

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



**CANTIDADES TERMODINAMICAS SUPERFICIALES
DE LAS MEZCLAS DE AGUA CON UN ALCOHOL**

POR:

EDUARDO SOTO REGALADO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
INGENIERIA QUIMICA**

Enero, 2000

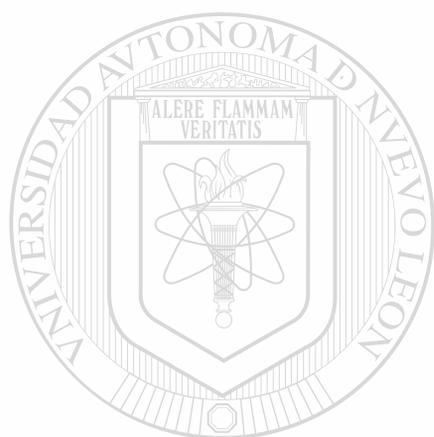
TM

QD305

.A4

S6

c.1



UANL

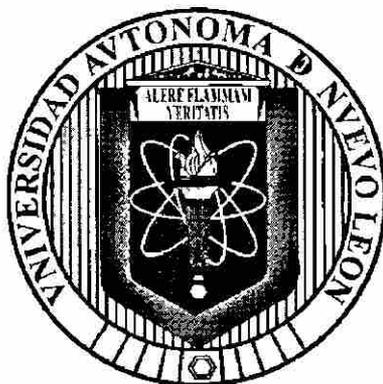
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**CANTIDADES TERMODINÁMICAS SUPERFICIALES
DE LAS MEZCLAS DE AGUA CON UN ALCOHOL**

Por:

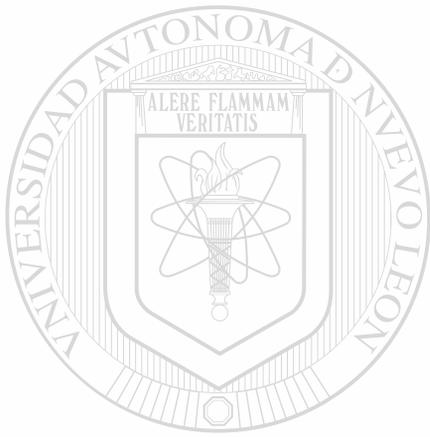
EDUARDO SOTO REGALADO

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Química

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Enero 2000

QD305
AY
EG
c.1



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

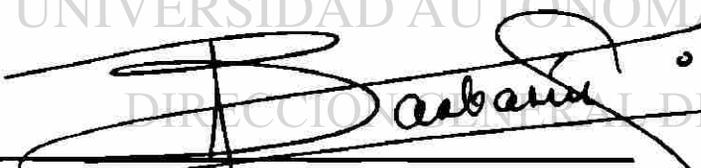
Enero de 2000

Ing. José Manuel Martínez Delgado
Director de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL.
Presente.-

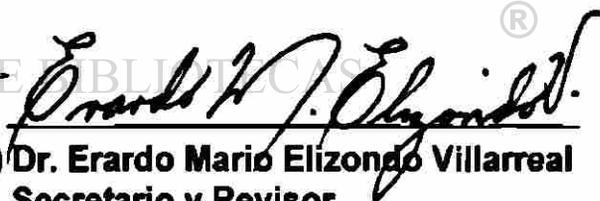
La Tesis elaborada por el señor Eduardo Soto Regalado titulada:

**"CANTIDADES TERMODINÁMICAS SUPERFICIALES
DE LAS MEZCLAS DE AGUA CON UN ALCOHOL"**

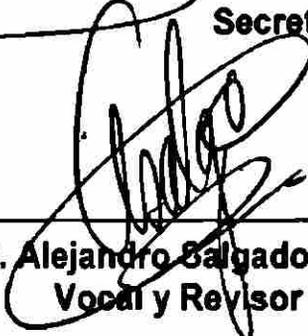
Ha sido aceptada como requisito parcial para optar al título de **"Maestría en
Ciencias con especialidad en Ingeniería Química"**



Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Asesor y Presidente



Dr. Erardo Mario Elizondo Villarreal
Secretario y Revisor



M.C. Alejandro Salgado Reyna
Vocal y Revisor

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme la salud y la fuerza para realizar una meta más en mi vida.

A mis padres por sus enseñanzas y todo su incondicional apoyo a lo largo de mi desarrollo profesional.

A mi familia Ruth, Lucía y René por su apoyo y comprensión y en quienes encuentro la fortaleza y el ánimo para seguir adelante.

Al personal del laboratorio de Ingeniería Química por su valiosa ayuda.

Al Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo, amigo y asesor quien con sus orientaciones y asesorías me apoyó para el desarrollo de este trabajo.

A todos los amigos que de alguna forma contribuyeron con consejos y orientación profesional.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

GRACIAS...

RESUMEN

I.Q. EDUARDO SOTO REGALADO
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
TÍTULO: CANTIDADES TERMODINÁMICAS SUPERFICIALES DE LAS
MEZCLAS DE AGUA Y UN ALCOHOL

ENERO de 2000

No. páginas 109

Candidato al Grado de Maestría
en Ciencias con Especialidad en
Ingeniería Química

Area de Estudio: Termodinámica de Mezclas Líquidas

Propósito y Método de Estudio: Una mejor comprensión acerca de las interacciones moleculares puede ser alcanzada a través de mediciones experimentales de la tensión superficial de mezclas líquidas, analizando el efecto que sobre ella tengan la longitud de cadena, la posición del radical OH^- del alcohol, la temperatura y la concentración. El ascenso capilar fue el método experimental seguido para las mediciones de tensión superficial en mezclas de agua con etanol, o isopropanol, o butanol, respectivamente. La celda utilizada para las determinaciones consta de cuatro capilares de diferentes diámetros internos, lo que permite determinar simultáneamente seis valores de tensión superficial en una muestra dada de líquido. El uso de útiles relaciones, de estricta validez termodinámica, permitió también el cálculo de las cantidades siguientes para las mezclas de agua con etanol y agua con isopropanol: a) tensión superficial de exceso, b) concentración en la capa superficial, c) exceso superficial y d), concentración micelar crítica. Además las primeras dos cantidades fueron también calculadas para las mezclas de agua con butanol en los intervalos de miscibilidad total.

Contribuciones y Conclusiones: Las moléculas de los alcoholes etílico, isopropílico y butílico muestran interesantes y hasta contrarias tendencias en sus mezclas con agua a pesar de pertenecer a un mismo tipo de compuestos. Para el caso del alcohol etílico, su menor longitud de cadena le permite establecer enlaces de hidrógeno entre sus propias moléculas, y con las del agua, lo que se refleja en su considerablemente pequeño exceso superficial de apenas $2.45 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, para un menor efecto tensoactivo que hace disminuir la tensión superficial del agua en un 33% con una fracción molar del alcohol de apenas 0.05. Para el alcohol isopropílico resultó evidente que sólo los puentes de hidrógeno, en cierta medida obstaculizados por la estructura tetraédrica de la molécula, fueron determinantes sobre la tensión superficial de las mezclas. Para el alcohol butílico se manifestaron simultáneamente los factores estructurales y de no-semejanza con el agua, produciendo los mayores valores de concentración de la capa superficial que alcanza el 100% para $x=0.6$, produciendo el mayor efecto tensoactivo de los tres sistemas, haciendo disminuir en un 37% la tensión superficial del agua con apenas 0.005 de fracción molar del butanol. En este último sistema las interacciones físicas de asociación entre las moléculas de una misma especie (que tienden por la separación) dominan sobre los puentes de hidrógeno (que abonan por el mezclado), lo que explica el fenómeno de separación líquido-líquido que exhiben las mezclas de este último sistema.

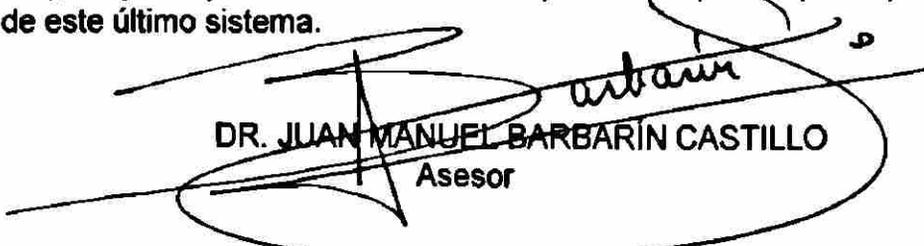
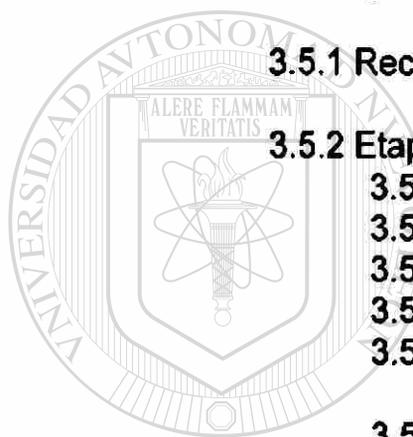

DR. JUAN MANUEL BARBARÍN CASTILLO
Asesor

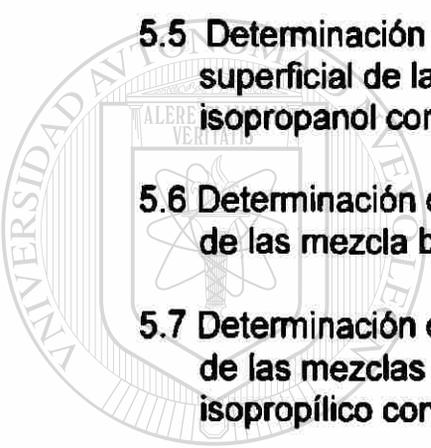
TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. LAS PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE LA MATERIA (BULTO Y DE TRANSPORTE) EN RELACIÓN CON LAS FUERZAS DE INTERACCIÓN MOLECULAR	1
1.1. Fases condensadas	1
1.2 Coeficientes de expansión térmica y compresibilidad isotérmica	2
1.3 Presión de vapor y temperatura de cambio de fase	4
1.4 Coeficiente de viscosidad de un líquido	6
1.4.1 Teoría de la viscosidad de los gases a baja densidad	8
1.4.2 Teoría de la viscosidad de los líquidos	10
1.5 Tensión superficial	11
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Fuerzas intermoleculares	16
2.2 Tipos de fuerzas intermoleculares	18
2.3 Fuerzas entre dipolos permanentes	19
2.4 Fuerzas intermoleculares entre dipolos inducidos	22
2.5 Fuerzas intermoleculares entre partículas no polares	24
2.6 Potencial 12-6 de Lennard-Jones	27
2.7 El enlace puente de hidrógeno	31
2.8 Micelas	34
2.9 Teoría de la formación de micelas y su relación con la tensión superficial de mezclas y el exceso superficial	39
2.10 La tensión superficial y la ecuación de Gibbs	41

2.11 El efecto de un tensoactivo	41
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
3.1 introducción y descripción del tema	44
3.2 Tensión Superficial	45
3.3 Medición de la tensión superficial	47
3.4 Descripción de la celda utilizada en la determinación de la tensión superficial por ascenso capilar	53
3.5 Metodología experimental	54
3.5.1 Recursos materiales para el experimento	54
3.5.2 Etapas del experimento	55
3.5.2.1 Preparación de la muestra	55
3.5.2.2 Preparación de la celda	55
3.5.2.3 Desgasificación de la muestra	56
3.5.2.4 Llenado de los capilares	57
3.5.2.5 Preparación del baño de temperatura constante	58
3.5.2.6 Corrida experimental	58
3.5.2.7 Toma de lecturas de ascenso capilar	59
3.5.2.8 Registro de lecturas	59
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	61
4.1 Presentación	61
4.2 Validación de la técnica utilizada	61
4.3 La tensión superficial de las mezclas de alcohol butílico con agua	64
4.3.1 Discusión de resultados	66
4.4 Tensión superficial de las mezclas de alcohol isopropílico con agua	68
4.4.1 Discusión de resultados	70
4.5 Mezcla de alcohol etílico con agua	73
4.5.1 Discusión de resultados	74



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE DETERMINACIONES SUPERFICIALES	76
5.1 Análisis de los datos de tensión superficial de las mezclas de alcohol etílico con agua, y alcohol isopropílico con agua	76
5.2 Determinación del exceso superficial Γ_s para las mezclas etanol con agua	81
5.3 Determinación del exceso superficial Γ_s para las mezclas isopropanol con agua	83
5.4 Cantidades Termodinámicas superficiales para líquidos puros	86
5.5 Determinación de la composición de la capa superficial de las mezclas etanol con agua e isopropanol con agua	89
5.6 Determinación de la composición de la capa superficial de las mezcla butanol con agua	93
5.7 Determinación de la tensión superficial en exceso de las mezclas de alcohol etílico con agua, alcohol isopropílico con agua y alcohol butílico con agua	97
5.8 Ajuste de los datos de tensión superficial en exceso para las mezclas de etanol con agua e isopropanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C	101
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	102
REFERENCIAS	107



UNIVERSIDAD DE LEÓN

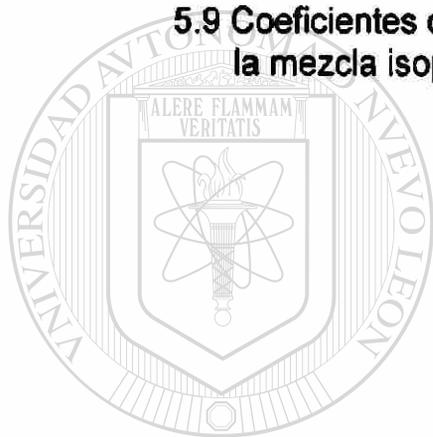
UNIVERSIDAD DE LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
2.1 Polarizabilidad molecular de algunas moléculas	26
2.2 Magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas idénticas a 0°C	27
4.1 Comparación de los datos experimentales de tensión superficial del butanol contra los mejores valores reportados, donde σ^* representa los mejores datos reportados en la bibliografía	62
4.2 Valores de a y b para las funciones $\sigma = f(T)$	64
4.3 Tensión superficial en dinas/cm de la mezcla agua con alcohol butílico, a diferentes concentraciones molares de alcohol	65
4.4 Datos de tensión superficial de la mezcla alcohol isopropílico con agua. ("Mejor valor*" significa el valor reportado de tensión superficial del alcohol puro en <i>"The Surface Tension of pure liquid Compounds by Joseph J. Jasper, publicado en Journal of Chemistry, Vol 1, No.4, 1972"</i>)	69
4.5 Datos de tensión superficial de la mezcla alcohol etílico con agua. ("Mejor valor*" significa el valor reportado de tensión superficial del alcohol puro en <i>"The Surface Tension of pure liquid Compounds by Joseph J. Jasper, publicado en Journal of Chemistry, Vol 1, No.4, 1972"</i>)	73
5.1 Exceso superficial de la mezcla etanol con agua	82
5.2 Exceso superficial de la mezcla isopropanol con agua	84
5.3 Comparación de las composiciones molares de superficie para las mezclas etanol con agua e isopropanol con agua	92

5.4 Comparación de las composiciones molares de superficie con la concentración en el seno del líquido para las mezclas butanol con agua	94
5.5 Tensión superficial en exceso de la mezcla butanol con agua a 25°C	98
5.6 Tensión superficial en exceso de la mezcla etanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C	99
5.7 Tensión superficial en exceso de la mezcla isopropanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C	100
5.8 Coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister para la mezcla etanol con agua a 25, 35, 45, 55°C	101
5.9 Coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister para la mezcla isopropanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C	102



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Gráfico del log P^* de sustancias puras contra la temperatura, Acetaldehído(1), Acetato de etilo(2), Acetona(3), Ácido acético(4), Agua(5), Etanol(6)	6
1.2 Representación esquemática de la viscosidad	7
1.3 Fuerzas en el seno de un líquido	12
1.4 Situación humectante	13
1.5 Situación humectante	14
1.6 Situación no humectante	14
2.1 Dipolo permanente presentado por la molécula del cloruro de metilo	20
2.2. La atracción del dipolo permanente-dipolo inducido debida a la polarización de la molécula de la derecha cuando entra en contacto cercano con la molécula de la izquierda. El símbolo δ representa a la carga neta fraccional	23
2.3. Gráfica del potencial de 12-6 Lennard-Jones para el argón	29
2.4. Gráfica del potencial de 12-6 Lennard-Jones para el argón	30
2.5. Gráfica del potencial de 12-6 Lennard-Jones para el argón	31
2.6 Representación esquemática de la red de las moléculas de agua en la fase líquida	32
2.7 Micela	35
2.8 Micela inversa	35
3.1 Representación de un bastidor de alambre con un lado móvil	46
3.2 Desplazamiento de la interfase plana	49

3.3 Desplazamiento de la interfase esférica	50
3.5 Celda para medir la tensión superficial de líquidos, (construida por I. A. Mc Lure, en base al diseño original de Calado y colaboradores)	53
4.1 Datos experimentales contra los mejores datos reportados	62
4.2 Tensión superficial de la mezcla alcohol butílico en agua, de 25°C a 50°C	66
4.3 Tensión superficial de la mezcla alcohol isopropílico con agua de 25 a 55°C	70
4.4 Tensión superficial de la mezcla alcohol etílico con agua a 25, 35, 45 y 55°C	74
5.1 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 25°C, contra el logaritmo de la fracción molar X	77
5.2 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 35°C, contra el logaritmo de la fracción molar X	78
5.3 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 45°C, contra el logaritmo de la fracción molar X	79
5.4 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 55°C, contra el logaritmo de la fracción molar X	80
5.5 Representación del sistema líquido puro	87
5.6 Comparación de la concentración superficial del etanol e isopropanol en sus mezclas con agua a 25°C	93
5.7 Comparación de la concentración de la capa superficial de la mezcla etanol con agua (■) y los de la capa superficial del butanol con agua(◆)	95
5.8 Tensión superficial en exceso de la mezcla butanol con agua a 25°C	98
5.9 Tensión superficial en exceso de la mezcla etanol con agua	99
5.10 Tensión superficial en exceso de las mezclas de isopropanol con agua	100

CAPÍTULO 1

LAS PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE LA MATERIA (BULTO Y DE TRANSPORTE) EN RELACIÓN CON LAS FUERZAS DE INTERACCIÓN MOLECULAR.

1.1. Fases condensadas.

Nos referimos en forma conjunta a sólidos y líquidos como *fases condensadas*.

Este nombre hace hincapié en la alta densidad de estas dos fases comparadas con la baja densidad de los gases. Esta diferencia es una de las más notables entre gases y sólidos o líquidos. En promedio, las moléculas de un gas están diez veces más separadas entre sí que las moléculas de un líquido. Las distancias entre las moléculas de un líquido son casi iguales al diámetro molecular; en consecuencia, las moléculas de un gas están separadas por una distancia promedio de diez veces su diámetro. Las características de un gas y su diferencia con las de un líquido se deben a este gran espaciamiento molecular comparado con el líquido. Esto se explica por la naturaleza de corto alcance de las fuerzas intermoleculares, *las fuerzas de van der Waals*. El efecto de estas fuerzas disminuye rápidamente al aumentar la distancia entre las moléculas y llega a ser un valor casi despreciable a distancias de cuatro a cinco veces su diámetro molecular.

Las distancias entre las moléculas de los líquidos y los sólidos son tan pequeñas y el efecto de las fuerzas intermoleculares es proporcionalmente tan grande que las propiedades de las fases condensadas dependen de las características de las fuerzas que actúan entre las moléculas. Por consiguiente debemos esperar que la ecuación de estado que describa el comportamiento de estas fases condensadas sea diferente para cada sólido o líquido(4). Si la ley de fuerza que actúa entre las moléculas fuera demasiado sencilla y tuviera la misma forma analítica para todas las moléculas, podría esperarse que la ley de estados correspondientes tuviera una validez universal.

1.2 Coeficientes de expansión térmica y compresibilidad isotérmica.

La dependencia del volumen de un sólido y un líquido con la temperatura a presión constante puede expresarse por la ecuación:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (1.1)$$

donde t es la temperatura en grados Celsius, V_0 es el volumen inicial del sólido o líquido a 0°C y α es el coeficiente de expansión térmica.

Este coeficiente se mantiene aproximadamente constante sólo en intervalos limitados de temperatura.

Podemos entender los diferentes valores del coeficiente de expansión térmica para las diferentes sustancias si recordamos que todas las sustancias están constituidas por moléculas las cuales tienen diferente configuración electrónica

en sus orbitales y por ende diferentes formas de interactuar con las moléculas vecinas. Así, las moléculas que formen puentes de hidrógeno con sus semejantes verán afectado su coeficiente de expansión volumétrica, ya que esa atracción molecular entre ellas influye fuertemente para disminuir la posible expansión de la sustancia. Como ya se mencionó, el coeficiente de expansión es siempre positivo, sin embargo en algunos casos dicho coeficiente resulta ser negativo en intervalos dados de temperatura, como puede citarse el caso particular del agua, sustancia que entre 0 y 4°C, tiene un valor de α negativo y muestra a 4°C su máxima densidad.

El coeficiente de expansión térmica también puede ser expresado por:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.2)$$

Otro parámetro importante en el estudio de las propiedades de las sustancias es el coeficiente de compresibilidad, mismo que se llega mediante la siguiente expresión:

$$V = V_0 [1 - \kappa(p - 1)]; \text{ a temperatura constante,} \quad (1.3)$$

donde V_0 , representa el volumen a 0°C bajo una presión unitaria (regularmente una atmósfera), κ representa el coeficiente de compresibilidad, el cual es una constante para una sustancia determinada en intervalos de presión bastante amplios. El valor de κ es distinto para cada sustancia en cada valor de temperatura y para cada fase líquida y sólida. Desde luego que el valor de κ

tendrá una explicación molecular ya que en la fase sólida las moléculas se encuentran mucho más cerca unas de las otras, teniendo así diferente forma de interactuar con las moléculas vecinas a como lo hacen en la fase líquida; dicho coeficiente se representa más apropiadamente(4,12) por la ecuación:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.4)$$

1.3 Presión de vapor y temperatura de cambio de fase.

Si se coloca cierta cantidad de un líquido puro en un recipiente evacuado que tiene un volumen mayor que el del líquido, éste se evaporará en alguna medida hasta ocupar con su vapor el volumen restante. Si suponemos que queda cierta cantidad de líquido sin evaporar una vez que se estableció el equilibrio, entonces la presión ejercida por el vapor es conocida como la presión de vapor del líquido y ésta es sólo una función de la temperatura. La presión de vapor es una propiedad característica de los líquidos y aumenta rápidamente con la temperatura.

La temperatura a la que la presión de vapor se hace igual a una atmósfera se conoce como temperatura normal de ebullición. La existencia de la presión de vapor y su aumento con la temperatura son consecuencias macroscópicas de la distribución de la energía a nivel molecular propuesta por Maxwell-Boltzman. Incluso a bajas temperaturas una fracción de las moléculas del líquido tienen, debido a esa distribución de la energía, energías que superan a las fuerzas

cohesivas del líquido(4). En la medida que estas fuerzas cohesivas sean relativamente más grandes, los líquidos exhibirán temperaturas de ebullición relativamente mayores. La naturaleza de las fuerzas cohesivas puede ser de diversas formas, por ejemplo las de enlace puente de hidrógeno en el caso del agua y los alcoholes, por citar algunos.

Así podemos entender la relativamente alta temperatura de ebullición normal del agua, misma que tiene fuertes tendencias a formar puentes de hidrógeno, en comparación por ejemplo con el propano, cuyas moléculas no presentan este tipo particular de interacciones a escala molecular. Como ya se discutió, la presión de vapor de una sustancia pura depende exclusivamente de la temperatura y dada la diferencia de las interacciones moleculares que cada sustancia tiene entre sus moléculas, cada sustancia tendrá diferentes valores de presión de vapor P^* , en general el $\log P^*$ cambia casi linealmente con el

recíproco de la temperatura, de ahí que se conozcan relaciones como la de *Clausius-Clapeyron* y la de *Antoine* para relacionar estas dos variables. A continuación se muestran algunos valores de la presión de vapor de algunas sustancias puras(7) en la Figura 1.1.

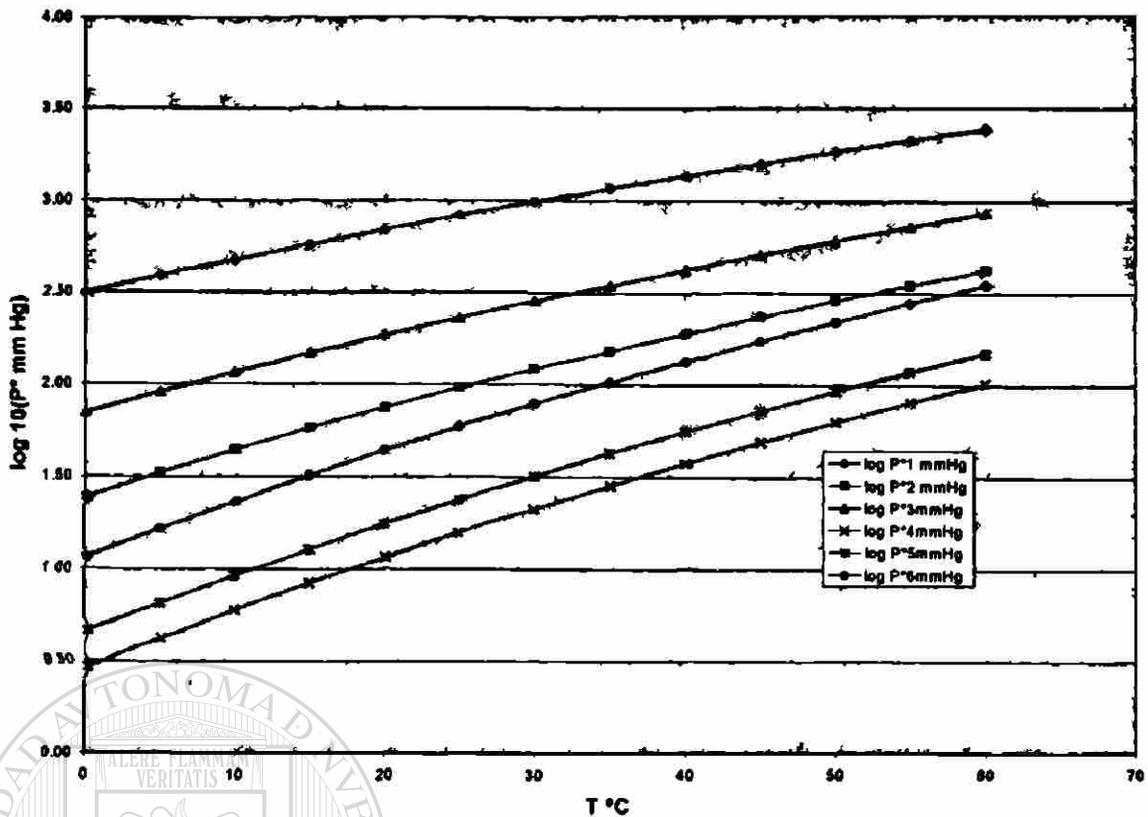


Figura 1.1 Gráfico del $\log P^*$ de sustancias puras contra la temperatura, Acetaldehído(1), Acetato de etilo(2), Acetona(3), Ácido acético(4), Agua(5), Etanol(6).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

1.4 Coeficiente de viscosidad de un líquido.

La propiedad física que caracteriza la resistencia al flujo de los fluidos sencillos es la *viscosidad*. Cualquiera que haya adquirido un lubricante de automóvil sabe que unos aceites son más viscosos que otros, y además que la viscosidad cambia con la temperatura, por ejemplo: la viscosidad de un gas a baja densidad aumenta con la temperatura, mientras que de un líquido disminuye(19).

La viscosidad de un líquido mide la resistencia al flujo por la acción obviamente de una fuerza. Debido a que las moléculas de un líquido están muy juntas entre sí, un líquido es mucho más viscoso que un gas. La poca separación y las mayores fuerzas intermoleculares contribuyen grandemente a que el líquido presente una mayor resistencia al flujo(4).

La fórmula para el coeficiente de viscosidad puede deducirse si imaginamos dos grandes placas paralelas, como se muestra en la figura 1.2. Si se mantiene la placa inferior estacionaria y se empuja la superior en la dirección que aumenta y con una cierta velocidad, la viscosidad opone resistencia al movimiento de la placa, o mejor dicho, cuando dos placas se deslizan una sobre la otra cada una ejerce sobre la otra una fuerza de fricción que opone resistencia; ésta es la fricción interna del fluido que da origen a la viscosidad.

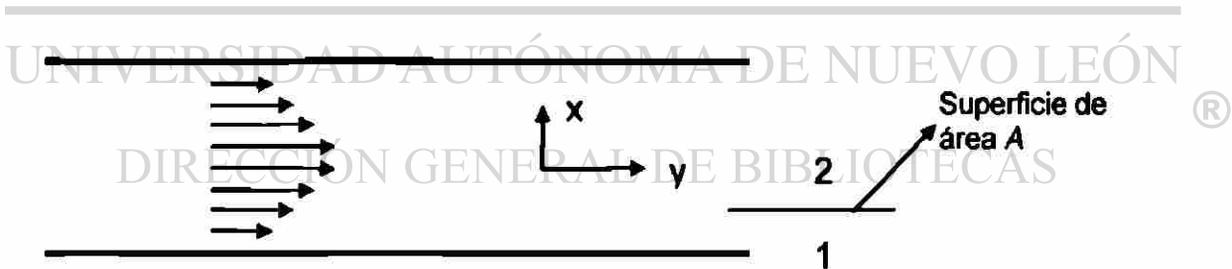


Figura 1.2 Representación esquemática para explicar la viscosidad.

Con referencia a la figura 1.2, podemos imaginar que las flechas son las láminas de flujo de un fluido que fluye con la dirección que se indica y A es una superficie imaginaria trazada entre las láminas de flujo; así y de acuerdo con la

tercera Ley de Newton, la fuerza viscosa que obra en esto está dada por la ecuación:

$$F_y = -\eta A \frac{dV_y}{dx}, \quad (1.5)$$

donde η es conocida como la viscosidad del fluido(19).

Desde luego que las fuerzas de interacción molecular tienen mucho que ver con esta importante propiedad de flujo, ya que en la medida que aquéllas sean más importantes, la viscosidad tenderá a incrementarse.

Las fuertes interacciones moleculares en un líquido impiden el flujo y hacen que la viscosidad sea grande. Por tanto los líquidos con elevada viscosidad tienen también elevados puntos de ebullición y por ende elevados calores de vaporización. La viscosidad de los líquidos disminuye con la temperatura, ya que la elevada energía cinética de traslación vence fácilmente las atracciones moleculares. En gases, las atracciones intermoleculares son mucho menos significativas en la determinación de la viscosidad que en los líquidos.

1.4.1 Teoría de la viscosidad de los gases a baja densidad.

Las viscosidades de los gases a baja densidad se han estudiado ampliamente, tanto en el aspecto experimental como en el teórico. Con el fin de ilustrar el mecanismo del transporte de cantidad de movimiento, vamos a comenzar con una descripción simplificada de la viscosidad desde el punto de vista molecular.

Consideremos un gas puro constituido por moléculas esféricas, rígidas y que no se atraen, de diámetro d y de masa m , con una concentración de n moléculas por unidad de volumen. Supongamos que n es bastante pequeño, de modo que la distancia media entre las moléculas sea mucho mayor que su diámetro. Al alcanzarse el equilibrio del gas a estas condiciones, la teoría cinética establece que las velocidades moleculares relativas a la velocidad v del fluido, siguen direcciones al azar y tienen un valor promedio u que viene dado por la expresión

$$u = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (1.6)$$

en la que k es la constante de Boltzman. La frecuencia del bombardeo molecular por unidad de área, que actúa sobre la cara de la superficie se da en función de esta velocidad promedio. Al hacer algunas consideraciones adicionales y tomando en cuenta lo ya mencionado se deduce la siguiente

expresión que relaciona la viscosidad de los gases de baja densidad como una función de la temperatura:

$$\eta = \frac{2}{3\pi^{3/2}} \frac{\sqrt{mkT}}{d^2}. \quad (1.7)$$

En la ecuación 1.7 se puede observar que al aumentar la temperatura lo hará también la viscosidad. Al considerar las fuerzas de atracción molecular la determinación de la viscosidad de gases de baja densidad se tendrá que hacer uso de la función potencial 12-6 de Lennard-Jones, y se obtiene una relación un poco diferente pero bajo la misma proporcionalidad de la viscosidad con la temperatura(19).

1.4.2 Teoría de la viscosidad de los líquidos.

El conocimiento que tenemos de la viscosidad de los líquidos es fundamentalmente empírico, ya que la teoría cinética de los líquidos se ha desarrollado tan sólo en forma parcial. No obstante, tiene interés la teoría aproximada desarrollada por Eyring y colaboradores, porque explica el mecanismo que tiene lugar, y permite estimar la viscosidad a partir de otras propiedades físicas.

En un líquido puro en reposo, las moléculas están constantemente en movimiento, pero debido al compacto empaquetamiento, el movimiento queda reducido prácticamente a la vibración de una molécula dentro de una "jaula" formada por las moléculas más próximas, esta jaula está representada por la barrera de energía potencial $\Delta G_0/N_e$. Eyring sugirió que un líquido en reposo sufre reordenaciones continuas, durante las cuales la molécula escapa desde la jaula a un hueco adyacente, y de esta forma las moléculas se mueven en cada una de las direcciones de las coordenadas cartesianas, dando saltos de longitud y frecuencia por molécula, al hacer las consideraciones termodinámicas del proceso se puede llegar a la siguiente relación exponencial que relaciona la temperatura de un líquido con su viscosidad.

$$\eta = \frac{hNa}{V} e^{3.8T_b/T}, \quad (1.8)$$

donde h es la constante de Planck, Na el número de avogadro, y T_b la temperatura normal de ebullición del líquido; al observar la ecuación 1.8 se

puede deducir que al aumentar la temperatura de un líquido, la viscosidad de éste disminuirá(19).

1.5 Tensión superficial.

Las moléculas de un líquido ejercen pequeñas fuerzas de atracción unas sobre las otras. Aun cuando en general las moléculas son eléctricamente neutras, con frecuencia existe una ligera asimetría de carga que da origen a fuerzas de atracción entre ellas llamadas colectivamente *fuerzas de van der Waals*. Dentro de un líquido en el que cada molécula está completamente rodeada de moléculas idénticas, la fuerza neta es cero. A pesar de ello, para las moléculas de la superficie del líquido no existen fuerzas de atracción que actúen de arriba de la superficie hacia el interior del líquido si podemos considerar que el efecto de las moléculas del aire es despreciable. Como resultado de esto, las moléculas de la capa superficial experimentan fuerzas netas debidas a las moléculas vecinas que están justo debajo de la superficie. Este impulso hacia abajo sobre las moléculas de la superficie, ilustrado en la figura 1.3, causa que el líquido se contraiga y se resista a ser estirado o roto; a esta propiedad se le conoce como *tensión superficial*(20).

A fin de comprender mejor el fenómeno de la tensión superficial de un líquido podemos disponer de un trozo de tela, colocarlo en un aro de bordar e insertarle una aguja con un hilo ordinario; al jalar el hilo hacia abajo podemos observar cómo la superficie de la tela simplemente se tensa.

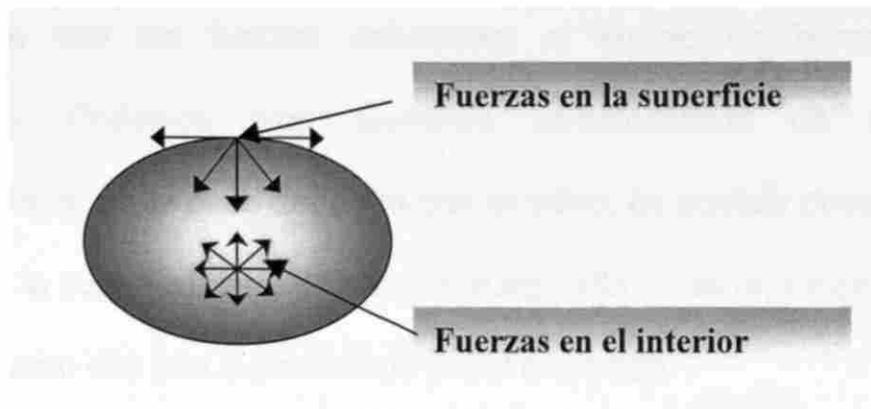


Figura 1.3 *Fuerzas en el seno de un líquido.*

Obsérvese la tensión superficial relativamente baja que presenta el agua jabonosa. Los jabones y los detergentes tienen el efecto de abatir la tensión superficial, debido a este hecho a estas sustancias se les conoce como tensoactivas. La tensión superficial relativamente elevada del agua simple tiende a evitar que se introduzca en lugares pequeños como las fibras de la ropa, lo cual es revertido tan pronto se agrega el detergente.

Los jabones y los detergentes también actúan como agentes humectantes. El

que un líquido "humedezca", se adhiera o no a una superficie, depende de los valores relativos de las fuerzas adhesivas y cohesivas entre las moléculas. Las

fuerzas adhesivas son fuerzas de atracción entre moléculas diferentes. Las

fuerzas cohesivas son fuerzas atrayentes entre moléculas iguales. Las fuerzas

cohesivas mantienen unida a una sustancia y las fuerzas adhesivas mantienen

juntas a sustancias diferentes, esto puede notarse en las figuras 1.3, 1.4, y 1.5.

Si las fuerzas adhesivas entre las moléculas de un líquido y las de una

superficie cualquiera son mayores que las cohesivas entre las moléculas del

líquido, el líquido mojará la superficie. Por otro lado, si las fuerzas cohesivas

son mayores que las fuerzas adhesivas, el líquido no humedecerá la superficie(20). Podemos citar ejemplos característicos de estos dos comportamientos; en el caso del agua con el vidrio, es posible observar que el agua sí moja la superficie de vidrio, sin embargo ello no es repite en el caso de agua en contacto con una superficie de papel encerado.

La rápida anulación de las fuerzas cohesivas puede observarse si se coloca una gota de agua sobre una película de acetato, por ejemplo, y observar cómo la gota de agua tiende a no extenderse sobre la superficie, todo ello debido a que las fuerzas cohesivas son relativamente más altas que las adhesivas, tendiendo así a mantener unida la gota de agua; al colocar un poco de agua jabonosa sobre la gota observaremos cómo la gota se extiende espontáneamente sobre la superficie.

A todo lo anterior se le puede dar una explicación molecular, cuando el detergente abate la alta tensión superficial del agua las fuerzas cohesivas tienden rápidamente a disminuir, permitiendo que las fuerzas adhesivas cobren importancia, favoreciendo así que el líquido se adhiera a la superficie.

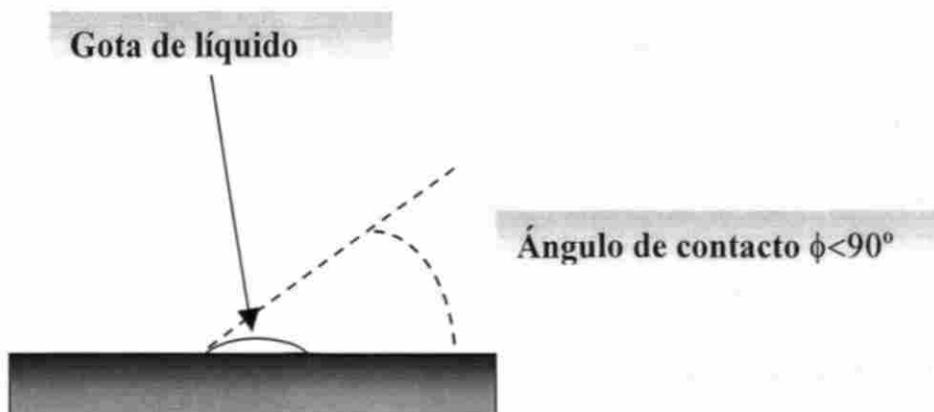


Figura 1.4 Situación humectante

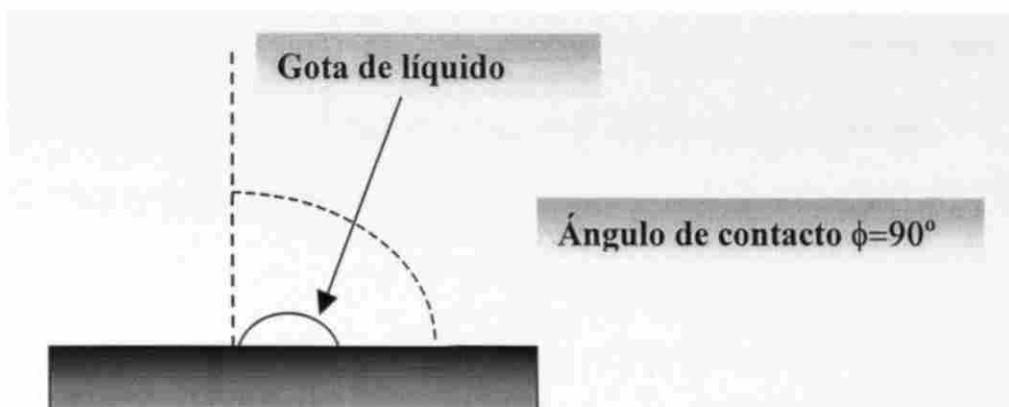


Figura 1.5 Situación humectante

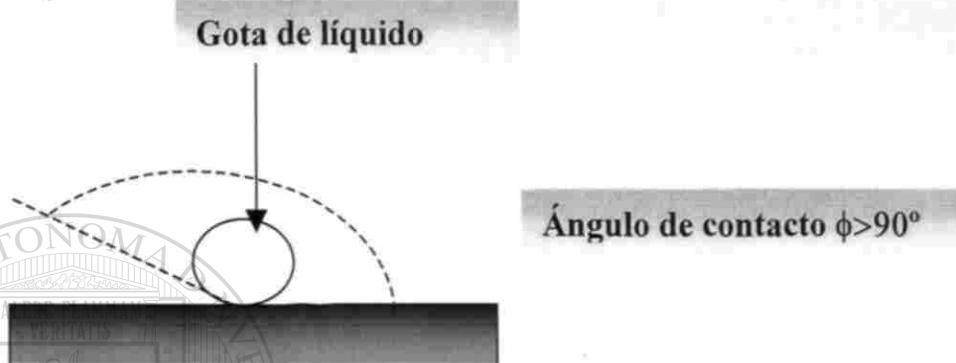


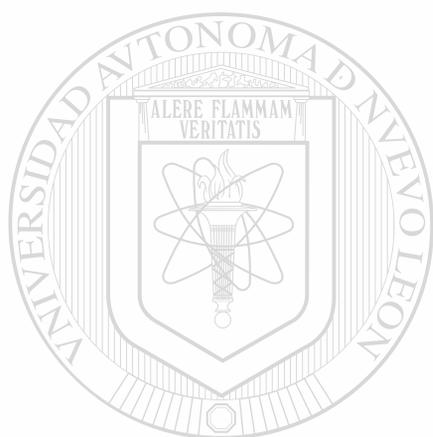
Figura 1.6 Situación no humectante.

La importancia que tienen las fuerzas intermoleculares en el comportamiento macroscópico de la materia es alta, ya que así podemos explicar desde un punto de vista microscópico por ejemplo: la baja presión de vapor del agua, comparándola con la del amoníaco.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Al revisar las otras propiedades de la materia, veremos con claridad como algo tan relativamente sencillo como son el tendido de puentes de hidrógeno, tienen efecto sobre algunas propiedades de la materia; tales como la viscosidad, el coeficiente térmico de compresibilidad, el punto de ebullición, el punto de fusión, y por supuesto el tema central de este trabajo, la tensión superficial de líquidos y mezclas líquidas. Durante el desarrollo y tratamiento del trabajo presente se mencionarán reiteradamente los efectos que estas fuerzas

intermoleculares microscópicas, aparentemente sin importancia, sin embargo van influyendo en el comportamiento macroscópico de la materia.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se tratarán sólo las interacciones entre moléculas sin involucrar reacción química.

2.1 Fuerzas intermoleculares

Los sistemas sólidos, líquidos y los constituidos por gases no ideales, presentan una energía potencial Γ de interacción entre sus moléculas. La función Γ depende de las distancias de separación entre las moléculas y, en el caso de las moléculas polares y las no polares no esféricas, también es función de las orientaciones moleculares en el espacio y del momento dipolar.

En la mayoría de los tratamientos mecánico estadísticos, la fuerza entre dos moléculas no se ve afectada por la proximidad de una tercera, lo cual sólo es cierto en parte ya que la presencia de la tercer molécula eventualmente polarizará a ambas moléculas, influyendo de esta forma sobre la interacción entre todas ellas(6).

Ignorar la existencia de estas fuerzas es una buena aproximación para gases de mediana a baja densidad, sin embargo para gases a alta densidad en los que sus moléculas se hallan muy cerca unas de otras, así como sólidos y

líquidos, lo anterior definitivamente no es ni por mucho una buena aproximación.

Existen muchas evidencias experimentales acerca de la presencia de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, los gases consisten de muchas moléculas desordenadas que por enfriamiento y compresión pueden pasar a la fase líquida y luego a la sólida. Cuando las moléculas son forzadas a estar muy cerca unas de otras, sus energías cinéticas de traslación son disminuidas por el enfriamiento, las débiles fuerzas intermoleculares toman el control y de esta forma se da el proceso de condensación.

Estas fuerzas intermoleculares son las responsables de las desviaciones del comportamiento ideal mostradas por un gas a presiones elevadas. Al incrementarse la presión de un gas su volumen se reduce, permitiendo así que las moléculas estén más cerca unas de otras, dando como resultado que las fuerzas intermoleculares cobren importancia. De los primeros modelos matemáticos propuestos para explicar este comportamiento está la ecuación de estado de *van der Waals*:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (2.1)$$

en la que podemos observar que la constante a toma en cuenta la presencia de este tipo de interacciones moleculares, mientras que b nos muestra la naturaleza no despreciable de volumen ocupado por las partículas mismas.

2.2 Tipos de fuerzas intermoleculares

Existen cuatro principales tipos de interacción entre las moléculas(6).

- **Fuerzas electrostáticas**, las que se deben a la interacción entre partículas con carga y entre dipolos permanentes.
- **Fuerzas de inducción**, que se originan entre un dipolo permanente y un dipolo inducido.
- **Fuerzas de London**, de atracción (dispersión) y las de repulsión entre moléculas no polares.
- **Fuerzas Químicas**, son las que promueven la asociación y formación de complejos, como las de enlace puente de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga.

Las fuerzas entre moléculas que no reaccionan son mucho más débiles que las fuerzas de enlace químico y, por ello, sólo tienen un pequeño efecto sobre la estructura interna de las moléculas, aunque son importantes sobre muchas de las propiedades de la materia.

La fuerza $F(r)$ y la energía potencial Γ compartida por dos moléculas interactuantes están relacionadas(5) por la ecuación:

$$F(r) = -\frac{d\Gamma}{dr}, \quad (2.2)$$

Para partículas con cargas puntuales e_i y e_j , la fuerza $F(r)$ es dada por la ley de Coulomb:

$$F(r) = \frac{e_i e_j}{4\pi D_o r^2}. \quad (2.3)$$

Para dos partículas iónicas las cargas e_i y e_j son múltiplos enteros de la unidad de carga ϵ . Así, la energía potencial entre dos iones será:

$$\Gamma(r) = \frac{z_i z_j \epsilon^2}{Dr}, \quad (2.4)$$

donde z_i y z_j son las valencias iónicas y D la constante dieléctrica del medio.

Tal y como se observa, las fuerzas electrostáticas son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia de separación entre moléculas.

2.3 Fuerzas entre dipolos permanentes

Las fuerzas electrostáticas también aparecen en moléculas que no tienen una carga eléctrica neta, es decir, que son partículas neutras. En muchos casos en los que existe asimetría en la distribución espacial de electrones, las moléculas muestran una tendencia a polarizarse y por esta razón se les conoce como moléculas polares. Existen casos tales como el N_2 o el CH_4 cuyas moléculas son simétricas y por lo tanto tienen un momento dipolar igual a cero. Un par eléctrico o momento dipolar μ está definido(6) por:

$$\mu = e * l, \quad (2.5)$$

donde e se define como la carga y l es la separación entre las cargas opuestas en una molécula.

En casos en los que las moléculas están constituidas de elementos muy electronegativos, tales como O, Cl, u otros, presentan fuertes tendencias a polarizarse y exhibir un polo muy negativo y otro muy positivo; tal es el caso del clorometano, por ejemplo, que en su nube electrónica presentará una parte muy negativa en el lado del cloro y una muy positiva del lado del metilo. A estos dipolos se les conoce como dipolos permanentes, como se muestran en la figura 2.1.

La energía potencial compartida por dos dipolos permanentes se calcula a partir de las fuerzas de coulomb ejercidas entre las cuatro cargas. La energía de interacción depende de la distancia entre los centros dipolares y de las orientaciones relativas de los dipolos, en donde los ángulos θ y ϕ señalan la orientación de los ejes de los dipolos.

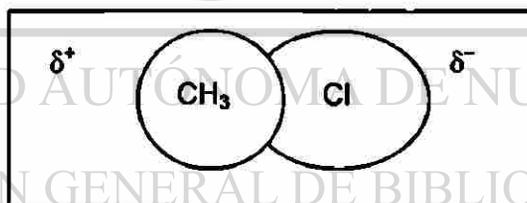


Figura 2.1 Dipolo permanente presentado por la molécula del cloruro de metilo.

La orientación relativa de las moléculas en un conjunto grande de ellas depende de dos factores: la presencia de un campo eléctrico generado por las moléculas polares tiende a alinear los dipolos, mientras que la energía cinética tiende a desorganizarlas al azar. Es de esperarse que al aumentar la

temperatura disminuya la orientación o alineación hasta llegar al límite, a temperaturas muy altas, en donde la energía potencial promedio debida a la polaridad llega a ser despreciable y así el comportamiento de los gases polares tiende a ser semejante al de los gases no polares.

A temperaturas de moderadas a altas, las orientaciones que llevan a valores negativos de energía potencial son preferidos estadísticamente, con lo que el promedio de la energía potencial entre dipolos i y j separados por una distancia r es dada por una expresión de potencias de $1/kT$:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{2\mu_i^2\mu_j^2}{3r^6kT} + \dots \quad (2.6)$$

Nótese que el efecto de μ sobre Γ es grande ya que μ aparecería elevada a la cuarta potencia para el caso de una sustancia pura.

Por otro lado, el efecto que hacen los cuadrupolos sobre las propiedades termodinámicas de las sustancias es mucho menos importante que el efecto que tienen sobre ellas los momentos entre dipolos(6).

2.4 Fuerzas intermoleculares entre dipolos inducidos

Además de los dipolos permanentes existen otras interacciones que contribuyen al potencial intermolecular. El momento dipolar permanente de una molécula inducirá un momento dipolar en una segunda molécula que puede no tener un momento dipolar permanente. La interacción atractiva entre el momento dipolar permanente de una molécula y el momento inducido de la segunda contribuye a la interacción dipolo permanente -dipolo inducido(6).

Incluso si ninguna de las moléculas tiene dipolo permanente existirá una fuerza atractiva entre ellas. Esto debe ser así; de lo contrario, nunca condensarían gases como el He o el N₂ para transformarse en líquidos.

En campos de fuerza moderada, el momento del dipolo inducido μ_i es proporcional a la fuerza del campo(6) E ;

$$\mu^i = \alpha E, \quad (2.7)$$

donde el factor α , la polarizabilidad es, una propiedad fundamental de la materia.

También puede interpretarse a α como la medida de la facilidad con que los electrones de una molécula pueden ser desplazados por un campo eléctrico.

Cuando una molécula no polar i es situada en el campo eléctrico generado por una molécula polar j , situada en la cercanía, la fuerza resultante entre el dipolo inducido y el permanente será siempre atractiva como lo indica la figura 2.2. La

energía potencial media fue calculada primero por Debye, razón por la que se le dió su nombre y es:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{\alpha_i \mu_j^2}{r^6}. \quad (2.8)$$

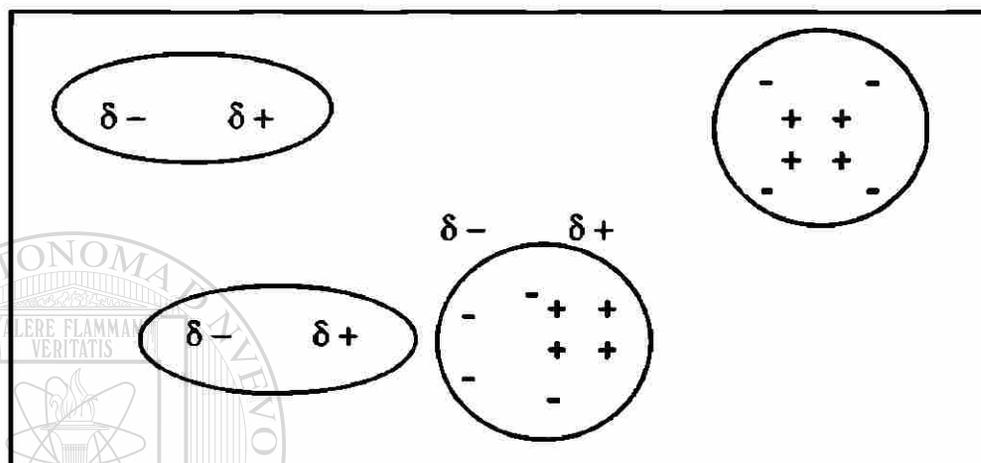


Figura 2.2. La atracción del dipolo permanente-dipolo inducido debida a la polarización de la molécula de la derecha cuando entra en contacto cercano con la molécula de la izquierda. El símbolo δ representa la carga neta fraccional.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

También para moléculas polares se pueden generar una componente de dipolos inducidos cuando son sometidas al efecto de un campo eléctrico. La fórmula general de Debye para la energía potencial media debida a la inducción de dipolos permanentes(6) es:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{r^6}. \quad (2.9)$$

En general, para las moléculas con momento dipolar permanente la energía potencial debida a la inducción será relativamente pequeña en comparación con la energía potencial debida a dipolos permanentes.

2.5 Fuerzas intermoleculares entre partículas no polares(6)

El dipolo instantáneo de una molécula induce la formación de un dipolo en una molécula cercana, la interacción entre el momento dipolar instantáneo y el momento dipolar inducido produce una atracción neta cuya forma fue calculada por London en 1930, utilizando la mecánica cuántica(6).

El concepto de polaridad ha sido conocido y bien explicado desde hace mucho tiempo atrás. Contrariamente, hasta 1930 no existía una explicación adecuada para las fuerzas que actúan entre moléculas no polares. Nadie podía explicar como las moléculas no polares como las del argón exhibiesen severas desviaciones respecto del comportamiento del gas ideal, aún a presiones moderadas. Fue London quien pudo demostrar que las moléculas no polares son de hecho no polares cuando son observadas por un período largo de tiempo. Si fuera posible tomar una foto instantánea de una de estas moléculas con su nube electrónica oscilando, se observaría un momentáneo desbalance en la distribución de carga, esto desde luego generaría un momento dipolar temporal suficiente para inducir entre sus vecinas otro momento dipolar y así sucesivamente. El resultado de esta inducción es una fuerza neta atractiva conocida como fuerza dipolo inducido-dipolo inducido. London propuso, con la

ayuda de la mecánica cuántica, un modelo para la energía potencial debida a estas interacciones:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3\alpha_i\alpha_j h\nu_{oi}h\nu_{oj}}{2r^6(h\nu_{oi} + h\nu_{ij})}, \quad (2.10)$$

en donde h es la constante de Planck y ν_o es la frecuencia electrónica característica de cada molécula en su estado no excitado, las otras cantidades ya fueron definidas antes. Dada la relación que existe entre la frecuencia característica y el índice de refracción, a estas fuerzas también se les conoce como *fuerzas dispersivas*.

Para una molécula i el producto $h\nu_{oi}$ es casi igual al primer potencial de ionización I_i por lo que la ecuación (2.10) se transforma en:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3\alpha_i\alpha_j I_i I_j}{2r^6(I_i + I_j)}, \quad (2.11)$$

y si las moléculas son de la misma especie:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3\alpha^2 I_i}{4r^6}. \quad (2.12)$$

Como se puede observar cada uno de estos términos es proporcional a $1/r^6$.

La polarizabilidad molecular, responsable de las fuerzas dispersivas, es debida principalmente a los electrones de valencia y aumenta al aumentar el tamaño molecular. Algunos valores de α son dados en la tabla 2.1(1).

Tabla 2.1 Polarizabilidad molecular de algunas moléculas.

Molécula	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
$\alpha(\text{Å}^3)$	1.3	4.6	6.7	10.2	2.6	4.5	6.3

Si recordamos cómo es la configuración electrónica del iodo, entenderemos que los electrones del iodo están más alejados del núcleo que los del bromo, por ejemplo, y por esta razón la nube electrónica es más fácilmente distorsionable.

El aumento de α origina un aumento en el potencial de dispersión, así el fluor y el cloro son gases a temperatura ambiente, mientras que el bromo es líquido y el iodo es sólido; no reconocer esto sería como no reconocer la naturaleza de la materia misma.

Para demostrar las magnitudes relativas de las fuerzas de dipolo, de inducción y de dispersión, London calculó las energías potenciales para unas pocas moléculas simples utilizando una fórmula generalizada para una expresión de

Γ_{ij} :

$$\Gamma_{ij} = -\frac{B}{r^6}, \quad (2.13)$$

calculando B en forma separada según sea la contribución hecha por los efectos de dipolo, inducción o dispersión. La tabla 2.2 muestra algunos valores de B .

Tabla 2.2 *Magnitudes relativas de las fuerzas intermoleculares entre dos moléculas idénticas a 0°C.*

Molécula	μ (debye)	$10^{60}B(\text{erg cm}^6)$		
		Dipolo	Inducción	Dispersión
CCl_4	0	0	0	1460
HI	0.42	0.55	1.92	380
NH_3	1.47	82.6	9.77	70.5
H_2O	1.84	203	10.8	38.1

Podemos observar en la tabla 2.2 que las fuerzas de inducción siempre son pequeñas, mientras que la contribución de las fuerzas dispersivas no pueden ser despreciadas fácilmente, aún para sustancias altamente polares como el agua y el amoníaco(1,6).

2.6 Potencial 12-6 de Lennard-Jones

Hasta ahora hemos considerado las fuerzas atractivas entre dos moléculas que se encuentran bastante separadas. A distancias intermoleculares pequeñas las moléculas experimentan fuertes repulsiones entre sí, de acuerdo con el

principio de exclusión de Pauli. La brusca repulsión a corta distancia puede expresarse en términos de la potencia inversa de r (6) :

$$\Gamma = \frac{A}{r^n}, \quad (2.14)$$

donde A es una constante positiva y n puede tomar valores entre 8 y 18.

Al tomar en cuenta las fuerzas atractivas y repulsivas, en moléculas no polares, se acostumbra suponer que la energía potencial total es la suma de los dos potenciales:

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{repulsivas} + \Gamma_{atractivas} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}, \quad (2.15)$$

donde A , B , n y m son constantes positivas y $n > m$; esta ecuación fue propuesta primero por Mie y fue extensamente investigada por Lennard-Jones(6).

Como la energía potencial intermolecular Γ se aproxima a la suma de los potenciales de corto y de largo alcance, entonces a partir de la ecuación de Mie(6,19) se obtiene la siguiente expresión:

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.16)$$

A esta expresión se le conoce como la del potencial 12-6 de Lennard-Jones, en el que ε representa el valor negativo al potencial mínimo, $-\Gamma_{min}$, y σ es la separación intermolecular a la que $\Gamma=0$. La figura 2.3 muestra una gráfica

cuantitativa del potencial de Lennard Jones para el Argón tomando en cuenta los parámetros de la ecuación para este gas, de ahí se deduce que $\epsilon = -\Gamma \min(6)$.

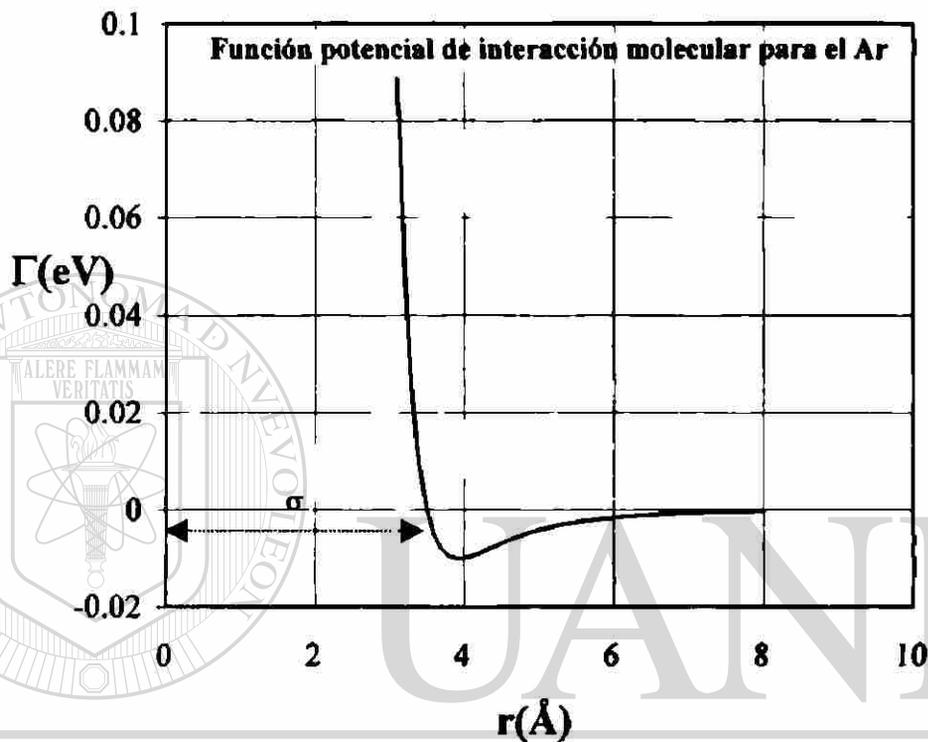


Figura 2.3. Gráfica del potencial de 12-6 Lennard-Jones para el argón. ®

En la gráfica se observa la función potencial 12-6 de Lennard-Jones y cómo va cambiando con la separación intermolecular; claramente puede verse que a separaciones moleculares menores que el diámetro de la molécula las fuerzas repulsivas predominan y al llegar a la separación equivalente al diámetro de la molécula, $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$, como se muestra en la figura 2.3, el potencial se hace igual a cero, esto se puede interpretar como que en este valor ambas fuerzas, las repulsivas y las atractivas anulan sus efectos. A separaciones menores que

$\sigma=3.5 \text{ \AA}$ las fuerzas repulsivas crecen drásticamente. En las figuras 2.4 y 2.5 se observan los efectos atractivos y repulsivos por separado; ambas gráficas son hechas contra la separación molecular y con un valor de $n=12$ en la ecuación (2.14). Es más por conveniencia que por argumentos teóricos que se asume $m=12(6)$.

Sin muchos problemas, se puede intuir que al sumar las funciones de la figura 2.5 y la figura 2.4 dará como resultado la figura 2.3.

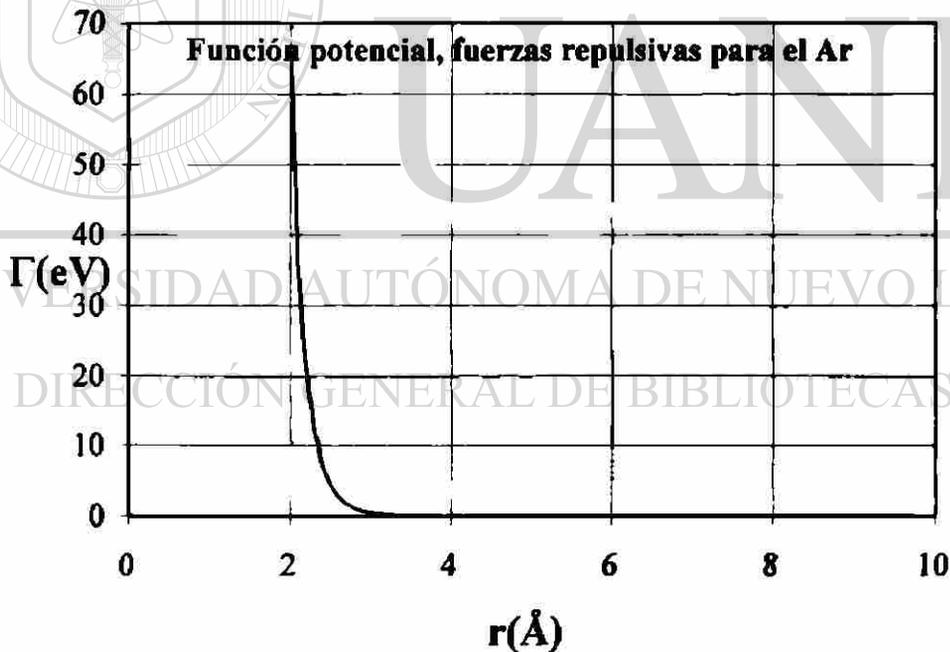


Figura 2.4. Gráfica del potencial de 12-6 de Lennard-Jones para el argón.

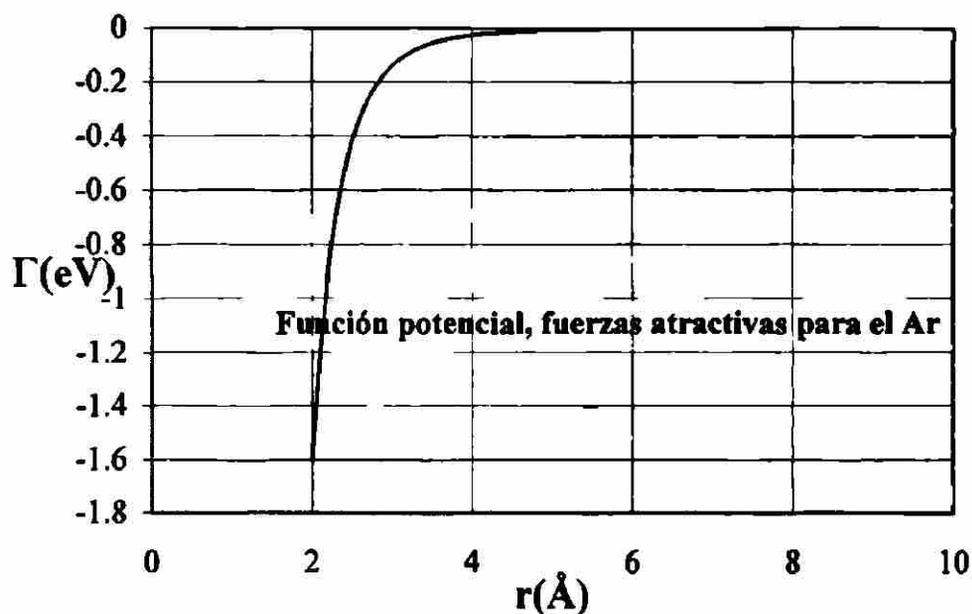


Figura 2.5. Gráfica del potencial de 12-6 Lennard-Jones para el argón.

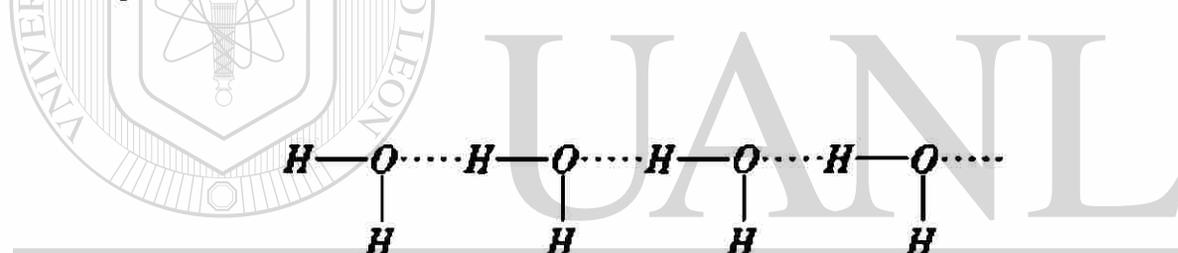
2.7 El enlace puente de hidrógeno

Esta importante fuerza, catalogada como fuerza química de atracción molecular, tiene efecto en buen número de propiedades físicas de la materia, tales como: el punto de ebullición, el punto de fusión, los correspondientes calores de cambio de fase, viscosidad, solubilidad y la tensión superficial. Ésta última es el tema principal del presente trabajo.

El enlace puente de hidrógeno se forma entre un átomo electronegativo de alguna molécula y el átomo de hidrógeno enlazado a un átomo electronegativo presente en la misma molécula o en una molécula vecina; ésta última descripción corresponde también a una molécula polar.

El aumento en el punto de ebullición de las cadenas hidrocarbonadas al aumentar el largo de la cadena, debe de atribuirse al aumento de las fuerzas dispersivas y a la polarizabilidad de la molécula, ya que en estas moléculas no es posible observar la formación de enlaces puente de hidrógeno. Los átomos electronegativos implicados frecuentemente en estos enlaces son: F, O, N y, en menor frecuencia, el Cl y el S.

Para citar el caso del agua, el átomo de oxígeno es altamente negativo deja el otro lado de la molécula como una porción positiva; esto atrae fuertemente el oxígeno de las moléculas vecinas, mostrando una red como la que se muestra en la figura 2.6



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Figura 2.6 Representación esquemática de la red de las moléculas de agua en la fase líquida.
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Este tipo de enlace es el más común de los efectos químicos encontrados en el estudio de la termodinámica de soluciones. Estudios hechos sobre el HF demuestran que su fórmula correcta debe ser $(HF)_n$, donde n puede tomar valores que dependen de la temperatura y puede llegar a ser igual a seis(6).

La importancia de la temperatura estriba en que al aumentar, aumentará consigo la energía cinética de traslación dada por la siguiente relación:

$$E_c = \frac{3}{2}kT, \quad (2.17)$$

donde k es la constante de Boltzman. Al aumentar la temperatura el incremento de la energía cinética contribuye a que los enlaces puente de hidrógeno se rompan con facilidad, ya que estos son del orden de 8 a 40 kJ/mol, mientras que los enlaces covalentes tienen energías del orden de 200 a 400 kJ/mol(6).

Debido a la presencia de estas fuerzas atractivas adicionales, el punto de ebullición de las sustancias que presentan enlaces puente de hidrógeno tenderá a ser más alto. En el caso de la tensión superficial, estas fuerzas atractivas adicionales tienen mucha importancia ya que las atracciones moleculares son las directamente responsables de esta propiedad de los líquidos. Además la estructura y el tamaño de las moléculas facilitarán o dificultarán la formación de los enlaces puente de hidrógeno. Por ejemplo, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de los alcoholes son más débiles que los que se forman en el agua y esto hace posible que se entremezclen con los del agua bajando así la tensión superficial de ésta.

2.8 Micelas

Fue bien conocido por muchos años que algunas moléculas son solubles en alcohol, eter y muchos otros solventes, pero no en agua; a menudo esas moléculas presentan una naturaleza dual; la parte de la molécula soluble en agua es llamada **hidrofílica**, ello por tener gran afinidad por el agua, la otra parte que no es soluble en agua es llamada **hidrofóbica**(21).

Las moléculas que son parcialmente hidrofílicas y parcialmente hidrofóbicas son forzadas a adoptar orientaciones únicas en medios acuosos, es decir, que forman estructuras convenientes y organizadas. Tales moléculas son llamadas **anfíbias** y juegan un papel muy importante en las células de organismos vivos, además de tener aplicaciones potencialmente útiles en biotecnología y en general en la industria química. A estas estructuras organizadas se les conoce con el nombre de **micelas** y una representación esquemática se muestra en la figura 2.7.

Para un tensoactivo en disolución acuosa, la parte hidrofóbica de las micelas (usualmente la cadena hidrocarbonada) se mantiene lejos del agua, mientras que la hidrofílica (usualmente las partes catiónicas o aniónicas) se mantiene en la "superficie externa" en forma de conglomerados solvatando al agua y permaneciendo así en solución. La adición de pequeñas cantidades de agua al tensoactivo orgánico no polar puede inducir la formación de agregados termodinámicamente estables llamados micelas inversas, esquemáticamente

representadas en la figura 2.8. El tensoactivo se orienta por si mismo de tal forma que la parte hidrofílica apunta hacia el "interior" rodeando al núcleo de agua, mientras que la larga cadena hidrocarbonada hidrofóbica apunta hacia el interior de la fase orgánica.

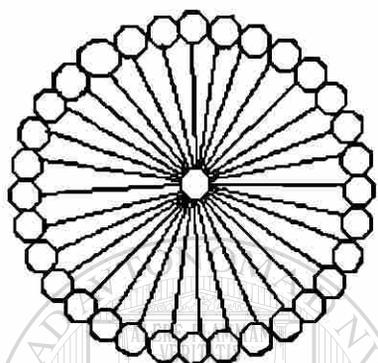


Figura 2.7 *Micela*

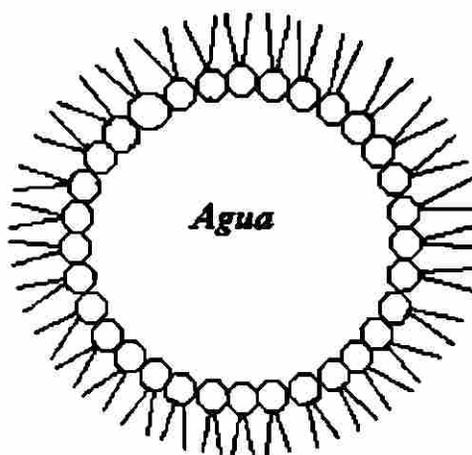


Figura 2.8 *Micela inversa*

Las micelas son importantes en la industria y en biología por su función solubilizante: la materia puede ser transportada por el agua después de haber sido disuelta en el interior hidrocarbonado de las micelas. Por esta razón los sistemas micelares se utilizan como detergentes y portadores de drogas, en síntesis orgánica, para flotación de espuma y en la recuperación del petróleo.

El origen del efecto hidrofóbico es drásticamente diferente que el descrito en el párrafo anterior. Esto es principalmente un fenómeno entrópico a menudo observado en la naturaleza. El efecto hidrofóbico se origina principalmente en las robustas fuerzas atractivas que hay entre las moléculas de agua, dichas fuerzas deben ser distorsionadas cuando un soluto es disuelto en agua. En el

proceso de solubilización de un soluto, los enlaces de puente de hidrógeno en el agua a menudo no son rotos, sin embargo se mantienen en un estado de distorsión.

Estas moléculas de agua arregladas o rearrregladas participarán ahora en la formación de enlaces puente de hidrógeno más o menos como en el agua pura. Al hacer esto las moléculas crean un alto grado de desorden local, en comparación con el agua pura, produciéndose así una disminución de entropía.

Esta pérdida de entropía es más importante que el cambio de entalpía, siendo la pérdida de entropía la que controla el cambio negativo de energía de Gibbs en la solubilización de solutos no polares en agua. Por ejemplo, los hidrocarburos presentan poca solubilidad en agua, en estos procesos se observa un cambio negativo de energía de Gibbs por solubilización(21).

La termodinámica de formación de micelas demuestra que la entalpía de formación en sistemas acuosos es probablemente positiva con un ΔH_m de 1 a 2 kJ por mol de especie tensoactiva(8). La formación de micelas por encima de la *concentración micelar crítica* indica que su entropía debe ser positiva y las mediciones sugieren un valor de unos $+140 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a temperatura ambiente. El que la variación de entropía sea positiva a pesar que las moléculas se están agrupando indica una contribución del disolvente a la entropía: sus moléculas están menos restringidas una vez que las moléculas de detergente se han asociado en pequeños grupos y las moléculas individuales ya no tienen que

atraparse en "cajas" de disolvente. Este es el origen de la interacción hidrofóbica, en donde el aumento de entropía del disolvente da como resultado la agrupación de secciones hidrofóbicas de moléculas.

Un proceso análogo afecta a las estructuras de las proteínas, en donde los grupos hidrofóbicos tienden a congregarse por esta misma razón: se trata de un ejemplo de interacción conducida por la entropía.

Los planteamientos de los párrafos anteriores suenan aparentemente contradictorios ya que por un lado se dice que la formación de micelas se acompaña de un descenso de entropía y que a partir de la concentración micelar crítica, la formación de micelas se acompaña de un incremento entrópico. Debe reconocerse que ambos planteamientos son diferentes, ya que por un lado se trata del proceso inicial de formación de micelas en el que efectivamente se da un ordenamiento inicial, el cual es claro que se desarrolla con un descenso entrópico, mientras que a partir de la concentración micelar crítica y a pesar que se esté efectuando un ordenamiento molecular, este proceso se desarrolla con un incremento entrópico. El que ocurra un incremento de entropía en un proceso como éste indica una contribución del disolvente a la entropía del orden de $0.14 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, el cual numéricamente no es comparable con el descenso de entropía que ocurre en el ordenamiento molecular.

Un jabón es la sal metálica de un ácido graso de cadena larga, siendo el ejemplo más común el estearato de sodio $C_{17}H_{35}COO^-Na^+$. A bajas concentraciones, la solución de estearato de sodio contiene iones de sodio y de estearato individuales dispersos a través de la solución de la misma forma que en una solución de sal ordinaria. A la concentración micelar crítica los iones estearato se agregan en racimos a los que llamamos *micelas*. La micela contiene probablemente de 50 a 100 moléculas individuales de estearato. La micela es aproximadamente esférica y las cadenas hidrocarbonadas se encuentran en el interior, dejando a los grupos polares sobre la superficie exterior.

Es la superficie exterior la que está en contacto con el agua y son los grupos polares sobre la superficie los que estabilizan la micela en la solución acuosa. La micela tiene el tamaño de una partícula coloidal y como está eléctricamente cargada, es un ion coloidal. La micela enlaza un gran número de iones positivos a su superficie como contraiones que reducen la carga.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

La solución jabonosa puede actuar como disolvente de hidrocarburos incorporando moléculas de hidrocarburos a la región hidrocarbonada interior de la micela. En resumen, la acción limpiadora de un jabón depende en gran parte de la capacidad que tenga para mantener la grasa en suspensión; este mecanismo es semejante para los detergentes(4).

2.9 Teoría de la formación de micelas y su relación con la tensión superficial de mezclas y el exceso superficial

Considere dos fases α y β en contacto en un sistema constituido por varios componentes J , cada uno presente en una cierta cantidad n_J , si los componentes se encuentran distribuidos uniformemente a través de las fases sobre la interfase, la cual es tomada como una superficie plana a , la función de Gibbs total G podrá ser expresada como la suma de las funciones de Gibbs de cada una de las fases(8).

$$G = G(\alpha) + G(\beta), \quad (2.18)$$

Sin embargo los componentes no se distribuyen en forma uniforme en las dos fases, por lo que la suma de las funciones de Gibbs difieren de G , en una cantidad llamada *Función Gibbs Superficial* $G(a)$ la cual se representa por:

$$G(a) = G - \{G(\alpha) + G(\beta)\}, \quad (2.19)$$

De forma muy similar, si el seno del líquido contiene una cantidad $n_J(\alpha)$ de J en la fase α y una cantidad $n_J(\beta)$ en la fase β , la cantidad total de J difiere de la suma de ambas, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$n_J(a) = n_J - \{n_J(\alpha) + n_J(\beta)\}. \quad (2.20)$$

Se puede expresar este exceso como una cantidad por unidad de área de la superficie introduciendo el concepto de exceso superficial definido por:

$$\Gamma_J = \frac{n_J(a)}{a}, \quad (2.21)$$

en donde $n_J(a)$ y Γ_J , serán positivos mediante una acumulación de J en la superficie, o negativos mediante una desacumulación de J en la superficie.

En forma general, un cambio de G en función de cambios de T , p , a , y n_J ; es dada por la ecuación:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma da + \sum_J \mu_J dn_J. \quad (2.22)$$

Cuando la ecuación 2.22 es aplicada para G , $G(\alpha)$ y $G(\beta)$, se puede encontrar la siguiente relación:

$$dG(a) = -S(a)dT + \sigma da + \sum_J \mu_J dn_J. \quad (2.23)$$

Como en el equilibrio el potencial químico de cada componente es el mismo en cada fase, es decir: $\mu_J(\alpha) = \mu_J(\beta) = \mu_J(a)$, y de acuerdo con la definición de lo que significa una cantidad molar parcial, la ecuación (2.23) se integra a temperatura

constante para producir;

$$G(a) = \sigma da + \sum_J \mu_J n_J(a). \quad (2.24)$$

La ecuación (2.24) nos describe la energía de Gibbs superficial en función de la tensión superficial y el potencial químico, en las ecuaciones (2.23) y (2.24) da representa un cambio diferencial de área de la superficie(8).

2.10 La tensión superficial y la ecuación de Gibbs

Es posible buscar una relación entre el cambio de la tensión superficial $d\sigma$ y el cambio de la composición en la interfase. De acuerdo con esto se puede utilizar la ecuación de Gibbs-Duhem y al mismo tiempo comparar con la ecuación (2.22) a temperatura constante; con lo que:

$$dG(a) = \sigma da + ad\sigma + \sum_j n_j(a) d\mu_j + \sum_j \mu_j dn_j(a). \quad (2.25)$$

Al considerar a la temperatura constante, esto conduce a:

$$ad\sigma + \sum_j n_j(a) d\mu_j = 0, \quad (2.26)$$

y al dividir por la unidad de superficie a , y tomando en cuenta la ecuación (2.21) se llega a la siguiente ecuación:

$$d\sigma = -\sum_j \Gamma_j d\mu_j. \quad (2.27)$$

La ecuación (2.27) describe el cambio de la tensión superficial con el cambio en el potencial químico de la sustancia presente(8).

2.11 El efecto de un tensoactivo

Es relativamente fácil derivar una forma simple de la ecuación de Gibbs para un tensoactivo S distribuido entre dos fases de un sistema constituido por las fases agua y aceite cuando ambas estén separadas por una superficie plana. Esto implica que sólo el tensoactivo se acumula en la superficie y nada existe

de agua ni de aceite en ella. De acuerdo con la ecuación (2.27) para un solo componente, la ecuación de Gibbs estará dada por:

$$d\sigma = -\Gamma_s d\mu_s. \quad (2.28)$$

Para soluciones diluidas,

$$d\mu_s = RT d \ln(x), \quad (2.29)$$

donde x es la concentración del tensoactivo; esto conduce a:

$$d\sigma = \frac{-RT\Gamma_s dx}{x}, \quad (2.30)$$

o bien, a temperatura constante:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T = \frac{-RT\Gamma_s}{x}. \quad (2.31)$$

la que puede ser escrita también como;

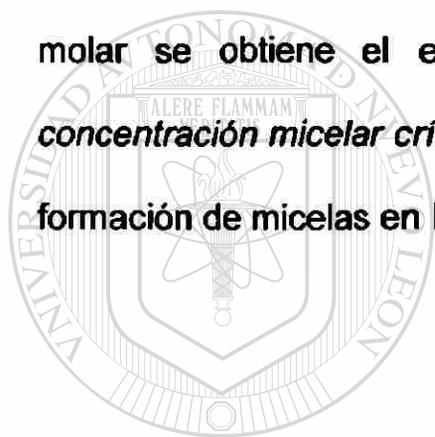
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \log(x)} \right)_T = -RT\Gamma_s. \quad (2.32)$$

Si un tensoactivo se acumula en la interface ello es porque el exceso superficial es positivo y de acuerdo con la ecuación (2.31) la derivada parcial debe ser negativa; lo anterior implica que al aumentar la concentración del tensoactivo en la interface la tensión superficial debe disminuir, el efecto contrario se explica de la misma manera(8).

La ecuación (2.31), resulta ser la más conveniente para evaluar el exceso superficial Γ_s . Basta con graficar la tensión superficial contra la concentración,

para obtener la función que mejor describa el comportamiento de σ , derivarla y evaluar así la pendiente en el punto de concentración que corresponde al punto de cruce de las dos líneas que resultan con pendientes distintas pero negativas ambas. En la ecuación (2.32) R representa la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Al evaluar la derivada parcial en el punto en el que se cruzan las dos líneas de la figura de la gráfica de la tensión superficial contra el logaritmo de la fracción molar se obtiene el exceso superficial en el punto que representa la *concentración micelar crítica*; este es el punto en el que se inicia el proceso de formación de micelas en la solución.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1 Introducción y descripción del tema

Un fluido no soporta una tensión cortante y sin embargo es posible observar a algunos insectos caminar sobre la superficie del agua; del mismo modo al colocar una fina navaja o una aguja sobre la superficie del agua flotarán aun cuando el acero sea mucho más denso que el agua. Todo esto es posible gracias a una interesante propiedad de los líquidos: su superficie actúa como una membrana delgada que soporta una tensión ligera. La importancia de esta propiedad de los líquidos radica en que gracias a esto, muchos fenómenos superficiales son posibles.

La existencia de esta propiedad proporciona, en el caso particular del agua, importantes cualidades que por ejemplo permiten la vida y muerte de todos esos insectos que literalmente patinan sobre el agua ya que es necesario reconocer que los peces que se alimentan de estos insectos también dependen de la tensión superficial del agua de los lagos y ríos.

A las sustancias que tienden a abatir la tensión superficial de algunos líquidos como el agua se les conoce como agentes tensoactivos.

3.2 Tensión Superficial

Las moléculas de un líquido ejercen pequeñas fuerzas de atracción unas sobre las otras. Aun cuando en general las moléculas son eléctricamente neutras, con frecuencia existe una ligera asimetría de carga que da origen a fuerzas de atracción entre ellas (*llamadas colectivamente fuerzas de van der Waals*).

Dentro de un líquido en el que cada molécula está completamente rodeada de moléculas la fuerza neta es cero. A pesar de esto, para las moléculas de la superficie del líquido no existen fuerzas de atracción que actúen de arriba de la superficie hacia el interior del líquido, excepto por el efecto de las moléculas del aire que es despreciable, resultando que las moléculas de la capa superficial experimentan una fuerza atractiva resultante originada por las moléculas vecinas que están justo debajo de la superficie. Este impulso "hacia abajo" sobre las moléculas de la superficie causa que el líquido se contraiga y resista a ser estirado o roto: a esta propiedad se le conoce como la **tensión superficial**.

Supongamos que se extiende una película de líquido en un bastidor de alambre que posee un lado móvil como lo muestra la figura 3.1. Para aumentar el área de la película en un diferencial de área dA deberá realizarse una cantidad proporcional de trabajo. La energía de Gibbs de la película aumenta en una medida γdA , en donde γ es la energía de Gibbs superficial por unidad de área. El aumento de la energía de Gibbs implica que al movimiento del alambre se opone una fuerza f . Si el alambre se desplaza una distancia dx , el trabajo realizado es $f dx$. Estos dos aumentos de energía son iguales, por lo que:

$$f dx = \gamma dA. \quad (3.1)$$

Si la longitud l es la parte móvil, el aumento de área es $2(l dx)$. El factor dos se debe a que la película tiene dos lados o caras una superior y otra inferior, por lo tanto:

$$f dx = \gamma(2l)dx. \quad (3.2)$$

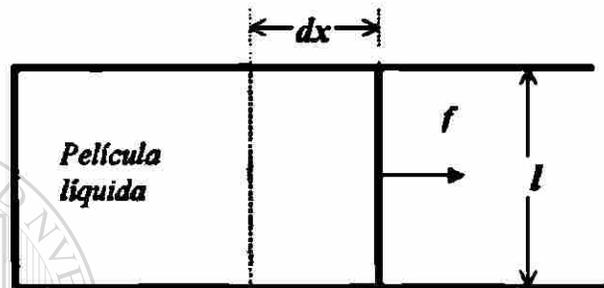


Figura 3.1 Representación de un bastidor de alambre con un lado móvil.

La fuerza que actúa por unidad de longitud del alambre en contacto con la película es definida como la *tensión superficial de líquido*, σ , dada por:

$$\sigma = \frac{f}{2l}. \quad (3.3)$$

La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al aumento del área superficial del líquido. Las unidades de la tensión superficial en el Sistema Internacional de Unidades son Newton/metro, mientras que en el sistema cgs son dinas/centímetro. Estas últimas unidades serán las que se reporten en este trabajo(4).

3.3 Medición de la tensión superficial

En principio, midiendo la fuerza necesaria para extender la película podría usarse el bastidor mostrado en la figura 3.1 y así conocer la tensión superficial de cualquier líquido. Sin embargo, existen diversos métodos experimentales para medir esta importante propiedad de los líquidos(3). Una breve descripción de algunos va en seguida:

- Dispositivo de anillo, también llamado tensímetro de duNouy, el cual utiliza un anillo sujetado con un brazo, el anillo es sumergido en el líquido problema. El brazo es sujetado a un alambre el cual se torcerá para que al hacer girar el brazo el anillo sea liberado del líquido; en ese momento se toma la lectura en la escala de torción del alambre. Los inconvenientes de este método son que la lectura debe hacerse justo cuando el anillo se suelta y que en este método no podríamos observar el efecto de la temperatura.
- El método de la placa de Wilhelmy, similar al método del anillo. Se cuelga una lámina muy delgada como un cubre objetos de microscopio de uno de los brazos de una balanza y se le deja sumergir en una solución; con la ayuda de la balanza y el conocimiento del perímetro de la placa se puede determinar el valor de la tensión superficial de la solución. Los mismos inconvenientes del método anterior; resultaría muy complicado investigar el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial de la solución.

- Método de la gota pendiente el cual depende, como todos los métodos de separación, de la suposición de que la circunferencia multiplicada por la tensión superficial es la fuerza que une las dos partes de la columna de líquido. Cuando esta fuerza es equilibrada por una masa en la porción inferior, la gota se desprende y así:

$$2\pi R\sigma = mg, \quad (3.4)$$

en la que m es la masa de la gota.

- Determinación de la tensión superficial mediante mediciones de ascenso capilar.

Para su formulación termodinámica consideremos las dos fases M1 y M2 y la porción de la interfase I encerrada por una superficie frontera cilíndrica B(4).

Supongamos que la interfase se desplaza a una nueva posición I', los cambios de energía serán:

Para M1:

$$dU_1 = TdS_1 - p_1dV_1. \quad (3.5)$$

Para M2:

$$dU_2 = TdS_2 - p_2dV_2. \quad (3.6)$$

Para la superficie:

$$dU' = TdS' + \sigma dA. \quad (3.7)$$

La ecuación 3.7 se escribe por analogía con las otras, haciendo la consideración de que $dW = -\sigma dA$.

Al sumar el cambio total de energía produce:

$$dU = TdS - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \sigma dA. \quad (3.8)$$

Si la entropía y el volumen son constantes, $dS=0$ y $dV=0$ entonces en el equilibrio la energía es mínima y con ello $dU=0$. Además como $V=V_1+V_2$ resulta que $dV_1=dV-dV_2$, con lo que la ecuación 3.8 se reduce a:

$$(p_1 - p_2)dV_2 + \sigma dA = 0. \quad (3.9)$$

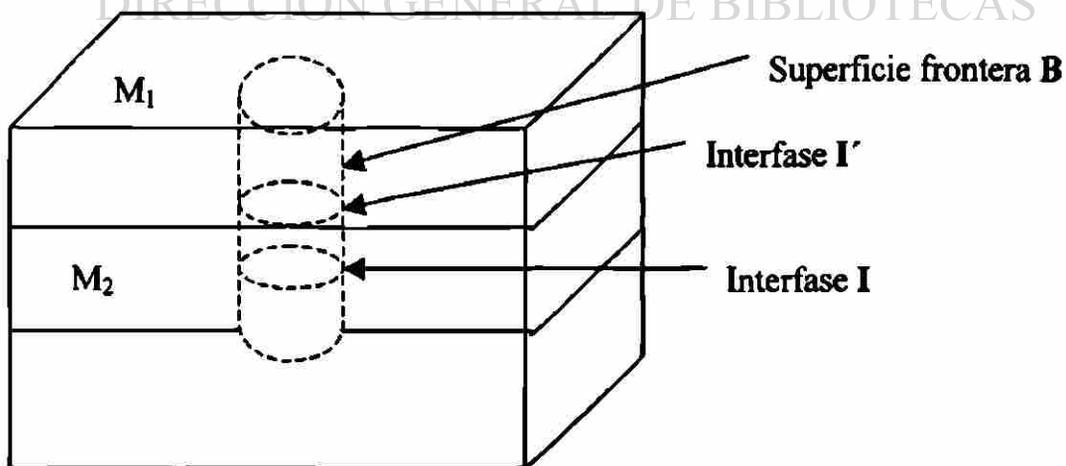


Figura 3.2 Desplazamiento de la interfase plana.

Si como se indica en la figura 3.2, la interfase es plana y la superficie frontera **B** es un cilindro perpendicular a la interfase, entonces el área de la interfase no cambia y así $dA=0$. Como dV_2 no es cero, la ecuación 3.9 exige que $p_1=p_2$, dando por consecuencia que la presión debe tener el mismo valor en las dos fases separadas por un *plano* que divide a la superficie.

Si la interfase no es plana, entonces un desplazamiento implicará un cambio de área lo que a su vez conducirá a una desigualdad y a una diferencia de presiones en ambas fases como lo indica la figura 3.3.

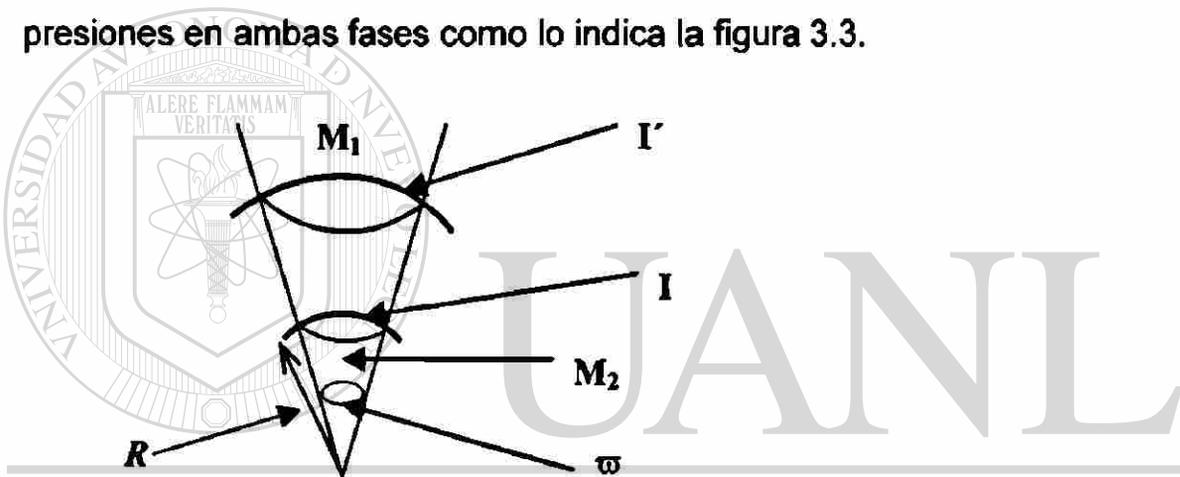


Figura 3.3 Desplazamiento de la interfase esférica.

Supongamos que la superficie de la frontera es cónica y que la interfase es un casquete esférico con radio de curvatura R . El área del casquete será: $A=\omega R^2$ y el volumen de materia en M_2 encerrado entre el cono y el casquete es $V_2=\omega R^3/3$, en donde ω es el ángulo subtendido por el casquete.

De lo anterior:

$$dV_2 = \omega R^2 dR. \quad (3.10)$$

$$dA = 2\omega R dR, \quad (3.11)$$

La ecuación (3.11) se obtiene al derivar la expresión $A=\omega R^2$ por lo que la ecuación (3.9) se transforma en;

$$(p_2 - p_1)\omega R^2 dR = 2\omega\sigma R dR, \quad (3.12)$$

misma que enseguida se reduce a:

$$p_2 = p_1 + \frac{2\sigma}{R}. \quad (3.13)$$

La ecuación (3.13) expresa el resultado fundamental de que la presión en el interior de una fase que presenta una superficie convexa es mayor que en su superficie exterior. La diferencia de presión al pasar a través de una superficie curva es la razón física para la elevación y depresión capilar.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

A condiciones de equilibrio hidrostático las presiones a iguales alturas deben ser idénticas. Por lo tanto, el líquido asciende en el capilar hasta que el material suspendido sobre el nivel del depósito ejerza la presión necesaria para alcanzar el equilibrio. Si además el sistema se halla a condiciones ortobáricas la presión del sistema es $P=p_1$, con lo que;

$$p_2 = p_1 + \rho gh \quad (3.14)$$

Al combinar las ecuaciones (3.13) y (3.14) se puede llegar a:

$$\sigma = \frac{\rho g h R}{2}, \quad (3.15)$$

siendo h la altura de la columna en el capilar, medida hasta el menisco, g es la aceleración de la gravedad de la tierra y ρ es la densidad de fluido. Al observar esta ecuación se puede ver claramente cómo podemos relacionar a la tensión superficial σ con el ascenso capilar.

Al utilizar más de un capilar y al hacer simplificaciones algebraicas se puede llegar a la ecuación (3.16), la cuál relaciona a la tensión superficial del líquido con las diferencias de ascenso capilar medidas de un capilar a otro. Además se requieren los datos de la densidad del líquido, los radios de los capilares y la aceleración de la gravedad de la Tierra(18). La ecuación resultante es:

$$\sigma = \frac{\rho g r_i r_j [3\Delta h_{ij} + (r_j - r_i)]}{6(r_i - r_j)}. \quad (3.16)$$

En esta ecuación ρ representa la densidad de la solución en el caso de mezclas a las condiciones de la determinación, g es la aceleración de la gravedad de la tierra, Δh_{ij} es la diferencia de alturas alcanzada del capilar i al j y r_i y r_j son los radios de los capilares citados. Con la ayuda de esta ecuación, junto con las mediciones experimentales de ascenso capilar, la densidad de la solución como función de la temperatura y la calibración de los radios de los capilares de la celda, se calcula la tensión superficial de líquidos puros y mezclas líquidas, observando en las determinaciones el efecto de la temperatura así como el efecto de la concentración de la solución.

3.4 Descripción de la celda utilizada en la determinación de la tensión superficial por ascenso capilar

La figura 3.5 muestra la celda experimental que consta de un recipiente que contiene a la muestra líquida; el sistema está herméticamente sellado y al lado izquierdo se observan los cuatro capilares de cuatro diferentes radios. Una pequeña porción de muestra se pasa hacia los capilares para que el sistema quede como se ilustra con sombreado.

Una vez preparada la celda se instala en un baño de temperatura constante a fin de iniciar las mediciones a diferentes temperaturas fijas.



Figura 3.5 Celda para medir la tensión superficial de líquidos (construida por I. A. McLure, en base al diseño original de Calado y colaboradores).

El baño de temperatura constante está construido de acrílico y fue aislado con espuma de poliestireno. La temperatura es controlada mediante un controlador electrónico que a su vez sirve de recirculador del agua contenida en el baño.

3.5 Metodología experimental

3.5.1 Recursos materiales para el experimento:

- Baño de acrílico.
- Una celda construida de vidrio Pyrex, como la mostrada en la figura 3.5.
- Un recirculador y controlador de temperatura.
- Un catetómetro.
- Soportes necesarios para el montaje.
- Una resistencia eléctrica.
- Líquidos: alcohol butílico, alcohol isopropílico, alcohol etílico y agua bidestilada.
- Balanza analítica.
- Cromatógrafo de gases.
- Material de vidrio.
- Bomba de vacío.

3.5.2 Etapas del experimento

3.5.2.1 Preparación de la muestra

En el caso de sustancias puras se omite el pesado de la muestra. Sin embargo en el caso de la preparación de las muestras resultaron necesarios algunos protocolos previos. Ya que no se contó con reactivos de alta pureza, fue necesario la determinación del contenido de impurezas en los reactivos, en nuestro caso esto no fue un problema insalvable, ya que la impureza es *agua*, y como nuestras muestras eran preparadas con *agua*, bastó sólo determinar la cantidad inicial de agua en los alcoholes, para contabilizar el agua necesaria para la realización de las preparaciones.

Conocidas las cantidades necesarias para las preparaciones, se procedió a ~~realizar directamente las pesadas con la ayuda de una balanza analítica; el~~ agregado de cada reactivo se hizo con la ayuda de una jeringa para cromatógrafo, fue necesario este procedimiento ya que de esta forma se agregan pequeñas cantidades de reactivo. Las purezas de los reactivos utilizados fue de más de 99%.

3.5.2.2 Preparación de la celda

Para tener la seguridad de la limpieza de la celda entre cada determinación primero se lavó y después se realizó un procedimiento de calentamiento y despresurización en caliente para así evaporar los probables residuos de agua

o muestras anteriores. Este proceso se realiza seis veces, poniendo especial atención en el lado de los capilares. Por último se dejó enfriar la celda a temperatura ambiente para proceder con su llenado previo a las mediciones experimentales.

3.5.2.3 Desgasificación de la muestra

Para este procedimiento se colocó un poco de la muestra dentro del bulbo de la celda, alrededor de 20 cm^3 . Como los resultados de las determinaciones no son función de la cantidad de muestra colocada, sólo es necesario colocar suficiente líquido para que al pasar la muestra al lado de los capilares quede en el bulbo suficiente muestra líquida para generar la fase vapor de equilibrio.

Una vez colocada la muestra en el bulbo se procedió a enfriar la celda en un baño de agua con hielo; el propósito de esto es bajar la presión de vapor del líquido y con la muestra aún fría se despresurizó el sistema conectándolo a una línea de vacío, con el fin de retirar la mayor cantidad de aire del sistema junto con el aire disuelto en la muestra líquida. Hecho lo anterior, se procede a calentar la celda con una pistola de aire caliente hasta casi hacer ebullición el líquido, esto con el objetivo de aumentar la concentración de vapores de la muestra en la atmósfera del sistema y así expeler posibles gases disueltos. La celda se volvió a enfriar y el proceso completo se repitió unas tres veces con el fin de asegurar que en el sistema sólo esté presente el líquido en equilibrio con su vapor en equilibrio. Esta condición se conoce como "de ortobaricidad".

3.5.2.4 Llenado de los capilares

Esta es la parte crítica de todo el procedimiento ya que la baja presión en el interior del sistema propicia la formación de burbujas de vapor en la zona de los capilares. Aun así se ha desarrollado el siguiente procedimiento con relativamente buenos resultados en el proceso de llenado.

Una vez terminado el proceso de desgasificación, se coloca el bulbo de la celda en un baño de agua con hielo, dejando los capilares fuera del baño, para que el sistema se enfríe. Se toma la celda y se inclina con cuidado procurando que los cuatro capilares se encuentren nivelados entre ellos, es decir, que entre ellos pueda trazarse una línea horizontal, procurando no perder la inclinación que se había logrado.

Entonces se hace pasar un poco de muestra para iniciar el llenado, teniendo cuidado ya que la celda deberá manipularse para que el capilar más grueso quede por encima de los otros y así procurar que las burbujas salgan a flote por el capilar más grueso. Debe tenerse especial precaución al inclinar los capilares para impulsar las burbujas hacia arriba, ya que ello puede hacer que la muestra líquida se introduzca por la parte superior de los capilares, atrapando grandes burbujas de vapor entre la columna apenas ascendente de líquido, inundándose así el capilar por la parte de arriba.

Si quedara alguna pequeña burbuja en alguno de los capilares, éste deberá calentarse en forma individual utilizando para ello un cono de cartón, mismo que servirá para dirigir el aire caliente de la pistola a ese capilar en particular. Al calentar al capilar de esta manera la burbuja tenderá a subir, quedado así la fase líquida libre de burbujas y lista para iniciar la corrida experimental. Vale la pena mencionar que dejar atrapadas burbujas dentro de los capilares generará resultados erróneos en la corrida experimental.

3.5.2.5 Preparación del baño de temperatura constante

El baño es llenado con agua desmineralizada o destilada y puesto en marcha para que se establezca a la temperatura deseada. Debe tenerse especial atención de que la temperatura de la habitación esté al menos 5°C por debajo de la temperatura a la que se desea estabilizar el baño. Es importante mencionar que el baño cuenta con una ventana, la cual es necesaria para realizar las observaciones y mediciones de ascenso mediante el catetómetro. Ocasionalmente fue necesaria la resistencia eléctrica para apresurar el calentamiento del agua.

3.5.2.6 Corrida experimental

Una vez terminados los procedimientos anteriores la celda está lista para iniciar la corrida experimental. La celda se coloca en el interior del baño y se deja estabilizar. El criterio que se puede aplicar para determinar que se ha alcanzado

el equilibrio térmico es vigilando los ascensos de los capilares; en el momento que se estabilicen en un nivel determinado se toma la lectura. Se ha observado que ello lleva de 35 a 40 minutos una vez que el baño se ha estabilizado.

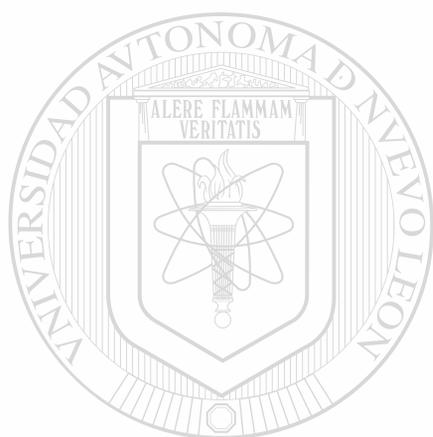
3.5.2.7 Toma de lecturas de ascenso capilar

El catetómetro es una regla vertical graduada en centímetros y que además cuenta con un telescopio con el que se pueden observar los pequeños meniscos en los capilares. Las lecturas pueden hacerse con una precisión de $\pm 0.1\text{mm}$ con la ayuda de un vernier colocado en la regla principal de medición. Una vez que el sistema se estabiliza en un valor de temperatura, se toman las lecturas de los cuatro capilares, haciendo dos lecturas adicionales para verificar los valores; es importante mencionar que de acuerdo con la ecuación (3.12), cada determinación genera seis valores de tensión superficial para una muestra en particular, como resultado de las seis combinaciones de diferencias de ascenso de un capilar a otro (1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4).

3.5.2.8 Registro de lecturas

Se realizaron corridas desde 25 hasta 55°C para los alcoholes etílico e isopropílico, con intervalos de 10°C, y de 25 hasta 50°C, con intervalos de 5°C, para el alcohol butílico.

El controlador de temperatura tiene una precisión de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. En el caso de mezclas se estudiaron muestras de diferentes composiciones de 0 hasta 100% molar. Sin embargo, en el caso del alcohol butílico se excluyeron las muestras de composición entre 1.6 y 55% molar, ya que en este intervalo de composiciones la mezcla de alcohol butílico y agua se torna sólo parcialmente miscible con la aparición de una segunda fase, lo cual imposibilita la realización de las determinaciones mediante esta técnica.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Presentación

Como ya se dijo en el capítulo anterior, se estudiaron las mezclas acuosas de alcohol etílico, alcohol isopropílico y alcohol butílico, así como también se hicieron las determinaciones para las sustancias puras involucradas, lográndose para las últimas excelentes resultados en las determinaciones experimentales ya que fueron comparados frente a los mejores valores reportados en la bibliografía. La tabla 4.1 muestra las diferencias entre los valores reportados y los determinados mediante esta técnica.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

4.2 Validación de la técnica utilizada

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Para la validación de la técnica, se seleccionó al alcohol butílico y se hicieron corridas experimentales para comparar los datos generados mediante esta técnica y los mejores valores reportados en la bibliografía. La tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos de σ frente a los datos reportados en la bibliografía.

Tabla 4.1 Comparación de los datos experimentales de tensión superficial del butanol contra los mejores valores reportados, donde σ^* representa los mejores datos reportados en la bibliografía(9).

T°C	σ (dinas cm ⁻¹)		% desviación
	σ^*	σ	
25	24.85	24.49	-1.45
30	24.41	24.21	-0.82
35	23.97	23.68	-1.21
40	23.53	23.28	-1.06
45	23.09	22.63	-1.99
50	22.79	22.37	-1.84

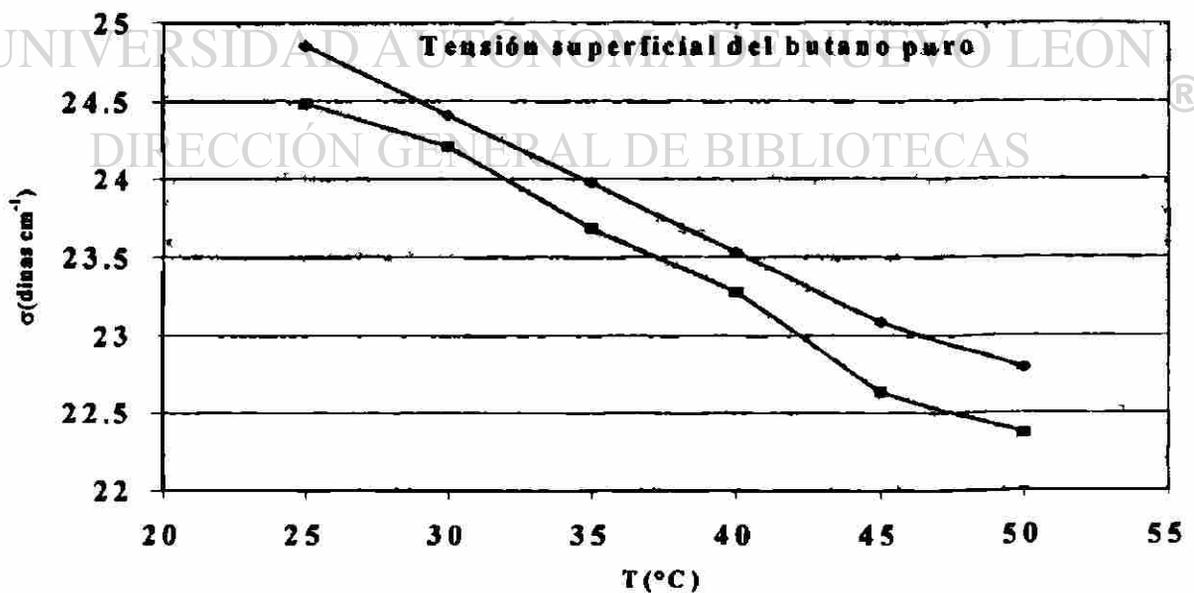


Figura 4.1 Datos experimentales de tensión superficial del butanol puro frente a los mejores datos reportados

En la figura 4.1 se puede observar la gran similitud entre los datos generados con esta técnica y los mejores valores reportados en la bibliografía(9); las diferencias pueden deberse al error experimental y tal vez a la diferencia de las muestras líquidas estudiadas. Los datos reportados en la bibliografía(9), fueron generados utilizando también mediciones de ascenso capilar.

El error experimental en promedio es de 1.4% con respecto a los mejores valores y estos se observan en defecto, posiblemente debido a incertidumbres en la escala de temperatura, o por no tratarse de la misma muestra de sustancia.

Se determinaron además las funciones lineales del tipo $\sigma=a+bT$ que describen la tensión superficial de los alcoholes puros que se estudiaron en esta investigación; los valores de a y b para los tres alcoholes son reportados en la tabla 4.2.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Los valores de tensión superficial de los tres alcoholes serán reportados y comparados con los mejores valores reportados en la bibliografía en las secciones posteriores.

Tabla 4.2 Valores de a y b para las funciones $\sigma = f(T)$.

	Alcohol butílico	Alcohol etílico	Alcohol isopropílico
a	26.8	24.5	23.7
b	-0.089	-0.084	-0.089
a^*	27.18	24.05	22.90
b^*	-0.08933	-0.08332	-0.0789

En esta comparación se ven las diferencias entre los valores de a y b determinados con los datos experimentales de este proyecto y los valores a^* y b^* reportados en *“The Surface Tension of pure liquid Compounds by Joseph J. Jasper, publicado en Journal of Chemistry, Vol 1, No.4, 1972”*

Es importante destacar que la escala utilizada para la tensión superficial en la figura 4.1 está muy extendida, con lo que aún y que se observan separadas las dos líneas, la diferencia entre ellas es sólo de 1.4%.

4.3 La tensión superficial de las mezclas de alcohol butílico con agua

De esta mezcla sólo se prepararon muestras de 0 a 1.65% y de 55 a 100% molar, debido a que sólo en esos intervalos de concentración se obtiene una fase líquida. Así, se generaron los siguientes resultados para esta mezcla en estos intervalos de concentración y observando la influencia de la temperatura desde 25 hasta 50°C, con intervalos de 5°C. A continuación se presentan los resultados de este sistema.

Tabla 4.3 Tensión superficial en dinas/cm de la mezcla agua con alcohol butílico, a diferentes concentraciones molares de alcohol.

% molar	σ (dinas cm ⁻¹)				
	25°C	35°C	40°C	45°C	50°C
100.00	24.49	23.28	23.28	22.63	22.37
89.56	24.70	24.01	23.63	23.12	22.62
86.12	24.52	24.06	23.68	23.34	22.92
78.52	24.18	23.68	23.14	22.90	22.37
60.00	24.90	24.44	23.26	22.94	22.50
55.00	25.38	24.72	24.27	23.80	23.44
1.5	29.79	28.10	27.40	25.20	25.14
1.3	32.98	29.70	28.80	28.55	27.86
1.1	36.54	34.40	33.64	33.23	33.06
0.5	44.87	43.24	42.69	42.22	41.81
0	70.91	69.24	68.38	67.51	66.64

Para esta mezcla se calculó la densidad de la muestra suponiendo comportamiento de solución ideal, ya que se careció de información sobre los volúmenes molares parciales de sus componentes. Sin embargo se encontraron datos reportados(22) por *Reilly and Ralph (1920)* para esta mezcla y al comparar estos valores a 20°C, con los valores calculados suponiendo solución ideal, el por ciento de desviación es en promedio de 0.5% con respecto al valor reportado.

En términos absolutos la diferencia de densidades es del orden de 0.00414 g/cm³; dado lo anterior se optó por trabajar con las densidades de mezclas supuestas ideales.

Tensión superficial de la mezcla alcohol butílico-agua

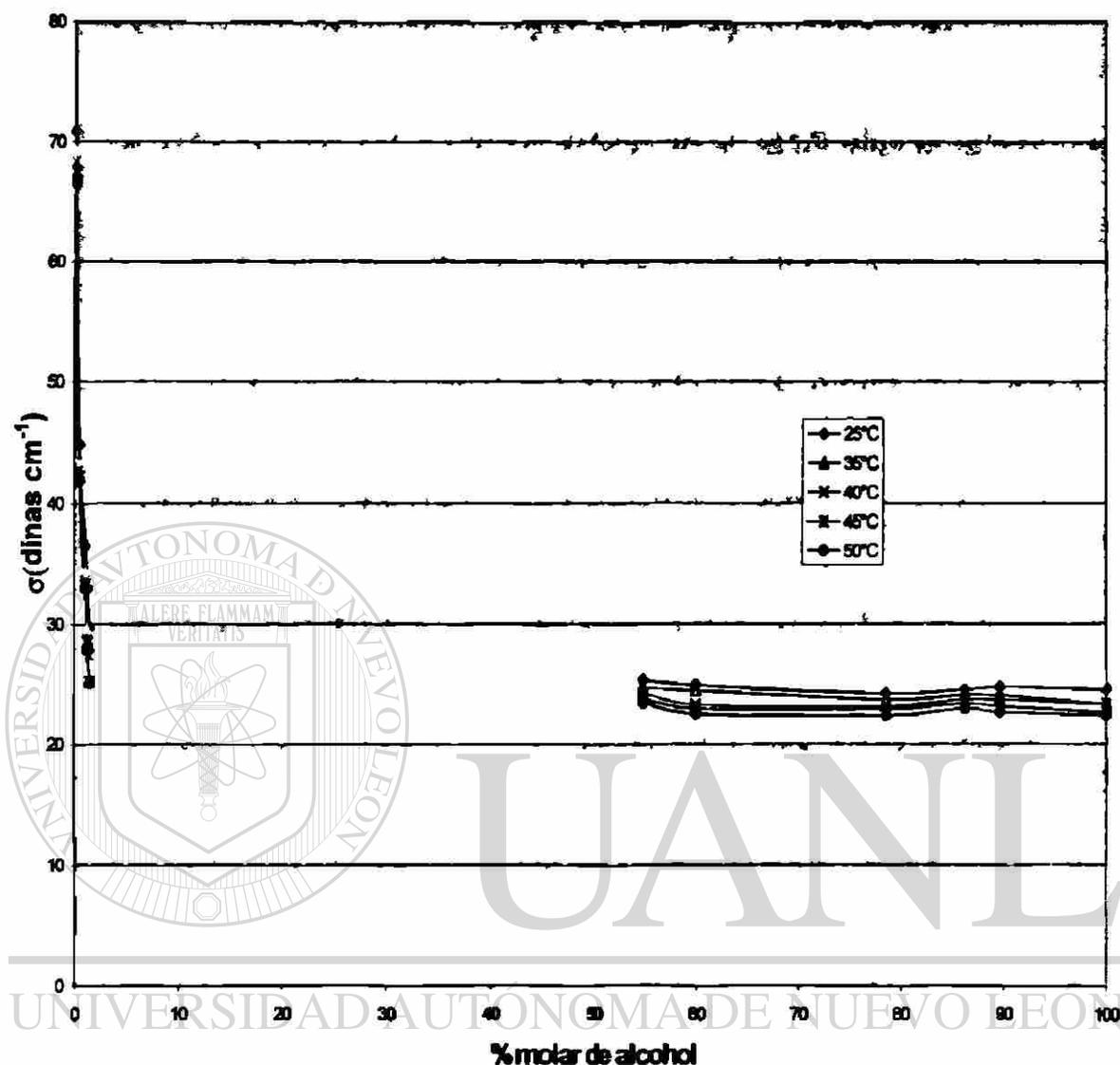


Figura 4.2 Tensión superficial de la mezcla alcohol butílico en agua, de 25°C a 50°C.

4.3.1 Discusión de resultados

De acuerdo con los resultados generados para esta mezcla, claramente se observa la discontinuidad de las líneas en la región en donde esta mezcla forma dos fases parcialmente miscibles. Además se puede observar la rápida caída de la tensión superficial de las mezclas ricas en agua aun con pequeñas

cantidades de alcohol, esto es así ya que el alcohol se concentra en la superficie aun en la región de bajas concentraciones. En las secciones posteriores se harán determinaciones cuantitativas de este comportamiento ya que cabe recordar que la tensión superficial es un fenómeno de superficie.

Por otro lado resulta necesario destacar que a pequeñas concentraciones de alcohol el efecto predominante es su concentración molar y no tanto la temperatura. Por ejemplo: de 0 a 1.5% de alcohol a 35°C, la tensión superficial cae en un 60% y a una concentración de alcohol de 1.5% molar la tensión superficial baja sólo un 15% en el intervalo 25 a 50°C.

De la región de alta concentración de alcohol se puede destacar lo siguiente (ver Tabla 4.3): puede observarse cómo las líneas prácticamente se aplanan, no mostrando cambios importantes en sus valores de tensión superficial. Cuantitativamente se observa, por ejemplo a una temperatura de 25°C, que de 55% a 89.56% molar la tensión superficial sólo disminuye un 2.67%, concluyendo que a altas concentraciones de alcohol la variable predominante sobre la tensión superficial ya no es la concentración molar, sino la temperatura.

Al observar el efecto de la temperatura, en este intervalo de concentraciones se ve cómo esta variable toma el control del comportamiento de la tensión superficial; por ejemplo, a 60% molar de alcohol, la tensión superficial baja 9.6% de 25 a 50°C, esto no representa cambios muy importantes.

Los cambios más importantes de tensión superficial de la mezcla líquida se pueden observar en la región de bajas concentraciones de alcohol. En la zona de altas concentraciones de alcohol hay oscilaciones en los datos que pueden ser atribuibles al error experimental. Por ejemplo, en cada corrida se generaron seis datos para una misma muestra a una misma temperatura y su coeficiente de variación muestral es de aproximadamente un 2%, valor comparable con la variación que presentan los datos de la tensión superficial a 35°C de 55% a 89.56% molar, que es 2.8%. Además, las temperaturas consideradas para este experimento estuvieron muy cerca entre sí, generando líneas muy cercanas unas de las otras, razón por la que para los futuros experimentos se decidió trabajar mejor a intervalos de 10°C.

4.4 Tensión superficial de las mezclas de alcohol isopropílico con agua

De este sistema se prepararon muestras de 0 a 100% de alcohol ya que estas dos sustancias son miscibles en todas sus proporciones, es decir, siempre forman una fase homogénea. Se trabajó desde 25 hasta 55°C con intervalos de 10°C para observar el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial a diferentes concentraciones. La tabla 4.4 muestra los resultados para este sistema.

Tabla 4.4 Datos de tensión superficial de la mezcla alcohol isopropílico con agua. ("Mejor valor" significa el valor reportado de tensión superficial del alcohol puro en "The Surface Tension of pure liquid Compounds by Joseph J. Jasper, publicado en Journal of Chemistry, Vol 1, No.4, 1972")

% mol	σ (dinas cm^{-1})			
	25°C	35°C	45°C	55°C
0	70.91	69.24	67.51	65.77
0.5	60.13	59.18	58.33	56.92
1	53.33	51.29	49.91	48.54
5	35.69	33.78	32.27	31.07
10	28.15	27.32	26.48	25.60
30	24.57	23.76	23.28	22.50
60	22.76	22.18	21.29	20.80
80	22.00	21.35	20.44	19.72
100	21.47	20.59	19.77	18.77
Mejor valor*	20.92	20.13	19.34	18.56
% desviación	2.62	2.25	2.22	1.13

Para esta muestra se trabajó con datos reportados de densidad de la mezcla encontrada en la bibliografía(10,15). Además las muestras fueron preparadas por pesada directa utilizando una balanza analítica con una precisión de $\pm 0.0001\text{g}$. En el proceso de pesado de la muestra se utilizó una jeringa para cromatógrafo, con el fin de poder agregar pequeñas cantidades de sustancia para las mezclas diluidas de agua y alcohol, respectivamente. En la figura 4.3 se puede observar una representación de los datos experimentales de esta mezcla; ahí mismo se observa la caída de la tensión superficial aun y con concentraciones pequeñas de alcohol isopropílico.

Tensión superficial de la mezcla isopropanol agua de 25° a 55°C

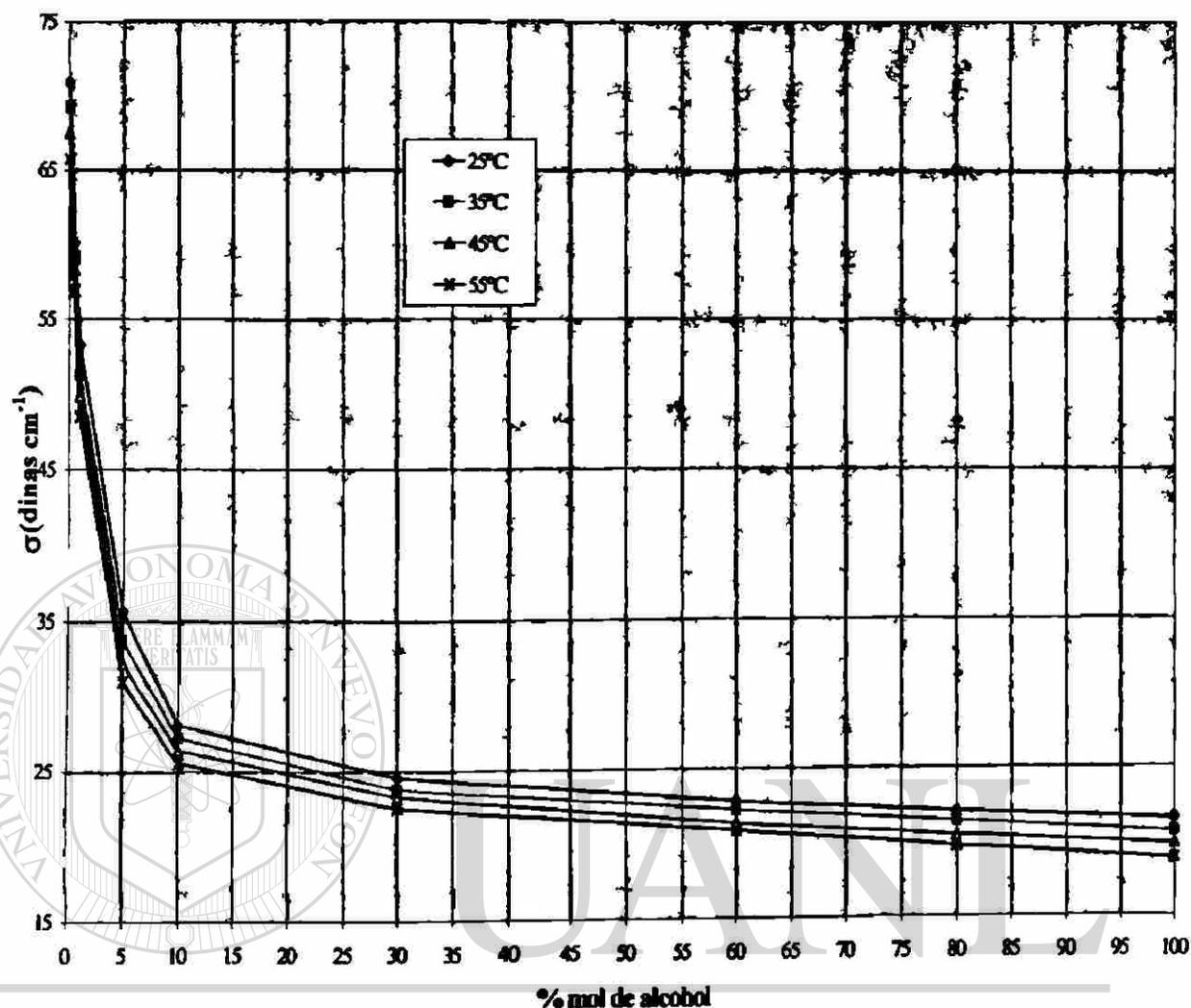


Figura 4.3 Tensión superficial de la mezcla alcohol isopropílico con agua de 25 a 55°C.

4.4.1 Discusión de resultados

En este sistema se puede observar la continuidad de las líneas de la tensión superficial. Como ya se mencionó estos dos líquidos se mezclan en todas las proporciones formando una mezcla homogénea.

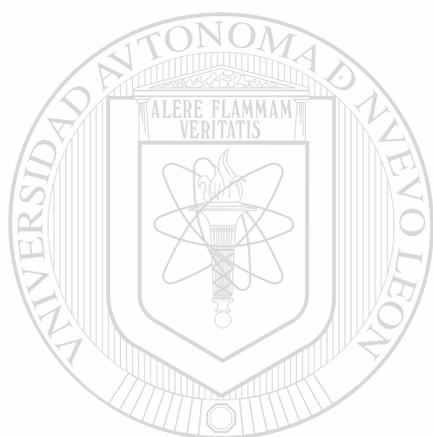
Con respecto a los valores observados, para que este alcohol tenga una caída de un 60% en la tensión superficial del agua se requiere que su concentración alcance un 10% molar, mientras que en el caso del alcohol butílico, esto se dió con sólo un 1.5% molar, lo que nos indica que el butanol es más tensoactivo que el isopropanol. Esto se explica por la presencia de grupo metilo "fuera" en la cadena del isopropanol, lo que dificulta, obstaculiza y hace disminuir las interacciones entre las moléculas de alcohol y agua.

Por otro lado podemos ver que el cambio importante en la tensión superficial se presenta hasta una concentración de alcohol de 30% molar; a mayores concentraciones de alcohol se observa una tendencia similar a la del butanol, es decir, las líneas tienden a "aplanarse". Igual que en el caso anterior los cambios de la tensión superficial no son muy importantes con la temperatura ya que aquí el máximo porcentaje de cambio es de apenas 12.9% de 25 hasta 55°C.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Vale la pena comentar que en la tabla 4.4 se presenta el valor de la tensión superficial del alcohol isopropílico puro determinado con esta técnica junto con el mejor valor reportado. Aquí se puede observar que existe una desviación entre los valores presentados poco importante de un máximo de 2.62%, representando en términos absolutos apenas 0.55 dinas/cm. Esta desviación en exceso debe ser atribuible a la impureza que contiene el alcohol isopropílico que se usó, la impureza detectada por cromatografía es *agua* y al ver la tendencia de los datos esto es de esperarse ya que el agua tiende a elevar la

tensión superficial del alcohol. Vale la pena mencionar que se hicieron intentos por diversos medios para remover el agua, pero desafortunadamente la similitud de las moléculas de las especies y su tendencia a unirse con puentes de hidrógeno dificultó la separación física de estas sustancias.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.5 Mezcla de alcohol etílico con agua

De esta mezcla se prepararon muestras de 0 a 100% molar de alcohol ya que estas dos sustancias son solubles en todas sus proporciones, es decir, siempre forman una fase homogénea; se trabajó desde 25 hasta 55°C con intervalos de 10°C para observar el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial a las diferentes concentraciones. La tabla 4.5 presenta los resultados para esta muestra.

Tabla 4.5 Datos de tensión superficial de la mezcla alcohol etílico con agua.

"Mejor valor*" significa el valor reportado de tensión superficial del alcohol puro(9).

% mol	σ (dinas cm^{-1})			
	σ 25°C	σ 35°C	σ 45°C	σ 55°C
0	70.91	69.24	67.51	65.77
0.5	68.79	66.85	64.73	63.26
1	62.07	61.31	60.23	58.70
5	47.53	45.29	43.70	42.52
10	38.75	37.09	36.29	35.03
30	28.37	27.72	27.02	26.33
60	25.21	24.46	23.55	22.77
80	23.87	23.02	22.13	21.27
100	22.43	21.58	20.77	19.89
Mejor valor*	21.97	21.13	20.3	19.95
% desviación	2.09	2.12	2.29	-0.28

Para esta muestra se trabajó con datos de densidad de la mezcla reportados en la bibliografía. Además, las muestras fueron preparadas por pesada directa utilizando una balanza analítica de una precisión de $\pm 0.0001\text{g}$. En el proceso de

pesado de la muestra se utilizó una jeringa para cromatógrafo, con el fin de poder agregar pequeñas cantidades del líquido requerido.

Tensión superficial de la mezcla etanol agua

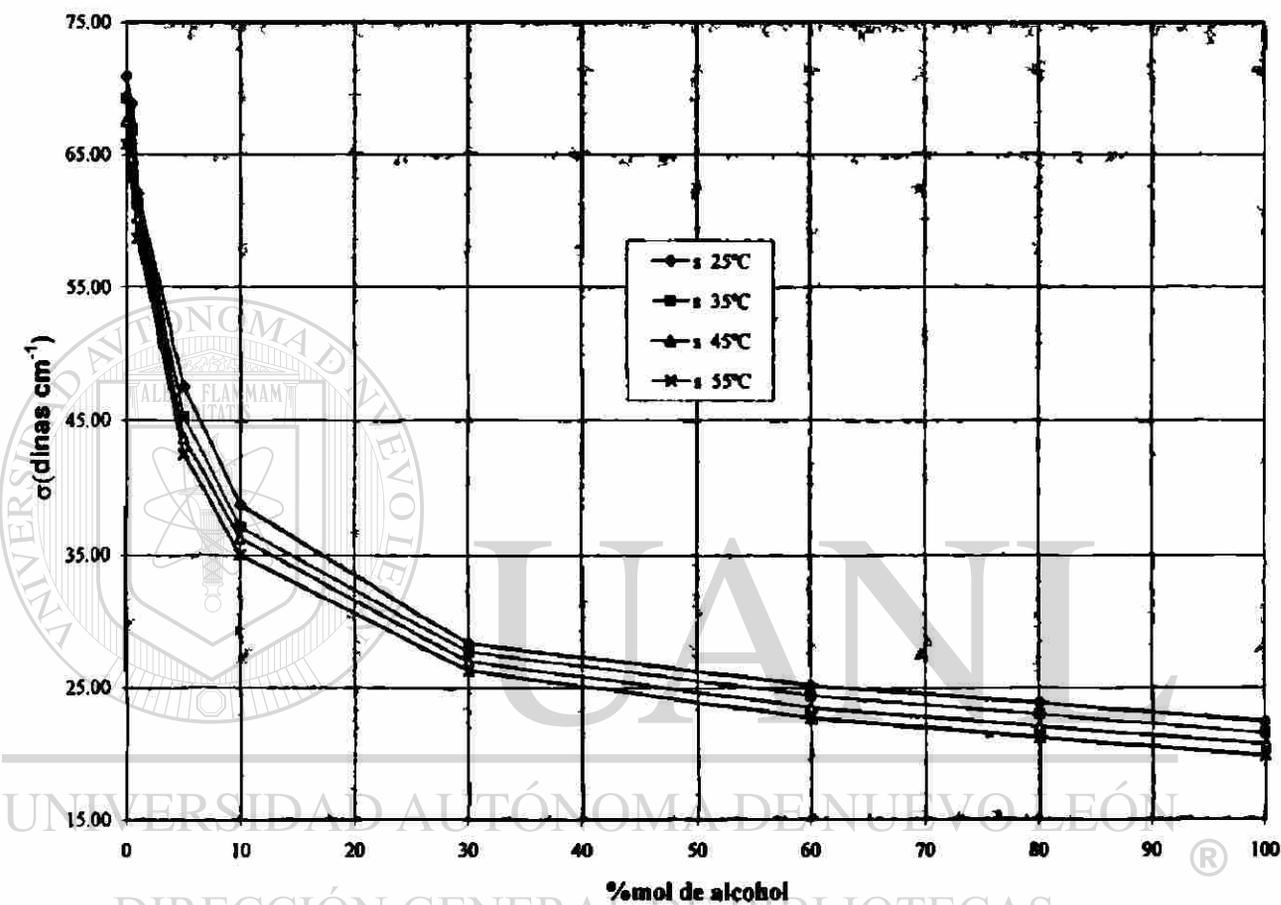
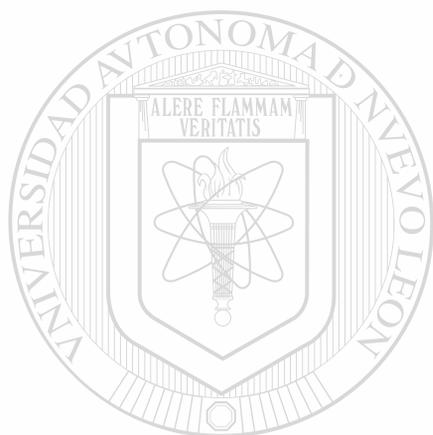


Figura 4.4 Tensión superficial de la mezcla alcohol etílico con agua a 25, 35, 45 y 55°C.

4.5.1 Discusión de resultados

En esta mezcla se puede observar la continuidad mostrada por líneas de la tensión superficial; como se mencionó, estos dos líquidos se mezclan en todas las proporciones formando una mezcla homogénea. De manera semejante al

caso del isopropanol, se puede observar cómo la tensión superficial del agua se ve abatida un 60% hasta cerca del 30% molar de alcohol; si revisamos la gráfica correspondiente al butanol, este efecto se nota a concentraciones mucho más bajas. A partir de valores de concentración de alcohol más altas que 30% ya no se observa un efecto importante en la tensión superficial de la mezcla, de hecho es posible observar cómo la forma de las líneas resulta ser muy semejante a las de los otros dos sistemas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE DETERMINACIONES SUPERFICIALES

5.1 Análisis de los datos de tensión superficial de las mezclas de alcohol etílico con agua y alcohol isopropílico con agua

Tomando en cuenta los datos generados experimentalmente de tensión superficial de las mezclas citadas, se generaron gráficas de la tensión superficial de la mezcla contra el $\log(x \text{ mol})$, donde $(x \text{ mol})$ representa la fracción molar de la mezcla(17).

En estos gráficos se analizan y se determinan la cantidad de alcohol necesario para saturar la superficie y así poder evaluar la *concentración micelar crítica*.

Esto tiene especial significado, ya que al observar los datos de tensión superficial de las mezclas es posible ver que existe un cierto valor de concentración en el que ya no se observan importantes cambios en la tensión superficial de la mezcla.

Gráfico Tensión superficial etanol-agua 25°C

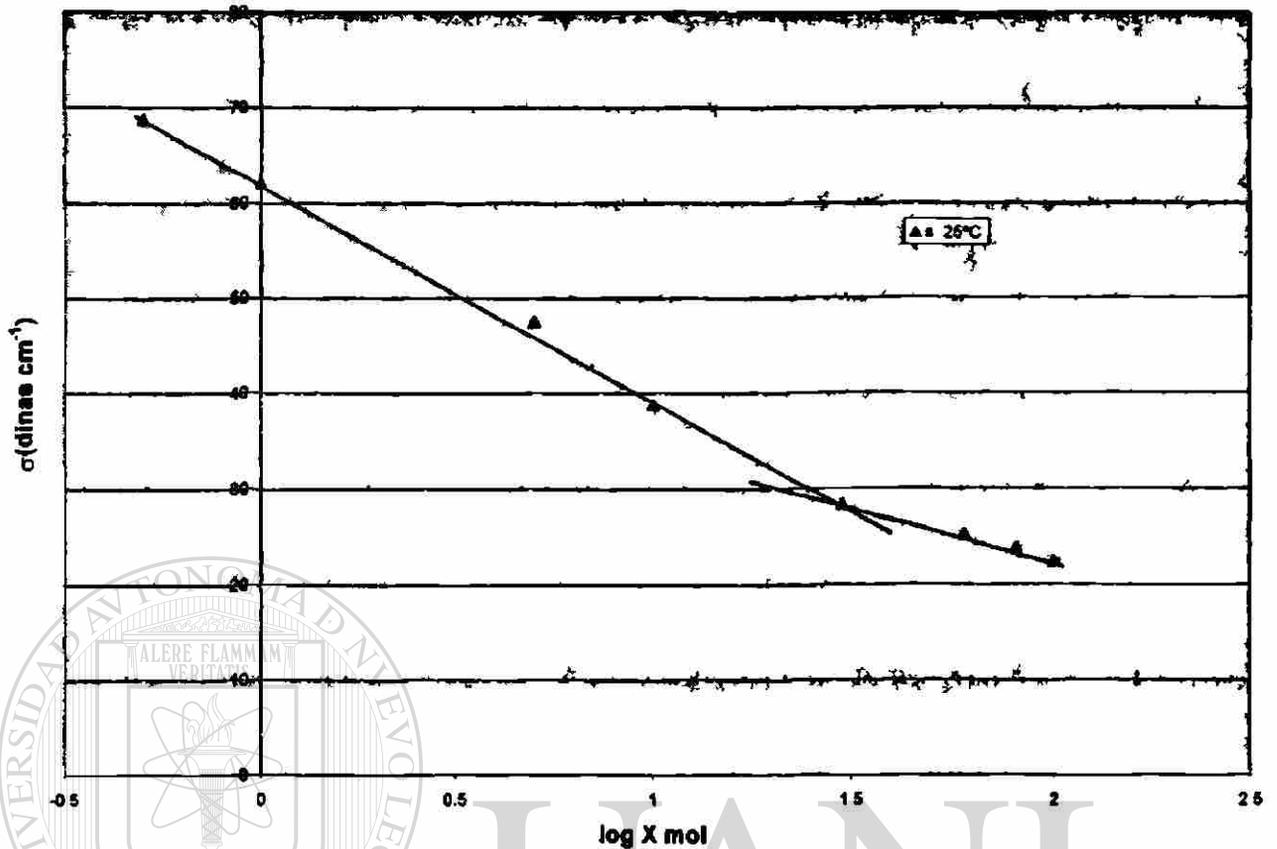


Figura 5.1 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 25°C, contra el logaritmo de la fracción mol X.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Al revisar la figura 5.1 se observa que el punto en el que las dos pendientes diferentes se cruzan en una composición molar de 30%, esto se determina encontrando los puntos de intersección de las dos líneas rectas, lo que concuerda con los datos de la tabla 4.5, ya que a partir de 30% molar, ya no se observan importantes cambios en los valores de la tensión superficial de la mezcla, lo que significa sin duda que la superficie se encuentra saturada del tensoactivo a partir de este valor de concentración. A este valor de concentración se le conoce como *concentración micelar crítica*, y para la mezcla de etanol con agua equivale a 30% molar aproximadamente.

De forma similar, al graficar las temperaturas de 35, 45 y 55°C, (Figuras 5.2, 5.3 y 5.4) podremos ver claramente que el punto de cruce de las dos líneas rectas mueve sus coordenadas hacia la dirección que haga más baja la tensión superficial de la mezcla, lo anterior debido al efecto de la temperatura sobre la tensión superficial.

Gráfico tensión superficial del etanol-agua 35°C

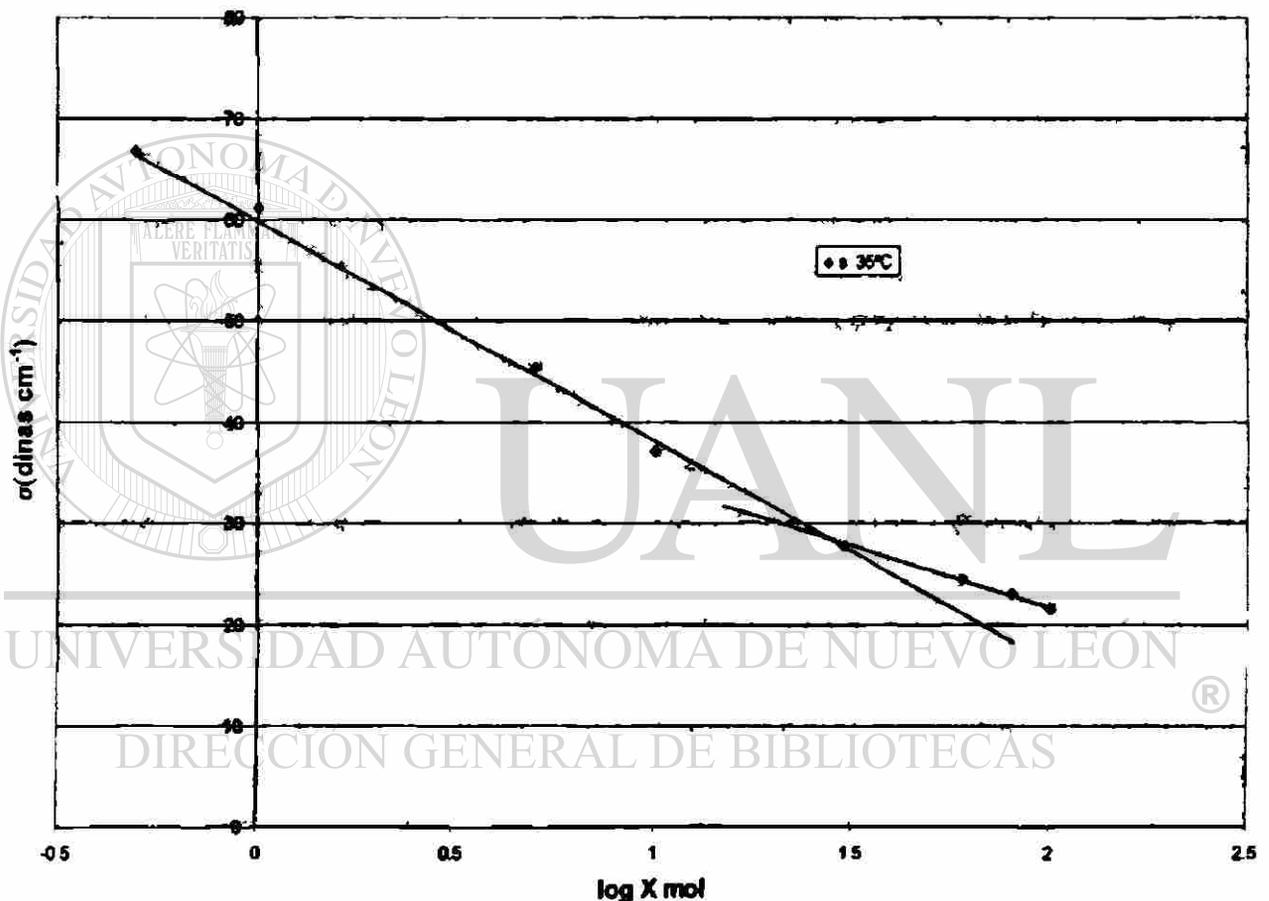


Figura 5.2 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 35°C, contra el logaritmo de la fracción mol X.

Tensión superficial del etanol-agua a 45°C

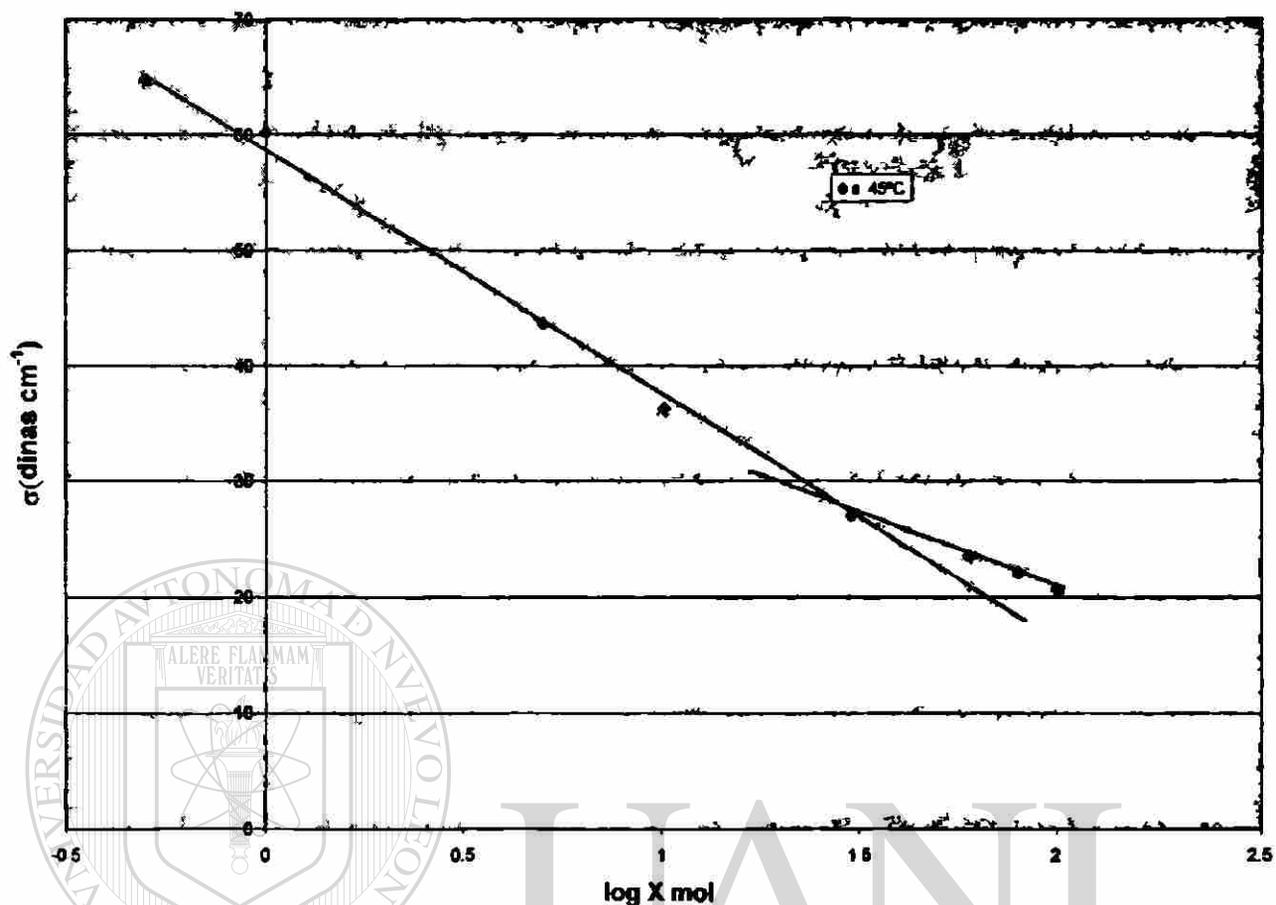


Figura 5.3 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 45°C, contra el logaritmo de la fracción mol X.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tensión superficial del etanol-agua a 55°C

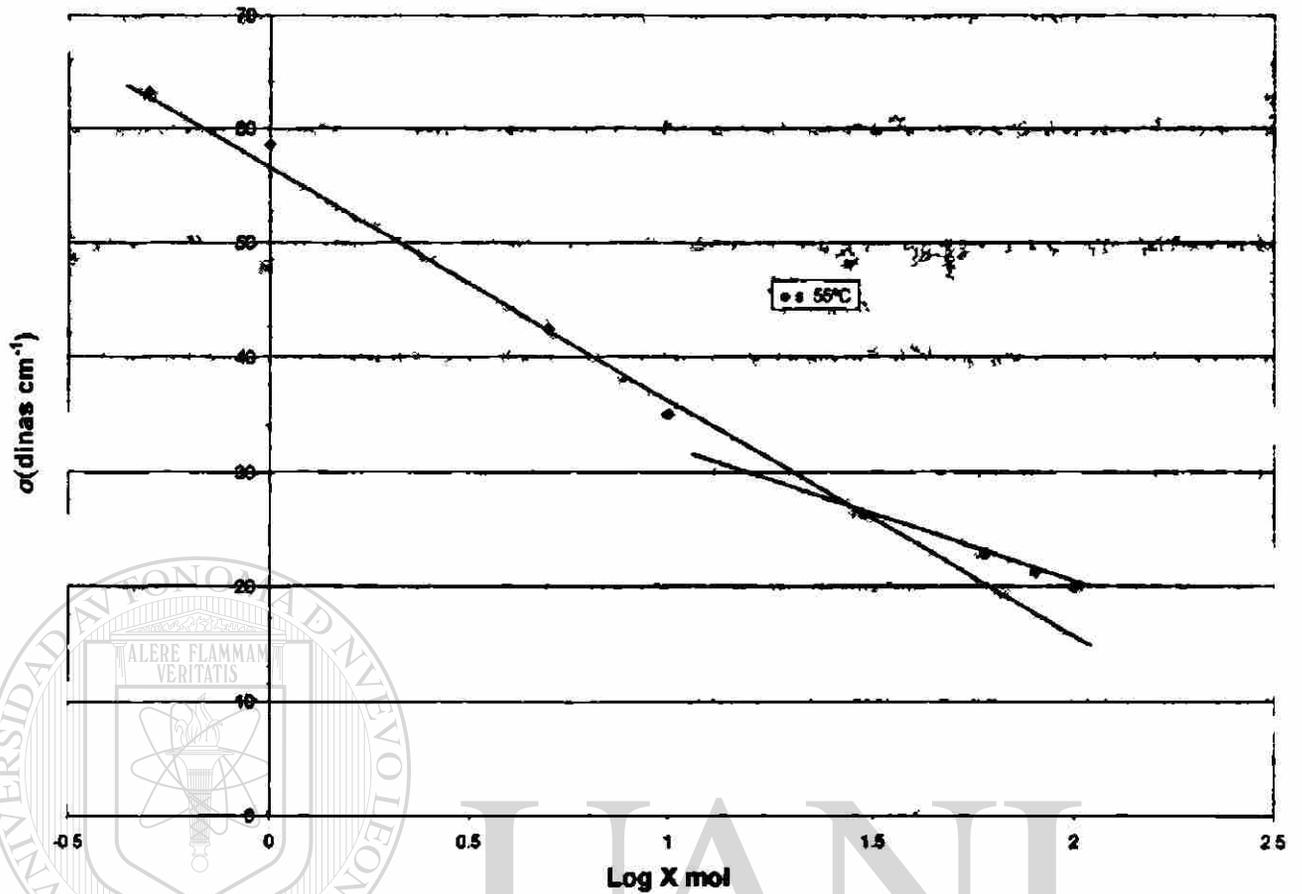


Figura 5.4 Tensión superficial de la mezcla etanol con agua a 55°C , contra el logaritmo de la fracción mol X .

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.2 Determinación del exceso superficial Γ_s para las mezclas de etanol con agua

Se propone el siguiente modelo matemático para que se represente la dependencia de la tensión superficial como una función de la concentración del soluto $x(11)$.

$$\sigma(x) = \frac{A}{x^2} + \frac{B}{x} + C. \quad (5.1)$$

Se tomaron tres pares de puntos de las corridas experimentales de la tabla 4.4, se generaron tres ecuaciones con tres incógnitas A , B , y C , tomando en cuenta el modelo de la ecuación (5.1). Se generó así un modelo matemático que describe dentro de una desviación de $\pm 0.01\%$ de los datos experimentales.

Es necesario aclarar que el polinomio así generado sólo satisface los datos desde 5 hasta el 100% molar; sin embargo, esto no representa ningún problema ya que nuestro punto de interés, es decir en donde se cruzan las dos líneas rectas de las figuras 5.1 a 5.4, queda dentro de este intervalo; así, los polinomios generados son:

$$\sigma(x)_{298.15K} = \frac{-407}{x^2} + \frac{210}{x} + 21.8; \quad (5.2)$$

$$\sigma(x)_{308.15K} = \frac{-665}{x^2} + \frac{22.2}{x} + 20.8; \quad (5.3)$$

$$\sigma(x)_{318.15K} = \frac{-835}{x^2} + \frac{250}{x} + 19.6; \quad (5.4)$$

$$\sigma(x)_{328.15K} = \frac{-999}{x^2} + \frac{264}{x} + 18.7. \quad (5.5)$$

Con el conocimiento de las ecuaciones anteriores sólo es necesario obtener la derivada parcial de σ con respecto a la concentración molar. Por otro lado, de las gráficas de σ contra $\log(x)$ se obtiene el punto de cruce de ambas líneas rectas. Este punto a cada temperatura representa el punto donde la gráfica de σ contra $\log(x)$ cambia; este punto se determina para cada gráfica y se utiliza ese valor de concentración para evaluar la ecuación (2.31) en ese punto de concentración y a cada temperatura desde 25 hasta 55°C.

Tabla 5.1 Exceso superficial de la mezcla etanol con agua.

$x \text{ mol}$	$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_T \text{ (dinas cm}^{-1}\text{)}$	$T(K)$	$\Gamma_s \text{ (mol cm}^{-2}\text{)}$
0.30	-0.203	298.15	2.46E-10
0.30	-0.205	308.15	2.49E-10
0.30	-0.216	318.15	2.45E-10
0.30	-0.219	328.15	2.41E-10

Al observar los datos de exceso superficial de la tabla 5.1 se puede concluir que a las cuatro temperaturas tenemos prácticamente el mismo punto de

concentración molar igual a 30% y el valor promedio de exceso superficial es $\Gamma_s=(2.45\pm 0.03)E-10 \text{ mol cm}^{-2}$.

5.3 Determinación del exceso superficial Γ_s para las mezclas isopropanol con agua

Se propone el siguiente modelo matemático para que se represente la dependencia de la tensión superficial como una función de la concentración del soluto x y se realiza un proceso semejante al seguido para el sistema agua-alcohol etílico.

$$\sigma(x) = \frac{A}{x^3} + \frac{B}{x^2} + \frac{C}{x} + D. \quad (5.6)$$

En el caso de este sistema se está proponiendo otro modelo matemático, ya que el modelo anteriormente mostrado no representa adecuadamente a los datos experimentales de estas mezclas. La ecuación (5.6) se utilizó para ajustar los datos desde 5 hasta 100% molar; en ese intervalo el ajuste es excelente.

Dada la naturaleza del polinomio propuesto resulta necesario tomar cuatro pares de datos de la tabla 4.3, generándose así cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas A , B , C y D ; así los polinomios que resultan son:

$$\sigma(x)_{298.15K} = \frac{4300}{x^3} - \frac{1300}{x^2} + \frac{165.5}{x} + 20.4; \quad (5.7)$$

$$\sigma(x)_{308.15K} = \frac{3072}{x^3} - \frac{957}{x^2} + \frac{137}{x} + 20.15; \quad (5.8)$$

$$\sigma(x)_{318.15K} = \frac{5016}{x^3} - \frac{1613}{x^2} + \frac{191}{x} + 18.53; \quad (5.9)$$

$$\sigma(x)_{328.15K} = \frac{3874}{x^3} - \frac{1243}{x^2} + \frac{156}{x} + 18.5. \quad (5.10)$$

Tabla 5.2 Exceso superficial de la mezcla isopropanol con agua.

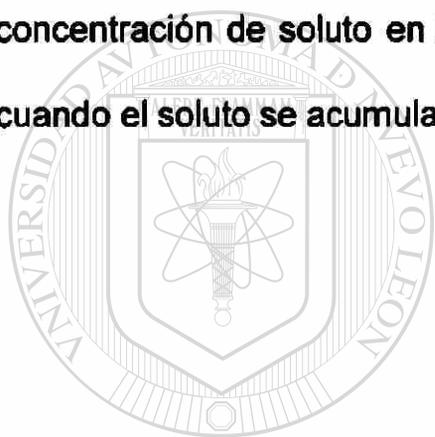
$x \text{ mol}$	$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_T \text{ (dinas cm}^{-1}\text{)}$	$T(K)$	$\Gamma_s \text{ (mol cm}^{-2}\text{)}$
0.10	-0.3363	298.15	1.36E-10
0.10	-0.3746	308.15	1.46E-10
0.0764	-0.3369	318.15	1.23E-10
0.0776	-0.4822	328.15	1.37E-10

Al observar los datos de exceso superficial de la tabla 5.2 se puede concluir que a las cuatro temperaturas tenemos ligeramente diferentes puntos de concentración molar y el valor promedio de exceso superficial $\Gamma_s=(1.37\pm 0.07)E-10 \text{ mol cm}^{-2}$.

Al comparar los excesos superficiales de ambas mezclas, claramente podemos ver que el de la mezcla etanol con agua resulta ser numéricamente mayor que el de la mezcla de isopropanol con agua, esto es congruente con el comportamiento tensoactivo de las mezclas; la mezcla de isopropanol se satura con menos soluto por unidad de área que el de la mezcla de etanol con agua,

es decir que puede sostener una cantidad mayor de soluto en la interfase, necesitando una mayor cantidad del soluto para saturarse.

Las propiedades tensoactivas también se ven afectadas por el exceso superficial. Si observamos la ecuación (2.31), se puede ver que el exceso superficial es directamente proporcional al cambio de la tensión superficial con la concentración de soluto, es decir, cuanto más grande sea el exceso superficial, más importantes serán los cambios de la tensión superficial con la concentración de soluto en la interfase. Además la tensión superficial decrece cuando el soluto se acumula en la superficie.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.4 Cantidades Termodinámicas superficiales para líquidos puros

En la figura 5.5 se describe un sistema hipotético el cual consiste de algún líquido puro que llena un recipiente provisto de una tapa que se desliza; el material de la caja es tal que la tensión interfacial entre la tapa y el líquido es cero. Si la tapa se desliza hacia un lado para dejar descubierta una cantidad de superficie dA , el trabajo requerido para hacer esto será σdA . Este trabajo es reversible a temperatura y presión constante y da como resultado un incremento de energía libre del sistema, el cual queda determinado por la ecuación:

$$dG = \sigma dA. \quad (5.11)$$

El total de energía libre del sistema se obtiene de la energía libre molar multiplicado por el número de moles del líquido, la cual se denomina energía superficial por unidad de área, definida por:

$$G^s = \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}. \quad (5.12)$$

Como este es un proceso reversible, el calor asociado al proceso está relacionado con la *entropía superficial* mediante la ecuación:

$$dq = TdS = TS^s dA, \quad (5.13)$$

donde S^s es la entropía superficial por centímetro cuadrado de superficie.



Figura 5.5 Representación del sistema líquido puro.

Dada la siguiente identidad termodinámica fundamental:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad (5.14)$$

por analogía se llega a:

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial T}\right)_P = -S^s. \quad (5.15)$$

Al combinar las ecuaciones (5.15) con (5.12) se llega a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (5.16)$$

Finalmente, la energía total superficial por centímetro cuadrado, H^s es:

$$H^s = G^s + TS^s. \quad (5.17)$$

Frecuentemente es una buena aproximación considerar que H^s es igual a la energía superficial total E^s (3,14) y entonces la ecuación (5.17) puede escribirse así:

$$E^s = G^s + TS^s, \quad (5.18)$$

o más bien:

$$E^s = G^s - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (5.19)$$

incluso, más apropiadamente:

$$E^s = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}. \quad (5.20)$$

La energía total superficial E^s generalmente es mayor que la energía libre.

A menudo podemos representar como función a la tensión superficial mediante una dependencia lineal con la temperatura, del tipo $\sigma = a + bT$; si esto se hace veremos que la primera derivada de la tensión superficial con la temperatura es igual a una constante b y al sustituir esta expresión en la ecuación (5.20) puede observarse claramente que la función de energía superficial E^s se convierte también en una función lineal con la temperatura. Al sustituir para la tensión superficial un polinomio de segundo grado la función E^s de energía superficial queda también como una función cuadrática.

Estas mismas situaciones pueden probarse para polinomios de otro grado y verse comportamientos semejantes; de hecho se puede concluir por ahora que la forma del modelo matemático que se proponga para la tensión superficial controlará la forma que tendrá la función para la energía superficial, dado al enorme peso que tiene la primera derivada de la tensión superficial sobre la función de energía superficial.

Dada la situación descrita en el párrafo anterior, cualquier tratamiento que se siga con los datos reportados en este trabajo no podrá ser concluyente, ya que la cantidad de datos reportados aquí no permiten el ajuste apropiado de los

datos, de hecho tomando en cuenta el corto intervalo de temperaturas estudiadas aquí sólo se puede concluir que la energía superficial es constante en este intervalo de temperaturas, quedando en este campo un estudio posterior para sustancias polares y no polares.

Para el caso particular del CCl_4 reportado en la bibliografía(3) los valores de la tensión superficial no siguen una línea recta a temperaturas cercanas al punto crítico, además se reporta que la energía superficial disminuye con la temperatura al acercarse al punto crítico.

5.5 Determinación de la composición de la capa superficial de las mezclas etanol con agua e isopropanol con agua

El tratamiento se basa en una mezcla líquida constituida de dos componentes 1 y 2 que se supone se encuentra en equilibrio con su vapor. La interfase líquido vapor es tratada aquí de acuerdo al procedimiento propuesto por *Bakker*(13), *Verschaffelt*(23), y *Guggenheim*(24), en el que se considera a la interfase como una delgada "fase" separada del seno líquido y del vapor, la cual divide a las fases líquida y vapor. El seno de la fase líquida se supone que tiene concentraciones de 1 y 2 dadas por N_1 y N_2 , respectivamente, mientras que el seno de la fase vapor tiene fracciones molares de 1 y 2 iguales a Z_1 y Z_2 , respectivamente. Aunque la fase superficial tiene una composición que cambia en una dirección normal a la división de fases, se supone generalmente para

cada fracción molar N^f_1 y N^f_2 , las cuales satisfacen el balance de materia para las condiciones del sistema. Por ejemplo para el componente 1;

$$n_1 = n_L N_1 + n_S N^S_1 + n_V Z_1, \quad (5.21)$$

donde n_1 representa el número total de moles del componente 1 en las tres "fases" y n_L , n_S , y n_V representan los números de moles totales de 1 y 2 en las fases líquida, superficial y vapor, respectivamente. En general n_S y n_V son muy pequeñas comparadas con n_L ; al hacer esto puede suponerse que N_1 es esencialmente igual a la fracción mol del componente 1 en el sistema completo.

Se considerará el tratamiento semi empírico propuesto por Eberhart(13) para el cálculo de las concentraciones en la superficie N^f . Primero se considera que para una solución binaria la tensión superficial de la mezcla cambia linealmente con la composición de la superficie de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\sigma = N^s_1 \sigma_1 + N^s_2 \sigma_2, \quad (5.22)$$

donde N^f_1 representa la composición molar del componente 1 en la superficie y N^f_2 la del componente 2; σ_1 y σ_2 representan la tensión superficial de los componentes puros que constituyen la mezcla.

Para relacionar la composición de la capa superficial con la composición del seno del líquido se utilizarán las condiciones de equilibrio entre las dos fases, haciendo la consideración de que el potencial químico para cada componente es el mismo tanto en la capa superficial como en el seno del líquido y haciendo la simplificación de que los coeficientes de actividad son iguales a uno para

disoluciones ideales; entonces las concentraciones en la capa superficial y en el seno del líquido quedarán relacionadas por la siguiente ecuación:

$$S_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{N^s_1/N_1}{N^s_2/N_2}. \quad (5.23)$$

Se requerirán las siguientes relaciones adicionales:

$$p = 1 - S_{12} \frac{p}{r}, \quad (5.24)$$

$$p = \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1}, \quad (5.25)$$

$$r = \frac{N_2}{N_1}. \quad (5.26)$$

De acuerdo con los datos experimentales generados en este trabajo se pudieron determinar las composiciones molares de cada componente en la superficie de las mezclas etanol con agua e isopropanol con agua.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Con los datos de las tensiones superficiales de los componentes puros, la tensión superficial de la mezcla y la composición molar de la mezcla se generó

una ecuación con dos incógnitas, N^s_1 y N^s_2 , con la ecuación (5.22). Con la ecuación (5.25) se determina el valor de p , con la ecuación (5.26) se determina el valor de r y con la ecuación (5.24) se determina S_{12} . Con toda esta información generada y la ecuación (5.27) se genera otra ecuación independiente que relaciona a las mismas incógnitas N^s_1 y N^s_2 , de donde se obtuvieron las concentraciones superficiales de los componentes de las mezclas.

Las determinaciones se hicieron para las diferentes mezclas preparadas de composición molar conocida y a las diferentes temperaturas a las que se determinó la tensión superficial de cada una, generándose los datos reportados en la tabla 5.3.

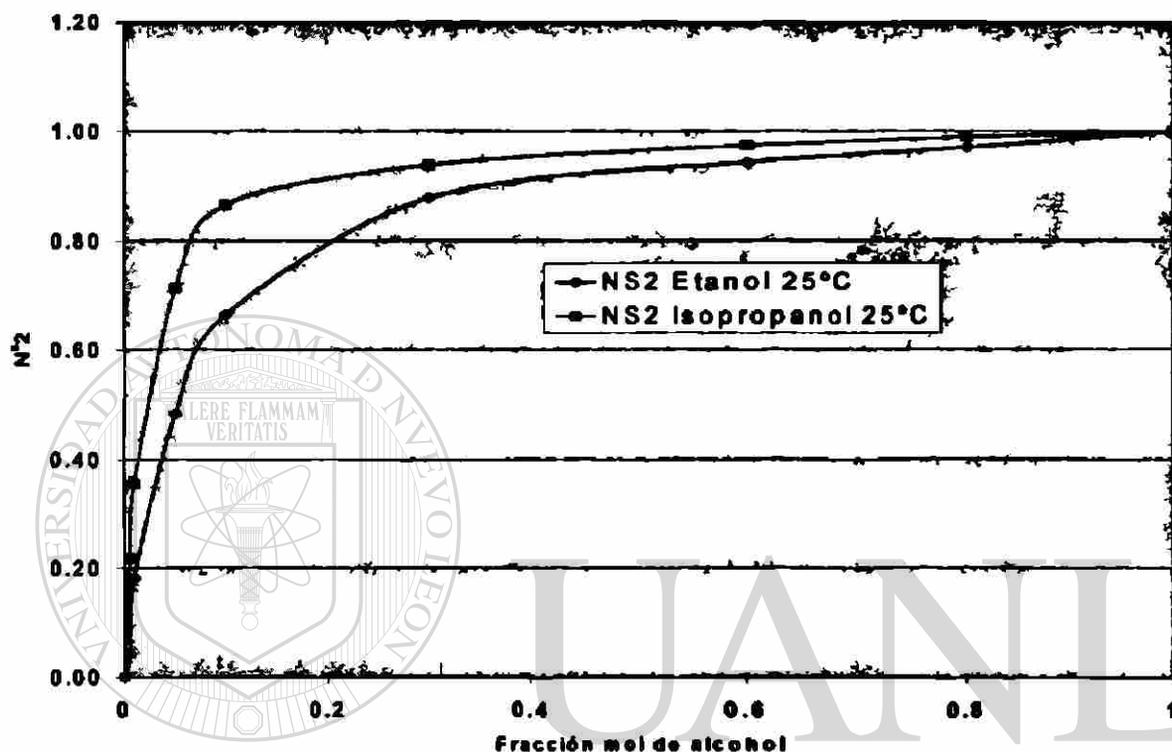
Tabla 5.3 Comparación de las composiciones molares de superficie para las mezclas etanol con agua e isopropanol con agua.

Fracción mol de alcohol	N ^s 2 Etanol 25°C	N ^s 2 Isopropanol 25°C
0	0.00	0.00
0.005	0.04	0.22
0.01	0.18	0.36
0.05	0.48	0.71
0.10	0.66	0.86
0.30	0.88	0.94
0.60	0.94	0.97
0.80	0.97	0.99
1.00	1.00	1.00

Como puede observarse en los resultados de la tabla 5.3, aún y que la concentración en el seno de la mezcla sea tan baja como 0.005, por ejemplo, se tiene que la concentración del alcohol en la superficie es más alta que ese valor, siendo el del isopropanol consistentemente más alto que el del etanol. Estos resultados son congruentes con el comportamiento de la tensión superficial de la mezcla de isopropanol con agua, ya que al observar las figuras 4.3 y 4.4 se ve cómo el isopropanol abate más acentuadamente la tensión

superficial de la mezcla aún con cantidades pequeñas de soluto, en comparación con la mezcla de etanol con agua.

La gráfica de estos datos mostrada en la figura 5.6 sólo confirma lo anteriormente citado.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 Figura 5.6 Comparación de la concentración superficial del etanol e isopropanol en sus mezclas con agua a 25°C
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.6 Determinación de la composición de la capa superficial de las mezcla butanol con agua.

Para esta mezcla se aplicó el mismo procedimiento que para las mezclas de etanol e isopropanol con agua, observándose una marcada diferencia en la concentración superficial del butanol con respecto a la concentración en el seno

del líquido. De nuevo los resultados son congruentes con los valores de tensión superficial para las mezclas de butanol con agua, al recordar la figura 4.2 con la gráfica de la tensión superficial para esta mezcla la que muestra el rápido abatimiento de la tensión superficial aun con pequeñas cantidades del alcohol como soluto, lo cuál indica la gran afinidad que tiene este alcohol por la capa superficial.

Tabla 5.4 Comparación de las composiciones molares de superficie con la concentración en el seno del líquido para las mezclas butanol con agua.

Fracción mol de alcohol	Nº 2 del butanol a 25°C
0.000	0.000
0.005	0.562
0.011	0.741
0.013	0.818
0.015	0.887
0.550	0.983
0.600	0.993
0.785	1.000
0.861	1.000
0.896	1.000
1.000	1.000

En la tabla 5.4 se puede ver cómo este alcohol en particular tiene propiedades muy tensoactivas; además se puede notar la gran diferencia entre la concentración en el seno del líquido comparado con la de la capa superficial.

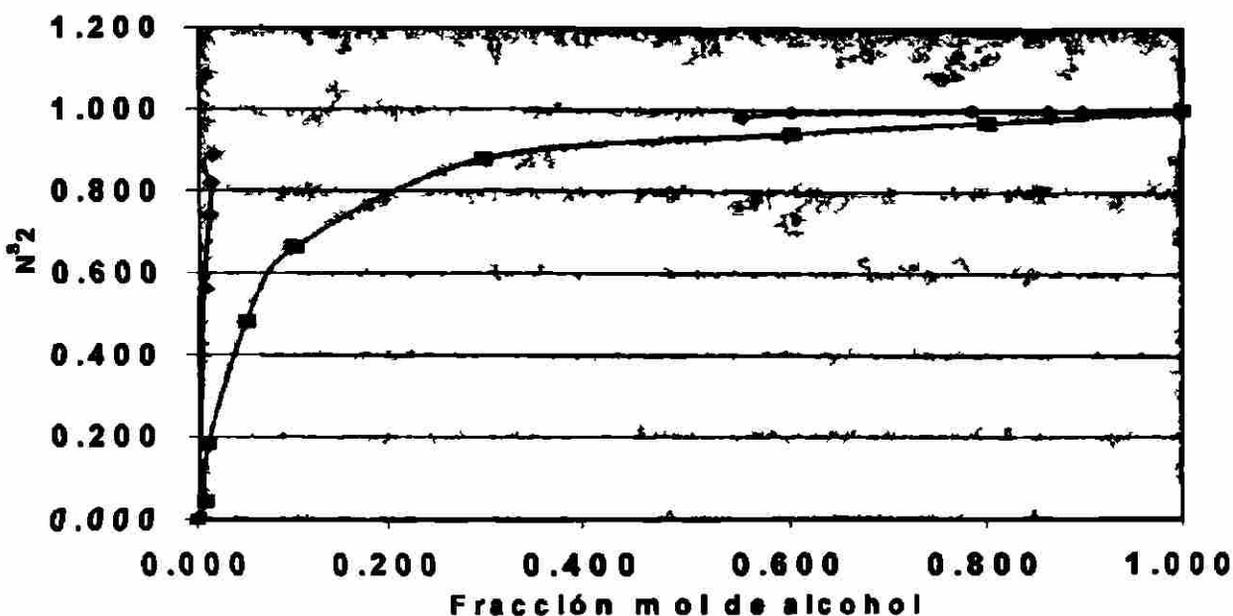


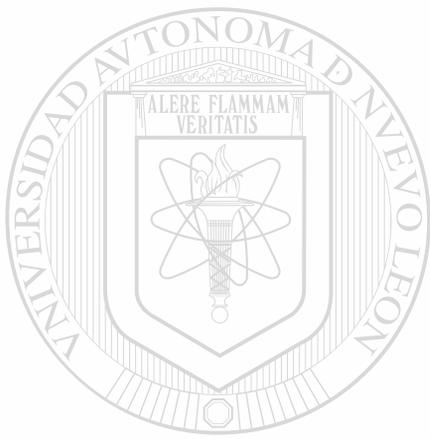
Figura 5.7 Comparación de la concentración de la capa superficial de la mezcla etanol con agua (■) y los de la capa superficial del butanol con agua(♦).

Al revisar la gráfica se observa la gran diferencia que hay entre la concentración superficial de ambos alcoholes, resultando ser la del butanol mucho mayor que la del etanol.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Durante el desarrollo de este trabajo se pudo observar la gran cantidad de determinaciones que se pueden hacer con sólo medir la tensión superficial de una mezcla. Cabe destacar que de este trabajo se desprenderán una buena cantidad de trabajos de investigación en esta área, para la cual no existe mucha información publicada en la bibliografía. Existe bastante material publicado acerca de tensiones superficiales de líquidos puros, sin embargo para mezclas el material publicado es muy escaso. Por otro lado, buscar con más precisión el

punto de la concentración micelar crítica será un buen tema para investigaciones futuras, además de hacer mediciones en intervalos más estrechos de concentración a fin de evaluar la energía superficial con más y mejores datos experimentales.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

5.7 Determinación de la tensión superficial de exceso de las mezclas de alcohol etílico con agua, alcohol isopropílico con agua y alcohol butílico con agua

Las soluciones reales están constituidas por partículas que presentan interacciones $A-A$, $A-B$ y $B-B$, las cuales son todas diferentes. Las propiedades termodinámicas de este tipo de soluciones pueden ser expresadas en términos de *funciones de exceso*, mismas que representan la diferencia entre la función observada y la que se esperaría de una solución ideal:

$$M^E = M_{\text{observada}} - M_{\text{ideal}}, \quad (5.27)$$

donde M representa cualquier propiedad de un sistema.

Se puede calcular la tensión superficial de exceso de la superficie, considerando que la superficie no se comporta como una solución ideal, mediante la ecuación:

$$\sigma^E = \sigma - x_1\sigma_1 - x_2\sigma_2, \quad (5.28)$$

donde x_1 y x_2 representan las fracciones molares de cada componente de la mezcla y σ_1 y σ_2 son las tensiones superficiales de los componentes puros.

Se hicieron los cálculos para las mezclas estudiadas y se utilizaron los valores de tensión superficial determinada experimentalmente.

Las tablas 5.5, 5.6 y 5.7, junto con las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 resumen todos los cálculos de esta sección para los tres sistemas binarios estudiados.

Tabla 5.5 Tensión superficial de exceso de la mezcla butanol con agua a 25°C

X mol	σ (dinas cm ⁻¹)	
	σ 25°C	σ^E
0	70.91	0.00
0.005	44.87	-25.81
0.011	36.54	-33.86
0.013	32.98	-37.33
0.015	29.79	-40.42
0.55	25.38	-20.00
0.6	24.90	-18.16
0.7852	24.18	-10.28
0.8612	24.52	-6.41
0.8956	24.70	-4.64
1	24.49	0.00

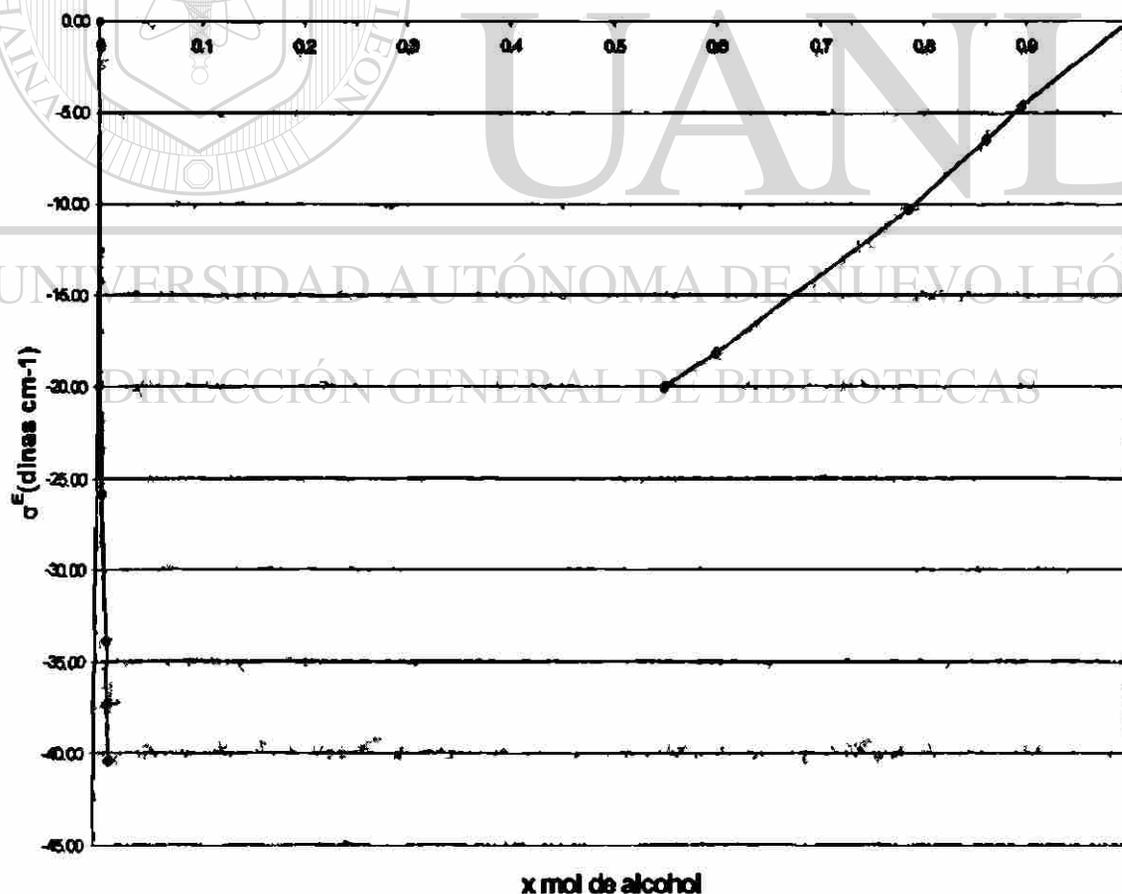


Figura 5.8 Tensión superficial en exceso de la mezcla butanol con agua a 25°C.

Tabla 5.6 Tensión superficial de exceso de la mezcla etanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C.

X mol	σ (dinas cm ⁻¹)			
	25°C	35°C	45°C	55°C
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	-1.88	-2.15	-2.55	-2.28
0.01	-8.36	-7.46	-6.81	-6.61
0.05	-20.96	-21.57	-21.47	-20.96
0.10	-27.32	-27.38	-26.55	-26.15
0.30	-27.99	-27.22	-26.46	-25.67
0.60	-16.61	-16.18	-15.91	-15.47
0.80	-8.25	-8.09	-7.98	-7.80
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

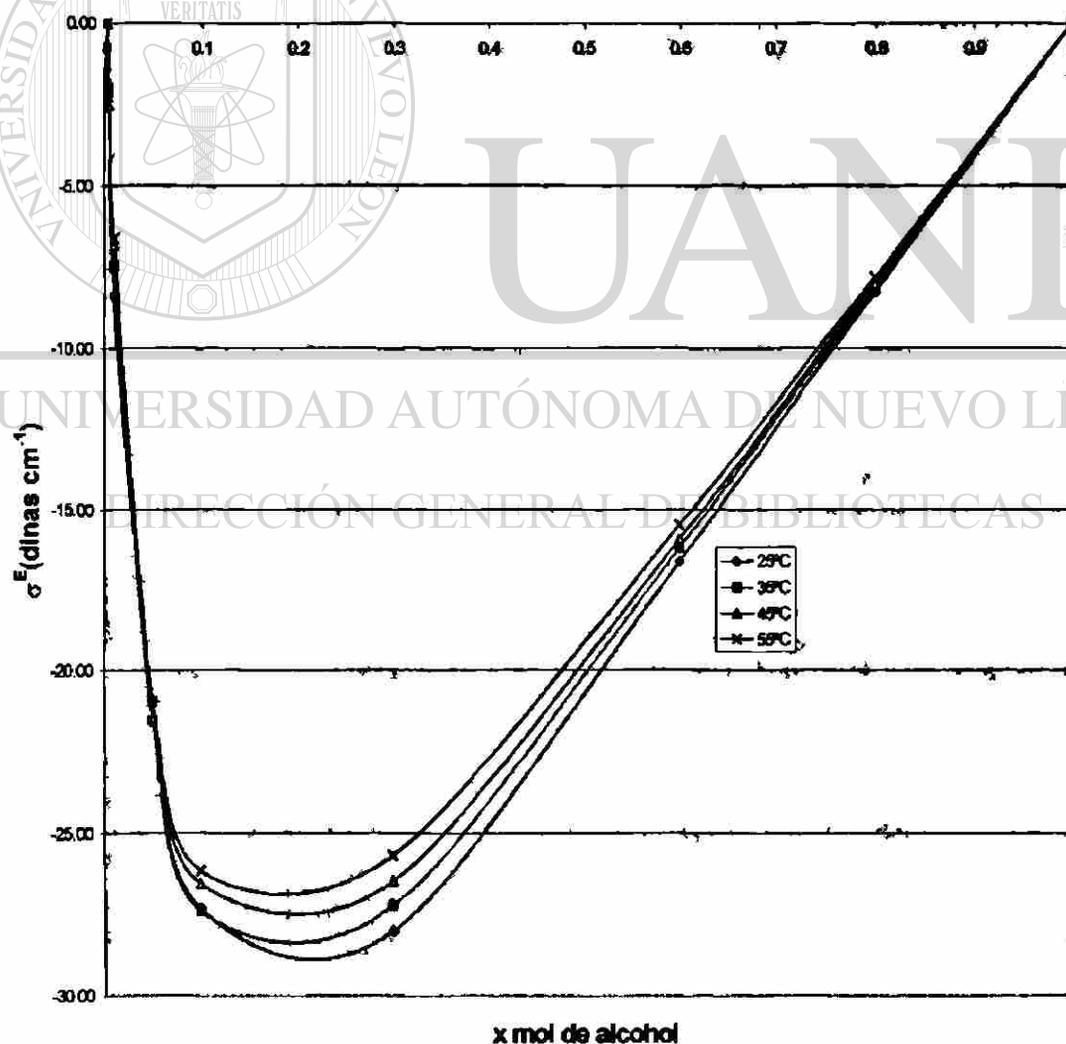


Figura 5.9 Tensión superficial de exceso de la mezcla etanol con agua.

Tabla 5.7 Tensión superficial en exceso de la mezcla isopropanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C.

X mol	σ (dinas cm ⁻¹)			
	25°C	35°C	45°C	55°C
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	-10.54	-9.81	-8.94	-8.61
0.01	-17.09	-17.46	-17.13	-16.76
0.05	-32.75	-33.02	-32.86	-32.35
0.10	-37.82	-37.05	-36.26	-35.47
0.30	-31.51	-30.89	-29.91	-29.18
0.60	-18.49	-17.87	-17.58	-16.77
0.80	-9.36	-8.97	-8.88	-8.45
1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

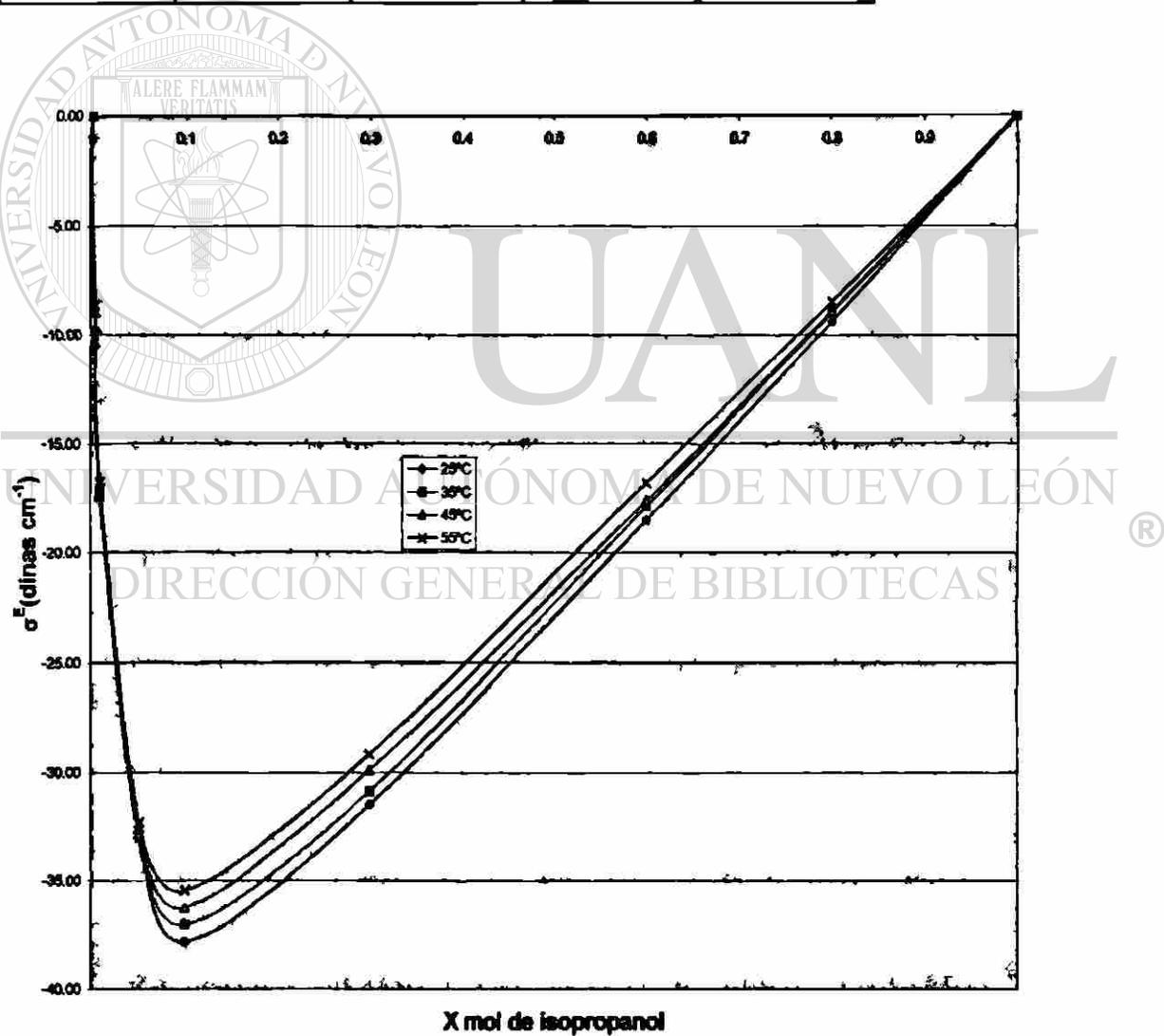


Figura 5.10 Tensión superficial en exceso de las mezclas de isopropanol con agua.

5.8 Ajuste de los datos de tensión superficial de exceso para las mezclas de etanol con agua e isopropanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C

EL ajuste de los datos de tensión superficial de exceso de las mezclas ya citadas se realizaron utilizando la ecuación de *Redlich-Kister*, mediante un programa escrito en *Fortran*(2,6,16). La ecuación de ajuste es;

$$\sigma^E = x_1 x_2 \sum_0^n A_i (1 - 2x_1)^i. \quad (5.44)$$

Así los coeficientes A_i generados para las mezclas son los que se muestran en las tablas 5.8 y 5.9.

Tabla 5.8 Coeficientes de la ecuación de *Redlich-Kister* para la mezcla de etanol con agua a 25, 35, 45, 55°C.

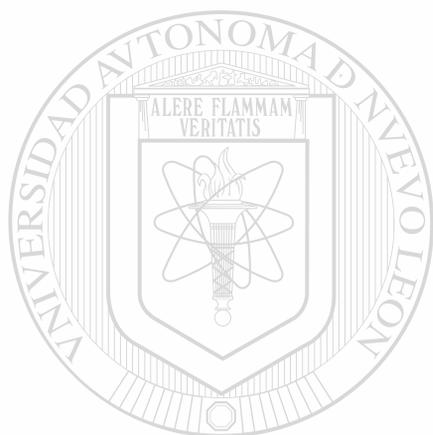
T / °C	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
25	97165	76778	-1810399	2106969	3201220	-6527420	2855993
35	66778	52643	-1244917	1450538	2200443	-4492132	1966687
45	38025	29892	-709684	827952	1253901	-2563005	1122668
55	43800	34431	-817178	953464	1443728	-2951468	1293074

La desviación estándar para estos cálculos es del orden de 0.321E-12.

Tabla 5.9 Coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister para la mezcla isopropanol con agua a 25, 35, 45 y 55°C.

T/°C	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
25	43800	34431	-817179	953464	1443728	-2951468	1293074
35	2740	3654	-50089	35784	100838	-132837	37711
45	26472	22197	-492215	553554	880968	-1733725	740923
55	30518	25314	-567627	642489	1013708	-2008079	861957

La desviación estándar para estos cálculos es del orden de $-0.798E-14$.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CONCLUSIONES

Las mediciones experimentales permitieron calcular los valores de tensión superficial de los sistemas agua con etanol, isopropanol y butanol, respectivamente, en el intervalo de temperaturas de 25 a 55°C. El sistema agua con butanol exhibe un intervalo amplio de miscibilidad parcial y las mediciones debieron efectuarse en los dos intervalos de composiciones en los que sólo una fase líquida fue observada. Los datos generados permitieron el cálculo las propiedades adicionales: *exceso superficial, tensión superficial de exceso, concentración molar superficial y concentración micelar crítica.*

La técnica de ascenso capilar utilizada para la determinación de la tensión superficial de los líquidos y sus mezclas resulta muy conveniente para el tipo de sustancias estudiadas. El procedimiento seguido permitió estudiar satisfactoriamente el efecto que tienen la temperatura y la composición sobre la tensión superficial y las otras propiedades calculadas. Por otro lado, se pudieron comparar los resultados obtenidos de tensión superficial de las sustancias puras estudiadas, las cuales resultaron ser prácticamente iguales a los valores reportados en la bibliografía.

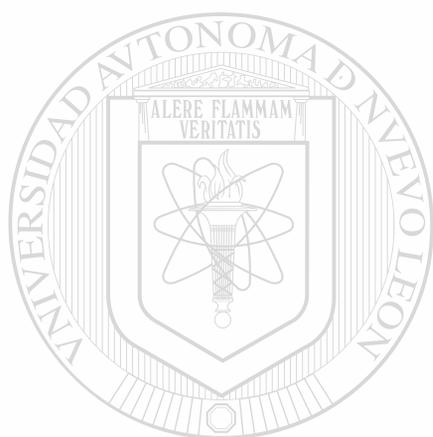
Los datos de tensión superficial de las mezclas estudiadas muestran un efecto tensoactivo muy alto en el caso del butanol e isopropanol, mientras que para el etanol el efecto tensoactivo es moderado. La actividad tensoactiva es congruente con las concentraciones superficiales de las mezclas, siendo el del butanol el más importante. Dicha mezcla, con una concentración de aproximadamente un 60% molar en el seno del líquido, muestra una concentración del 100% en la superficie.

Lo anterior tiene explicación a escala microscópica: las moléculas de butanol pueden establecer puentes de hidrógeno entre ellas y también con las moléculas de agua, con lo cual abonan al proceso de mezclado o de miscibilidad mutua. Sin embargo, la porción en que la molécula del alcohol es de naturaleza orgánica o "hidrocarburo" muestra una fuerte disimilitud con las moléculas de agua, lo que ayuda a la formación de micelas y, en el caso extremo, a la separación líquido-líquido que exhibe este sistema en particular.

Se puede destacar que los valores de concentración de exceso superficial de las mezclas de etanol con agua son muy pequeños y además casi constantes a las cuatro temperaturas estudiadas, siendo el promedio de estos valores igual a $2.45E-10 \text{ mol cm}^{-2}$, mientras que en el caso del isopropanol es igual a $1.37E-10 \text{ mol cm}^{-2}$.

Las gráficas de la tensión superficial de exceso muestran un "corrimiento" hacia la región de baja concentración de alcohol en los tres sistemas estudiados, en completa congruencia con el comportamiento observado en los valores de

tensión superficial que disminuye drásticamente en la región de bajas concentraciones del alcohol.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RECOMENDACIONES

Las opciones que podrían implementarse para mejorar las mediciones experimentales son las siguientes:

1. Considerar en adquirir un catetómetro digital con el que se pueden hacer lecturas con una mayor precisión, ya que el que se usó en este trabajo sólo permite hasta ± 0.01 cm y son lecturas por apreciación del operador del equipo.
2. Al inicio del proyecto se trabajó en un laboratorio que no cuenta con aire acondicionado adecuado, esto afecta al controlador de temperatura; sin embargo en las dos terceras partes del proyecto se pudo trabajar en los laboratorios especializados de la Facultad de Ciencias Químicas.
3. Utilizar un mejor refrigerante en el proceso de eliminación de los gases permanentes, nitrógeno líquido por ejemplo; la evaporación excesiva de la mezcla estudiada cambia la composición química de la mezcla estudiada.
4. Trabajar con reactivos de una pureza más alta .

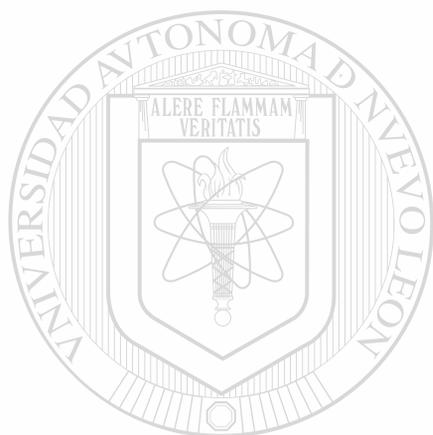
BIBLIOGRAFÍA

1. I.N. Levine. *Fisicoquímica*, Ed. McGraw-Hill: España, 1995: pp 874-882.
2. C.R. Reid, Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.; *The Properties of Gases and Liquids*, Ed.; McGraw-Hill: USA, 1987: pp 632-732.
3. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, Ed: John Wiley & Sons, Inc.:USA, 1990: pp 4-25, 53-57.
4. G.W. Castellan, *Fisicoquímica*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana: USA, 1987: pp 432-438, 37, 90-91.
5. J. O. Hirschfelder, Ch. F. Curtis, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Ed.; John Wiley & Sons, Inc. USA, 1954: pp 22-31, 336-347.
6. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Ed. Prentice Hall; USA, 1986: pp 48-68, 94-96.
7. J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Ed. Butterworth Scientific; Great Britain, 1982: pp 19-20.
8. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Ed. Oxford University Press; Great Britain, 1992: pp 706-713.
9. J.J. Jasper, *The Surface Tension of Pure Liquid Compounds*, J. Phys. Chem. Vol. 1, No. 4; 1972: pp 844-846, 852, 948-949.
10. R. H Perry, *Perry Manual del Ingeniero Químico*. Ed. McGraw-Hill; México, 1992. pp 3-109 – 3-115.

11. S.C. Chapra, R.P. Canale, *Métodos numéricos para ingenieros*. Ed. McGraw-Hill; México, 1999. pp 450-453, 487-489.
12. R.M. Felder, R.W. Rousseau, *Principios elementales de los procesos químicos*, Ed. Addison-Wesley-Iberoamericana; U.S.A., 1991. pp 252-255.
13. G. Bakker, *Handbuch d. Experimentalphysik*. Vol.6. Akademische-Verlags-Gesellschaft, 1928.
14. J. Glinski, G. Chavepeyer, J.K. Platten, P. Smet. *J. Phys. Chem.*, **109**, No. 12, pp 5050-5053. (1998)
15. M.E. Friedman, H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, **69**, No, 11, 3795-3799. (1965)
16. P.I.C. Teixeira, B.S. Almeida et al. *J. Phys. Chem.*, **96**, No. 21, 8488-8496. (1992).
17. A.F. Estrada-Alexanders, R. Remin, F. Guzman. *Langmuir*. **15**, pp 1879-1883, (1999).
-
18. J. Bowers, J. Ph.D. Thesis, *University of Sheffield, UK.*, 1993. pp. 1-45.
19. R.B. Bird, W.E. Steart, E.N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*. Ed. Ediciones REPLA, México, 1987. pp- 14-130.
20. J.D. Wilson, *Física*, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana; México, 1996. pp 311-314.
21. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria 3er Ed*, Ed. Prentice Hall; USA, 1986: pp 94-96.
22. Timmermans, J., *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Molecules*, Vol 4, 1965. pp 225-227.

23. J.E. Verschaffelt, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* **22**, 1936. pp 373, 390, 402.

24. E.A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* **40**, 1940. pp 398.

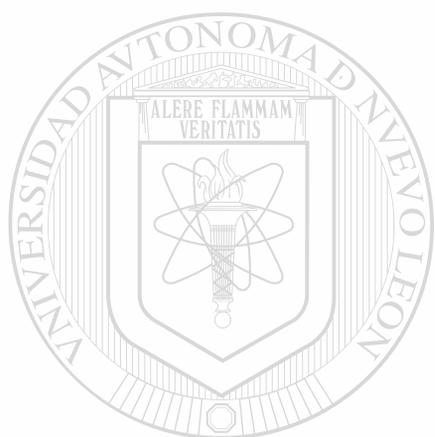


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



