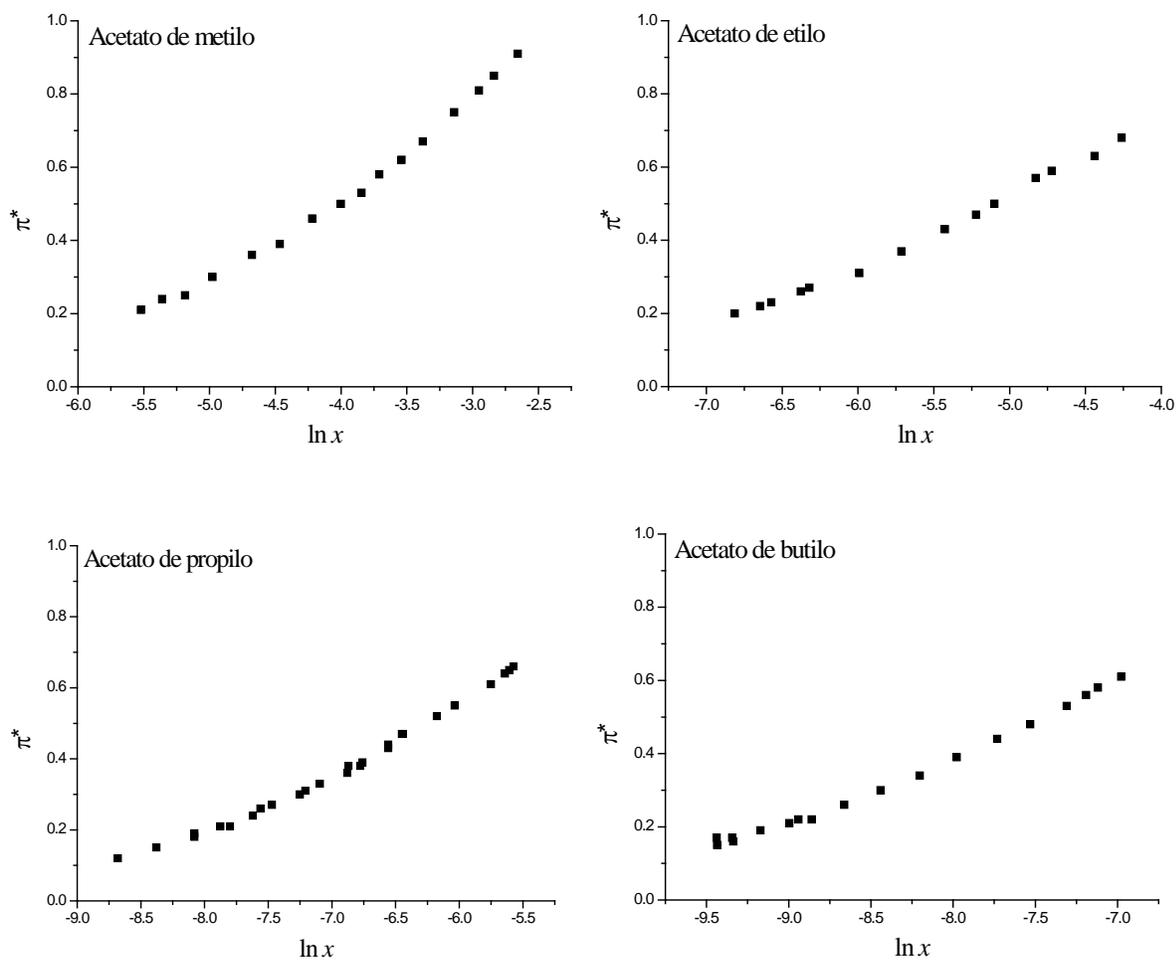


Figura 5.4. No hay evidencia de interacciones intermoleculares laterales en la superficie de los sistemas {agua + acetato} a 298.15 K

5.2.1 Ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir

Uno de los postulados bajo los que se construye la ecuación de Langmuir (ec 5.1) es la ausencia de interacciones intermoleculares laterales soluto-soluto

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (5.1)$$

donde Γ_s es la concentración superficial máxima o de saturación, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura y β el parámetro que mide el efecto liofóbico.

La ecuación (5.1) puede reescribirse en términos de la presión superficial reducida π^* , al dividir ambos lados de la ecuación por la presión superficial máxima π° :

$$\pi^* = z^\circ^{-1} \ln(1 + \beta x) \quad (5.2)$$

donde z° ($z^\circ = \pi^\circ / \Gamma_s RT$) es el *coeficiente de compresibilidad bidimensional en condiciones de saturación superficial* a la temperatura del sistema.

Los valores de z° y β de Langmuir de los sistemas {agua + acetato} reportados en la Tabla 5.4 se obtuvieron de acuerdo a la ecuación (5.2) a partir de un ajuste no lineal de π^* vs x (Figura 5.5). El error estimado es ~3%. La correspondencia de los datos experimentales con el modelo de Langmuir en todo el intervalo de concentración disponible es evidencia de la ausencia de interacciones intermoleculares laterales soluto-soluto en la superficie.

Tabla 5.4. Parámetros de Langmuir: factor de compresibilidad bidimensional z° y efecto hidrofóbico β .

	π° (mN/m)	z°^{-1}	\pm	$\Gamma_s RT$ (mN/m)	\pm	β	\pm
acetato de metilo	46.78	0.327	0.008	15.3	0.4	200	10
acetato de etilo	47.64	0.241	0.005	11.5	0.3	1130	60
acetato de propilo	47.35	0.250	0.004	11.8	0.2	3400	100
acetato de butilo	46.66	0.260	0.004	12.1	0.2	10000	350

5.3 Predicción de la solubilidad máxima de los acetatos en agua

Para determinar la solubilidad máxima de un compuesto en otro a una temperatura determinada, un método se basa en establecer una función de una propiedad medible de la solución con respecto a la composición de la mezcla. Al alcanzar la composición correspondiente a la solubilidad máxima, la mezcla segrega en dos fases. En el intervalo de composición global en el que se presentan las dos fases, la composición de cada una es constante y por lo tanto, la propiedad medida también es constante para cada una de las fases. Al medir la propiedad de la fase de interés, es posible calcular su composición a partir de la función establecida. Las propiedades empleadas comúnmente son el índice de refracción o la densidad. En este trabajo, se emplea por primera vez la tensión superficial.

Los datos experimentales de los sistemas {agua + acetato} están bien representados por la ecuación de Langmuir (ec 5.2). Entonces, conocida la presión superficial de saturación de la fase acuosa π_{sat}^* , puede determinarse la solubilidad máxima o de saturación x_{sat} de acetato en agua (Tabla 5.3). Los valores de x_{sat} calculados con la ecuación (5.2) (Tabla 5.5) coinciden con valores reportados en la literatura.

Tabla 5.5. Solubilidad máxima o de saturación x_{sat} de los acetatos en agua predicha con la ecuación de Langmuir (ec 5.2)

	π_{sat}^*	$x_{\text{sat Lang}}$	$x_{\text{sat lit}}^a$
<i>acetato de metilo</i>	0.92	0.0790	0.0731
<i>acetato de etilo</i>	0.75	0.0187	0.0176
<i>acetato de propilo</i>	0.70	0.0045	0.0041
<i>acetato de butilo</i>	0.61	0.00094	0.0011

a) Riddick et al. (1986) [1].

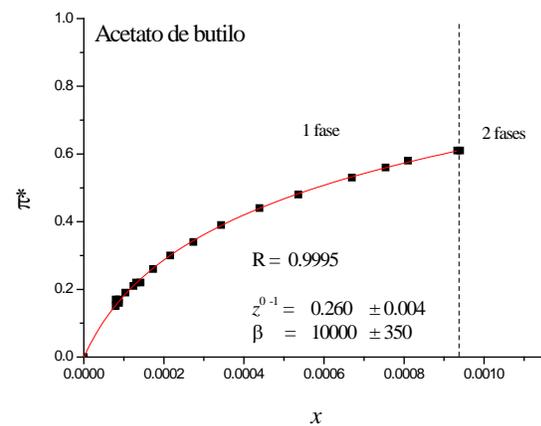
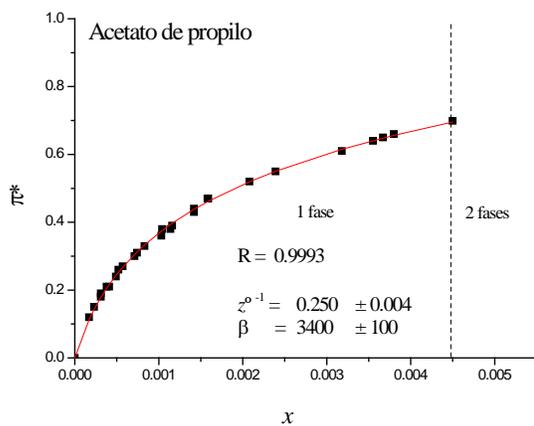
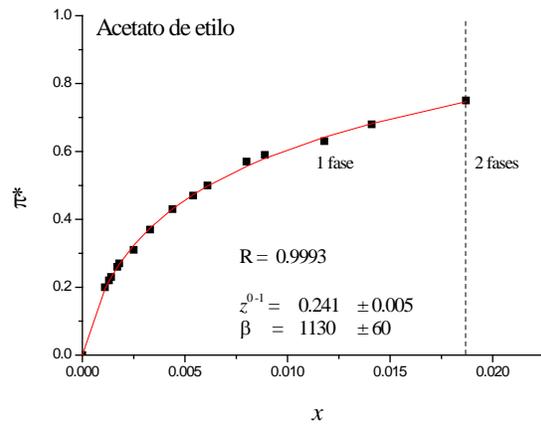
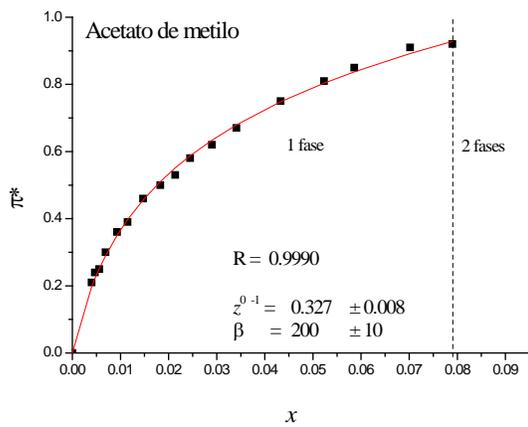


Figura 5.5. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir. El último punto a partir del cual se señala la presencia de dos fases no es experimental, sino que es x_{sat} calculada con la ecuación (5.2) con los parámetros reportados en la Tabla 5.4 determinados a partir de los datos experimentales.

Referencias

- [1] Riddick, J.; Bunger, W.; Sakano, T. Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purifications. Volumen II. 4ta ed., John Wiley & Sons. 1986.
- [2] Habrdova, K.; Hovorka, S.; Bartovska, L. Concentration Dependence of Surface Tension for Very Dilute Aqueous Solutions of Organic Nonelectrolytes. *J.Chem.Eng.Data.* **2004**, *49*, 1003-1007.
- [3] Shipp, W. E.; Hemmati, M. Surface Tension of Binary Mixtures of Several Organic Liquids at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 308-311.
- [4] Deng, J.; Tan, H.; Yang, Y.; Zai, S.; Ouyang, G.; Huang, Z. Densities and Surface Tensions of Propyl Acetate + Xylenes or + Ethylbenzene from (298.15 to 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1131-1135.
- [5] Yang, Y.; Deng, J.; Yang, H.; Zheng, X.; Che, G.; Huang, Z. Densities, Surface Tensions, and Derived Surface Thermodynamic Properties of (Trimethylbenzene + Propyl Acetate, or Butyl Acetate) from T = 298.15 K to 313.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39* 438–448.
- [6] Johnson, I.; Costa, H. F.; Ferreira, A. G. M.; Fonseca, I. M. A. Density, Viscosity, and Surface and Interfacial Tensions of Mixtures of Water+ n-Butyl Acetate+1-Propanol. *Int. J. Thermophys.* **2008**, *29*, 619–633.
- [7] Washburn, E. R.; Shildneck, C. H.; Surface Tension Studies with n-Butyl Acetate. *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55* (6), 2354–2357.
- [8] Bigelow, S. L.; Washburn, E. R. Variations in the Surface Tension of Solutions. *J. of Phys. Chem.*, **1928**, *32* (3), 321-480.

[9] Olvera, E. Identificación de Fuerzas Intermoleculares en la Interfase mediante Ecuaciones de Langmuir. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, 2008.

[10] Granados, K.; Gracia-Fadrique, J.; Amigo, A.; Bravo, R. Refractive Index, Surface Tension and Density of Aqueous Mixtures of Carboxylic Acids at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*(4), 1356-1360.

CAPÍTULO 6

CÁLCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE TENSIÓN SUPERFICIAL

6.1 Modelo de Volmer

En el Capítulo 3 se mostró cómo a partir de la morfología de la función $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ es posible identificar los potenciales químicos en la disolución y en la superficie en competencia. La Figura 6.1 muestra la dependencia lineal de $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ de los sistemas {agua + acetato} a 298.15 K; por lo tanto, ambas fases, disolución y superficie, son no ideales (Sección 3.2.4).

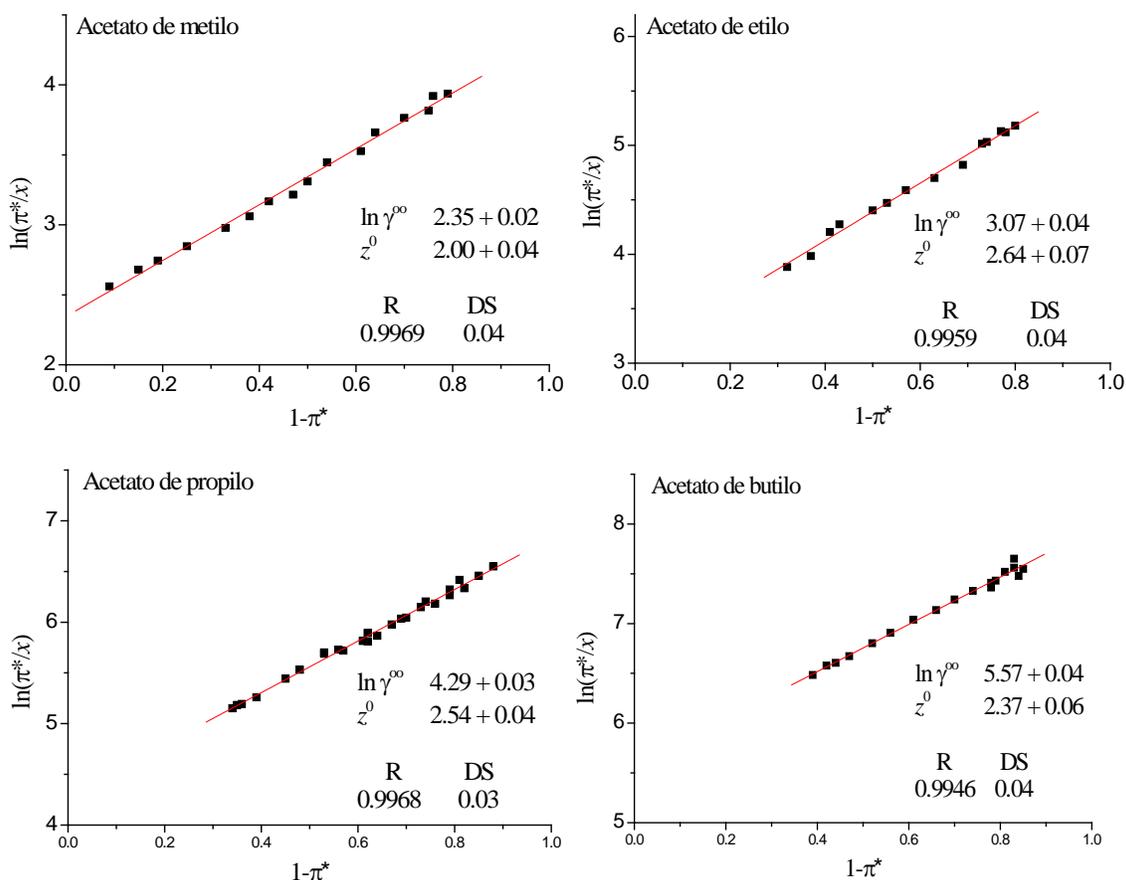


Figura 6.1. Sistemas {agua + acetato} a 298.15 K. Determinación del coeficiente de compresibilidad bidimensional z^0 y el logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita $\ln \gamma^\infty$ de acuerdo al modelo de Volmer (ec 6.1)

El modelo para calcular el coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ a partir de tensión superficial (ec 6.1) es el resultado de la igualdad del potencial químico del soluto en la disolución diluida y la superficie (Sección 3.2.4). El potencial químico de la región superficial proviene de la ecuación de estado de Volmer (Sección 3.1), por ello, a la ecuación (6.1) se le denominará *modelo de Volmer*.

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) + \ln \gamma^\infty \quad (6.1)$$

$$z^\circ = \frac{\pi^\circ A_0}{RT} \quad (6.2)$$

De acuerdo a la ecuación (6.1), la pendiente de la relación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ es el coeficiente de compresibilidad bidimensional z° y la ordenada al origen corresponde al logaritmo del coeficiente de actividad a dilución infinita $\ln \gamma^\infty$. Los parámetros z° y $\ln \gamma^\infty$ provenientes de la regresión lineal se reportan en la Tabla 6.1. Las regresiones se realizaron con el software OriginPro®, versión 7.5. En la Figura 6.1 y en las sucesivas, R es el coeficiente de correlación y DS la desviación estándar.

Tabla 6.1. Parámetros de regresión lineal de $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$: Coeficiente de compresibilidad bidimensional z° y coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ en agua a 298.15 K

	z°	\pm	$\ln \gamma^\infty$	\pm	γ^∞	\pm
<i>acetato de metilo</i>	2.00	0.04	2.35	0.02	10.5	0.2
<i>acetato de etilo</i>	2.64	0.07	3.07	0.04	22	1
<i>acetato de propilo</i>	2.54	0.04	4.29	0.03	73	2
<i>acetato de butilo</i>	2.37	0.06	5.57	0.04	260	10

6.1.1 Consistencia de los resultados

Si se acepta que los miembros de una familia homóloga se orientan de la misma forma en la superficie, el grupo funcional hidrofílico permanece en el líquido mientras que la cadena alquílica en la fase vapor [1,2], entonces, si la cadena alquílica de los acetatos estudiados en este trabajo se orienta con respecto a la superficie como se ilustra en la Figura 6.2a, los miembros de esta familia proyectan un área aproximadamente común, dado que se trata de acetatos de cadena corta. En condiciones de saturación superficial, toda la superficie se encuentra ocupada por moléculas de soluto; por lo tanto, el área ocupada por molécula corresponde en efecto al área de la molécula proyectada sobre la superficie, a la cual se denomina *área molecular específica*. Si la orientación superficial de los acetatos es la supuesta, el área molecular específica debe ser común.

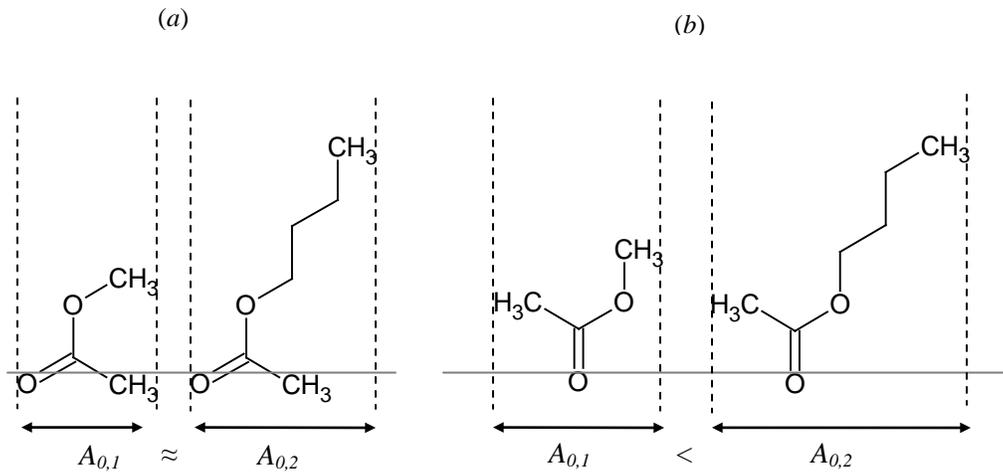


Figura 6.2. Orientación de las moléculas de acetato en la superficie.
 (a) $A_0 \approx$ constante. (b) A_0 creciente respecto al número de carbonos en la cadena alquílica (subíndice i en $A_{0,i}$).

El término A_0 de la ecuación de Volmer (ec 6.3) se interpreta como el área molecular específica a bajas temperaturas (ec 6.4).

$$A = \frac{RT}{\pi} + A_0 \quad (6.3)$$

Cuando $T \rightarrow 0$

$$A = A_0 \quad (6.4)$$

Nótese que en un sentido estricto A_0 es sólo una *coárea* a bajas temperaturas -su sentido es paramétrico-, la condición de saturación superficial no es indispensable para que la ecuación (6.4) se cumpla.

La Tabla 6.2 muestra los valores de A_0 de los acetatos calculados a partir de z° (ec 6.2). Aparentemente, la tendencia de A_0 de los acetatos de etilo, propilo y butilo es decreciente. A_0 del acetato de metilo no obedece esta tendencia e incluso es menor que A_0 del acetato de butilo. La Figura 6.2b muestra una segunda hipótesis de la orientación de los acetatos en la superficie, en este caso A_0 aumentaría en mayor proporción conforme la cadena alquílica del acetato crece. Ya que el decremento de A_0 carece de significado físico, puede afirmarse que los valores de A_0 son constantes dentro del error experimental.

Tabla 6.2. Coeficiente de compresibilidad bidimensional z° , presión superficial máxima π° ($\pi^\circ = \sigma^\circ_{\text{agua}} - \sigma^\circ_{\text{acetato}}$) y área molecular específica A_0 .

	z°	\pm	π° (mN/m)	\pm	A_0 ($\text{Å}^2/\text{moléc}$)	\pm
<i>acetato de metilo</i>	2.00	0.04	46.78	0.05	17.6	0.4
<i>acetato de etilo</i>	2.64	0.07	47.64	0.05	22.8	0.6
<i>acetato de propilo</i>	2.54	0.04	47.35	0.05	22.1	0.4
<i>acetato de butilo</i>	2.37	0.06	46.66	0.05	20.9	0.6

En la Tabla 6.3 se comparan las áreas moleculares específicas A_0 de los acetatos con la de ácidos carboxílicos y alcoholes. Si se obedece como criterio de significancia la intersección de los intervalos de confianza al 99 % ($A_0 \pm$ incertidumbre), puede decirse que la diferencia entre A_0 de acetatos y ácidos no es significativa (exceptuando los primeros miembros de las familias). Este resultado es evidencia de la orientación común en la superficie de las dos familias homólogas. En los ácidos, el grupo carboxilo -hidrofílico- permanece en la superficie y, dada la hibridación del carbono en el grupo carbonilo que determina la estructura plana de la molécula y ángulos de $\sim 120^\circ$ [3], la cadena alquílica es casi perpendicular a la superficie.

Tabla 6.3. Área molecular específica A_0 de acetatos, ácidos carboxílicos^a y alcoholes^b.

	A_0 ($\text{Å}^2/\text{moléc}$) \pm			A_0 ($\text{Å}^2/\text{moléc}$) \pm			A_0 ($\text{Å}^2/\text{moléc}$)
<i>acetato de metilo</i>	17.6	0.4	<i>ácido fórmico</i>	30.5	0.5	<i>metanol</i>	15.56
<i>acetato de etilo</i>	22.8	0.6	<i>ácido acético</i>	23.1	0.8	<i>etanol</i>	17.96
<i>acetato de propilo</i>	22.1	0.4	<i>ácido propiónico</i>	23.2	0.7	<i>propanol</i>	17.04
<i>acetato de butilo</i>	20.9	0.6	<i>ácido butírico</i>	21.3	1.5	<i>butanol</i>	16.92

a) Datos experimentales: Granados et al. (2006) [4]. b) Gracia-Fadrique et al. (2002) [5].

Las diferencias de A_0 de los acetatos se atribuyen a la sensibilidad del modelo de Volmer a los datos experimentales. La constancia de A_0 se confirma con la consistencia de los resultados en el modelo de Volmer que a continuación se expone.

El modelo de Volmer (ec 6.1), a dilución infinita ($x \rightarrow 0$, $\pi^* \rightarrow 0$), se reduce a

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = z^\circ + \ln \gamma^\infty \quad (6.5)$$

Dado que la presión superficial máxima π° de los miembros de una familia homóloga difiere generalmente entre una y dos unidades (los sistemas {agua + acetato} no son la excepción), si A_0 es común, z° también lo es (ec 6.2). De acuerdo a la ecuación (6.5), si al representar $\ln (\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ vs $\ln \gamma^\infty$ se obtiene una línea recta con pendiente unitaria y ordenada al origen z° , entonces la familia homóloga obedece el modelo de Volmer. El valor de $\ln (\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ se obtiene de la extrapolación de la recta en la Figura 6.1 al valor $(1-\pi^*) = 1$.

De acuerdo a la Figura 6.3, los acetatos se ajustan al modelo de Volmer: la pendiente es 1.1 ± 0.1 . Al imponer el valor unitario exacto, que se justifica dada la incertidumbre de la pendiente, se obtiene que $z^\circ = 2.38$, valor que corresponde al promedio de los factores de compresibilidad

bidimensional determinados individualmente. Por lo tanto, se confirma que A_0 es constante y que la cadena alquílica de los acetatos se orienta prácticamente perpendicular a la superficie.

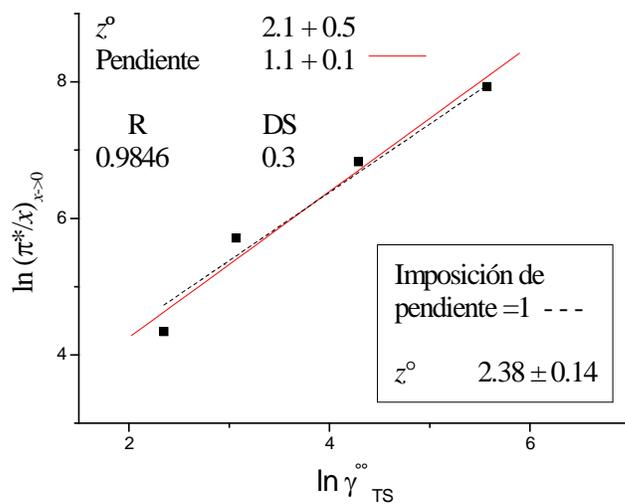


Figura 3. Consistencia de γ^∞ de los acetatos con el modelo de Volmer.

6.2 Modelo Volmer-Función $\gamma(x)$

Cuando se dispone de datos de tensión superficial en todo el intervalo de composición es necesario expresar el coeficiente de actividad en función de la fracción molar, $\gamma(x)$:

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) + \ln \gamma(x) \quad (6.6)$$

La miscibilidad limitada de los sistemas {agua + acetato} restringe la disponibilidad de datos experimentales en todo el intervalo de composición. Puesto que el comportamiento es lineal en la región rica en agua, se recurrió a la ecuación (6.1) para el cálculo de γ° . Sin embargo, si se incluye el soluto puro ($x=1$), entonces es posible el cálculo de los coeficientes de actividad en todo el intervalo de concentración, ya sea con el modelo de Margules, de Van Laar o cualquier otro modelo.

6.2.1 Modelo Volmer-Margules dos sufijos

El modelo de Margules de dos sufijos es

$$\ln \gamma(x) = \alpha(1 - x)^2 \quad (6.7)$$

donde

$$\alpha = \ln \gamma^\circ$$

Al introducir la ecuación (6.7) en la ecuación (6.6), se obtiene la ecuación no lineal (6.8), que se denominará *modelo Volmer-Margules dos sufijos*.

$$\ln\left(\frac{\pi^*}{x}\right) = z^\circ(1 - \pi^*) + \alpha(1 - x)^2 \quad (6.8)$$

Los parámetros α y z° de los sistemas {agua + acetato} (ec 6.8) (Tabla 6.4) se obtuvieron a partir de una regresión no lineal usando el software OriginPro 7.5 (Figuras 6.4a y 6.4b); la variable dependiente es $\ln(\pi^*/x)$, mientras que las variables independientes son $(1-\pi^*)$ y x .

Tabla 6.4. Parámetros del modelo Volmer-Margules dos sufijos a 298.15 K.

	z°	\pm	α	\pm	γ^{∞}	\pm
<i>acetato de metilo</i>	1.54	0.07	2.70	0.04	14.9	0.6
<i>acetato de etilo</i>	2.48	0.06	3.20	0.04	25	1
<i>acetato de propilo</i>	2.48	0.04	4.34	0.03	77	2
<i>acetato de butilo</i>	2.35	0.06	5.59	0.04	270	10

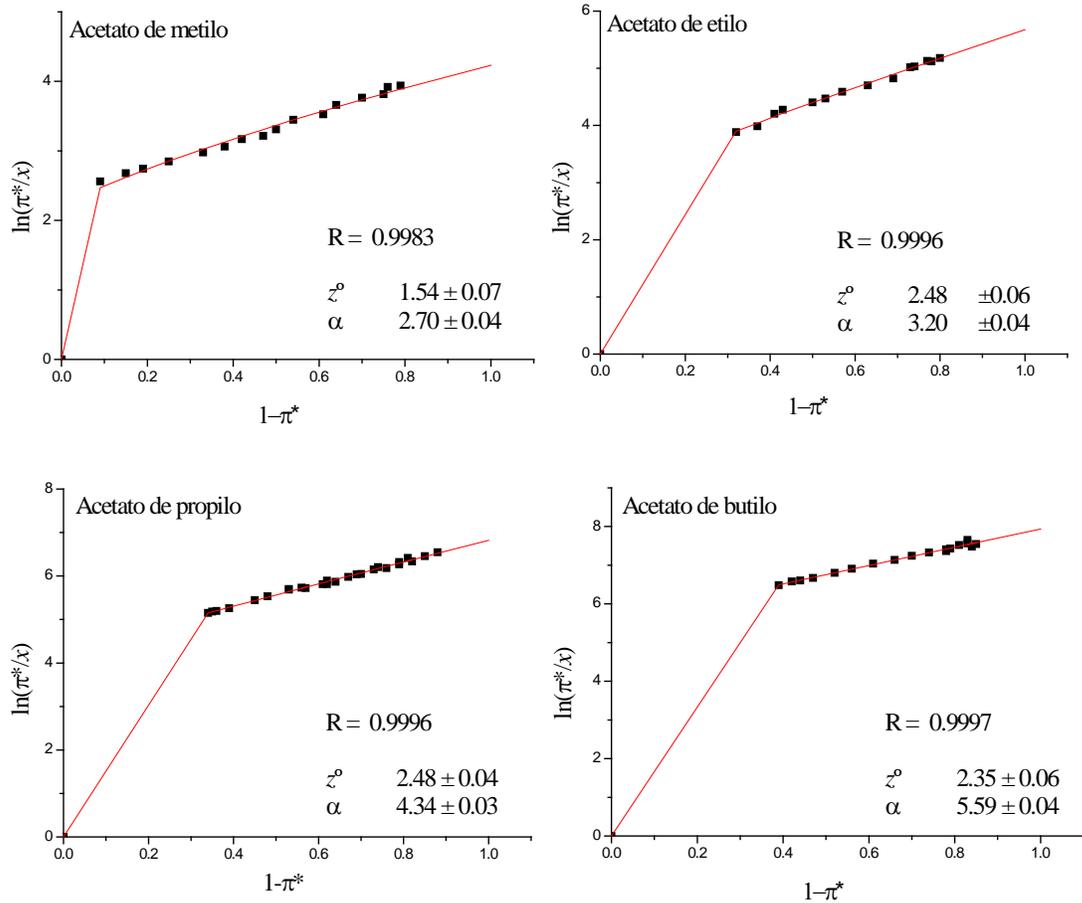


Figura 6.4a. Determinación de γ^{∞} de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Margules dos sufijos (ec 6.8)

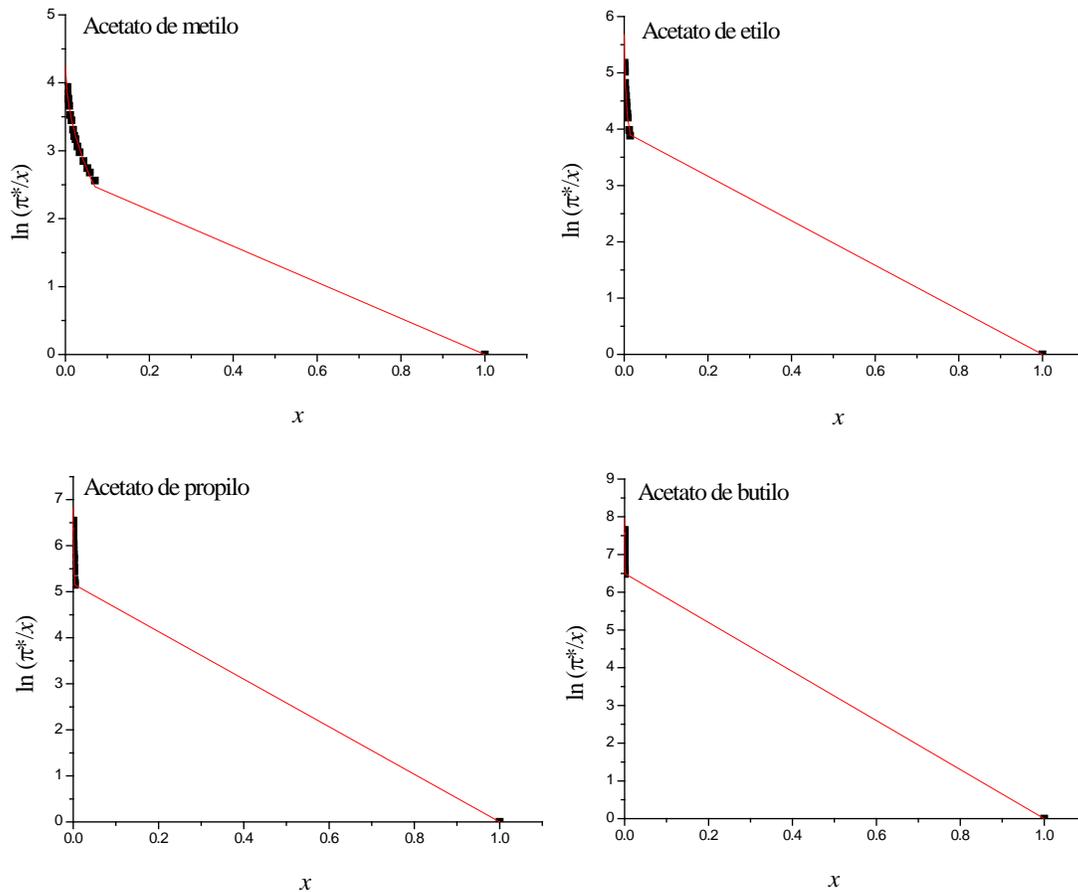


Figura 6.4b. Determinación de γ^∞ de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Margules dos sufijos (ec 6.8)

Como se observa en las Figuras 6.4a y 6.4b, el intervalo disponible de π^* para el ajuste de los datos experimentales al modelo Volmer-Margules dos sufijos es más amplio que el de la composición x . La Figura 6.4c muestra el estrecho intervalo de composición disponible para este ajuste, la línea punteada marca el límite de solubilidad máxima del acetato en agua reportada en la literatura.

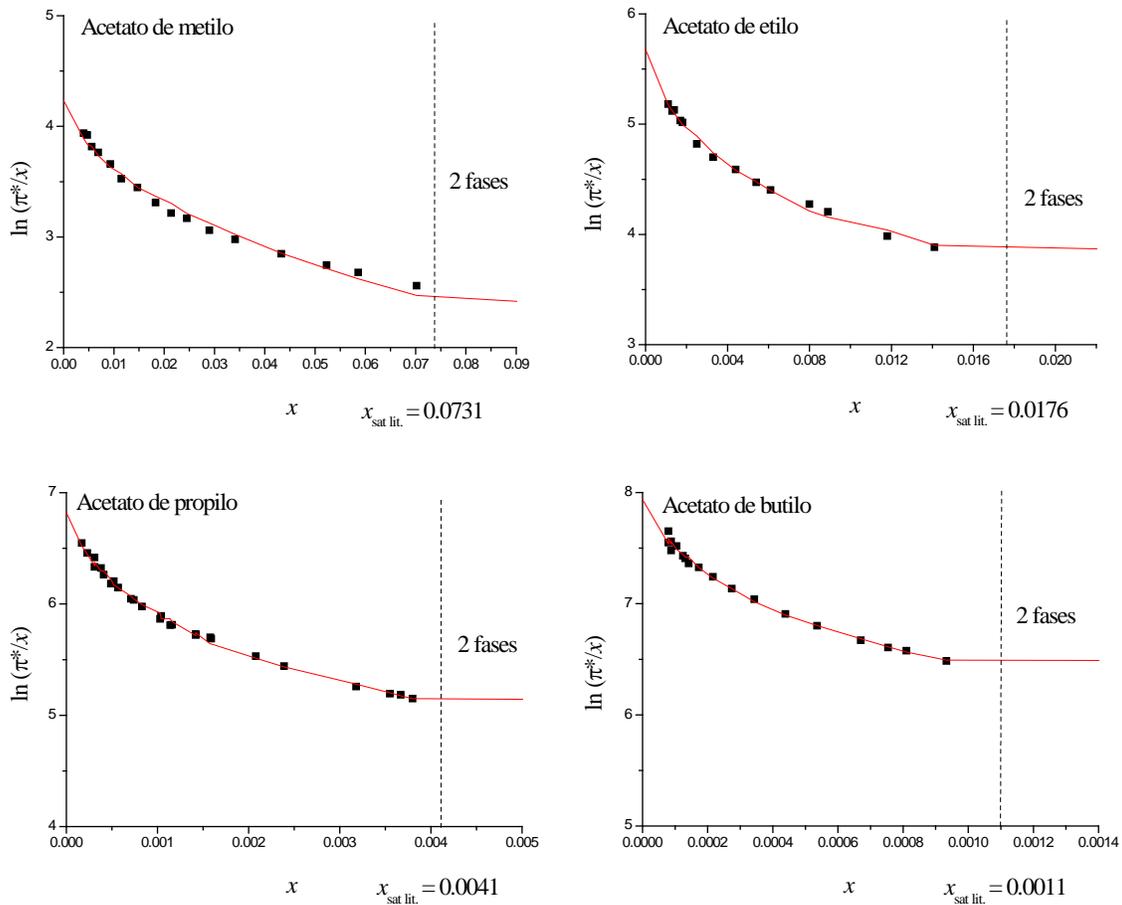


Figura 6.4c. Determinación de γ^∞ de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Margules dos sufijos (ec 6.8). Intervalo de composición x disponible. Solubilidad máxima reportada en la literatura, $x_{\text{sat lit.}}$ [3]

La Tabla 6.5 muestra que no hay diferencia significativa entre los coeficientes de actividad γ^∞ provenientes de los modelos de Volmer y Volmer-Margules dos sufijos de los acetatos de propilo y butilo, pero sí hay diferencia en γ^∞ de los acetatos de metilo y etilo. La baja miscibilidad de los sistemas acuosos de acetato de propilo y butilo ($x \rightarrow 0$) provoca que el término $(1-x)^2 \rightarrow 1$ (ec 6.7). Por lo tanto, el modelo Volmer-Margules dos sufijos (ec 6.8) se reduce en estos casos al modelo de Volmer (ec 6.1). Para los acetatos de metilo y etilo, $(1-x)^2$ se aleja de la unidad.

Tabla 6.5. Comparación del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ de acetato en agua a 298.15 K a partir de los modelos de Volmer y Volmer-Margules dos sufijos.

	<i>Volmer</i>		<i>V-M2sufijos</i>	
	γ^∞	\pm	γ^∞	\pm
<i>acetato de metilo</i>	10.5	0.2	14.9	0.6
<i>acetato de etilo</i>	22	1	25	1
<i>acetato de propilo</i>	73	2	77	2
<i>acetato de butilo</i>	260	10	270	10

6.2.2 Modelo Volmer-Margules tres sufijos

El modelo de Margules tres sufijos (ec 6.9) permite determinar los coeficientes de actividad a dilución infinita del soluto y del solvente.

$$\ln \gamma(x) = (\alpha + 2\beta x)(1 - x)^2 \quad (6.9)$$

donde

$$\alpha = \ln \gamma_2^\infty$$

$$\alpha + \beta = \ln \gamma_1^\infty$$

(1): solvente, (2): soluto

Al introducir la ecuación (6.9) en la ecuación (6.6), se obtiene la ecuación no lineal (6.10).

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z^\circ (1 - \pi^*) + (\alpha + 2\beta x)(1 - x)^2 \quad (6.10)$$

Los parámetros α , β y z° de los sistemas {agua + acetato} provenientes de la regresión no lineal de la relación $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ y $\ln(\pi^*/x)$ vs x (Figuras 6.5a y 6.5b) (ec 6.10) se reportan en la Tabla 6.6. La Figura 6.5b sólo muestra el intervalo experimental de concentración disponible, la

línea punteada marca el límite de las regiones de una y dos fases de acuerdo a la solubilidad reportada en la literatura.

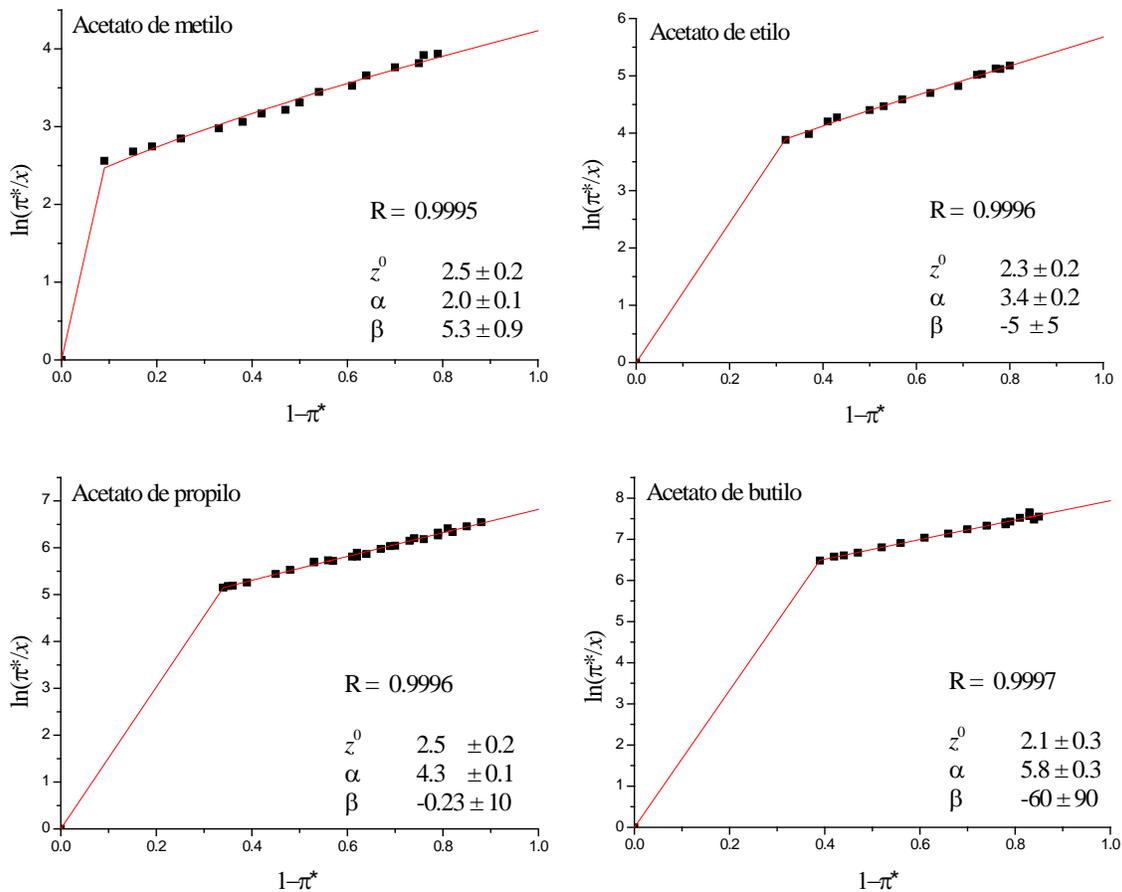


Figura 6.5a. Determinación de γ^o de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Margules tres sufijos (ec 6.10)

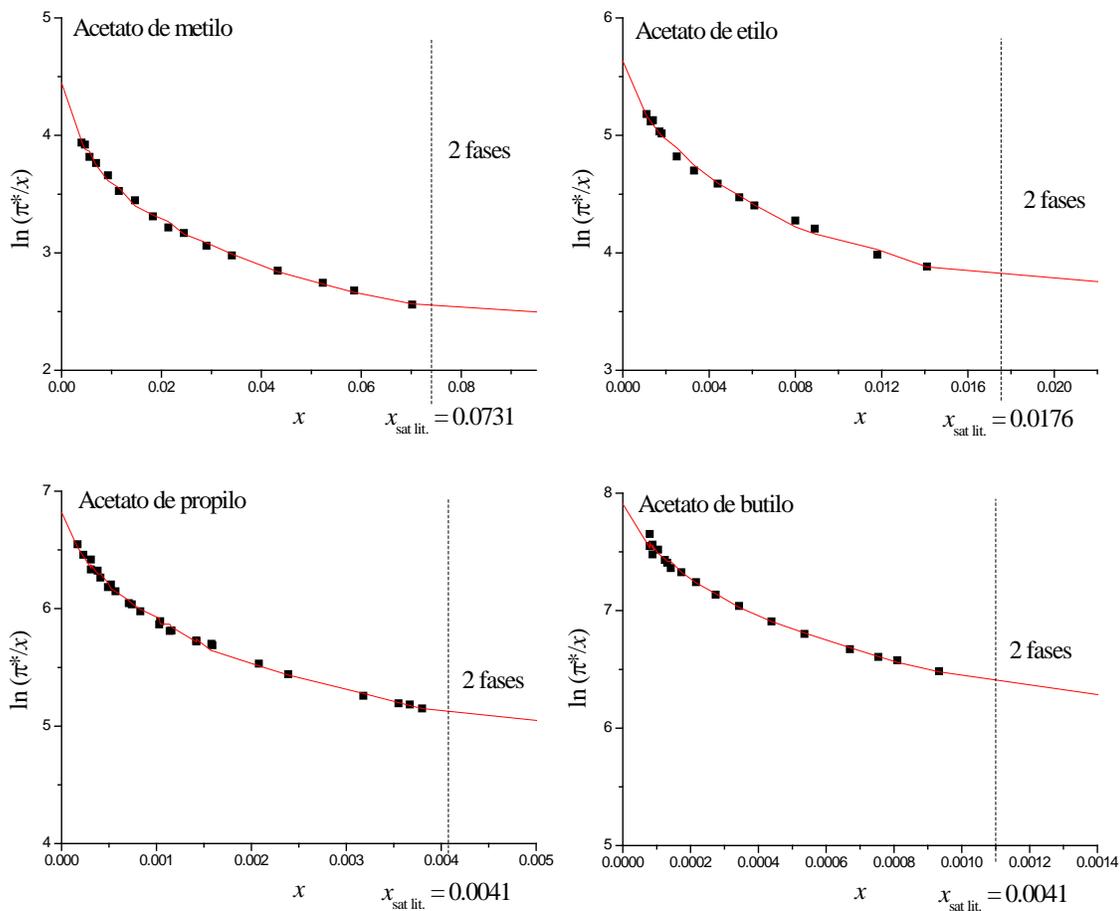


Figura 6.5b. Determinación de γ^∞ de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Margules tres sufijos (ec 6.10)

Tabla 6.6. Parámetros del modelo Volmer-Margules tres sufijos a 298.15 K. (1) agua, (2) acetato.

	z°	\pm	α	\pm	γ_2^∞	\pm	β	\pm	$\ln \gamma_1^\infty$	γ_1^∞	\pm
<i>acetato de metilo</i>	2.5	0.2	2.0	0.1	7.4	0.7	5.3	0.9	7.30	1500	700
<i>acetato de etilo</i>	2.3	0.2	3.4	0.2	30	6	-5	5	-1.60	---	---
<i>acetato de propilo</i>	2.5	0.2	4.3	0.1	74	7	-0.23	10	4.07	---	---
<i>acetato de butilo</i>	2.1	0.3	5.8	0.3	300	100	-60	90	-54	---	---

De acuerdo a la Tabla 6.6, es evidente que el modelo Volmer-Margules tres sufijos no es adecuado para los sistemas estudiados. La baja miscibilidad impide disponer de datos experimentales en un intervalo de composición más amplio que posibilite la estimación razonable de β . El porcentaje de error de γ_2^∞ varía entre 10 y 30 % y el de β varía entre 15 % y más de 100 %, por lo que la predicción de γ_1^∞ con este modelo es inconsistente. La diferencia entre γ_2^∞ determinado con el modelo de Volmer-Margules dos sufijos y Volmer-Margules tres sufijos sólo es significativa en el caso del acetato de metilo. El criterio de significancia obedece a la intersección de los intervalos de confianza al 99 % ($\gamma_2^\infty \pm$ incertidumbre).

6.2.3 Modelo Volmer-Van Laar

En términos de conocer la funcionalidad de otro modelo y el cálculo independiente de los coeficientes de actividad se decidió usar el modelo de Van Laar (ec 6.11) ya que los parámetros de ajuste A y B, a diferencia de los parámetros α y β de la función de Margules tres sufijos, proporcionan directamente el logaritmo de los coeficientes de actividad a dilución infinita sin ser mutuamente dependientes.

$$\ln \gamma(x) = B \left[\frac{A(1-x)}{A(1-x)+Bx} \right]^2 \quad (6.11)$$

donde

$$B = \ln \gamma_2^\infty$$

$$A = \ln \gamma_1^\infty$$

Al introducir el modelo de Van Laar en la ecuación (6.6), se obtiene

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = z^\circ (1 - \pi^*) + B \left[\frac{A(1-x)}{A(1-x)+Bx} \right]^2 \quad (6.12)$$

Al igual que en las Secciones 6.2.1 y 6.2.2, los parámetros A, B y z° se determinan a partir de una regresión no lineal (Figuras 6.6a y 6.6b). Los resultados de los sistemas {agua + acetato} se presentan en la Tabla 6.7.

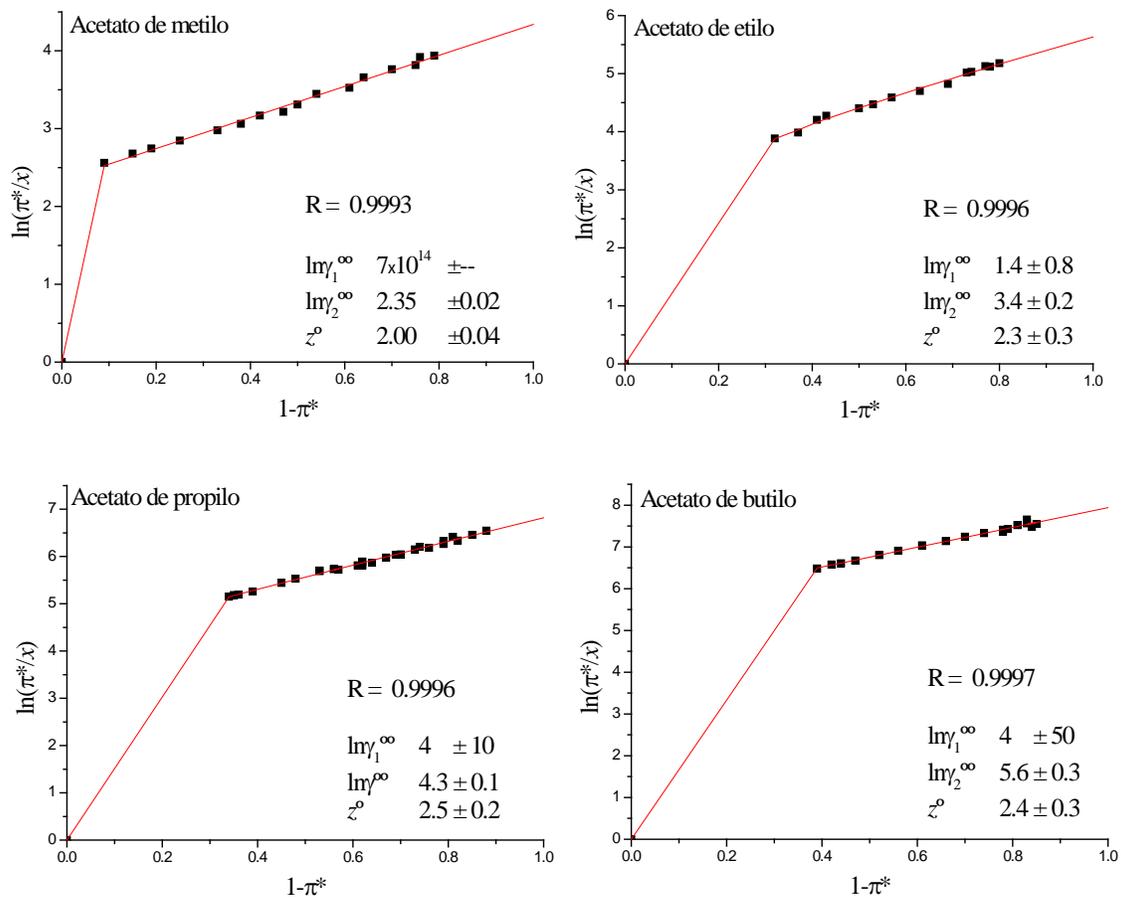


Figura 6.6a. Determinación de γ^∞ de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Van Laar (ec 6.10)

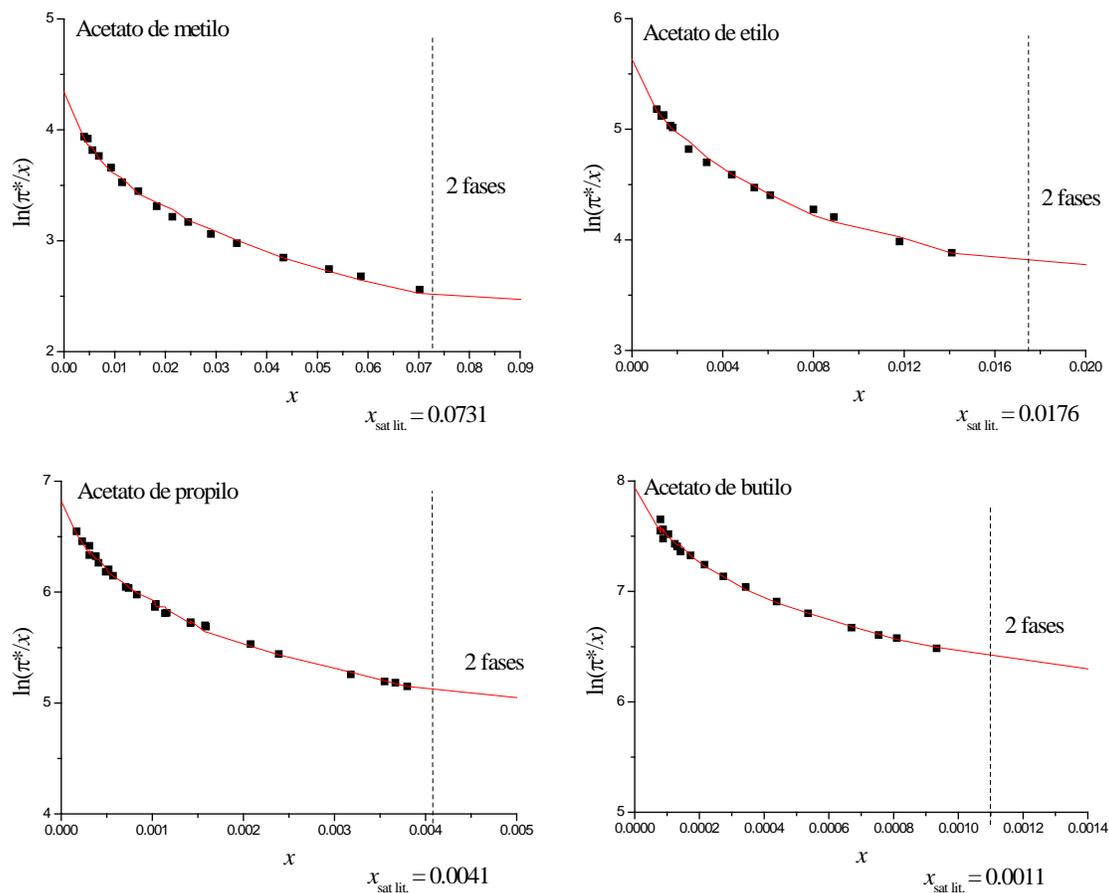


Figura 6.6b. Determinación de γ^∞ de acetatos en agua a 298.15 K partir del modelo Volmer –Van Laar (ec 6.10)

Tabla 6.7. Parámetros del modelo Volmer-Van Laar a 298.15 K. (1) agua, (2) acetato.

	z°	\pm	B	\pm	γ_2^∞	\pm	A	\pm
<i>acetato de metilo</i>	2.00	0.04	2.35	0.02	10.5	0.3	--	--
<i>acetato de etilo</i>	2.3	0.3	3.4	0.2	30	6	--	--
<i>acetato de propilo</i>	2.5	0.2	4.3	0.1	74	7	--	--
<i>acetato de butilo</i>	2.4	0.3	5.6	0.3	270	80	--	--

La predicción de γ_1^∞ con esta ecuación también es inconsistente (Tabla 6.7). De acuerdo a la Tabla 6.8, los coeficientes de actividad de los acetatos en agua γ_2^∞ obtenidos con la ecuación de Van Laar no son significativamente diferentes a los de Margules tres sufijos, exceptuando el acetato de metilo. El porcentaje de error de γ_2^∞ permanece entre 10 y 30 %.

Tabla 6.8. Comparación del coeficiente de actividad a dilución infinita γ^∞ de acetato en agua a 298.15 K a partir de los modelos de Volmer-Margules tres sufijos y Volmer-Van Laar.

	<i>V-M3sufijos</i>		<i>V-Van Laar</i>	
	γ^∞	\pm	γ^∞	\pm
<i>acetato de metilo</i>	7.4	0.7	10.5	0.3
<i>acetato de etilo</i>	30	6	30	6
<i>acetato de propilo</i>	74	7	74	7
<i>acetato de butilo</i>	300	100	270	80

La coincidencia del valor del coeficiente de actividad de acetato en agua γ_2^∞ a través de los modelos de Volmer, Volmer-Margules dos y tres sufijos, y Volmer-Van Laar, confirma los valores obtenidos vía equilibrio disolución-superficie (Tablas 6.5 y 6.8). Los resultados provenientes del modelo de Volmer presentan la menor incertidumbre (entre 2 y 4.5 %), por lo que en lo sucesivo estos valores serán los aceptados para los tratamientos posteriores.

6.3 Comparación del coeficiente de actividad a dilución infinita vía equilibrio disolución-superficie, equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido

La Tabla 6.9 muestra los coeficientes de actividad a dilución infinita de los acetatos en agua obtenidos vía equilibrio disolución-superficie γ_{TS}^{∞} a través del modelo de Volmer por ser los que presentan la menor incertidumbre (el subíndice TS hace referencia a la tensión superficial). Los valores de γ_{TS}^{∞} se comparan con valores reportados en la literatura provenientes de equilibrio líquido-vapor γ_{LV}^{∞} . Los coeficientes de actividad vía líquido-líquido γ_{LL}^{∞} son el recíproco de la solubilidad máxima o de saturación del acetato en agua expresada en fracción molar $x_{m\acute{a}x}$ (Sección 1.4.4).

Tabla 6.9. Coeficientes de actividad a dilución infinita γ^{∞} vía equilibrio disolución-superficie, líquido-vapor y líquido-líquido a 298.15 K.

	γ_{TS}^{∞}	\pm	γ_{LV}^{∞}	Ref.	$x_{m\acute{a}x}^d$	γ_{LL}^{∞}
<i>acetato de metilo</i>	10.5	0.2	20.89*	<i>a.1</i>	0.0731	14
			22.4*	<i>c</i>		
			22.6	<i>b</i>		
			25.5	<i>a.2</i>		
			32.9	<i>a.4</i>		
<i>acetato de etilo</i>	22	1	63.1*	<i>a.1</i>	0.0176	57
			65.3	<i>b</i>		
			73.9	<i>a.2</i>		
			107.1	<i>a.3</i>		
<i>acetato de propilo</i>	73	2	242.0	<i>b</i>	0.0041	242
			274.0	<i>a.2</i>		
			275.4*	<i>a.1</i>		
			301.6	<i>a.3</i>		
<i>acetato de butilo</i>	260	10	814.0	<i>b</i>	0.0011	944
			1058.0	<i>a.3</i>		
			1096.0*	<i>a.1</i>		

* T = 293.15 K. *a*) En recopilación de Gmehling et al. (1994) [6]: *a.1* Mel'Der L.I. (1978), *a.2* Mash C.J. (1980), *a.3* Janini J.M. (1986), *a.4* Djerki M.A. et al. (1988). *b*) En recopilación de Kojima et al. (1997) [7]: Dallas (1993). *c*) Hovorka et al. (2002) [8]. *d*) Riddick et al. (1986) [9].

Los coeficientes de actividad vía tensión superficial γ^{∞}_{TS} no coinciden con los reportados en la literatura obtenidos mediante equilibrio líquido-vapor γ^{∞}_{LV} ; γ^{∞}_{LV} es entre 2 y 4 veces mayor que γ^{∞}_{TS} . La comparación de los valores de γ^{∞}_{LV} reportados en la literatura se realiza a través de γ^{∞}_{LL} . Para los acetatos de propilo y butilo, γ^{∞}_{LL} y γ^{∞}_{LV} coinciden, mientras que para los acetatos de metilo y etilo la diferencia respecto al menor valor de γ^{∞}_{LV} reportado a 298.15 K es de 40 % y 10 %, respectivamente. El cálculo de γ^{∞}_{LL} como el recíproco de la solubilidad máxima $x_{m\acute{a}x}$, proporciona un mejor resultado para los acetatos de menor solubilidad (propilo y butilo), ya que esta condición de miscibilidad mínima es la que se emplea en la derivación de la expresión para el cálculo de γ^{∞}_{LL} como $1/x_{m\acute{a}x}$; se cumple siempre y cuando $x_{m\acute{a}x} \rightarrow 0$.

6.3.1 Comparación de γ^{∞}_{TS} y γ^{∞}_{LV} bajo la Regla de Traube

En 1891, J. Traube [10] realizó mediciones de tensión superficial de sistemas binarios acuosos de compuestos orgánicos en la región diluida, donde advirtió que el aumento de la tensión superficial σ es proporcional a la concentración x ; $(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ es constante. Además, la razón $(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ se triplica por cada $-\text{CH}_2-$ adicional en la cadena alquílica de una familia homóloga. El número de carbonos se denota por n . Los sistemas {agua + acetato} cumplen con la Regla de Traube (Figura 6.7): la pendiente de la gráfica $(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ vs n es $\sim \ln 3$, lo que confirma la consistencia de los datos experimentales. De acuerdo a la orientación de los acetatos en la superficie propuesta en la Sección 6.1, dentro del número de carbonos considerado en la Figura 6.7, no se consideró el grupo $-\text{CH}_3$ enlazado al grupo carbonilo.

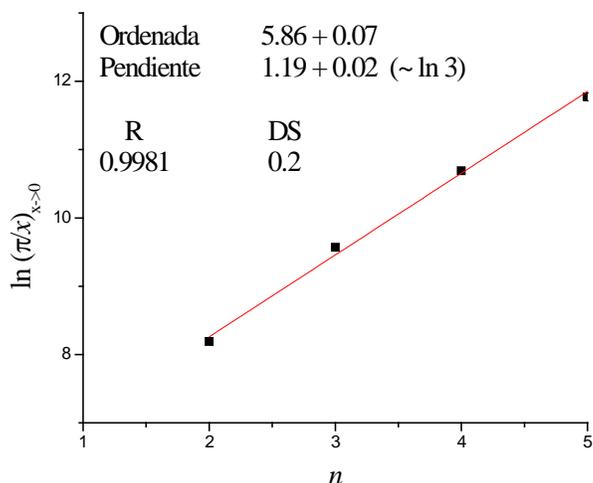


Figura 6.7. Concordancia de los datos experimentales (este trabajo) con la Regla de Traube.

La diferencia entre $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ y $\ln \gamma^\infty$ es $\ln \pi^\circ$ y z° (ec 6.5). Puesto que π° y z° se consideran comunes para la familia homóloga de los acetatos (Sección 6.1.1), la razón de cambio de $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ y $\ln \gamma^\infty$ con respecto al número de carbonos debe ser la misma: de acuerdo a la Regla de Traube es $\ln 3 \approx 1.1$. En las Figuras 6.8 y 6.9 se observa que $\ln \gamma_{TS}^\infty$ y $\ln \gamma_{LV}^\infty$ aumentan linealmente en la misma proporción con respecto al número de carbonos. La pendiente es ~ 1.1 , mientras que la ordenada al origen difiere (en la Figura 6.8 se compara el valor real de la pendiente con la imposición del valor $\ln 3$). Este análisis confirma una diferencia sistemática entre $\ln \gamma_{TS}^\infty$ y $\ln \gamma_{LV}^\infty$. Si $\ln \gamma^\infty$ se descompone en contribuciones hidrofóbicas ($\ln \chi_{hidrofóbica}$) e hidrofílicas ($\ln \chi_{hidrofílica}$) [11], al considerar un solo grupo funcional hidrofílico, se tiene

$$\ln \gamma^\infty = \ln \chi_{hidrofílica} + n \ln \chi_{hidrofóbica} \quad (6.13)$$

Se observa que la diferencia de la ordenada al origen de las Figuras 6.8 y 6.9 corresponde a la diferencia de la contribución hidrofílica de acuerdo a los equilibrios disolución-superficie y líquido-vapor.

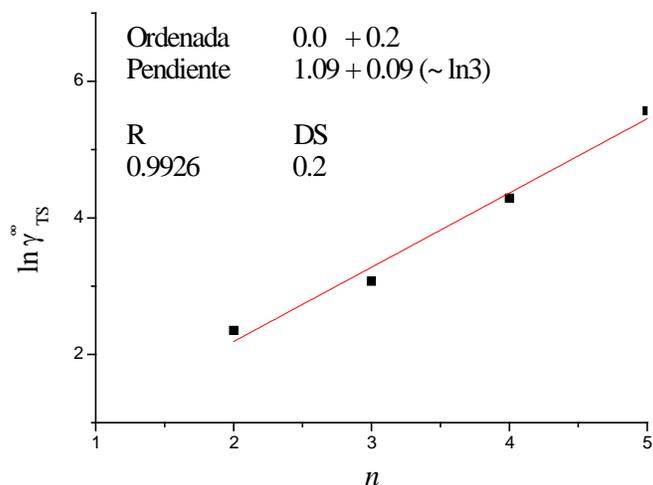


Figura 6.8. Variación de $\ln \gamma_{TS}^{\infty}$ con respecto al número de carbonos en la cadena alquílica de los

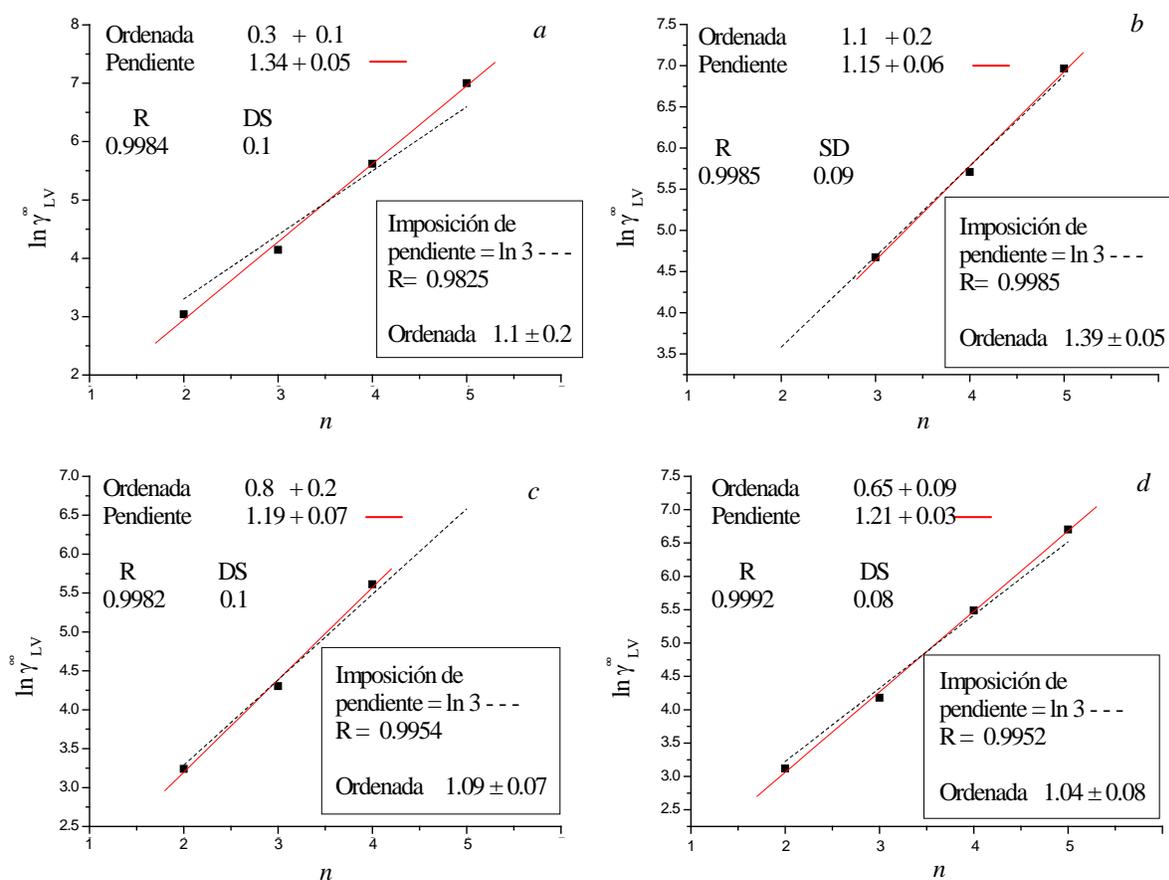


Figura 6.9. Variación de γ_{LV}^{∞} proveniente de distintas fuentes con respecto al número de carbonos en la cadena alquílica de los acetatos. Fuentes: En recopilación de Gmehling et al. (1994) [6]: a) Mel'Der L.I (1978), b) Janini J.M. (1986), c) Mash C.J. (1980). d) En recopilación de Kazuo et al. (2002) [7]; Dallas (1993).

En 1917, Langmuir [12] condensó la Regla de Traube sobre bases termodinámicas, donde propuso una función lineal de la energía estándar de adsorción, $-\lambda_n = \Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln (\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ (Sección 3.1), con relación al número de carbonos n para varias familias homólogas (alcoholes, ésteres, cetonas, etc.). La pendiente de esta recta (ln 3), común para todas las familias, representa la contribución hidrofóbica de cada grupo $-\text{CH}_2-$ a la energía estándar de adsorción. La ordenada al origen se interpretó como una constante característica de la familia homóloga. Langmuir resalta que el valor es menor para grupos funcionales más polares. Adamson [1] se refiere a la ordenada como el decremento en energía potencial cuando un mol es transferido del seno del líquido a la superficie; un valor pequeño indica una tendencia considerable a disolverse. En este trabajo, después de cerca de 100 años, se presenta un significado de la ordenada al origen con base al modelo de Volmer y a la descomposición del coeficiente de actividad en contribuciones hidrofílicas e hidrofóbicas (ver Corolario 1). Se encontró (Corolario 1) que las contribuciones hidrofílicas de las familias de los ácidos carboxílicos y acetatos son iguales, lo que refleja la semejanza de la configuración y orientación de estas moléculas en la superficie de mezclas binarias acuosas (Figura 6.10). Aunque el grupo $-\text{CH}_3$ enlazado al carbonilo en el acetato es un grupo hidrofóbico (a diferencia del hidroxilo $-\text{OH}$ en los ácidos), esta contribución es compensada por el oxígeno $-\text{O}-$ enlazado al carbonilo que, a pesar de su carácter hidrofílico, dada su posición en la molécula, “pertenece” a la cadena alquílica del acetato.

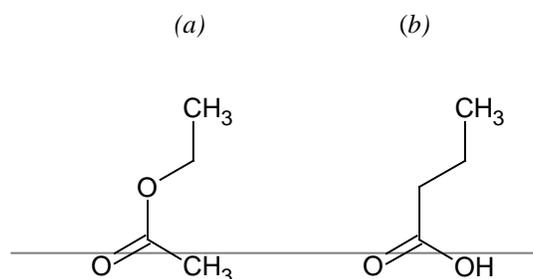


Figura 6.10. Orientación propuesta de las moléculas de acetatos (a) y ácidos carboxílicos (b) en la superficie de mezclas binarias acuosas.

Si se asume que en el equilibrio líquido-vapor las moléculas de soluto se transfieren de una fase a otra y en el vapor presentan una orientación aleatoria, mientras que en el equilibrio disolución-superficie la transferencia del soluto a la superficie conlleva una orientación específica, entonces,

la determinación de γ^∞ vía tensión superficial debe considerar esta orientación. En los acetatos, de acuerdo a la Figura 6.10, el grupo $-\text{CH}_3$ enlazado al carbonilo no contribuye al balance hidrofóbico de la molécula. Esta orientación da pie a considerar la adición de la contribución hidrofóbica de este grupo $-\text{CH}_3$ en el equilibrio líquido-vapor al coeficiente de actividad calculado a partir del equilibrio disolución-superficie (ec 6.14). De acuerdo a la Regla de Traube (Figuras 6.8 y 6.9), esta contribución es $\ln 3$ (ec 6.14). Los resultados (Tabla 6.10) coinciden con los valores reportados en la literatura provenientes del equilibrio líquido-vapor.

$$\ln \gamma_{\text{TS}}^{\infty'} = \ln \gamma_{\text{TS}}^{\infty} + \ln 3 \quad (6.14)$$

Tabla 6.10. Coeficiente de actividad a dilución infinita $\gamma_{\text{TS}}^{\infty'}$ calculado con la ecuación (6.14).

	$\gamma_{\text{TS}}^{\infty}$	$\gamma_{\text{TS}}^{\infty'}$	$\gamma_{\text{LV}}^{\infty}$	Ref.
<i>acetato de metilo</i>	10.5	31.5	20.89*	<i>a.1</i>
			22.4*	<i>c</i>
			22.6	<i>b</i>
			25.5	<i>a.2</i>
			32.9	<i>a.4</i>
<i>acetato de etilo</i>	22	66	63.1*	<i>a.1</i>
			65.3	<i>b</i>
			73.9	<i>a.2</i>
			107.1	<i>a.3</i>
<i>acetato de propilo</i>	73	219	242.0	<i>b</i>
			274.0	<i>a.2</i>
			275.4*	<i>a.1</i>
			301.6	<i>a.3</i>
<i>acetato de butilo</i>	260	780	814.0	<i>b</i>
			1058.0	<i>a.3</i>
			1096.0*	<i>a.1</i>

* T = 293.15 K. *a)* En recopilación de Gmehling et al. (1994) [6]: *a.1* Mel'Der L.I. (1978), *a.2* Mash C.J. (1980), *a.3* Janini J.M. (1986), *a.4* Djerki M.A. et.al. (1988). *b)* En recopilación de Kojima et al. (1997) [7]: Dallas (1993). *c)* Hovorka et al. (2002) [8]. *d)* Riddick et al. (1986) [9].

6.4 γ_{LV}^{∞} en el modelo de Volmer

En la Sección 6.1.1 se comprobó la concordancia de z° y γ° de los acetatos con el modelo de Volmer. Si una familia homóloga se ajusta a este modelo, la gráfica $\ln (\pi^{*}/x)_{x \rightarrow 0}$ vs $\ln \gamma^{\circ}$ (ec 6.5) es una línea recta con pendiente unitaria y ordenada al origen z° . Al usar $\ln \gamma_{TS}^{\circ}$ se obtuvo que $z^{\circ} = 2.38$, valor que corresponde al promedio de los z° determinados individualmente. En la Sección 6.3.1 se mostró que el incremento de $\ln \gamma_{LV}^{\circ}$ y $\ln \gamma_{TS}^{\circ}$ de los acetatos con respecto al número de carbonos en la cadena alquílica es común y cumple con la Regla de Traube. Si se deja a un lado la propuesta que presenta la contribución hidrofóbica del grupo $-\text{CH}_3$ enlazado al carbonilo como el origen de la diferencia sistemática entre $\ln \gamma_{LV}^{\circ}$ y $\ln \gamma_{TS}^{\circ}$, la discrepancia de estos valores debe reflejarse en z° . La Figura 6.11 muestra la función $\ln (\pi^{*}/x)_{x \rightarrow 0}$ vs $\ln \gamma_{LV}^{\circ}$. De la imposición del valor unitario exacto a la pendiente (que se justifica dada la incertidumbre obtenida de la regresión lineal), z° adopta valores entre 1.04 y 1.33.

La diferencia entre γ_{LV}° y γ_{TS}° sólo puede reflejarse en z° ya que la cantidad $\ln (\pi^{*}/x)$ es de índole experimental (ec 6.1). Además de la comparación de los valores de tensión superficial con otros autores y de la concordancia con la Regla de Traube, de acuerdo al estudio de Handorf y Washburn [13], se asegura que la información corresponde a los sistemas *binarios* {agua + acetato} y no a la mezcla {acetato + agua + alcohol + ácido carboxílico} producto de la hidrólisis. Handorf y Washburn siguieron la hidrólisis del acetato de metilo a temperatura ambiente. Se alcanzó apenas el 0.74% de hidrólisis en 147.8 hr. La hidrólisis de acetatos de mayor peso molecular es más lenta [13]. En este trabajo, transcurrieron máximo 7 horas entre la preparación de una solución y la determinación de la tensión superficial.

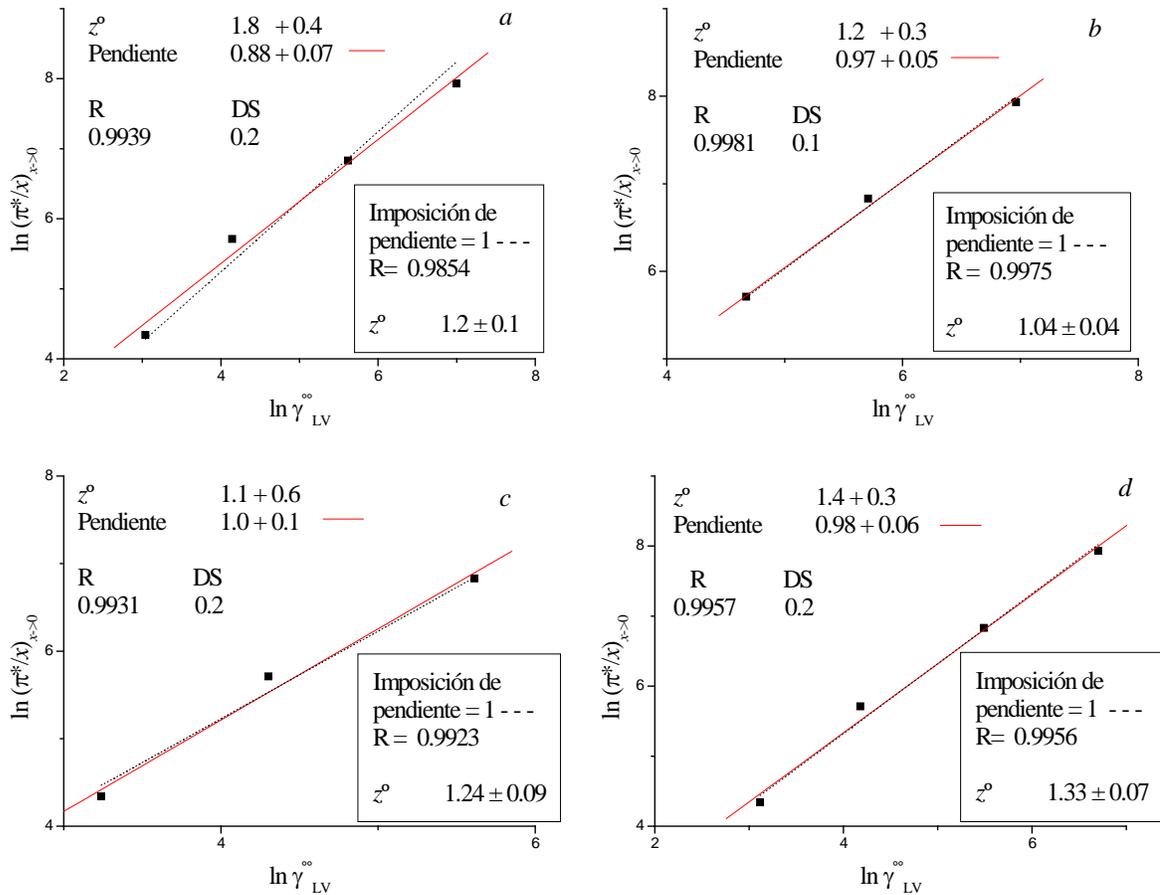


Figura 6.11. γ_{LV}^{∞} de los acetatos en el modelo de Volmer (ec.5). Fuentes: En recopilación de Gmehling et al. (1994) [6]: a) Mel'Der L.I (1978), b) Janini J.M. (1986), c) Mash C.J. (1980). d) En recopilación de Kazuo et al. (2002) [7]; Dallas (1993).

6.4.1 Acoplamiento de las moléculas de acetato en la superficie

En la Sección 6.4 se observa que el valor de z° determinado por el modelo de Volmer a partir de γ_{TS}^{∞} ($z^{\circ}_{TS} = 2.38$) es el doble del obtenido a partir de γ_{LV}^{∞} ($1.04 < z^{\circ}_{TS} < 1.33$). De acuerdo a la ecuación (6.2), el área molecular de saturación superficial A_0 es directamente proporcional a z° , por lo tanto, A_0 calculada con el modelo de Volmer es el doble de la calculada a partir de γ_{LV}^{∞} . Esta diferencia sugiere un acoplamiento de las moléculas de acetato en la superficie, donde el área molecular de saturación real sea la mitad de la estimada. El fenómeno se representa al dividir A_0 por dos en la ecuación de Volmer:

$$A = \frac{RT}{\pi} + \frac{A_0}{2} \quad (6.15)$$

Con esta modificación, el modelo para calcular el coeficiente de actividad es (ver Sección 3.2.4)

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = \frac{z^\circ}{2} + \ln \gamma^\infty \quad (6.16)$$

Los valores de γ°_{TS} calculados con la ecuación (6.16) (Tabla 6.11) coinciden con γ°_{LV} (Tabla 6.9); sin embargo, esta solución no es satisfactoria ya que los resultados no provienen directamente de la ecuación (6.16), sino que z° proveniente de la regresión lineal de $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ (ec 6.1) se dividió por dos. Es una solución *a posteriori* que no puede generalizarse para otros sistemas y no hay reportes en la literatura que confirmen esta propuesta. La mayoría de las publicaciones en las que se estudian sistemas binarios de acetatos, además de ser no acuosos, son estudios termodinámicos; pocas veces se presentan interpretaciones estructurales de la superficie más allá de la orientación de las moléculas en términos de polaridad [14] o carácter hidrofóbico-hidrofílico [15]. Los estudios estructurales se enfocan a macromoléculas como tensoactivos o proteínas.

Tabla 6.11. Parámetros del modelo de Volmer. Coeficientes de actividad a dilución infinita γ°_{TS} de acetatos en agua calculados con la ecuación (6.16) a T = 298.15 K.

	$\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ ^a	\pm	$z^\circ/2$	\pm	$\ln \gamma^\infty$	\pm	γ°_{TS}	\pm
<i>acetato de metilo</i>	4.34	0.02	1.00	0.02	3.34	0.02	28.2	0.6
<i>acetato de etilo</i>	5.71	0.03	1.32	0.03	4.39	0.03	81	2
<i>acetato de propilo</i>	6.83	0.02	1.27	0.02	5.56	0.02	260	5
<i>acetato de butilo</i>	7.93	0.02	1.19	0.03	6.75	0.03	850	30

^a Obtenido de la extrapolación de la recta $\ln(\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ cuando $(1-\pi^*)=1$.

6.4.2. Solución alterna del modelo de Volmer

El término A_0 de la ecuación de Volmer corresponde al área molecular específica cuando la temperatura $T \rightarrow 0$ K. Aunque en la Sección 6.1.1 se aclaró que esta interpretación no es precisa ya que no puede establecerse alguna condición de presión superficial para llegar a este significado, al establecer condiciones de saturación superficial, A_0 puede definirse en términos de la ecuación ideal bidimensional:

$$A_0 = \frac{RT}{\pi^\circ} \quad (6.17)$$

donde π° es la presión superficial máxima (que se alcanza cuando $x \rightarrow 1$, composición que asegura la saturación superficial). Así, la ecuación de Volmer (ec 6.3) se reescribe de la forma

$$A = \frac{RT}{\pi} + \frac{RT}{\pi^\circ} \quad (6.18)$$

A partir de la ecuación (6.18), el modelo para calcular el coeficiente de actividad es

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = 1 + \ln \gamma^\infty \quad (6.19)$$

Al comparar las ecuaciones (6.5) y (6.19) se concluye que en la ecuación (6.19), $z^\circ = 1$. Los valores de z° determinados partir de la regresión lineal de $\ln (\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ vs $\ln \gamma_{LV}^\infty$ (Figura 6.11) coinciden con esta propuesta; z° adopta valores entre 1.03 y 1.32. De acuerdo a la definición de A_0 (ec 6.17) y $z^\circ = \pi^\circ A_0 / RT$, un resultado distinto no era de esperarse. Con esta propuesta, los valores de γ_{TS}^∞ (Tabla 6.12) de los acetatos coinciden con γ_{LV}^∞ (Tabla 6.9). No obstante, como se expondrá en la siguiente sección, su aplicabilidad no es general.

Tabla 6.12. Coeficientes de actividad a dilución infinita γ^{∞}_{TS} de acetatos en agua calculados con la ecuación (6.19) aT = 298.15 K.

	$\ln (\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$ ^a	\pm	$\ln \gamma^{\infty}_{TS}$	\pm	γ^{∞}_{TS}	\pm
<i>acetato de metilo</i>	4.34	0.02	3.34	0.02	28.2	0.3
<i>acetato de etilo</i>	5.71	0.03	4.71	0.03	111	3
<i>acetato de propilo</i>	6.83	0.02	5.83	0.02	340	7
<i>acetato de butilo</i>	7.93	0.02	6.93	0.02	1020	20

^a Obtenido de la extrapolación de la recta $\ln (\pi^*/x)$ vs $(1-\pi^*)$ cuando $(1-\pi^*) = 1$ (modelo de Volmer)

6.4.2.1 Aplicabilidad de la solución alterna del modelo de Volmer a los sistemas binarios acuosos {agua + alcohol} + {agua + ácido carboxílico}

En el primer artículo publicado acerca del cálculo de coeficientes de actividad a partir de tensión superficial [5], el modelo de Volmer se valida con los sistemas binarios acuosos {agua + alcohol}. Parte de la tabla de resultados del artículo se reproduce a continuación.

Tabla 6.13. Comparación de coeficientes de actividad a dilución infinita γ^{∞} a partir de tensión superficial (ec 6.5) con los reportados en la literatura de varios solutos en agua a 298.15K

	π°	$\ln (\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$	z°	γ^{∞}_{TS}	$\gamma^{\infty}_{lit.}$
<i>Metanol</i>	49.99	2.4218	1.89	1.69	1.53
					1.64
					1.65
					1.66
					1.74
					5.92
<i>Etanol</i>	49.72	3.5167	2.17	3.84	3.27
					3.55
					3.73
					3.76
					3.91
					3.92
<i>1-propanol</i>	48.31	4.6346	2.00	13.95	10.90

					11.20
					13.76
					14.10
					15.00
					133.50
<i>1-butanol</i>	48.40	5.9495	1.99	52.32	45.10
					50.50
					51.60
					52.80
					53.70
					205.60
<i>1-pentanol</i>	48.73	7.4148	2.38	154.30	192.00
	46.65	6.9778	1.36	274.80	197.00
					197.50
					212.50
					338.40
<i>2-butanol</i>	49.1	5.7483	2.42	28.00	22.40
					24.80
					26.20
					26.32
<i>isobutanol</i>	52.0	5.8113	3.23	13.25	12.20
					12.27
					12.90
<i>2-propanona</i>	50.70	4.1071	3.12	2.69	7.31
					7.56
					21.06
					61.86
<i>2-butoxi-etanol</i>	45.2	7.5210	4.37	23.42	25.63

Fuente: Gracia-Fadrique et al. (2002) [5]

Posteriormente, γ^∞ de los sistemas {agua + ácido carboxílico} (Tabla 6.14), determinados a partir de la extensión del modelo de Volmer en todo el intervalo de concentración usando la función de Margules tres sufijos, coincidió con valores reportados en la literatura [16]. El modelo no estimó correctamente γ^∞ de dioles, amino alcoholes, cetonas, ni 1,4-dioxano en agua, tampoco de los sistemas no acuosos {hexano + etanol}, {hexano + 1-propanol}, {heptano + etanol}, {heptano + 1-propanol} y {ciclohexano + isooctano}.

Tabla 6.14. Comparación de coeficientes de actividad a dilución infinita predichos por la ecuación (6.8) con aquellos reportados en la literatura de los sistemas agua(1)+ácido(2) a 298.15 K.

	z°	γ_1^∞ TS	γ_1^∞ lit	γ_2^∞ TS	γ_2^∞ lit.
<i>ácido fórmico</i>	3.38	0.39		0.49	0.64
<i>ácido acético</i>	2.06	2.92	2.75 1.77	3.60	2.97 3.53
<i>ácido propiónico</i>	2.37	4.90		9.68	
<i>ácido butírico</i>	2.45	4.71		30.57	52.98

Fuente: Brocos et al. (2007) [16]

De acuerdo a la solución alterna del modelo de Volmer (ec 6.19), $z^\circ = 1$. En ningún caso de los alcoholes o ácidos se obtuvo un valor de z° cercano a uno; por lo tanto, la aplicabilidad general de esta solución alterna queda descartada.

6.5 Ecuación virial bidimensional

La ecuación de Volmer (ec 6.1) puede escribirse como

$$\frac{\pi A}{RT} = 1 + \frac{\pi A_0}{RT} \quad (6.20)$$

Si se define el coeficiente B (antes z°) como

$$B = \frac{\pi^\circ A_0}{RT} \quad (6.21)$$

y la variable z como

$$z = \frac{\pi A}{RT} \quad (6.22)$$

se obtiene, en analogía al caso volumétrico [17], la ecuación de estado virial bidimensional explícita en área truncada en el segundo coeficiente virial B :

$$z = 1 + B\pi^* \quad (6.23)$$

donde z es el coeficiente de compresibilidad bidimensional.

A diferencia del caso volumétrico en que la ecuación virial se expresa en dependencia de la presión o el volumen, la *ecuación virial bidimensional* (ec 6.24) involucra la presión superficial *reducida* π^* ($\pi^* = \pi/\pi^\circ$).

$$z = 1 + B\pi^* + C\pi^{*2} + D\pi^{*3} + \dots \quad (6.24)$$

El modelo para determinar coeficientes de actividad a partir de tensión superficial se obtiene de la igualdad del potencial químico del soluto en la fase volumétrica y en la superficie. El potencial químico en la superficie se construye a partir de la integración de la ecuación de adsorción de

Gibbs acoplada a una ecuación de estado bidimensional (Sección 3.1) desde un estado de referencia hasta un estado determinado del sistema. De acuerdo a la ecuación virial bidimensional truncada en el tercer coeficiente virial, el potencial químico del soluto en la superficie es

$$\int_{\mu^{0,s}}^{\mu^s} d\mu^s = RT \int_{\pi^o}^{\pi} \left(\frac{1}{\pi} + B \frac{1}{\pi^o} + C \frac{\pi}{\pi^o{}^2} \right) d\pi \quad (6.25)$$

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \pi^* - RTB(1 - \pi^*) - \frac{RTC}{2}(1 - \pi^{*2}) \quad (6.26)$$

donde el estado de referencia es el soluto puro. De la igualdad del potencial químico en la superficie (ec 6.26) y en la disolución (ec 3.26) se obtiene el modelo para determinar γ^∞ :

$$\ln \left(\frac{\pi^*}{x} \right) = B(1 - \pi^*) + \frac{C}{2}(1 - \pi^{*2}) + \ln \gamma^\infty \quad (6.27)$$

Los coeficientes viriales B y C , y el logaritmo del coeficiente de actividad $\ln \gamma^\infty$ se determinan a partir de una regresión no lineal de la relación $\ln (\pi^*/x)$ vs π^* .

6.5.1 Aplicación del modelo de la ecuación virial truncada en el tercer coeficiente

La Figura 6.12 muestra los valores de los coeficientes viriales B y C , y $\ln \gamma^\infty$ de los sistemas {agua + acetato} a 298.15 K obtenidos a partir de la regresión no lineal de $\ln (\pi^*/x)$ vs π^* de acuerdo a la ecuación (6.27). El coeficiente de actividad a dilución infinita no difiere significativamente del calculado con el modelo de la ecuación virial truncada en el segundo coeficiente (modelo de Volmer) (Tabla 6.15).

Tabla 6.15. Comparación de γ^∞ de acetato en agua a 298.15 K a partir de los modelos de la ecuación virial truncada en el segundo y tercer coeficiente virial.

	Virial-2coef		Virial-3coef	
	γ^∞	\pm	γ^∞	\pm
acetato de metilo	10.5	0.2	11.4	0.3
acetato de etilo	22	1	20	4
acetato de propilo	73	2	74	7
acetato de butilo	260	10	250	50

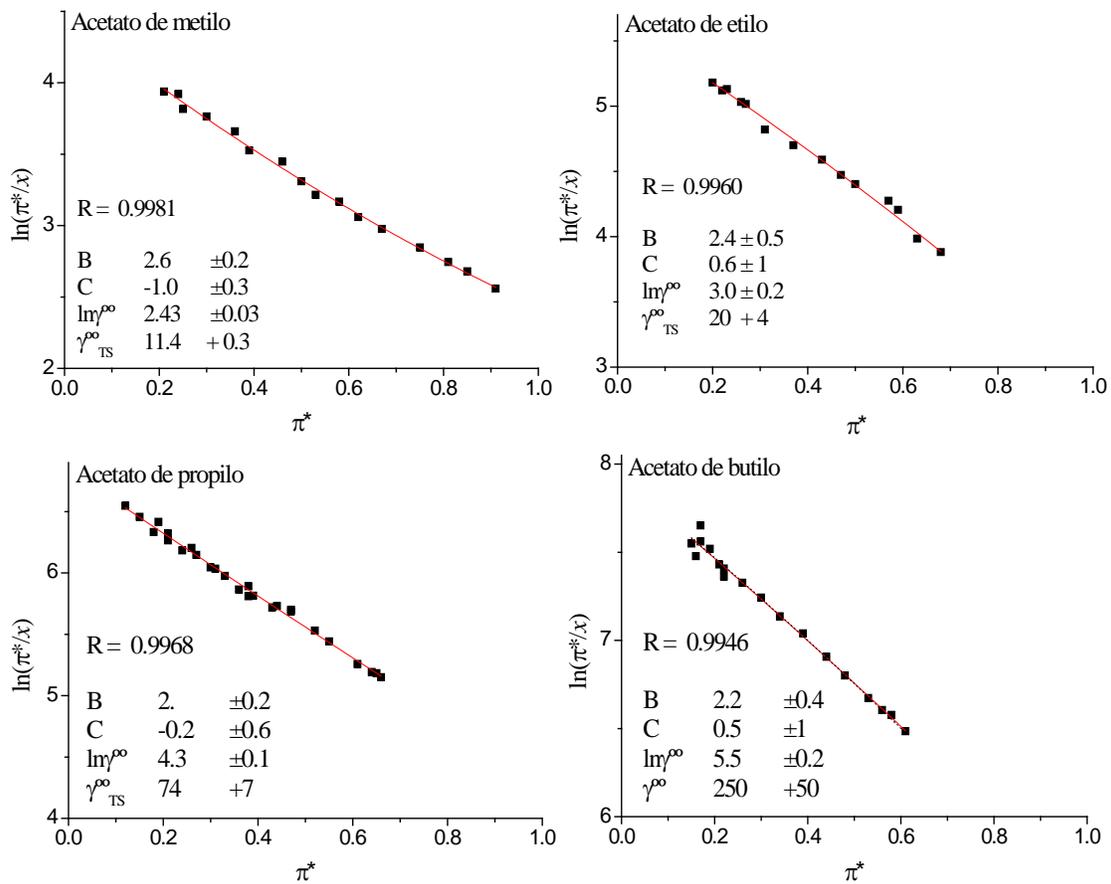


Figura 6.12. Determinación de γ^∞ a partir de la ecuación virial truncada en el tercer coeficiente.

6.6 La solubilidad máxima o de saturación como estado de referencia en el modelo de Volmer

El modelo de Volmer se construye a partir de la igualdad del potencial químico del soluto en la disolución y en la fase superficie. En el modelo empleado hasta ahora (ec 6.1), el soluto puro ($x=1$) es el estado de referencia común de ambos potenciales. Cuando $x=1$, la presión superficial es máxima π° ($\pi^\circ = \sigma_{\text{agua}}^\circ - \sigma_{\text{acetato}}^\circ$).

Los sistemas {agua + acetato} estudiados en este trabajo presentan miscibilidad limitada. A la concentración máxima o de saturación de acetato en agua (Sección 5.1.2.1), expresada en fracción molar x_{sat} , corresponde una presión superficial de saturación π_{sat} ($\pi_{\text{sat}} = \sigma_{\text{agua}}^\circ - \sigma_{\text{sat}}$) diferente de π° (Tabla 6.16). π_{sat} se aleja más de π° conforme la cadena alquílica del acetato es mayor.

Tabla 6.16. Fracción molar x_{sat} y presión superficial π_{sat} de la fase acuosa saturada de acetato a 298.15 K.

	x_{sat}^a	π_{sat} (mN/m)	π° (mN/m)
acetato de metilo	0.0790	43.15	46.78
acetato de etilo	0.0187	35.58	47.64
acetato de propilo	0.0045	33.12	47.35
acetato de butilo	0.00094	28.45	46.66

^a Calculada con la ecuación de Langmuir (ec 5.2)

En sistemas con miscibilidad parcial, es posible seleccionar como estado de referencia la solubilidad máxima o de saturación. En ese caso, el potencial químico en la disolución (Sección 1.4) es

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \frac{\gamma x}{\gamma_{\text{sat}} x_{\text{sat}}} \quad (6.28)$$

donde γ_{sat} es el coeficiente de actividad correspondiente a la composición de saturación x_{sat} .

Si la miscibilidad es baja, x_{sat} se encuentra en la región de concentración diluida; por lo tanto, cuando $x \rightarrow 0$, $\gamma = \gamma_{sat} = \gamma^\infty$ y la ecuación (6.28) se simplifica a la forma

$$\mu^b = \mu^{0,b} + RT \ln \frac{x}{x_{sat}} \quad (x \rightarrow 0) \quad (6.29)$$

El potencial químico en la superficie (Sección 3.1), con la solubilidad de saturación como estado de referencia, es

$$\mu^s = \mu^{0,s} + RT \ln \pi_{sat}^* - A_0(\pi_{sat} - \pi) \quad (6.30)$$

donde la presión reducida π_{sat}^* es la presión superficial π referida a la presión de saturación π_{sat} ,

$$\pi_{sat}^* = \frac{\pi}{\pi_{sat}} \quad (6.31)$$

La igualdad de las ecuaciones (6.29) y (6.30), donde los potenciales químicos de referencia se cancelan ($\mu^{0,b} = \mu^{0,s}$), provee

$$\ln \left(\frac{\pi_{sat}^*}{x} \right) = z_{sat}^\circ (1 - \pi_{sat}^*) - \ln x_{sat} \quad (6.32)$$

donde

$$z_{sat}^\circ = \frac{\pi_{sat} A_0}{RT} \quad (6.33)$$

En la Sección 1.4.4, se demostró que cuando la miscibilidad del sistema es muy baja ($x_{sat} \rightarrow 0$), γ^∞ es el recíproco de x_{sat} ; en ese caso, la ecuación (6.32) puede reescribirse como

$$\ln \left(\frac{\pi_{sat}^*}{x} \right) = z_{sat}^\circ (1 - \pi_{sat}^*) + \ln \gamma^\infty \quad (x_{sat} \rightarrow 0) \quad (6.34)$$

La ecuación (6.34) es análoga a la ecuación (6.1). La diferencia radica en la presión superficial de referencia: la presión máxima π° o la presión de saturación π_{sat} .

6.6.1 Aplicación del modelo de Volmer con la solubilidad máxima como estado de referencia

De acuerdo a la ecuación (6.32), si la función $\ln(\pi_{\text{sat}}^*/x)$ vs $(1-\pi_{\text{sat}}^*)$ es lineal en la región de concentración diluida, es posible determinar la solubilidad máxima o de saturación x_{sat} de un soluto en un disolvente: la ordenada al origen es $(-\ln x_{\text{sat}})$ y la pendiente es z°_{sat} . La Figura 6.13 muestra la dependencia lineal de estos parámetros para los sistemas {agua + acetato}. Dada la baja miscibilidad de los sistemas estudiados en este trabajo, se justifica la consideración de la ecuación (6.34), que establece que la ordenada al origen corresponde a $\ln \gamma^{\infty}$; γ^{∞} es igual al recíproco de x_{sat} (ec 6.35). Los parámetros z° , $(-\ln x_{\text{sat}})$ y $\ln \gamma^{\infty}$ provenientes de la regresión lineal se reportan en la Tabla 6.17.

$$\gamma^{\infty} = \frac{1}{x_{\text{sat}}} \quad (6.35)$$

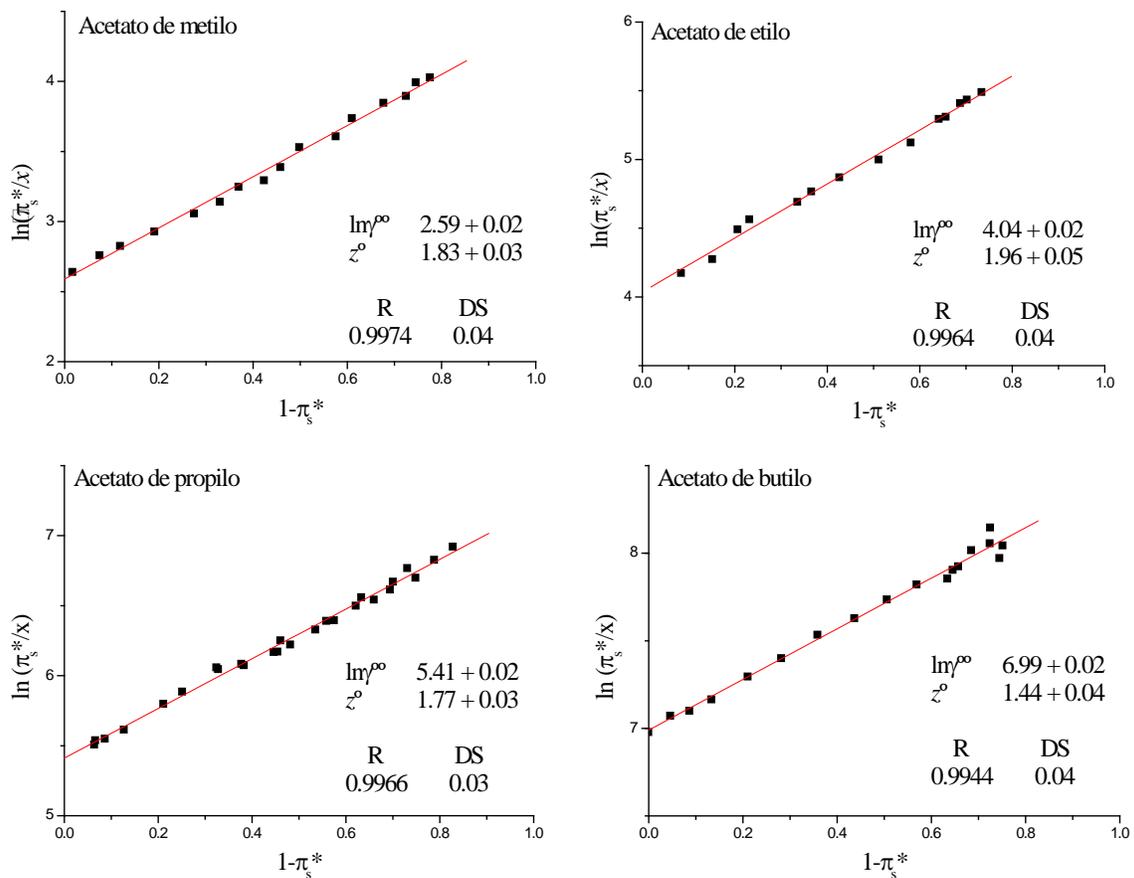


Figura 6.13. Gráficas $\ln(\pi_{\text{sat}}^*/x)$ vs $(1-\pi_{\text{sat}}^*)$ de los sistemas {agua + acetato} a 298.15 K para la determinación de z°_{sat} y $-\ln x_{\text{sat}}$ (ec.31) o $\ln \gamma^{\infty}$ (ec 6.33).

Tabla 6.17. Parámetros de regresión lineal de $\ln(\pi_{\text{sat}}^*/x)$ vs $(1-\pi_{\text{sat}}^*)$ de los sistemas {agua + acetato} a 298.15 K (ecs 6.32 o ec 6.34).

	z_{sat}°	\pm	$-\ln x_{\text{sat}} = \ln \gamma^{\infty}$	\pm	x_{sat}	\pm	$\gamma_{\text{TS}}^{\infty}$	\pm	$x_{\text{sat lit.}}^d$	$\gamma_{\text{LV lit.}}^{\infty}$	Ref.
<i>acetato de metilo</i>	1.83	0.03	2.59	0.02	0.075	0.002	13.3	0.3	0.0731	20.89*	<i>a.1</i>
										22.4*	<i>c</i>
										22.6	<i>b</i>
										25.5	<i>a.2</i>
										32.9	<i>a.4</i>
<i>acetato de etilo</i>	1.96	0.05	4.04	0.02	0.0176	0.0004	57	1	0.0176	63.1*	<i>a.1</i>
										65.3	<i>b</i>
										73.9	<i>a.2</i>
										107.1	<i>a.3</i>
<i>acetato de propilo</i>	1.77	0.03	5.41	0.02	0.0045	0.0001	220	5	0.0041	242.0	<i>b</i>
										274.0	<i>a.2</i>
										275.4*	<i>a.1</i>
										301.6	<i>a.3</i>
<i>acetato de butilo</i>	1.44	0.04	6.99	0.02	0.00092	0.00002	1090	20	0.0011	814.0	<i>b</i>
										1058.0	<i>a.3</i>
										1096.0*	<i>a.1</i>

* T = 293.15 K. *a*) En recopilación de Gmehling et al. (1994) [6]: *a.1* Mel'Der L.I. (1978), *a.2* Mash C.J. (1980), *a.3* Janini J.M. (1986), *a.4* Djerki M.A. et.al. (1988). *b*) En recopilación de Kojima et al. (1997) [7]; Dallas (1993). *c*) Hovorka et al. (2002) [8]. *d*) Riddick et al. (1986) [9].

La solubilidad máxima determinada a partir de datos de tensión superficial con la ecuación (6.32) coincide con la reportada en la literatura. En la Sección 5.3, ya se había estimado la solubilidad máxima a partir de tensión superficial usando la ecuación de Langmuir. Los resultados son semejantes.

Los coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_{\text{TS}}^{\infty}$ de los acetatos de propilo y butilo calculados como el recíproco de la solubilidad máxima calculada con la ecuación (6.32), coinciden con los valores reportados en la literatura provenientes del equilibrio líquido-vapor, $\gamma_{\text{LV}}^{\infty}$. Para los acetatos de metilo y etilo, la diferencia de $\gamma_{\text{TS}}^{\infty}$ con respecto al menor valor de $\gamma_{\text{LV}}^{\infty}$ reportado es de 40 % y 10 % respectivamente. El cálculo de $\gamma_{\text{TS}}^{\infty}$ como el recíproco de x_{sat} proporciona un mejor resultado para los acetatos de menor solubilidad (propilo y butilo) ya que

esta condición de miscibilidad mínima es la que se emplea en la derivación de la expresión para el cálculo de γ° como $1/x_{\text{sat}}$.

6.6.2 El coeficiente de compresibilidad bidimensional, z°_{sat} , bajo el nuevo estado de referencia

En la Sección 6.1.1 se confirmó, a través de la consistencia del coeficiente de compresibilidad bidimensional z° de los acetatos con el modelo de Volmer (ec 6.5), que el área molecular específica A_0 de los acetatos es común y, que por lo tanto, la cadena alquílica se orienta perpendicularmente a la superficie.

Cuando en el modelo de Volmer, el estado de referencia es el soluto puro, la presión superficial de referencia es la presión superficial máxima π° , que se considera constante para los acetatos Sección 6.1.1. En este caso, z° es constante (ec 6.2). Al cambiar el estado de referencia por la solubilidad máxima del acetato en agua, la presión superficial de referencia es la presión superficial de saturación π_{sat} , que no es común para los miembros de la familia homóloga; por lo tanto, de acuerdo a la ecuación (6.33), no se espera que z°_{sat} sea constante, La Tabla 6.18 presenta estos resultados.

A partir de z°_{sat} se calculó el área A_0 (Tabla 6.18). Los resultados coinciden con los obtenidos a partir del modelo de Volmer con el soluto puro como estado de referencia (Tabla 6.2); A_0 se confirma nuevamente constante para los acetatos.

Tabla 6.18. Área molecular de saturación superficial, A_0 , calculada a partir de z°_{sat} (ec 6.33)

	z°_{sat}	\pm	π_{sat} (mN/m)	\pm	A_0 ($\text{\AA}^2/\text{moléc}$)	\pm
<i>acetato de metilo</i>	1.83	0.03	43.15	0.05	17.5	0.3
<i>acetato de etilo</i>	1.96	0.05	35.58	0.05	22.7	0.6
<i>acetato de propilo</i>	1.77	0.03	33.12	0.05	22.0	0.4
<i>acetato de butilo</i>	1.44	0.04	28.45	0.05	20.8	0.6

Corolario 1. Interpretación de la ordenada al origen de la Regla de Traube

A dilución infinita, la presión superficial tiende a cero, y por lo tanto también la presión superficial reducida $\pi^* \rightarrow 0$. Bajo esta condición, el modelo de Volmer incluye únicamente parámetros constantes:

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = z^\circ + \ln \pi^\circ + \ln \gamma^\circ \quad (c.1)$$

Si la relación $\ln \gamma^\circ$ vs el número n de carbonos en una familia homóloga es lineal, es posible descomponer $\ln \gamma^\circ$ en contribuciones hidrofóbicas ($\ln \chi_{\text{hidrofóbica}}$) e hidrofílicas ($\ln \chi_{\text{hidrofílica}}$) como

$$\ln \gamma^\circ = m \ln \chi_{\text{hidrofílica}} + n \ln \chi_{\text{hidrofóbica}} \quad (c.2)$$

donde m y n es el número de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente. La ecuación (c.2) para una familia homóloga con un grupo funcional hidrofílico, y que obedece la regla de Traube ($\ln \chi_{\text{hidrofóbica}} = \ln 3$), es

$$\ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} = (z^\circ + \ln \pi^\circ + \ln \chi_{\text{hidrofílica}}) + n \ln 3 \quad (c.3)$$

En la ecuación (c.3) se puede identificar la energía estándar de adsorción, λ_n ($-\lambda_n = \Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$) (nomenclatura empleada por Langmuir [12]). En la interpretación termodinámica de la Regla de Traube, Langmuir estableció una relación lineal de λ_n respecto al número de carbonos de una familia homóloga (grupos hidrofóbicos) [12]:

$$\lambda'_n = \lambda'_0 + n \ln 3 \quad (c.4)$$

donde $\lambda'_n = \lambda_n/RT$ y $\lambda'_0 = \lambda_0/RT$. Al comparar las ecuaciones (c.3) y (c.4) se deduce que la ordenada al origen λ'_0 contiene la contribución hidrofílica $\chi_{\text{hidrofílica}}$ del grupo funcional a la

energía estándar de adsorción, el factor de compresibilidad bidimensional z° y la presión superficial máxima π° . Los valores de λ_0 reportados por Langmuir se reproducen en la Tabla c.1.

Tabla c.1. Ordenada al origen de la Regla de Traube a 288.15 K

	<u>Grupo funcional terminal</u>	<u>λ_0 (cal/mol)</u>
Alcohol terciario	R ₃ COH	950
Amina primaria	CH ₂ NH ₂	600
Alcohol primario	CH ₂ OH	575
Éster	COOR	470
Ácido monobásico	COOH	437
Cetona	RCOR'	295
Aldehído	RCHO	210
Amida	CONH ₂	-510
Ácido dibásico		-700

Fuente: Langmuir I. (1917) [12].

Langmuir expresó la concentración de la solución en términos de la molaridad c :

$$c = \frac{x}{(1-x)\frac{M_{agua}}{\rho_{agua}} + x\frac{M_{soluta}}{\rho_{soluta}}} 1000 \quad (c.5)$$

donde M_i es masa molar y ρ_i densidad. A dilución infinita ($x \rightarrow 0$):

$$c = x \frac{1000 \rho_{agua}}{M_{agua}} \quad (c.6)$$

De acuerdo a la ecuación (c.4), la diferencia entre la ordenada al origen de las relaciones $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ vs n y $\ln(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ vs n (ec c.3) es el factor $\ln(1000 \rho_{agua} / M_{agua})$, ya que:

$$\ln\left(\frac{\pi}{x}\right)_{x \rightarrow 0} = \ln\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0} + \ln\left(\frac{1000 \rho_{agua}}{M_{agua}}\right) \quad (c.7)$$

C.1 Acetatos

La Figura c.1 muestra la relación $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ vs n (ec c.3) de los acetatos. En el caso de los ésteres, Langmuir incluyó todos los carbonos sin dejar de lado los provenientes del ácido, por lo que a diferencia de la Figura 6.7, la Figura c.1 inicia con 3 carbonos en lugar de 2.

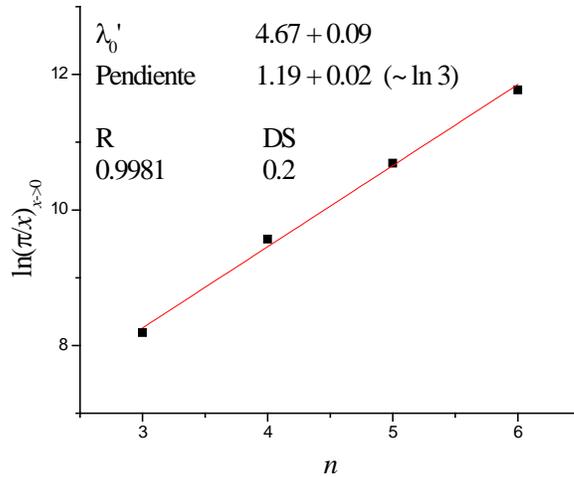


Figura c.1. Sistemas {agua + acetato} a 298.15 K.

De acuerdo a la ecuación (c.7), para comparar λ'_0 de la Figura c.1 con la reportada en la Tabla c.1:

$$\lambda_0 = RT \left[\lambda'_0 - \ln \left(\frac{1000 \rho_{\text{agua}}}{M_{\text{agua}}} \right) \right] \quad (\text{c.8})$$

A 288.15 K, $\rho_{\text{agua}} = 0.999$ g/mL, por lo tanto:

$$\lambda_{0,\text{acetato}} = 374 \text{ cal/mol} \quad (\text{vs } 470 \text{ cal/mol})$$

La diferencia de λ_0 respecto al valor reportado por Langmuir (Tabla c.1) es de 100 cal/mol. Al revisar el origen de λ_0 (470 cal/mol) reportado en la Tabla (c.1), se advirtió que este valor corresponde a la compilación de todos los ésteres reportados por Langmuir (formiatos, acetatos y propionatos). Al considerar únicamente los acetatos, de la regresión lineal de la energía estándar de adsorción λ reportada en la misma fuente [12] con respecto a n , $\lambda_0 = 376$ cal/mol.

C.2 Ácidos carboxílicos

La Figura c.2 muestra la relación $\ln (\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ vs n de los ácidos carboxílicos. Al igual que en los acetatos, también se incluye el carbono del grupo funcional -COOH.

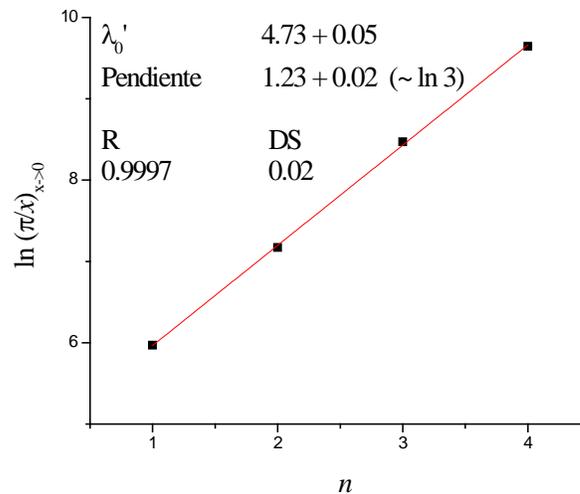


Figura c.2. Sistemas {agua + ácido carboxílico} a 298.15 K. Fuente: Granados K. (2006) [4].

De acuerdo a la ecuación (c.8), a 288.15 K:

$$\lambda_{0,\text{ácido}} = 408 \text{ cal/mol} \quad (\text{vs } 437 \text{ cal/mol})$$

La diferencia de 30 cal/mol con respecto al valor reportado por Langmuir (Tabla c.1) se atribuye a la diferencia de temperatura de las fuentes experimentales. Langmuir empleó los resultados de Traube a 15°C. Los datos de la Figura c.2 están a 25°C.

C.3 Alcoholes primarios

La Figura c.3 muestra la relación $\ln(\pi/x)_{x \rightarrow 0}$ vs n de los alcoholes primarios.

De acuerdo a la ecuación (c.8), a 288.15 K:

$$\lambda_{0,alc\ prim} = 570 \text{ cal/mol.} \quad (\text{vs } 575 \text{ cal/mol})$$

Este valor de λ_0 coincide con el reportado por Langmuir (Tabla c.1).

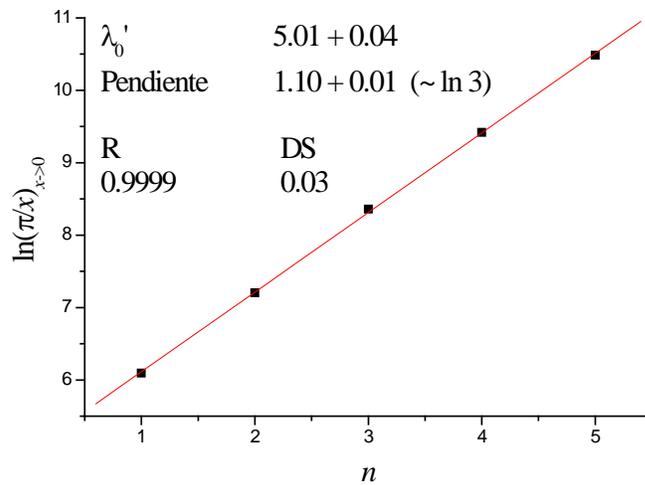


Figura c.3. Sistemas {agua + alcohol} a 298.15 K.

Fuente: Clint J.H. (1968) [18].

C.4 Contribuciones hidrofílicas

En las Secciones C.1 a C.3 se corroboró la consistencia de la interpretación de la ordenada al origen de la regla de Traube dada en este trabajo (ec c.3) con los valores reportados por Langmuir. La Tabla c.2 muestra el cálculo de la contribución hidrofílica $\chi_{hidrofílica}$ de las familias homólogas de los acetatos, ácidos carboxílicos y alcoholes primarios a partir de λ_0' (ec c.9) reportada en las Secciones C.1 a C.3. Para los acetatos y ácidos, el valor de λ_0' se obtiene al contemplar todos los carbonos de la molécula incluyendo el de los grupos funcionales $-\text{COOCH}_3$ y $-\text{COOH}$ respectivamente (tal y como lo hizo Langmuir), por lo que la contribución hidrofílica de la Tabla c.2 no corresponde a estos grupos funcionales. En la Tabla c.3 se presentan las contribuciones hidrofílicas de estas dos familias homólogas sin considerar el carbono de los grupos carbonilo.

$$\ln \chi_{hidrofílica} = \lambda_0' - z_0 - \ln \pi^0 \quad (c.9)$$

En la ecuación (c.9), los valores de z_0 y π^0 corresponden al promedio de los valores individuales de los miembros de la familia respectiva.

Tabla c.2. Contribución hidrofílica a 298.15 K de acuerdo al modelo de Volmer (considerando todos los carbonos)

	λ_0'	z_0	π^0 (mN/m)	$\ln \chi_{hidrofílica}$
<i>acetatos</i>	4.67	2.38	47	-1.56
<i>ácidos</i>	4.73	2.50	45	-1.58
<i>alcoholes</i>	5.01	1.90	50	-0.80

Tabla c.3. Contribución hidrofílica a 298.15 K de acuerdo al modelo de Volmer (sin considerar el carbono del grupo carbonilo)

	λ_0'	z_0	π° (mN/m)	$\ln \chi_{\text{hidrofílica}}$
-COO	5.86	2.38	47	-0.37
-COOH	5.96	2.50	45	-0.34

Como era de esperarse, el logaritmo de la contribución hidrofílica de los alcoholes es mayor que la de los acetatos y ácidos. La similitud de la configuración y orientación en la superficie de estas dos últimas familias se refleja en la semejanza de su contribución hidrofílica.

Referencias

- [1] Adamson, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3ra ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1976. Capítulo
- [2] Aranow R. H.; Witten, L. Theoretical Derivation of Traube's Rule. *J.Chem.Phys.* **1958**, 28(3), 405-409.
- [3] McMurry, J. *Química Orgánica*, 6ta ed., Thomson International, México, 2005.
- [4] Granados, K.; Gracia-Fadrique, J. Refractive Index, Surface Tension and Density of Aqueous Mixtures of Carboxylic Acids at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51(4), 1356-1360.
- [5] Gracia-Fadrique, J.; Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A., Activity Coefficients at Infinite Dilution from Surface Tension Data. *Langmuir* **2002**, 18, 3604-3608.
- [6] Gmehling, J.; Menke, J.; Schiller, M. Activity Coefficients at Infinite Dilution. Vol. IX, parte 4, DECHEMA, Frankfurt, 1994.
- [7] Kojima, K.; Zhang, S.; Hiaki, T. Measuring Methods of Infinite Dilution Activity Coefficients and a Database for Systems Including Water. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, 131, 145-179.
- [8] Hovorka, S.; Dohnal, V.; Roux, A. H. Determination of Temperature Dependence of Limiting Activity Coefficients for a Group of Moderately Hydrophobic Organic Solutes in Water. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, 201 (1), 135-164.
- [9] Riddick, J.; Bunger, W.; Sakano, T. *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purifications*. Volumen II. 4ta ed.,. John Wiley & Sons. 1986.

- [10] Traube, J. Über die Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen. *Ann. Chem. Liebigs* **1891**, 265, 27-55.
- [11] Viades-Trejo J.; Amigo A.; Gracia-Fadrique J. Activity coefficients at infinite dilution for surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 250, 158-164.
- [12] Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. *J.Am.Chem.Soc.* **1917**, 39, 1848-1906.
- [13] Handorf, B. H.; Washburn, E. R. The Change in the Surface Tension of a Solution of Methyl Acetate Due to Hydrolysis. *J.Am.Chem.Soc.* **1935**, 57(7), 1201-1203.
- [14] Rafati, A.; Ghasemian, E. Study of Surface Tension and Surface Properties of Binary Alcohol/*n*-Alkyl Acetate Mixtures. *J.Colloid Interface Sci.* **2008**, 328 (2), 385-390.
- [15] Rafati, A.; Ghasemian, E. Experimental and Theoretical Study of Surface Tension of Binary Mixtures of (*n*-Alkyl Acetates + Heptane, Benzene, and Toluene). *J. Chem. Thermodynam.* **2009**, 41(3), 386-391.
- [16] Brocos, P.; Piñeiro, A.; Amigo, A.; Gracia-Fadrique, J. A Proposal for the Prediction of Binary Mixture Activity Coefficients from Surface Tension Measurements throughout the Entire Concentration Range. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 260 (2), 343-353.
- [17] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*, 3ra ed, Prentice Hall, Madrid, 2000. Capítulo 5.
- [18] Clint, J. H.; Corkill, J. M.; Goodman J. F.; Tate J. R. Adsorption of *n*-alkanols at the Air/Aqueous Solution Interface. *J.Colloid Interface Sci.* **1968**, 28 (3/4), 522-530.

Conclusiones

Se midió la tensión superficial de los sistemas binarios acuosos de acetato de metilo, etilo, propilo y butilo a 298.15 K con un tensiómetro de volumen de gota TVT2 (Lauda) en el intervalo de concentración limitado por la miscibilidad de cada acetato en agua. Los datos experimentales de los sistemas de acetato de etilo y butilo coinciden con datos reportados en la literatura.

La correcta descripción de los datos experimentales con el modelo de Langmuir evidencia la ausencia de interacciones moleculares laterales soluto-soluto en la superficie. Este modelo permitió determinar la composición de la fase acuosa saturada de acetato, i.e., la solubilidad máxima en agua. Los valores coinciden con los reportados en la literatura.

Los coeficientes de actividad a dilución infinita de los acetatos en agua a 298.15 K determinados vía tensión superficial, mediante distintos modelos disolución-superficie (Volmer, Volmer-Margules dos y tres sufijos y Volmer-Van Laar) coinciden, lo que demuestra la independencia de los valores obtenidos. Sin embargo, estos valores no coinciden con los provenientes del equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura; su explicación e interpretación surgen como objetivo de este trabajo.

Los coeficientes de actividad determinados a partir de tensión superficial y los provenientes del equilibrio líquido-vapor muestran una diferencia sistemática, atribuida a la contribución hidrofílica. Esta diferencia se debe a un número menor de carbonos considerados en el balance hidrofóbico en el equilibrio líquido-vapor. En el equilibrio disolución-superficie, la transferencia del soluto a la superficie conlleva una orientación, mientras que en el equilibrio líquido-vapor, en el vapor las moléculas no presentan orden. Al sumar una contribución hidrofóbica ($\ln 3$ de acuerdo a la Regla de Traube) al logaritmo del coeficiente de actividad a partir de tensión superficial, los valores coinciden con los coeficientes provenientes del equilibrio líquido-vapor.

A través de la descomposición lineal del coeficiente de actividad en contribuciones hidrofílicas e hidrofóbicas dentro del modelo de Volmer, se muestra un nuevo significado de la ordenada al origen de la Regla de Traube: contiene la contribución hidrofílica de la familia homóloga. La

ordenada al origen de los acetatos determinada a partir de los datos experimentales de este trabajo concuerda con los valores reportados por Langmuir.

En el modelo de Volmer, la diferencia sistemática entre γ^∞ vía tensión superficial y vía equilibrio líquido-vapor se origina en el coeficiente de compresibilidad bidimensional y directamente en el área molecular específica o concentración máxima de superficie, que a su vez refleja la constitución y estructura de la superficie. Las propuestas de modificación del modelo de Volmer basadas en la interpretación del área molecular específica no son generales.

La representación de la ecuación de Volmer en términos del coeficiente de compresibilidad bidimensional permitió reconocer la ecuación virial bidimensional. A diferencia de la ecuación virial volumétrica, el coeficiente de compresibilidad bidimensional depende de la presión superficial *reducida*. Los coeficientes de actividad de acetatos en agua determinados a partir del modelo de Volmer ampliado al tercer coeficiente virial no mejoraron. El reducido intervalo de disponibilidad de datos experimentales, dada la baja miscibilidad de estos sistemas, impide el empleo del modelo con mayor número de parámetros.

El cambio del estado de referencia del soluto puro por el estado de saturación de la fase acuosa en el modelo de Volmer resultó la mejor alternativa para el cálculo de los coeficientes de actividad a dilución infinita vía tensión superficial. El modelo predice la solubilidad máxima de acetato en agua satisfactoriamente. La aproximación del coeficiente de actividad a dilución infinita como el recíproco de la solubilidad máxima es válida sólo cuando los sistemas presentan miscibilidad mínima; así, los coeficientes de actividad del acetato de propilo y butilo determinados a partir de tensión superficial coinciden con los valores reportados en la literatura, mientras que los coeficientes del acetato de metilo y etilo presentan desviaciones.

Perspectivas

- Los sistemas {agua + acetato} presentados en este trabajo son evidencia de la necesidad de ampliar el estudio del equilibrio disolución-superficie, de la estructura superficial y de las relaciones con las fases volumétricas que la constituyen. El objetivo primordial es construir modelos de mayor generalidad que permitan la descripción ampliada de los sistemas.

El equilibrio líquido-vapor ha sido objeto de numerosos estudios, no así el equilibrio líquido-superficie; el análisis y correlación de propiedades fisicoquímicas de la fase líquida volumétrica con la tensión superficial es indispensable. A través de las diferencias establecidas entre ambos equilibrios, se pretende esclarecer el origen de la discrepancia entre los coeficientes calculados mediante el equilibrio líquido-vapor y el equilibrio líquido-superficie. Un análisis con el modelo de Volmer de diferentes sistemas, acuosos o no, completamente solubles o parcialmente miscibles, y con más de un grupo funcional, permitirá definir si pueden establecerse diferencias sistemáticas entre los equilibrios disolución-superficie y líquido-vapor atribuidas a la orientación de los solutos en la superficie. Los resultados obtenidos podrán emplearse en la deducción de algún modelo de mayor generalidad y/o con un nuevo enfoque.

- A pesar de la correcta descripción de los datos experimentales de tensión superficial de los sistemas {agua + acetato} con el modelo de Langmuir, es preciso reconsiderar su uso para sistemas parcialmente miscibles. Uno de los postulados de este modelo es la ausencia de interacciones moleculares laterales soluto-soluto. Este postulado parece ser deficiente para sistemas con miscibilidad parcial: si en un proceso de adsorción, la concentración de soluto en la superficie es mayor que en la disolución, la segregación de fases inicia en la superficie y es debida a interacciones laterales soluto-soluto. Es necesario verificar esta hipótesis.

Tensión superficial de los sistemas {agua + acetato} a partir de los métodos de presión máxima de burbuja y anillo de DuNöuy a 293.15 K.

A.1 Presión máxima de burbuja

El método de presión máxima de burbuja consiste en formar lentamente burbujas de un gas inerte dentro del líquido en cuestión a través de un tubo o boquilla por debajo de la superficie del líquido. Durante su formación, la burbuja es una sección de una esfera (Figura A.1), su radio es mínimo cuando es hemisférica. En este punto el radio de la burbuja es igual al radio de la boquilla.

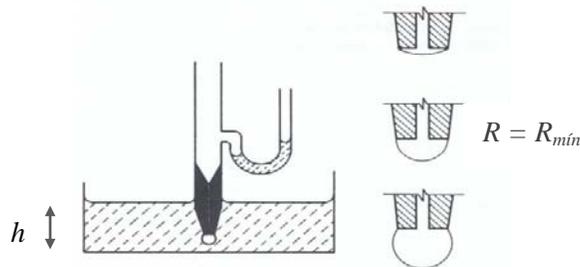


Figura A.1. Método de presión máxima de burbuja [1].

De acuerdo a la ecuación de Young Laplace (ec A.1), que relaciona la tensión superficial del líquido σ , el radio R de la burbuja y la diferencia de presión ΔP entre el interior de la burbuja y el líquido, cuando R es mínimo, ΔP es máxima.

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{A.1})$$

Experimentalmente, se mide la presión máxima $P_{m\acute{a}x}$ del gas en el tubo. Como el tubo se sitúa a una distancia arbitraria h por debajo de la superficie, $\Delta P_{m\acute{a}x}$ está dada por:

$$\Delta P_{m\acute{a}x} = P_{m\acute{a}x} - P_h \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta P_{m\acute{a}x} = P_{m\acute{a}x} - \rho gh \quad (\text{A.3})$$

donde P_h es la presión hidrostática, ρ es la densidad del líquido y g , la constante de aceleración debida a la gravedad. Conocidos R y $\Delta P_{m\acute{a}x}$, puede determinarse la tensión superficial σ .

Una alternativa más conveniente de este método es su forma diferencial, donde se usan dos tubos de distinto radio. Las ecuaciones correspondientes son:

$$\sigma = \frac{R_1(P_{m\acute{a}x1} - P_h)}{2} \quad (\text{A.4.a})$$

$$\sigma = \frac{R_2(P_{m\acute{a}x2} - P_h)}{2} \quad (\text{A.4.b})$$

De la igualdad de las ecuaciones (A.4a y A.4b), se tiene para P_h :

$$P_h = \frac{R_2 P_{m\acute{a}x2} - R_1 P_{m\acute{a}x1}}{R_2 - R_1} \quad (\text{A.5})$$

Al sustituir la ecuación (A.5) en cualquiera de las ecuaciones (A.4), se obtiene una expresión para el cálculo de la tensión superficial independiente de la densidad del líquido y de la distancia h .

A.1.1 Tensiómetro SensaDyne (Chem-Dyne Research Corp.)

El tensiómetro diferencial SensaDyne tiene una resolución de ± 0.01 mN/m (Figura A.2).



Figura A.2. Tensiómetro diferencial SensaDyne.

La parte central del tensiómetro son dos boquillas de distinto diámetro por las que un gas inerte (N_2) forma burbujas dentro de la muestra. El flujo se regula desde la unidad de control. El vaso que contiene la muestra es de doble pared de vidrio, por el que circula agua de un baño térmico HAAKE GH (± 0.1 K) dispuesto en serie con el tensiómetro. A través del software proporcionado por el fabricante (Figura A.3), se determina la tensión superficial en función de la presión de las burbujas en el momento de colapsarse dentro de la muestra.

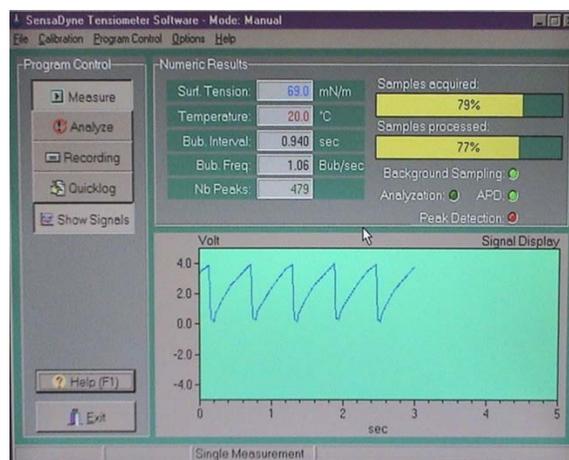


Figura A.3. Software SensaDyne Tensiometer

A.1.2 Técnica experimental

El tensiómetro se calibra con dos líquidos de tensión superficial conocida, uno de baja tensión superficial (heptano, $\sigma = 20.1$ mN/m a 293.15 K) y otro de alta tensión superficial (agua, $\sigma = 72.9$ mN/m a 293.15 K). Se regula el flujo de N_2 por las dos boquillas a 1 burbuja/segundo.

Para un mismo sistema {agua + acetato} se realizaron de tres a cinco series de mediciones. Todas las series se iniciaron midiendo la tensión superficial del agua. Posteriormente, las mezclas distribuidas a lo largo del intervalo de concentración correspondiente se obtuvieron al añadir acetato a la muestra inicial. Se registraron diez valores de tensión superficial para cada concentración y se calculó un promedio; el error estimado es ± 0.1 mN/m. En la Tabla A.1 se reportan los resultados. La comparación de la tensión superficial obtenida mediante el método de presión máxima de burbuja y el método de volumen de gota se presenta en la Figura A.4.

Tabla A.1. Tensión superficial de los sistemas acetato(x)+agua(1-x) a partir del método de presión máxima de burbuja a 293.15 K

x	σ (mN/m)	x	σ (mN/m)
<i>acetato de metilo (x) + agua (1-x)</i>			
0	72.9	0.0418	39.3
0.0038	65.0	0.0481	37.2
0.0077	57.9	0.0543	36.1
0.0116	54.5	0.0605	34.2
0.0153	51.5	0.0666	33.4
0.0221	46.9	0.0728	32.4
0.0288	43.7	1.00	26.7
0.0354	41.9		
<i>acetato de etilo (x) + agua (1-x)</i>			
0	72.9	0.0127	41.2
0.0011	62.5	0.0139	40.1
0.0023	56.4	0.0150	38.8
0.0033	52.7	0.0161	37.7
0.0044	50.4	0.0172	36.6
0.0055	50.5	0.0183	36.0
0.0084	45.5	0.0194	35.5
0.0094	44.6	0.0205	33.9
0.0104	43.5	1	24.8
0.0116	42.7		
<i>acetato de propilo (x) + agua (1-x)</i>			
0	72.9	0.0023	53.6
0.0004	72.6	0.0027	51.9
0.0006	66.7	0.0031	50.0
0.0008	65.2	0.0002	50.2
0.0010	63.5	0.0007	56.3
0.0012	60.5	0.0010	60.7
0.0016	59.2	1	24.5
0.0020	55.7		
<i>acetato de butilo (x) + agua (1-x)</i>			
0	72.9	0.0006	51.7
0.00007	67.2	0.00066	50.7
0.0001	63.6	0.00073	50.0
0.0002	59.9	0.0008	50.0
0.0003	58.1	0.00088	49.8
0.00036	56.1	0.00095	49.5
0.00044	54.4	1.00	25.2
0.0005	52.8		

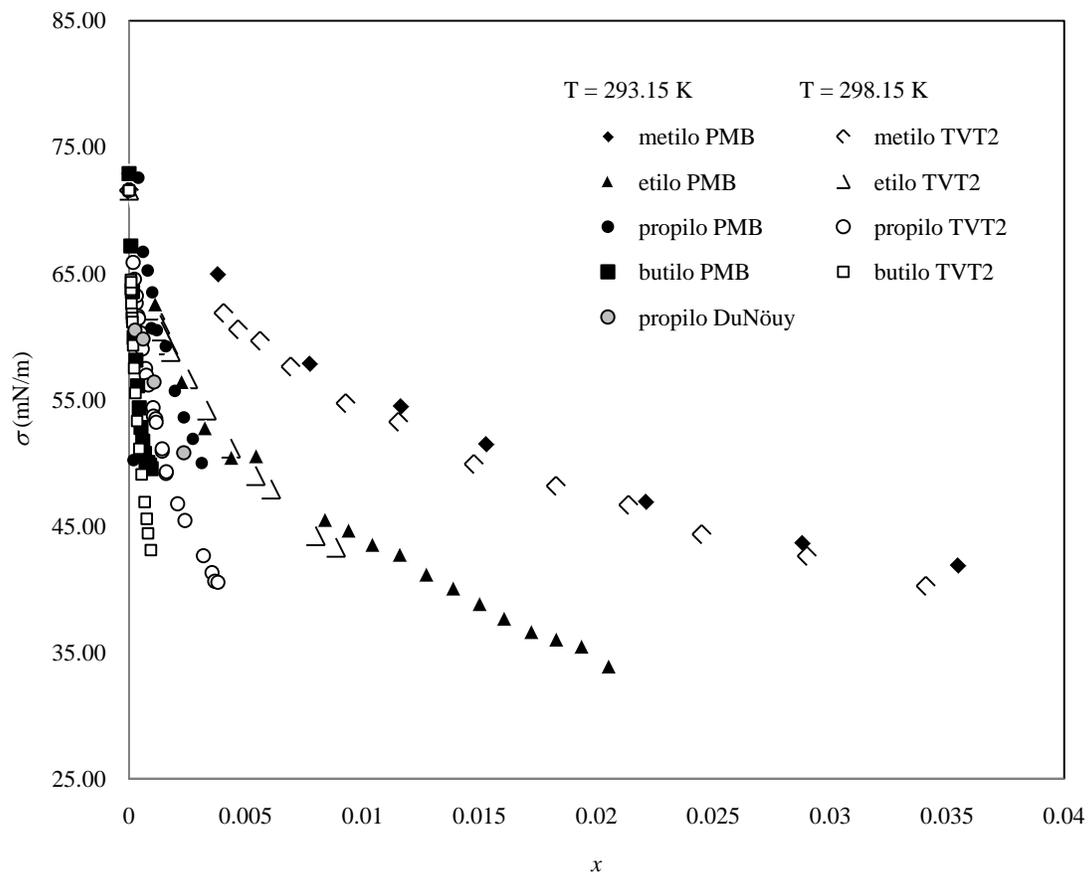


Figura A.4. Tensión superficial de los sistemas {agua (1-x) + acetato(x)} determinada con los métodos de presión máxima de burbuja, anillo de DuNöuy y volumen de gota.

A.2 Anillo de DuNoüy

El método del Anillo de DuNoüy consiste en determinar la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie de un líquido (Figura A.5).

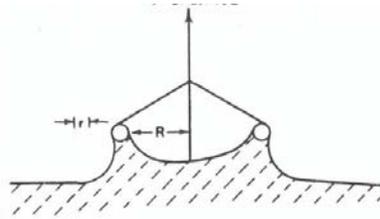


Figura A.5. Método del Anillo de DuNoüy [1].

La fuerza total para separar el anillo W_{tot} es la suma de la fuerza de tensión superficial W_{TS} ejercida por el líquido sobre la periferia del anillo y el peso del anillo W_{anillo} (ecs A.5 y A.6).

$$W_{total} = W_{anillo} + W_{TS}$$

(A.5)

$$W_{total} = W_{anillo} + 2(2\pi r)\sigma \quad (A.6)$$

Despreciando el grosor del anillo, el perímetro se multiplica por dos porque el líquido está en contacto con la superficie interna y externa.

Conocido el peso del anillo, puede calcularse la tensión superficial del líquido de acuerdo a la ecuación (A.7)

$$\sigma = \frac{W_{total} - W_{anillo}}{4\pi r} = \frac{\Delta F}{4\pi r} \quad (A.7)$$

Harkins y Jordan calcularon factores de corrección empíricos semejantes a los empleados en el método de volumen de gota en función de las razones adimensionales R^3/V y R/r ; V es el volumen de menisco [1].

A.2.1 Tensiómetro ST-Plus (Tantek)

El tensiómetro ST-Plus tiene una resolución de ± 0.01 mN/m (Figura A.6).



Figura A.6. Tensiómetro ST-Plus (Tantek)

El anillo pende del brazo de torsión de la balanza del tensiómetro. La muestra se coloca sobre una plataforma cuyo ascenso y descenso pueden controlarse manual o automáticamente. El recipiente en el que se vierte la muestra es de doble pared de vidrio, por el que circula agua de un baño térmico STW, Lauda (± 1 K) dispuesto en serie con el tensiómetro. El valor de tensión superficial corregido por los factores correspondientes se reportan en la pantalla del tensiómetro.

A.2.2 Técnica experimental

El tensiómetro se operó en modo manual. La muestra, previamente atemperada en el baño térmico, se coloca sobre la plataforma abatible. La plataforma se asciende manualmente hasta que el anillo queda sumergido en el líquido (aproximadamente 0.5 cm por debajo de la superficie).

Lentamente, se desciende la plataforma hasta que el anillo se desprende del líquido. Se realizaron cinco mediciones de una misma muestra. Al no prevenir la evaporación del acetato, la tensión superficial fue en incremento.

Al cambiar de muestra, el anillo se sumergió en agua destilada y acetona, después se flameó al rojo para asegurar su limpieza.

En la Tabla A.2 se reportan las mediciones realizadas con este método. La tensión superficial es menor que la determinada por el método de presión máxima de burbuja (Figura A.4).

Tabla A.2. Tensión superficial a partir del método de presión máxima de burbuja a 293.15 K

x	σ (mN/m)
<i>acetato de propilo (x) + agua (1-x)</i>	
0.0003	60.5
0.0006	59.8
0.0011	56.4
0.0023	50.8

[1] Adamson, A. Physical Chemistry of Surfaces, 3ra ed., John Wiley & Sons, Nueva York, 1976. Capítulo 2.

Surface Tension Data of Aqueous Binary Mixtures of Methyl, Ethyl, Propyl, and Butyl Acetates at 298.15 K

Carolina Bermúdez-Salguero and Jesús Gracia-Fadrique*

Facultad de Química, Departamento de Fisicoquímica, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 04510, Mexico

Alfredo Amigo*

Departamento de Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, E-15782, Santiago de Compostela, Spain

Surface tension of aqueous solutions of aliphatic esters (methyl, ethyl, propyl, and butyl acetate) were determined at a temperature of 298.15 K and atmospheric pressure over the mole fraction range reaching the solubility limit in the aqueous phase. The discussion of results examines the influence of the size of the ester hydrocarbon chain on the surface tension. Experimental results have been analyzed using the Langmuir model, and the ability of the Langmuir equation to describe the concentration dependence of surface tension has been tested.

Introduction

Thermodynamic properties of aqueous solutions of aliphatic esters are of considerable theoretical and practical interest, and they have been widely analyzed, especially in the case of methyl, ethyl, and butyl acetates.

Methyl acetate and ethyl acetate are organic compounds with a characteristic sweet smell like certain glues or nail polish removers, in which they are used. Propyl acetate and butyl acetate are known by their characteristic odors of pear and banana, respectively. Knowledge of the surface tensions of aqueous systems containing aliphatic esters is essential in many fields because these compounds are used as solvents in different applications, in chemical reactions, extractive processes, and also as a flavor enhancer in foods. Surface tension measurement is simple and precise and is helpful in understanding and interpreting the nature of interaction between the molecules of the mixtures.

Surface tensions, σ , for the binary systems {methyl, ethyl, propyl, or butyl acetate + water} were measured at 298.15 K under atmospheric pressure, over the short mole fraction range where the aliphatic esters are soluble in water. Literature concerning this physical property is scarce and, in some cases, very outdated. The discussion of results examines the influence of the size of the ester hydrocarbon chain on surface tension. In addition, the Langmuir model was used to analyze the surface tension behavior. This phenomenological model has two adjustable parameters with clear physical significance, one representing the lyophobicity of the solvent relative to the water and the other containing information about the maximum surface concentration of the surface active compound.

Experimental Section

The organic compounds used were typically of the highest purity-grade commercially available, and no further purification

was carried out. The name, CAS Registry Number, origin, and purity of compounds are shown in Table 1, together with the experimental surface tensions and values reported by other authors.^{1–11} As can be observed, the measurements obtained coincide well with literature values. The measured water surface tension at 298.15 K was $71.57 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, while density was determined as $\rho = 997.048 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Liquid mixtures were prepared by mass in airtight stoppered bottles, bearing in mind the vapor pressures of the components when establishing the filling sequence. The mole fraction uncertainty was estimated as $< 1\cdot 10^{-4}$.

Surface tensions of the pure liquids and their mixtures at the liquid–vapor interface were measured using a Lauda TVT2 automated tensiometer based on the pendant drop volume principle. This technique consists of measuring the volume of a drop detaching from a capillary with a circular cross section. The detailed instrumentation design for the preceding model TVT1 which, as concerns the measuring device, differs from the TVT2 only in the unit control, has been described in a previous paper¹² also addressing the procedure and the handling

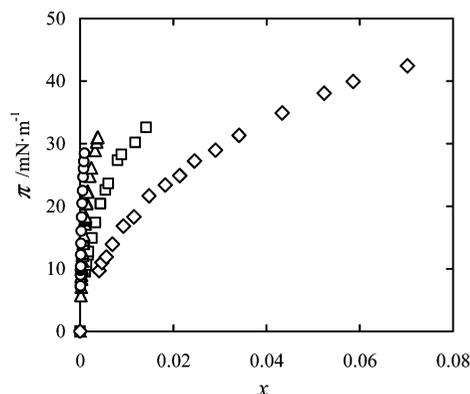


Figure 1. Plot of surface pressures π at 298.15 K for {(x) aliphatic ester + (1 - x) water} mixtures. \diamond , methyl acetate; \square , ethyl acetate; \triangle , propyl acetate; \circ , butyl acetate.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: jgraciaf@servidor.unam.mx; fax: 52 55 56162010. E-mail: alfredo.amigo@usc.es; fax: 34 981520676.

Table 1. Source, Purity, Surface Tension (σ^0), and Surface Pressure (π^0) of Pure Liquids at the Temperature 298.15 K (Otherwise Indicated)

	CAS Registry No.	source	purity	this work		literature	
				σ^0 (mN·m ⁻¹)	π^0 (mN·m ⁻¹)	σ^0 (mN·m ⁻¹)	method
water				71.57		71.35 ¹ 71.80 ² 71.84 ³ 71.95 ⁴	drop volume Du Noüy ring Du Noüy ring
methyl acetate	[79-20-9]	Sigma-Aldrich	0.99	24.79	46.78	21.926 ^{5,a} 24.10 ² 24.58 ^{6,b} 25.231 ^{5,c}	drop weight
ethyl acetate	[141-78-6]	J.T. Baker	0.9987	23.93	47.64	22.55 ^{2,d} 23.70 ⁴ 23.75 ^{2,b} 23.82 ⁷	drop weight Du Noüy ring capillarity
propyl acetate	[109-60-4]	Sigma-Aldrich	0.995	24.22	43.35	23.10 ^{2,d} 23.91 ⁸ 23.99 ⁹ 24.28 ^{2,b}	pendant drop pendant drop
butyl acetate	[123-86-4]	Sigma-Aldrich	0.995	24.91	46.66	23.29 ^{10,d} 23.98 ^{2,d} 24.30 ¹¹ 24.89 ⁹ 25.09 ^{2,d}	Du Noüy ring capillarity pendant drop

^a Measured at $T = 307.35$ K. ^b Measured at $T = 293.15$ K. ^c Measured at $T = 283.15$ K. ^d Measured at $T = 303.15$ K.

Table 2. Experimental Surface Tension (σ), Surface Pressure (π), and Reduced Surface Pressure (π^*) for the Binary Aqueous Mixtures

x	σ mN·m ⁻¹	π mN·m ⁻¹	π^*	x	σ mN·m ⁻¹	π mN·m ⁻¹	π^*
Methyl Acetate (x) + Water ($1 - x$)							
0	71.57	0	0	0.0214	46.68	24.89	0.53
0.0040	61.87	9.70	0.21	0.0245	44.35	27.22	0.58
0.0047	60.57	11.00	0.24	0.0290	42.63	28.94	0.62
0.0056	59.67	11.90	0.25	0.0341	40.26	31.31	0.67
0.0069	57.62	13.95	0.30	0.0433	36.64	34.93	0.75
0.0093	54.72	16.85	0.36	0.0523	33.49	38.08	0.81
0.0115	53.25	18.32	0.39	0.0586	31.61	39.96	0.85
0.0147	49.91	21.66	0.46	0.0702	29.12	42.45	0.91
0.0183	48.18	23.39	0.50	1	24.79	46.78	1
Ethyl Acetate (x) + Water ($1 - x$)							
0	71.57	0	0	0.0044	51.16	20.42	0.43
0.0011	62.08	9.49	0.20	0.0054	48.98	22.59	0.47
0.0013	60.95	10.62	0.22	0.0061	47.92	23.65	0.50
0.0014	60.43	11.14	0.23	0.0080	44.22	27.35	0.57
0.0017	59.33	12.24	0.26	0.0089	43.31	28.26	0.59
0.0018	58.80	12.77	0.27	0.0118	41.37	30.20	0.63
0.0025	56.64	14.93	0.31	0.0141	38.97	32.60	0.68
0.0033	54.17	17.41	0.37	1	23.93	47.64	1
Propyl Acetate (x) + Water ($1 - x$)							
0	71.57	0	0	0.00104	53.70	17.87	0.38
0.00017	65.86	5.71	0.12	0.00114	53.49	18.08	0.38
0.00023	64.54	7.03	0.15	0.00116	53.22	18.35	0.39
0.00031	62.64	8.93	0.19	0.00142	50.93	20.64	0.44
0.00031	63.23	8.34	0.18	0.00142	51.11	20.46	0.43
0.00038	61.64	9.93	0.21	0.00158	49.17	22.40	0.47
0.00041	61.43	10.14	0.21	0.00159	49.30	22.27	0.47
0.00049	60.29	11.28	0.24	0.00208	46.76	24.81	0.52
0.00052	59.40	12.17	0.26	0.00239	45.44	26.13	0.55
0.00057	59.02	12.55	0.27	0.00318	42.65	28.92	0.61
0.00071	57.47	14.10	0.30	0.00355	41.31	30.26	0.64
0.00074	56.94	14.63	0.31	0.00367	40.63	30.94	0.65
0.00083	56.17	15.41	0.33	0.00380	40.55	31.02	0.66
0.00103	54.38	17.19	0.36	1	24.22	47.35	1
Butyl Acetate (x) + Water ($1 - x$)							
0	71.57	0	0	$2.16 \cdot 10^{-4}$	57.50	14.07	0.30
$7.97 \cdot 10^{-5}$	63.74	7.83	0.17	$2.74 \cdot 10^{-4}$	55.53	16.04	0.34
$7.99 \cdot 10^{-5}$	64.49	7.08	0.15	$3.43 \cdot 10^{-4}$	53.31	18.26	0.39
$8.76 \cdot 10^{-5}$	63.71	7.86	0.17	$4.39 \cdot 10^{-4}$	51.12	20.45	0.44
$8.81 \cdot 10^{-5}$	64.30	7.27	0.16	$5.36 \cdot 10^{-4}$	49.09	22.48	0.48
$1.04 \cdot 10^{-4}$	62.60	8.97	0.19	$6.70 \cdot 10^{-4}$	46.90	24.67	0.53
$1.24 \cdot 10^{-4}$	61.81	9.76	0.21	$7.54 \cdot 10^{-4}$	45.57	26.00	0.56
$1.31 \cdot 10^{-4}$	61.47	10.10	0.22	$8.10 \cdot 10^{-4}$	44.42	27.15	0.58
$1.42 \cdot 10^{-4}$	61.15	10.42	0.22	$9.33 \cdot 10^{-4}$	43.10	28.47	0.61
$1.73 \cdot 10^{-4}$	59.30	12.27	0.26	1	24.91	46.66	1

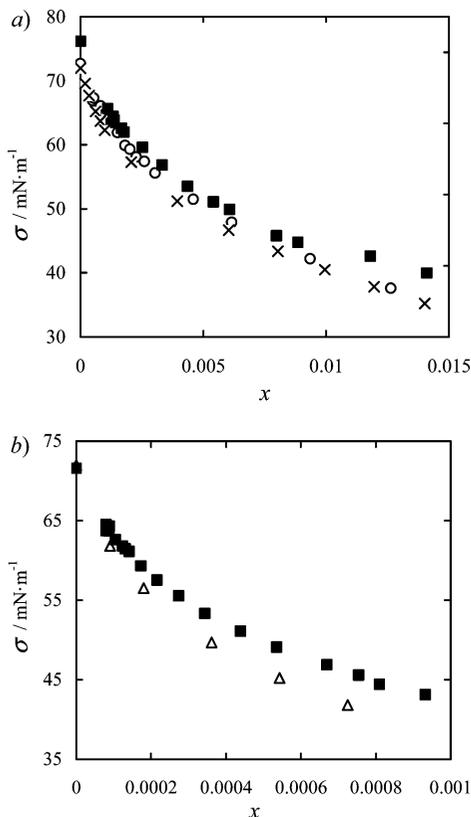


Figure 2. Comparison of surface tension measurements with literature values at 298.15 K: (a) $\{(x)\text{ ethyl acetate} + (1-x)\text{ water}\}$. ■, this work; ○, ref 14, $T = 293.15\text{ K}$; ×, ref 4. (b) $\{(x)\text{ butyl acetate} + (1-x)\text{ water}\}$. ■, this work; △, ref 11.

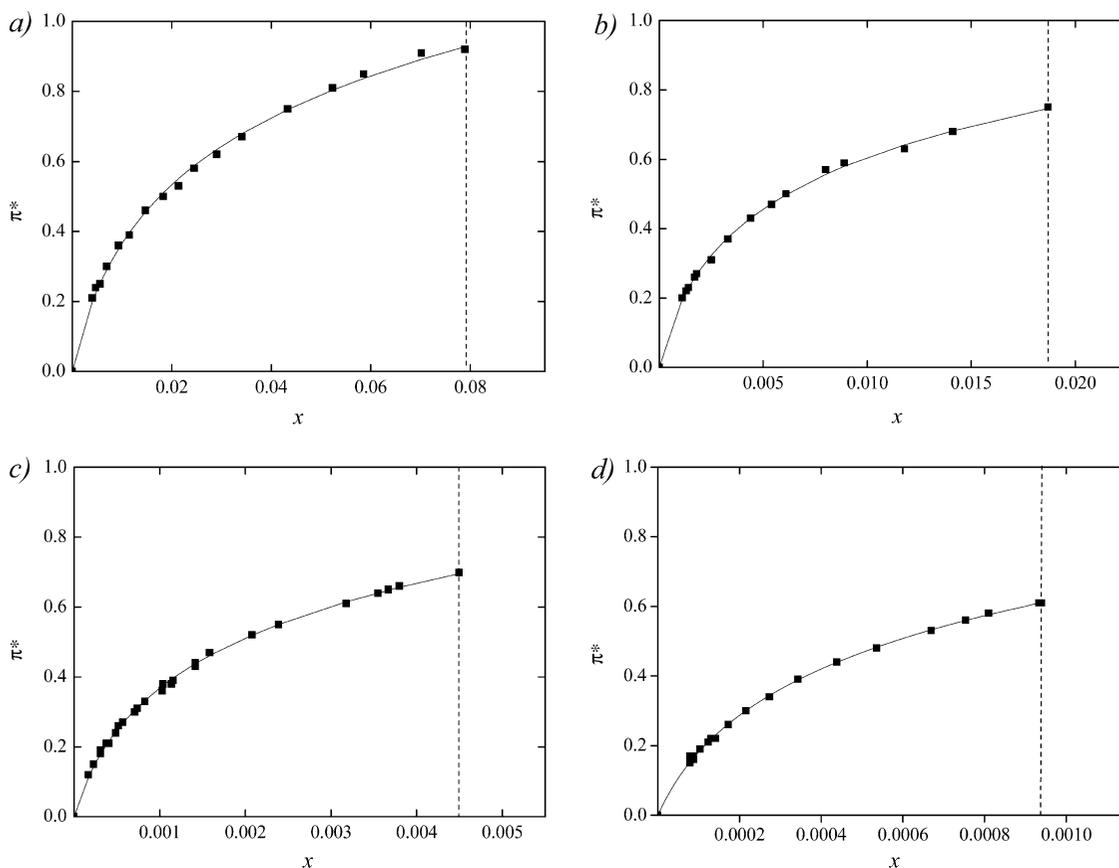


Figure 3. Experimental reduced surface pressures π^* at 298.15 K for $\{(x)\text{ aliphatic ester} + (1-x)\text{ water}\}$ mixtures. (a) Methyl acetate. (b) Ethyl acetate. (c) Propyl acetate. (d) Butyl acetate. Solid lines stand for the fit to Langmuir eq 2. Dotted lines separate the one- and two-phase regions; the region to the right is the two-phase region.

of data. The experimental technique used consists of a hermetically sealed cell allowing for the attainment of a saturated atmosphere and preventing solute loss at the concentrated surface. The temperature of the measurement cell was controlled within 0.01 K by a water thermostat. The uncertainty obtained in σ values was less than $0.04\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Results and Discussion

Table 2 contains the experimental surface tension at 298.15 K in terms of the ester mole fraction. We have included the surface pressure values in this table ($\pi = \sigma_{\text{water}} - \sigma$) and the reduced surface pressures ($\pi^* = \pi/(\sigma_{\text{water}} - \sigma_{\text{ester}}) = \pi/\pi^0$). Figure 1 shows the plot of surface pressures against the aliphatic ester mole fraction for the mixtures analyzed in this work. The surface tension for all of the mixtures studied decreases as the ester concentration increases. This trend was nonlinear, as the change in surface tension caused by a change in ester concentration was larger at low concentrations than at high ones. It is important to note that the water solubility of the esters is quite low and decreases as the hydrocarbon chain increases.

The σ values obtained by Belton¹³ for {methyl acetate + water} and by Bigelow and Washburn¹⁴ and Habrdova et al.⁴ for {ethyl acetate + water} coincide with our experimental values. The values obtained by Washburn and Shildneck¹¹ for {butyl acetate + water} show much larger deviations as shown in Figure 2. In contrast with the experimental data of Washburn and Shildneck (1933) for butyl acetate and Belton's data (1940) for methyl acetate, the experimental data reported in this work are distributed along the entire available composition interval, limited by the miscibility of the systems. Moreover, a higher density of points in the diluted regions was achieved.

Table 3. Langmuir Parameters Obtained from π^* Versus x Regressions: Compressibility Factor ($Z_0 = \pi^0/\Gamma_s RT$), Hydrophobic Parameter (β), and $\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0}$

	$Z_0^{-1} = \Gamma_s RT/\pi^0$	\pm	$\Gamma_s RT$ (mN·m ⁻¹)	Z_0	β	\pm	$\ln(\pi^*/x)_{x \rightarrow 0} = \ln(Z_0^{-1}\beta)$
methyl acetate	0.327	0.008	15.297	3.06	200	10	4.18
ethyl acetate	0.241	0.005	11.481	4.15	1130	60	5.61
propyl acetate	0.250	0.004	11.838	4.00	3400	100	6.75
butyl acetate	0.260	0.004	12.120	3.85	10100	310	7.87

Table 4. Surface Tension of the Saturated Aqueous Phase (σ_{sat}) and Prediction of Its Composition (x_{sat}) at 298.15 K with the Langmuir Equation

	σ_{sat}	π_{sat}	π_{sat}^*	$x_{\text{sat,Lang}}$	$x_{\text{sat,lit}}$
	mN·m ⁻¹	mN·m ⁻¹			
methyl acetate	28.42	43.15	0.92	0.0790	0.0731 ²
ethyl acetate	35.99	35.58	0.75	0.0187	0.0158 ¹⁷ 0.0163 ¹⁸ 0.0176 ²
propyl acetate	38.45	33.12	0.70	0.0045	0.0038 ¹⁷ 0.0041 ²
butyl acetate	43.12	28.45	0.61	0.00094	0.00090 ¹⁷ 0.000995 ¹⁸ 0.0011 ²

The Langmuir model^{15,16} was applied to these mixtures to interpret the results obtained. Briefly, the Langmuir isotherm in fluid–fluid interfaces, coupled with the Gibbs equation, leads to

$$\theta = \frac{x}{\Gamma_s RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (1)$$

where θ is the surface coverage ($\theta = \Gamma/\Gamma_s$), Γ is the Gibbsian surface concentration, Γ_s is the saturation surface concentration, π is the surface pressure, R is the gas constant, T is the absolute temperature, x is the bulk concentration in mole fraction for the surface-active solute, and β is equivalent to the Henry constant in two dimensions and is a measure of the lyophobicity of the solute relative to the water.

The integral form of eq 1 leads to the corresponding surface equation of state

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad \text{or} \quad \pi^* = \frac{\Gamma_s RT}{\pi^0} \ln(1 + \beta x) = Z_0^{-1} \ln(1 + \beta x) \quad (2)$$

Table 3 shows the values of parameters Z_0^{-1} and β obtained after fitting the experimental values of surface tension to the above equation. The value of parameter β increases as the hydrocarbon chain of the ester increases, implying that the lyophobicity of the apliphatic ester increases with the C-atom count. Parameter Z_0 represents the bidimensional compressibility coefficient and is nearly constant for ethyl, propyl, and butyl acetates, being slightly smaller for the first member of the homologous family. In Figure 3, the fitting curves corresponding to the systems {methyl, ethyl, propyl, and butyl acetate + water} are included as an example of the ability of the Langmuir model to describe the surface tension behavior of this kind of binary mixture. We have also determined the surface tensions of the saturated aqueous phase for these binary mixtures. The saturated water-aliphatic ester solutions, in two phases, were prepared in a separating funnel and shaken vigorously to ensure a thorough mixture. The solutions were placed in a water thermostat (at 298.15 K) for approximately 24 h to ensure that the equilibrium between the two phases was reached before surface tension

measurements in the water-rich phase were taken. The saturated surface tension values and the corresponding compositions, calculated by using eq 2, are summarized in Table 4. The literature values^{2,17,18} coincide with those calculated using the Langmuir equation.

Literature Cited

- (1) Rilo, E.; Pico, J.; García-Garabal, S.; Varela, L. M.; Cabeza, O. Density and Surface Tension in Binary Mixtures of CnMIM-BF₄ Ionic Liquids with Water and Ethanol. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *285*, 83–89.
- (2) Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 4th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1986; Vol. II.
- (3) Lampreia, I. M. S.; Santos, A. F. S.; Barbas, M. J. A.; Santos, F. J. V.; Matos, M. L. S. Changes in Aggregation Patterns Detected by Diffusion, Viscosity, and Surface Tension in Water + 2-(Diethylamino)ethanol Mixtures at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2388–2394.
- (4) Habrdova, K.; Hovorka, S.; Bartovska, L. Concentration Dependence of Surface Tension for Very Dilute Aqueous Solutions of Organic Nonelectrolytes. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1003–1007.
- (5) Morgan, J. L. R.; Schwartz, F. W. The Weight of a Falling Drop and the Laws of Tate VII. The Drop Weight of Some of the Lower Esters, and the Surface Tensions and Molecular Weights Calculated from Them. *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, *33*, 1041–1060.
- (6) Richards, T. W.; Mathews, J. H. The Relation Between Compressibility, Surface Tension and Other Properties of Material. *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, 8–13.
- (7) Shipp, W. E.; Hemmati, M. Surface Tension of Binary Mixtures of Several Organic Liquids at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 308–311.
- (8) Deng, J.; Tan, H.; Yang, Y.; Zai, S.; Ouyang, G.; Huang, Z. Densities and Surface Tensions of Propyl Acetate + Xylenes or + Ethylbenzene from (298.15 to 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1131–1135.
- (9) Yang, Y.; Deng, J.; Yang, H.; Zheng, X.; Che, G.; Huang, Z. Densities, Surface Tensions, and Derived Surface Thermodynamic Properties of (Trimethylbenzene + Propyl Acetate, or Butyl Acetate) from $T = 298.15$ to 313.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 438–448.
- (10) Johnson, I.; Costa, H. F.; Ferreira, A. G. M.; Fonseca, I. M. A. Density, Viscosity, and Surface and Interfacial Tensions of Mixtures of Water + *n*-Butyl Acetate + 1-Propanol. *Int. J. Thermophys.* **2008**, *29*, 619–633.
- (11) Washburn, E. R.; Shildneck, C. H. Surface Tension Studies with *n*-Butyl Acetate. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *5*, 2354–2357.
- (12) Piñeiro, Á.; Brocos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R. Surface Tensions and Refractive Indices of (Tetrahydrofuran + *n*-Alkanes) at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 931–942.
- (13) Belton, J. W. The Surface Tensions of Methyl Acetate Solutions. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35*, 493–495.
- (14) Bigelow, S. L.; Washburn, E. R. Variations in the Surface Tension of Solutions. *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 321–480.
- (15) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- (16) Gracia-Fadrique, J. Langmuir-BET Surface Equation of State in Fluid-Fluid Interfaces. *Langmuir* **1999**, *15*, 3279–3282.
- (17) Stephenson, R.; Stuart, J. Mutual Binary Solubilities: Water-Alcohols and Water-Esters. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 56–70.
- (18) Donahue, D. J.; Bartell, F. E. The Boundary Tension at Water-Organic Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 480–484.

Received for review November 10, 2009. Accepted April 28, 2010. This work was supported by DGAPA, Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT-UNAM, under the Projects IN103108 and IN100808 and Grant FIS2007-63479 from MEC, Spain.

JE900962V