



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DIAGRAMAS SEUDO-TERNARIOS
HIDROCARBURO, AGUA, ALCOHOL Y
TENSOACTIVO**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Arturo Antonio García Figueroa



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profesor: ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA
VOCAL: Profesor: JESÚS GRACIA FADRIQUE
SECRETARIO: Profesor: JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES
1er. SUPLENTE: Profesor: MILTON THADEU GARCIA MEDEIROS DE OLIVERA
2º SUPLENTE: Profesor: CARLOS ALVAREZ MACIEL

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

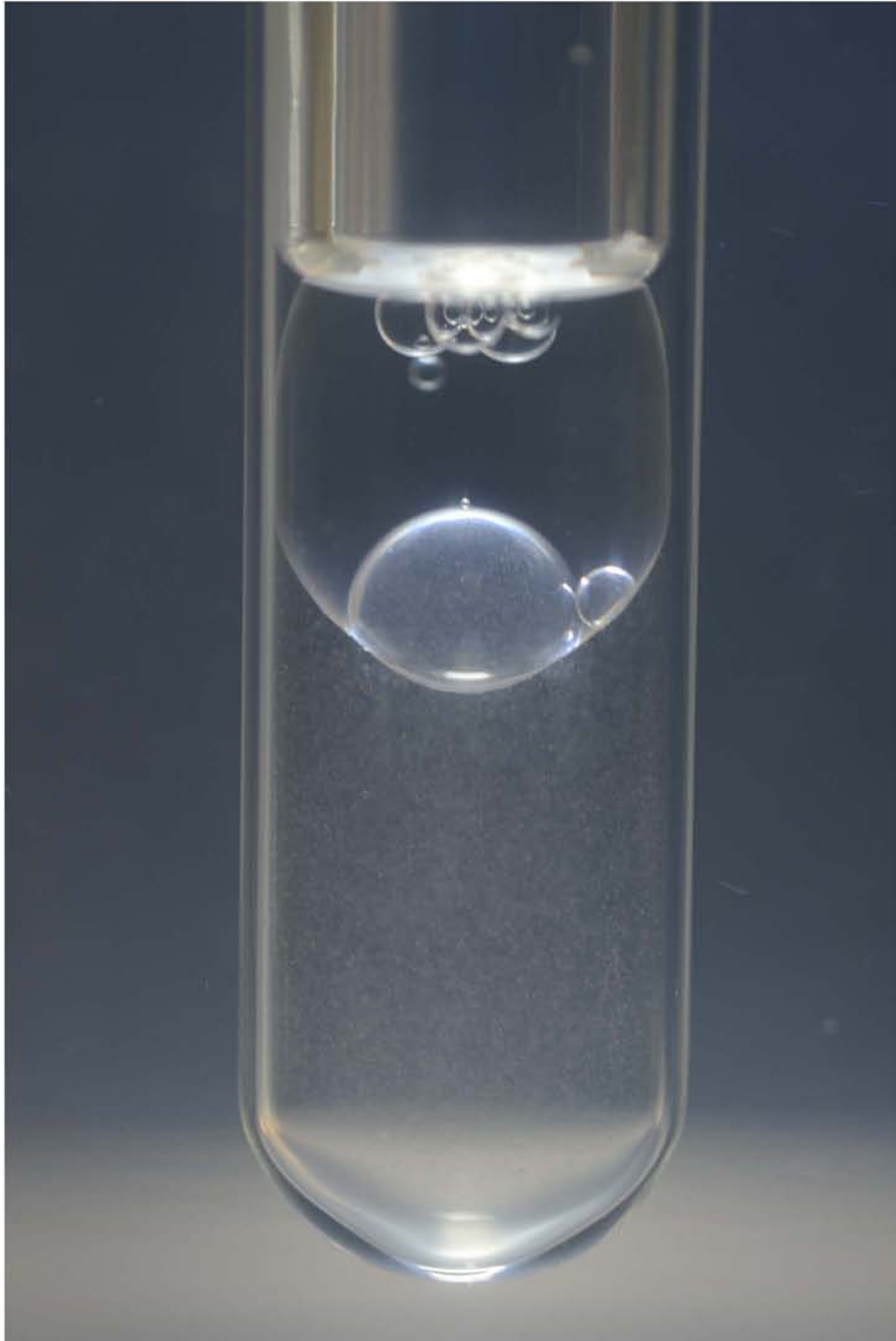
Laboratorio de superficies, Edificio F Laboratorio 310, Facultad de Química UNAM

ASESOR DEL TEMA:

JOSÉ LUIS LÓPEZ CERVANTES

SUSTENTANTE:

ARTURO ANTONIO GARCÍA FIGUEROA



Por el atractivo misterio de lo desconocido

Índice general

1. Objetivos	12
1.1. General	12
1.2. Particulares	12
2. Hipótesis	13
3. Antecedentes	14
3.1. Mezclas	14
3.2. Recuperación mejorada de petroleo	15
3.3. Tensión interfacial ultrabaja	17
4. Interacciones intermoleculares	19
4.1. Estructura de la materia	20
4.2. Interacción covalentes y iónicas	21
4.2.1. Interacción covalente	22
4.2.2. Interacción iónica	22
4.3. Interacciones polares	23
4.3.1. Interacciones ion-dipolo	23
4.3.2. Interacciones dipolo-dipolo	24
4.4. Interacciones no polares	24
4.4.1. Interacción ion-no polar	24
4.4.2. Interacción no polar-polar	24
4.4.3. Interacción no polar-no polar	25
5. Termodinámica	27
5.1. Definiciones de sistemas, estado y las variables que los describen	27
5.2. Primera ley de la termodinámica	28
5.3. Segunda ley de la termodinámica	31
5.4. Tercera ley de la termodinámica	33
5.5. Potenciales termodinámicos	35
5.6. Potencial químico	36
5.6.1. Cálculo del potencial químico	37
5.7. Termodinámica de mezclas	41

5.8. Equilibrio químico	43
5.9. Regla de las fases	44
6. Diagramas de fase	47
6.1. Diagramas de 1 componente	47
6.1.1. Diagramas con variables intensivas	47
6.1.2. Diagramas con variables extensivas	48
6.2. Diagramas de 2 componentes o “binarios”	49
6.2.1. Regiones de equilibrio	50
6.3. Diagramas de 3 componentes o “ternarios”	52
6.3.1. Diagramas de Winsor	53
6.3.2. Diagramas ternarios en función de la temperatura	56
6.4. Diagramas de 4 componentes o “pseudo-ternarios”	58
7. Criterio de segregación	59
7.1. Energía de Gibbs de Mezclado	59
7.1.1. Funciones de exceso	60
7.2. Criterio de segregación	61
7.2.1. Definición matemática del criterio de segregación	63
7.2.2. Segregación en sistemas multifásicos	65
8. Propiedades del sistema	67
8.1. Parámetro de solubilidad	67
8.2. Índice de Refracción	69
8.3. Momento dipolar	71
8.4. Tensión interfacial	73
9. Termodinámica de interfases	80
9.1. Equilibrio en la interfase	81
9.2. Relación de tensión interfacial con la concentración	83
9.3. Isotermas de adsorción	85
9.3.1. Isoterma de adsorción de Henry	86
9.3.2. Isoterma de adsorción de Langmuir	87
9.4. Energía estándar de adsorción	88
9.5. Energía estándar de adsorción en diferentes anfifilos	89
9.5.1. Modelo de Henry	90
9.5.2. Modelo de Langmuir	90
9.5.3. Modelo de Connor & Wright	91
9.6. Clasificación de anfifilos	91
9.6.1. Líquidos ordinarios	91
9.6.2. Tensoactivos	95
9.6.3. Tensoactivos insolubles	95
9.7. Energía de micelización	97

9.8. Balance hidrofílico-liofílico	98
10. Metodología	102
11. Resultados	106
11.1. Concentración de alcohol requerida para solubilizar al sistema x_{OH}	106
11.2. Diferencia entre la concentración requerida de alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo	111
11.3. Estados inicial e intermedio del sistema	115
11.4. Diagrama pseudo-ternario tolueno-agua-etanol-NF7	118
12. Análisis de resultados	124
12.1. Características del sistema estudiado	128
12.2. Parámetros del sistema	129
13. Conclusiones	132
14. Anexos	133
14.1. Cálculo del número moléculas en la interfase de un sistema disperso	133
14.2. Curvas de segregación para el diagrama pseudo-ternario tolueno-agua-etano-NF7 . .	135
14.3. Pureza de los reactivos	138

Índice de figuras

3.1. Esquema de la recuperación mejorada de petróleo	17
3.2. Diagrama de la interfase	18
4.1. Iones y moléculas	21
5.1. Gráfica de presión vs volumen	30
5.2. Presión de un gas en estado puro y en mezcla	40
6.1. Diagrama de fases PVT	48
6.2. Diagrama de fases PTx	49
6.3. Diagramas de fases $T - x$	50
6.4. Diagrama ternario	52
6.5. Tipos de diagramas ternarios	54
6.6. Diagramas ternarios de Winsor	55
6.7. Diagrama ternario con temperatura	57
7.1. Energía de Gibbs de mezclado en función de la temperatura y la composición	64
7.2. Cambios termodinámicos dominantes en el caso de sistemas multifases	66
8.1. Polos eléctricos en moléculas heteronucleares	72
8.2. Momento dipolar	73
8.3. Sistema con dos líquidos inmiscibles	74
8.4. Trabajo de expansión superficial	79
9.1. Isotermas	86
9.2. π vs x para los sistemas acuosos y oleosos de los primeros alcoholes lineales	93
9.3. π vs x para el sistema acuoso de NF6, 9, 10 y 30	94
9.4. Energía de adsorción para los primeros 4 alcoholes lineales y NF6, 9, 10, 30 y 4	94
9.5. Agregados moleculares formados por tensoactivos	95
9.6. Diagrama de fases para un tensoactivo	96
9.7. Partes hidrofílica e hidrofóbica del nonil fenol etoxilado	100
10.1. Nombres de los componentes en el diagrama ternario	103
10.2. Nonil fenol con “n” moles de óxido de etileno.	104
10.3. Alcoholes ocupados en el estudio.	105

11.1. x_{OH} para el sistema con $\xi = 0.1$ y $\alpha = 0.5$ (isómeros del butanol)	107
11.2. x_{OH} para el sistema con $\xi = 0.1$ y $\alpha = 0.5$ (metanol, etanol, propanol y 2-butoxi-1-etanol)	108
11.3. x_{OH} para el sistema con $\xi = 0.2$ y $\alpha = 0.5$	109
11.4. x_{OH} para el sistema con $\xi = 0.4$ y $\alpha = 0.5$	110
11.5. Δx_{OH} para el sistema con $\xi = 0.1$ y $\alpha = 0.5$	112
11.6. Δx_{OH} para el sistema con $\xi = 0.2$ y $\alpha = 0.5$	113
11.7. Δx_{OH} para el sistema con $\xi = 0.4$ y $\alpha = 0.5$	114
11.8. Estado inicial (sin alcohol) después de 1 semana de mezclado y el sistema en un estado intermedio (al 80 % de la concentración de alcohol necesaria para solubilizar el sistema) para cada NF n con metanol, etanol, propanol y 2-butanol.	116
11.9. Estado inicial (sin alcohol) después de 1 semana de mezclado y el sistema en un estado intermedio (al 80 % de la concentración de alcohol necesaria para solubilizar el sistema) para cada NF n estudiado con 2-butanol, iso-butanol y 2-butoxi-1-etanol.	117
11.10. Diagramas pseudo-ternarios tolueno-agua-etanol-NF7	119
11.11. Diagrama pseudo-ternario (cuaternario) tolueno-agua-etanol-NF7	120
11.12. Estados iniciales del diagrama ternario tolueno-agua-NF7	121
11.13. Diagrama ternario tolueno-agua-NF7	122
11.14. Diagrama “cuaternario” tolueno-agua-NF7-etanol	123
12.1. Parámetro de solubilidad de Hildebrand, momento dipolar e índice de refracción de los alcoholes usados	130
12.2. Parámetros de Solubilidad de Hansen	131
14.1. Espectro de masas del NF4	139
14.2. Espectro de masas del NF7	139
14.3. Espectro de masas del NF9	140
14.4. Espectro de masas del NF10	140
14.5. Espectro de masas del NF35	140

Índice de tablas

3.1. Tipos de mezclas	16
3.2. Tamaños de partículas en los sistemas dispersos	16
4.1. Tipos de interacciones moleculares y su magnitud	25
4.2. Electronegatividad de C, H y O	26
4.3. Interacciones intermoleculares de las sustancias de estudio	26
8.1. Tensión superficial de alcanos, alcoholes y ácidos carboxílicos	76
8.2. Tensión superficial de isómeros de pentano	76
9.1. Energía estándar de adsorción del metanol, etanol, propanol, butanol y el NF6, 9, 10 y 30	92
9.2. Usos de los tensoactivos de acuerdo a su HLB	100
9.3. HLB, x_{cmc} , masa molecular, solubilidad en agua e índice de refracción a $30^{\circ}C$ de los NFn	100
10.1. Alcoholes ocupados en el estudio	104
12.1. x_{OH} para los alcoholes ocupados a las concentraciones de $\xi = 0.1, 0.2, 0.4$ de NF7 . .	125
12.2. Efectos dominantes en el mezclado la fase oleosa y acuosa de los sistemas estudiados	127
14.1. Número de moléculas presentes en la interfase en un sistema disperso	135
14.2. Curva de segregación para $\xi = 0.1$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	136
14.3. Curva de segregación para $\xi = 0.2$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	136
14.4. Curva de segregación para $\xi = 0.4$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	136
14.5. Curva de segregación para $\xi = 0.5$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	137
14.6. Curva de segregación para $\xi = 0.6$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	137
14.7. Curva de segregación para $\xi = 0.8$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	137
14.8. Curva de segregación para $\xi = 0.9$ a $30^{\circ}C$ en fracción masa	138
14.9. Pureza de los alcoholes	138
14.10 Pureza de los tensoactivos y tolueno	139
14.11 Moles de óxido de etileno experimentales	141

Objetivos

1.1. General

Estudiar los efectos de la estructura y la concentración de una mezcla de nonil fenol etoxilado y alcoholes inferiores en el proceso de solubilización de un sistema agua-tolueno.

1.2. Particulares

1. Conocer el comportamiento del sistema de estudio en las diferentes regiones del diagrama pseudo-ternario.
2. Determinar la estructura y concentración del alcohol con mayor capacidad de aumentar la solubilidad del sistema agua-tolueno
3. Determinar la concentración y estructura del nonil fenol etoxilado con la mayor capacidad de aumentar la solubilidad del sistema agua-tolueno.
4. Construir el diagrama pseudo-ternario del sistema tolueno, agua, alcohol y nonil fenol etoxilado.

Hipótesis

Existe una concentración óptima de nonil fenol etoxilado y alcohol donde se requiere la mínima cantidad de estos para solubilizar el sistema agua-tolueno .

Antecedentes

Los fenómenos involucrados en el presente estudio están comprendidos en una de las ramas que unen a la química y a la física llamada **fisicoquímica de coloides e interfases**. Los objetos de estudio de esta disciplina tienen antecedentes tan viejos como las pinturas de la zona arqueológica de Palenque (México), las cuevas de Lascaux (Francia), o en las tumbas de Guiza (Egipto) y tan recientes como la dosificación inteligente de fármacos, el tratamiento de aguas residuales y la extracción de petróleo. Todos estos ejemplos que estudia la fisicoquímica de coloides e interfases pertenecen a la clasificación de la materia conocida como *mezclas*, sistemas formados por dos o más componentes. Según sus propiedades las mezclas se clasifican como heterogéneas u homogéneas [4]. Si en una mezcla se distinguen sus componentes a simple vista, esta será una **mezcla heterogénea**. Por el contrario, si parece un sola sustancia aunque contenga más de dos componentes, será una **mezcla homogénea** o una **disolución**. En la división entre homogéneas y heterogéneas existen los **coloides** que son los sistemas que se analizan en este estudio. En los coloides, el criterio sobre su apariencia física no es determinante como es el caso de la pintura (mezcla de agua, aceite y tinte), la leche (mezcla de grasa y agua) y la arena (mezcla de cuarzo, hierro, feldespato, yeso, etc.) ya que para definirlos en estas dos sub-clasificaciones necesitaremos saber si el valor de sus propiedades intensivas son constantes a través de todo el volumen del sistema o no ya que termodinámicamente un sistema será homogéneo si se cumple la proposición anterior y heterogéneo si no. Al determinar el tipo de mezcla, podremos conocer sus propiedades y la naturaleza de estos sistemas para poder estudiarlos.

En este estudio solo se analizarán mezclas cuyos componentes sean líquidos.

3.1. Mezclas

Los coloides, ocupan un lugar de alta importancia ya que el conocimiento de su comportamiento y propiedades nos permite un entendimiento de fenómenos complejos como capilaridad, adherencia,

mojado, detergencia, emulsificación, nucleación, catálisis, etc [21]. Esta importancia se debe a que son *sistemas dispersos*. Los **sistemas dispersos** son aquellos donde una parte del sistema esta repartido en partículas muy pequeñas (*dispersos*) y otra porción del sistema que envuelve a estas partículas de manera *continua*. Estas regiones son llamadas la **fase dispersa** y la **fase continua** respectivamente. Dependiendo del estado físico de cada componente, el coloide recibe un nombre específico (ver tabla 3.1). *Al tener dos o más fases en estos sistemas se genera una fase adicional producto del contacto de estas, la interfase*. Esta rige el estudio de los coloides debido a su tamaño ya que tiene un gran impacto en la naturaleza del sistema. Las herramientas que nos permitirán analizar la interfase son descritas en los capítulos consecutivos y sentaran las bases para el análisis del sistema de estudio. Para mostrar la importancia de la interfase, definamos un sistema disperso de $1mL$ de agua, el número de moléculas en el sistema, debido a que es agua, sera de

$$1 \text{ mL} \left(\frac{1\text{cm}^3}{1\text{mL}} \right) \left(\frac{1\text{g}}{1\text{cm}^3} \right) \left(\frac{1\text{mol}}{18\text{g}} \right) \left(\frac{6 \times 10^{23}\text{moléculas}}{1\text{mol}} \right) = 3.3 \times 10^{22}\text{moléculas}$$

Con este dato, el volumen de una molécula sería de

$$\frac{1 \text{ mL}}{3 \times 10^{22}\text{moléculas}} = 3 \times 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{molécula}}$$

Suponiendo que la molécula representa un cubo, la longitud de cada lado sería de $0.32nm$ y el área de $0.1nm^2$. Si todas estas moléculas se encontraran en una fase continua siendo una esfera de $1mL$ de volumen, el área de esta esfera sería de $5 \times 10^{16}nm^2$ con un radio de 1.9×10^7nm donde 5×10^{16} moléculas estarían presentes en la superficie (interfase agua y el exterior), menos del 0.001 %. Al dividir este conjunto de moléculas en 100 esferas iguales, el área total de todas las esferas sería de $2 \times 10^{16}nm^2$ con un radio de 4.3×10^6 por esfera, y 2×10^{17} moléculas en la interfase. Cuando el tamaño de cada esfera este en el intervalo de 30 a $200nm$ (tamaño de las partículas en sistemas dispersos, ver tabla 3.2) los porcentajes de moléculas presentes en la interfase llegan a valores de 15 a 99 %. Debido a esto, en los sistemas dispersos es fundamental el estudio de la región interfacial. Los cálculos se muestran detallados en los anexos.

3.2. Recuperación mejorada de petroleo

En la industria petrolera, la extracción se da en tres etapas distinguibles por la facilidad de extraer el petroleo [25]. En la primera etapa, llamada *recuperación primaria*, el petroleo fluye sin ningún esfuerzo mecánico debido a que se encuentra a una mayor presión que en el exterior, extrayendose hasta el 20 %. A medida que la presión del interior del yacimiento se iguala a la del

Tabla 3.1: Nombre y aplicación de diferentes tipos de mezclas a partir del estado físico de los componentes [29], [23]

Fase continua	Fase dispersa	Nombre	Producto	Industria
Líquido	Sólido	Sol	Pastas	Farmacéutica
Líquido	Líquido	Emulsión o Solución	Limpiadores	Cosméticos
Líquido	Gas	Espuma	Crema de afeitar	Alimenticia
Gas	Sólido	Aerosol	Membranas	Calidad del Aire
Gas	Líquido	Aerosol	Pinturas	Colorantes
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Recubrimientos	Electrónica
Sólido	Líquido	Material poroso	Surfactantes	Petroquímica
Sólido	Gas	Espuma Sólida	Mantequilla	Alimenticia

Tabla 3.2: Tamaños de partículas en los sistemas dispersos [20]

Partícula	Diámetro [m]	Diámetro [nm]
Micélas	1×10^{-9}	1
Bio-polímeros	1×10^{-8}	10
Liposomas	1×10^{-7}	100
Gotas en emulsión	1×10^{-6}	1000
Espumas	1×10^{-5}	1×10^4

exterior, el crudo deja de fluir y es cuando se necesita de equipos mecánicos que incrementen la presión del yacimiento inyectando gas natural o agua, en esta etapa se recupera hasta el 30% y se le llama *recuperación secundaria*. Una vez agotadas estas operaciones con menores costos se introducen fluidos capaces de retirar el 50% de petróleo que aún yace en la roca, en lo que se conoce como recuperación terciaria o *recuperación mejorada de petróleo*.

Los bajos porcentajes de recuperación que se observan en las primeras dos extracciones se deben a la porosidad, permeabilidad y mojabilidad de la roca y las características del petróleo. Esto genera que el petróleo se adhiera a la roca, la moje y no fluya de los poros aún con la gran diferencia entre la presión de yacimiento y la presión exterior. En la recuperación mejorada los fluidos de inyección modifican las propiedades interfaciales del petróleo para que este no se adhiera a la roca, generando una emulsión entre los fluidos de inyección y el petróleo. En esta emulsión, la tensión interfacial (petróleo-roca) se reduce a un valor tal que se le conoce como tensión interfacial ultrabaja (normalmente se le llama tensión superficial ultrabaja ya que solo se analiza desde el punto de vista del petróleo).

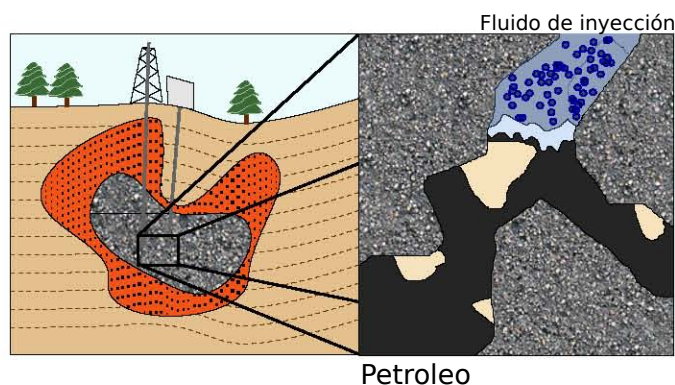


Figura 3.1: Esquema de un pozo petrolero en la etapa de recuperación mejorada de petróleo

3.3. Tensión interfacial ultrabaja

La **tensión interfacial** es el resultado del cambio en las interacciones moleculares de las moléculas externas de cada fase al juntarse en la interfase. Cuando se analiza la interfase entre un líquido y su vapor, o un líquido y aire, la interfase es normalmente llamada superficie y la tensión que se genera se conoce como tensión superficial. Observando el sistema en una escala muy pequeña, en el interior de las fases, es decir en el *seno*, se apreciaría que la probabilidad de moverse en cualquier dirección es igual para cada partícula ya que cada vecina genera la misma atracción y repulsión. Sin embargo, al dejar el seno y acercarse a la interfase las moléculas ya no tienen la mismas probabilidades de movimiento. Este cambio en las interacciones de cada molécula en la interfase genera una fuerza adicional, producto de la atracción de las vecinas semejantes en la superficie. Esta fuerza que mantiene fuertemente unidas a las partículas de la superficie (ver figura 3.2) es la tensión interfacial y se mide en mN/m , erg/cm , $dina/cm$, etc. La dependencia entre las interacciones moleculares y la tensión interfacial la podremos explicar al entender el concepto de fuerzas intermoleculares en el siguiente capítulo.

Para modificar tensión superficial, se ocupan agentes que interactúan con la fase continua y la fase dispersa llamados **anfifilos** (del griego “ $\alpha\mu\phi\iota$ ” doble y “ $\phi\iota\lambda\omicron\varsigma$ ” unión). No obstante su capacidad de interactuar con ambas fases, muchas tienen preferencia por una de estas y para clasificarlos es necesario saber la proporción de anfifilo en cada fase. En un sistema con más de dos fases o componentes, a la fase o componente presente en mayor cantidad se le llama disolvente y a todos los demás como solutos. Si un anfifilo interactúa más de forma atractiva con el disolvente será **liofílico** (del griego “ $\lambda\upsilon\omega$ ” disolvente y “ $\phi\iota\lambda\omicron\varsigma$ ” unión) y si interactúa mayoritariamente de forma repulsiva será **liofóbico** (del griego “ $\lambda\upsilon\omega$ ” disolvente y “ $\phi\omicron\beta\omicron\varsigma$ ” huida o separación). Si el anfifilo logra un cambio en la tensión interfacial son llamados **tensoactivos**, **líquidos ordinarios**

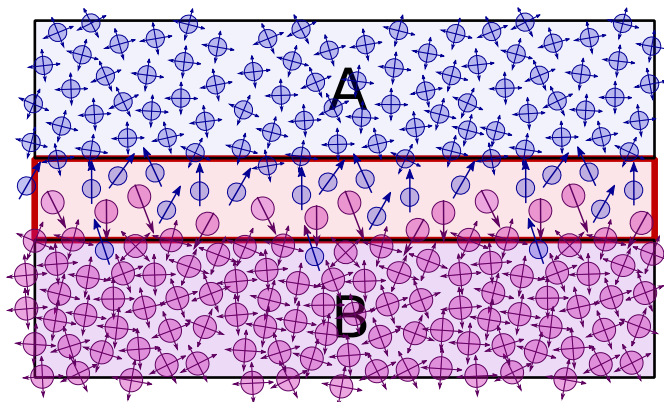


Figura 3.2: Representación de las moléculas en la interfase. En el seno cada molécula experimenta las mismas fuerzas de atracción y repulsión en todas direcciones, en la interfase, estas fuerzas están orientadas en la dirección de sus correspondientes fases. Este desbalance de fuerzas en la interfase genera una tensión entre estas lo que es llamado “tensión superficial”

o **tensoactivos insolubles**. La diferencia entre estos dos se tratará más adelante.

Cuando las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas de la fase B en la interfase disminuyen, se logra disminuir la tensión interfacial. Por lo tanto, es más fácil que las moléculas de la fase A se introduzcan a la fase B. Si se disminuye la tensión a valores cercanos a 0 mN/m^2 la interfase estará próxima a desaparecer ya que las dos fases se incorporarán en una y el sistema se encontrará en regiones de **tensión interfacial ultrabaja**. Al llegar a esta condición se formarán estructuras complejas como las **emulsiones** y si se logra desaparecer por completo la tensión interfacial se realiza la **solubilización** del sistema.

Sometiendo al petróleo con fluidos de inyección a condiciones de tensión interfacial ultrabaja, se forma una microemulsión que logra vencer las fuerzas que ejercen los poros capilares rocosos para que el petróleo fluya hacia el exterior. Esta es la importancia de este estudio ya que analizaremos en las condiciones más simples como generar zonas de tensión interfacial ultrabaja en un diagrama de fases, ubicando la curva de equilibrio líquido-líquido con posibilidades de uso en la recuperación mejorada de petróleo. Para tal objetivo se estudiarán las interacciones intermoleculares y las propiedades termodinámicas que intervienen en estos sistemas.

Interacciones intermoleculares

[10] Partiendo de la existencia de átomos y sus subpartículas (electrones, protones y neutrones), la materia es la unión muchos de estos. Las propiedades de todo lo observable están en función del *¿cómo?* y *¿de qué?* está hecho un átomo. Por el “de qué” se entiende al número y clase de subpartículas que poseen, dándoles nombre (elementos) según el número de subpartículas que poseen y por el “cómo” al modo en que estas subpartículas están acomodadas (en especial sus electrones). Después de más de 2000 años de debate, los átomos son especies de sistemas planetarios donde las subpartículas con carga eléctrica positiva y neutra (protones y neutrones) se encuentran en el centro y las que tiene carga eléctrica negativa (electrones) están en los alrededores, en especies de órbitas. Debido al tamaño y la velocidad de los electrones, las órbitas son regiones difusas en el espacio y por lo tanto parecen más regiones difusas llamadas “nubes electrónicas”.

Esta composición y estructura de los átomos es en función de las fuerzas o interacciones fundamentales de la naturaleza. Estas fuerzas o **interacciones naturales** generan todos los fenómenos que se han estudiado y son las formas de interactuar de cada objeto. La forma de las galaxias, los planetas, los animales, las sustancias y los átomos está determinada por las diferentes manifestaciones de estas interacciones. La primera de estas es la *interacción gravitatoria*, que es la forma en que los grandes cuerpos interactúan entre sí. La forma en que muchas estrellas interactúan genera a las galaxias, la forma en que cada estrella interactúa con la materia a su alrededor forma a los planetas y la forma de interacción entre el planeta y la materia que se encuentra en su interior genera a las montañas. Bajando de nivel, al de sustancias químicas, su estado de físico (condensado, sólido, líquido, vapor y plasma) o su tensión interfacial entre otras propiedades son determinadas por sus interacciones electrostáticas o físicas (de aquí en adelante *interacciones físicas*). Tanto la interacciones gravitatorias como las físicas generan a los sistemas dispersos, de ahí que se les de importancia en este estudio. Por último las interacciones que permiten a los neutrones y protones permanecer juntos en el núcleo a pesar de su misma carga eléctrica son las llamadas *interacciones fuertes* y las que generan la estructura del átomo son llamadas *interacciones débiles*. Cada interacción tiene un

alcance definido en el espacio dentro del cual se aprecian sus efectos, para la gravitacional y física este alcance es infinito mientras que para las fuertes y débiles este alcance desaparece en distancias nanométricas.

4.1. Estructura de la materia

Al seleccionar un número determinado de electrones, protones y neutrones queda establecido el átomo de estudio, lo siguiente para conocer como interactuará con otros es determinar como están distribuidos los electrones en los orbitales. Esta distribución o estructura se determinan mediante mecánica cuántica y por lo tanto no será explicado en este estudio. Lo que es necesario mencionar es que los electrones más externos debido a las interacciones débiles y fuertes, son los que establecen las maneras de relacionarse con los demás átomos y son los responsables de la interacción física. Se les caracteriza como *electrones de valencia* y a la cantidad de estos como **valencia**. Los gases nobles tienen 0 (grupo del He), los halógenos 1 (grupo del F), calcógenos 2 (grupo del O) y así como se observa en cada tabla periódica. Non confundir con el número de oxidación. Las interacciones de cada átomo pueden ser con otro átomo dentro de una misma molécula (intramolecular) o con un átomo de otra molécula (intermolecular). Dependiendo de su tamaño (el número total de electrones) y los orbitales que pueda llenar, los átomos tenderán a atraer con mayor o menor fuerza a los electrones de valencia. Si los electrones que le faltan a un átomo son más que los que le tiene para llenar completamente su último orbital sus electrones de valencia, por lo general, serán atraídos por átomos a los que les falten menos electrones para llenar su último orbital. Estos se debe a que los átomos ocupan una cantidad determinada de electrones que garantice que todos sus orbitales estén ocupados y llenos. Cuando un átomo solo tiene a sus electrones de valencia o sus orbitales no estan llenos, queda con una carga eléctrica y se le llama ion. En una molécula la magnitud de la atracción de los electrones caracteriza a la interacción y dependiendo la atracción, se conocen como

1. Enlace químico:

- Interacción iónica
- Interacción covalente

2. Interacciones polares

- Ion-dipolo
- Dipolo-dipolo (puentes de hidrógeno)

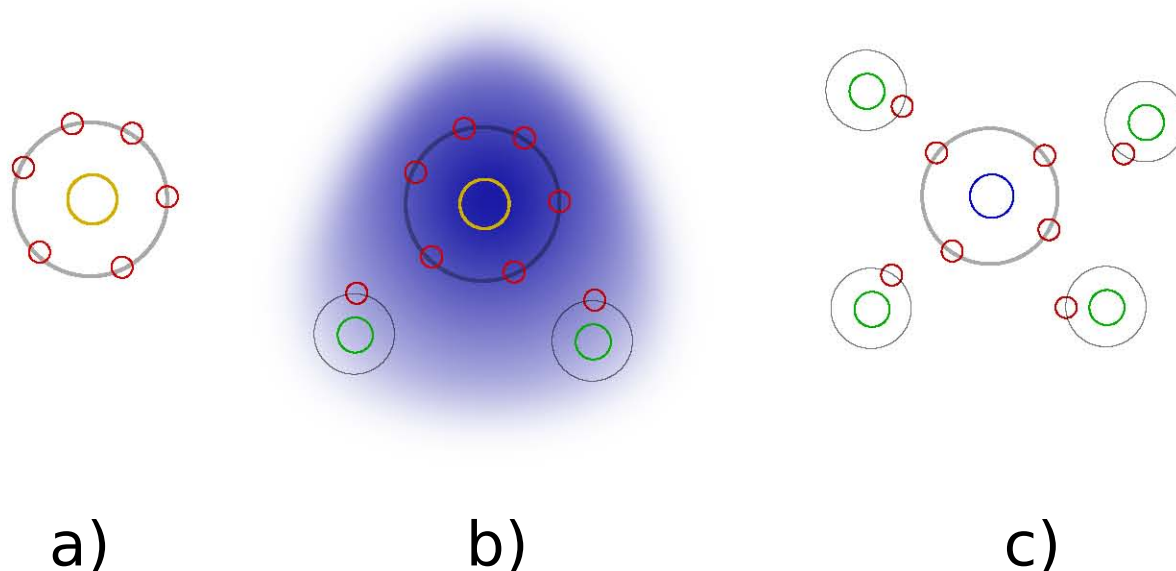


Figura 4.1: a) Ión O^{-2} , b) molécula de agua, c) molécula de metano. En a) y b) se observa al átomo de oxígeno donde se representa con su último orbital que tiene 6 electrones. En b) y c) se presenta al hidrógeno con su último orbital que tiene 1 electrón y en c) se encuentra al átomo de carbono con su último orbital de 4 electrones. Tanto carbono como oxígeno requieren de 8 electrones en su último orbital. Debido a que al oxígeno solo le faltan 2 electrones para completar su último orbital (de ahí que su valencia sea -2), atrae con mayor fuerza al electrón del hidrógeno que el carbono que requiere de 4 electrones (cuya valencia es -4). Debido a esta fuerza el agua puede separarse en H^+ y OH^- (quedando un hidrógeno desprovisto de su electrón) generando un enlace covalente mientras que en la molécula de metano el carbono no separa al electrón del hidrógeno como para que la molécula de metano se pueda separar como la del agua haciendo que el reparto de electrones en el metano sea más uniforme y genera un enlace no polar.

3. Interacciones no polares

- Ion-no polar
- Polar-no polar
- No polar-no polar

4.2. Interacción covalentes y iónicas

Este tipo de interacciones se presenta de manera intramolecular. Las dos son las interacciones más fuertes y por lo tanto son llamadas enlaces químicos. Estas se originan cuando la interacción entre dos átomos completa su últimos orbitales formando compuestos o moléculas diatómicas. En

el enlace covalente, los electrones de valencia son atraídos por los dos átomos con la misma fuerza y en el enlace iónico existe una gran diferencia entre la fuerza de atracción por los electrones entre los dos átomos. En ambos se genera una región con carga eléctrica negativa (en el átomo que atrae) y otra con carga eléctrica positiva (en el átomo que pierde sus electrones) haciendo que se genere un campo electromagnético que interactúa con otros átomos a la vez. Una medida cuantitativa de la fuerza de atracción electrónica usualmente ocupada es la **electronegatividad E**. Como referencia, el tipo de enlace se puede conocer si se calcula la diferencia de electronegatividades dada como

$$\Delta E = |E_i - E_j| \quad (4.1)$$

$$\begin{array}{ll} \Delta E < 0.6 & \text{Enlace covalente no polar} \\ 0.6 \leq \Delta E \leq 1.7 & \text{Enlace covalente polar} \\ \Delta E > 1.7 & \text{Enlace iónico} \end{array}$$

Donde ΔE es la diferencia de electronegatividades entre los átomos “i” y “j”.

4.2.1. Interacción covalente

Las interacciones covalentes son direccionales ya que se pueden distinguir las que un átomo puede tener con otros. Son capaces de formar estructuras cristalinas y son de corto alcance disminuyendo su intensidad si los átomos se encuentran muy separados. Cuando un átomo solo ocupa uno de sus electrones de valencia con otro, esta interacción permite a los dos girar sobre el eje de la interacción. Normalmente las sustancias que están hechas por átomos con interacciones covalentes no se funden ni licúan, tienen a sublimarse o descomponerse pasando por una reacción química y son sustancias líquidas a temperatura ambiente.

4.2.2. Interacción iónica

Las interacciones iónicas se generan cuando los dos átomos presentan una carga eléctrica por la disparidad entre los átomos a atraer a sus electrones de valencia. Esta interacción genera un campo eléctrico, por lo que la modificación de este por agentes externos modifica la interacción. Por lo tanto, dependen de la **permitividad dieléctrica** ϵ del medio (la posibilidad de modificar y ser modificado el campo eléctrico de un material) además de sus cargas eléctricas. Este tipo de interacciones son fuertes y de largo alcance pero se debilitan si la permitividad del medio es grande. Suelen ser sólidos a temperatura ambiente y no son distinguibles las interacciones iónicas

que tiene un átomo con otro. Forman estructuras más fuertemente enlazadas por lo que funden a altas temperaturas.

$$\mathfrak{E} = \frac{\mathfrak{Q}}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \quad (4.2)$$

Donde \mathfrak{E} es el campo eléctrico generado por la carga \mathfrak{Q} , r es la distancia donde se evalúa el efecto del campo, ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío y ϵ es la permitividad dieléctrica del medio.

4.3. Interacciones polares

Se presentan en las interacciones intermoleculares e intramoleculares. Cuando se tienen átomos que a pesar de tener una intensidad semejante de atraer a los electrones de valencia externos, distorsionan la nube electrónica de su vecino generan polos eléctricos. Esto hace que los electrones se muevan a un lado específico de la molécula para generar un polo negativo y otro desprovisto de electrones positivo. En la figura 4.1, el átomo de oxígeno atrae con mayor intensidad al electrón de los átomos de hidrógeno por lo que distorsiona la nube electrónica del hidrógeno formando un dipolo, mientras que el átomo de carbono distribuye uniformemente la carga de los electrones de los átomos de hidrógeno. La medida de esta modificación de la nube electrónica en la molécula se llama **momento dipolar** \mathfrak{D} .

$$\mathfrak{D} = \mathcal{Q}l \quad (4.3)$$

Donde l es la distancia entre los polos y \mathcal{Q} la carga eléctrica de los polos.

4.3.1. Interacciones ion-dipolo

Es el efecto que causa un ion sobre una molécula con dipolo donde la molécula tendera a orientarse por si misma debido al efecto que ejerce el campo eléctrico del ion. La presencia de iones en un disolvente polar hace que las moléculas del disolvente se acomoden alrededor del ion generando una capa de disolvente a su alrededor. Mientras más pequeño sea el ion, más moléculas de disolvente polar atraerá y su capa de “solvatación” (la estructuración que tiene el disolvente al rededor de la molécula de soluto) será más grande. En el caso del agua como disolvente, a la capa de solvatación se le conoce como nube de hidratación y el número de moléculas que exista en esta capa se le llama número de hidratación. Debido a que las interacciones iónicas son de un mayor alcance que las polares, la presencia de esta capa de solvatación no se limitará a las que estén

cercanas al ión. Esta capa de solvatación se dará siempre que las interacciones soluto-disolvente sean fuertes disminuyendo la permitividad del disolvente ya que afectara la forma en que este interactúa consigo mismo.

4.3.2. Interacciones dipolo-dipolo

La formación de estructuras de solvatación en un medio ion-molécula polar no sucede cuando se somete un dipolo a otro, estos no tenderán a acomodarse de tal manera para tener las cargas opuestas juntas y las cargas iguales distantes. El acomodo debido a las cargas solo pasa en ejemplos donde la molécula dipolar sea muy pequeña o con **puentes de hidrógeno**.

4.4. Interacciones no polares

Son interacciones intermoleculares e intramoleculares. Se presenta cuando los átomos de una molécula tienen electronegatividades muy similares o cuando las distorsiones que se generan a los orbitales de los átomos circundantes es prácticamente nula. Para saber que tan fuerte es la interacción es necesario conocer la capacidad del orbital a ser modificado. La **polarizabilidad** “ \mathfrak{P} ” es la fuerza que se requiere para modificar el campo eléctrico de una molécula e inducir un dipolo (modificar el orbital). Mientras menor sea este valor, menor será la capacidad de la molécula para generar un dipolo y de interactuar con sus vecinas.

$$\mathfrak{P} = \frac{\mathfrak{D}_{ind}}{\mathfrak{E}} \quad (4.4)$$

Donde \mathfrak{D}_{ind} es el momento dipolar inducido y \mathfrak{E} es el campo eléctrico generado por el dipolo.

4.4.1. Interacción ion-no polar

En estos casos, el ion podrá inducir una polaridad en la molécula no polar ya que la fuerza que induce el campo eléctrico del ion es lo suficiente para polarizarla. Esta interacción es obviamente menor que la ion-polar ya que cierta parte de la fuerza se ocupara para desplazar las cargas internas de la molécula no polar además de orientarla en el campo magnético del ion.

4.4.2. Interacción no polar-polar

Este tipo de interacción es muy parecida a la anterior solo que de menor intensidad gracias a la misma debilidad del campo de la molécula polar comparado con la del ion. Estas son de muy

Tabla 4.1: Tipos de interacción moleculares, su magnitud y distancia de acción.

Tipo de interacción	Magnitud [kJ/mol]	Ejemplo
Ion-ion	40-400	Na^+ y Cl^-
Ion-dipolo	5-60	Na^+ y agua
Puente de hidrógeno	4-40	Agua y agua
Dipolo-dipolo	0.5-15	Butanol y propanol
Ion-no polar	0.4-14	Na^+ y tolueno
No polar-no polar	4-40	Tolueno y tolueno
Dipolo-no polar	0.4-4	Butanol y tolueno

corto alcance y es llamada interacción de Debye o **dipolo inducido**.

4.4.3. Interacción no polar-no polar

Cuando no se tienen cargas o cargas parciales, las interacciones que se presentan son usualmente llamadas **fuerzas de dispersión** o fuerzas de London y son llamadas así por su relación con el estudio de dispersión de la luz visible. Dentro de sus propiedades se tiene que:

- Son de largo alcance, desde el espacio interatómico hasta distancias de 10nm.
- Pueden ser atractivas o repulsivas.
- Genera una débil orientación de las moléculas comparada con las interacciones dipolares.
- No se suman las interacciones de todas las moléculas circundantes como en todos los demás casos.

Este tipo de interacciones se genera debido a que en el movimiento de los electrones en la nube electrónica de una molécula estos pueden llegar a pasar cerca unos de otros generando un polo eléctrico y un campo eléctrico induciendo a otras moléculas a polarizarse. Todo esto en fracciones muy pequeñas de segundo. Las sustancias que están compuestas a partir de este tipo de interacciones si son líquidas tendrán un punto de ebullición muy bajo, cercano a temperatura ambiente y de ser sólidos pasan directo a gas y por lo general son moléculas muy grandes.

Resumiendo este capítulo, en este estudio las sustancias que se ocuparon fueron agua, tolueno, nonil fenol etoxilado y alcohol. Para conocer el tipo de enlace que se encuentran en estas moléculas, los valores de electronegatividad en la escala Pauling se presentan en la tabla 4.2. Analizando las interacciones intramoleculares, la molécula de agua presenta un $\Delta E_{H-O} = 1.4$ en la interacción H-O, lo que significa que este es un enlace covalente polar. En la molécula de tolueno se encuentran

Tabla 4.2: Electronegatividad de C, H y O

Átomo	E
C	2.5
H	2.1
O	3.5

Tabla 4.3: Interacciones intermoleculares de las sustancias de estudio

Moléculas	Interacción
Agua-tolueno	Dipolo inducido
Agua-nonil fenol	Dipolo-dipolo
Agua-alcohol	Dipolo-dipolo
Tolueno-nonil fenol	Dipolo inducido
Tolueno-alcohol	Dipolo inducido
Nonil fenol-alcohol	Dipolo-dipolo
Agua-agua	Dipolo-dipolo
Tolueno-tolueno	Fuerzas de dispersión
Alcohol-alcohol	Dipolo-dipolo
Nonil fenol-nonil fenol	Dipolo-dipolo

interacciones C-H y C-C con $\Delta E_{C-H} = 0.4$ y $\Delta E_{C-C} = 0$, lo que predice que en estos enlaces la carga eléctrica se distribuye de manera uniforme en la molécula (no se generan dipolos). En las moléculas de nonil fenol etoxilado, además de las interacciones covalentes C-C y C-H de un hidrocarburo, tenemos las interacciones C-O de la parte etoxilada ($\Delta E_{C-O} = 1.0$) y O-H del fenol ($\Delta E_{O-H} = 1.4$) lo que nos indica que en la parte etoxilada se presentan enlaces polares. Por último, en las moléculas de alcohol tenemos el mismo comportamiento del nonil fenol donde solo los enlaces C-O y O-H generan un dipolo eléctrico.

Termodinámica

[8] EL resultado de todas las interacciones moleculares microscópicas es la manifestación de la materia a través de sus propiedades macroscópicas como densidad (ρ), volumen (V), presión (P), temperatura (T), composición, número de moles (n), etc. Estas propiedades macroscópicas y las relaciones entre ellas fueron analizadas a partir del siglo XIX por la termodinámica (del griego *θερμο* calor y *δύναμις* fuerza) determinando los diferentes estados de un sistema a partir de la energía relacionada a este. La termodinámica estudia fenómenos *macroscópicos* sin ocupar modelos atómicos por lo que es una ciencia *fenomenológica*, a partir de experimentos construye sus principios sin teorizar para después esperar a que los resultados la corroboren. El manejo de la termodinámica y de las fuerzas intermoleculares nos da una explicación más robusta sobre los fenómenos que se analizan en el presente estudio.

5.1. Definiciones de sistemas, estado y las variables que los describen

En termodinámica y en este estudio un **sistema** será aquella parte física del universo que se está estudiando y el **estado** son todas las condiciones y propiedades del sistema necesarias para describir al sistema según lo que se está analizando. Todo lo que no es el sistema, se designa como **alrededores**. En el primer capítulo se mencionó a las mezclas como sistemas ya que de todo el universo solo estudiamos la parte que contiene en el mismo lugar a los diferentes componentes de la mezcla (un tubo de ensayo con la mezcla líquida dentro de él). El estado de la mezcla, si se estudia su composición, estaría definido por el número de componentes químicos y la cantidad de cada componente. Si además de su composición deseáramos estudiar el efecto de la temperatura sobre la composición, necesitaríamos definir el número de componentes, la cantidad de cada componente y la temperatura. Cuando todas las propiedades y condiciones del sistema se conocen, se dice que el

sistema esta en un *estado definido*. Cuando en un sistema no hay cambios en el estado se dice que esta en “**equilibrio**”, es decir, las propiedades y condiciones no cambian respecto al tiempo. Este equilibrio se puede dar debido a la naturaleza propia del sistema o a que se realizan los esfuerzos necesarios para dicho fin. La termodinámica describe los cambios entre cada estado de equilibrio de un sistema sin considerar el tiempo necesario para que cada sistema alcance su equilibrio.

Si el sistema intercambia materia y energía en forma de calor con sus alrededores se considera un sistema **abierto**, como un tubo sin tapa donde se estudie una mezcla que se esté evaporando. En cambio, si el sistema solo intercambia energía en forma de calor con sus alrededores es un sistema **cerrado**, lo que se genera cuando el tubo esta tapando y tiene una temperatura diferente a los alrededores. Por último si el sistema esta en un recipiente que no permite el intercambio de materia ni el de energía, al sistema se le llamará **aislado**, esta condición no es posible experimentalmente pero se aproxima al ponerle al tubo paredes aislantes como las de los vasos Delaware.

Ya que tanto el sistema como el estado están descritos en función de propiedades y condiciones, estas se pueden clasificar en varios grupos. Algunas pueden cuantificarse a través de mediciones como como volumen y masa mientras que otras a partir de relaciones con las primeras, sea la energía o temperatura (la dilatación del mercurio en el termómetro es lo que se mide para conocer la temperatura de un cuerpo no como tal la temperatura). Otra división de estas propiedades se da por la naturaleza aditiva de estas, si a un tubo de ensayo con agua se le agrega sal, la masa total del sistema dependerá de que tanta agua existía en el tubo y la cantidad de sal que se añadió siendo la masa final del sistema la suma de ambas. Por el contrario, si la masa de agua tenía una temperatura de 20°C y la sal de 30°C la temperatura total del sistema no será de 50°C . Aquellas propiedades que son aditivas y por lo tanto dependen de la extensión física del sistema son llamadas **propiedades extensivas** y las que no dependen de la extensión del sistema son llamadas **propiedades intensivas**.

5.2. Primera ley de la termodinámica

Comencemos analizando un sistema cerrado donde la energía total del sistema sea U y se llame **energía interna**. Cuando exista un diferencia de temperaturas entre este sistema y sus alrededores la energía pasará de uno al otro hasta que las temperaturas se igualen. Esta transferencia de energía se le llamará **calor q** y cuando la temperatura del sistema sea mayor nos referiremos a que el sistema *cederá* energía y será una cantidad negativa, de lo contrario el sistema *ganará* energía y será una cantidad positiva. En el caso donde exista una diferencia de fuerzas entre el sistema y los alrededores habrá una transferencia de energía en forma de **trabajo w** . Si la energía del sistema

disminuye, el trabajo se realiza *por* el sistema y si aumenta la energía del sistema el trabajo se realizó *sobre* el sistema. Por lo tanto, en un sistema cerrado, el cambio de energía interna solo se da por calor cedido o ganado y por el trabajo realizado por o sobre el sistema. De forma que tenemos la primera ley de la termodinámica, “*la energía no sea crea ni se destruye, sólo se conserva*” que matemáticamente se expresa como

$$dU = \bar{d}q + \bar{d}w \quad \text{integrando} \quad \Delta U = q + w \quad (5.1)$$

Donde

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (5.2)$$

$$\int_1^2 \bar{d}w = w \neq w_2 - w_1 \quad \text{ó} \quad \int_1^2 \bar{d}q = q \neq q_2 - q_1 \quad (5.3)$$

Aquí la d indica una diferencial exacta y por lo tanto su integral es como en la ecuación 5.2, mientras que \bar{d} es una diferencial inexacta y sus integrales no están definidas. Esta diferencial inexacta indica que el trabajo y el calor son **funciones de trayectoria** mientras que la energía interna es una **función de estado**, para conocer el cambio en la energía interna solo necesitamos saber las propiedades del sistema en el estado inicial y final mientras que para conocer cuánto calor se transfirió o cuánto trabajo se realizó, se requiere saber cómo se realizaron, de ahí que sean inexactas. Para entender esto, definamos trabajo como la energía requerida para mover un objeto de masa “ M ” una distancia “ h ”

$$w = -Mgh$$

Ya que el producto Mg es la fuerza requerida para mover al objeto, podemos reescribir esta ecuación si ocupamos la presión ejercida por esta fuerza sobre un cuerpo de área A y volumen Ah .

$$w = -\frac{Mg}{A}Ah = -P_{ext}\Delta V \quad (5.4)$$

Si la fuerza ejercida no es uniforme tendremos que

$$w = -\int_1^2 P_{ext}\Delta V$$

Por lo tanto, cuando se reduzca el volumen, el trabajo será una cantidad positiva (trabajo realizado sobre el sistema) ya que $\Delta V = V_{final} - V_{inicial}$ y $V_{final} < V_{inicial}$. En el caso de una

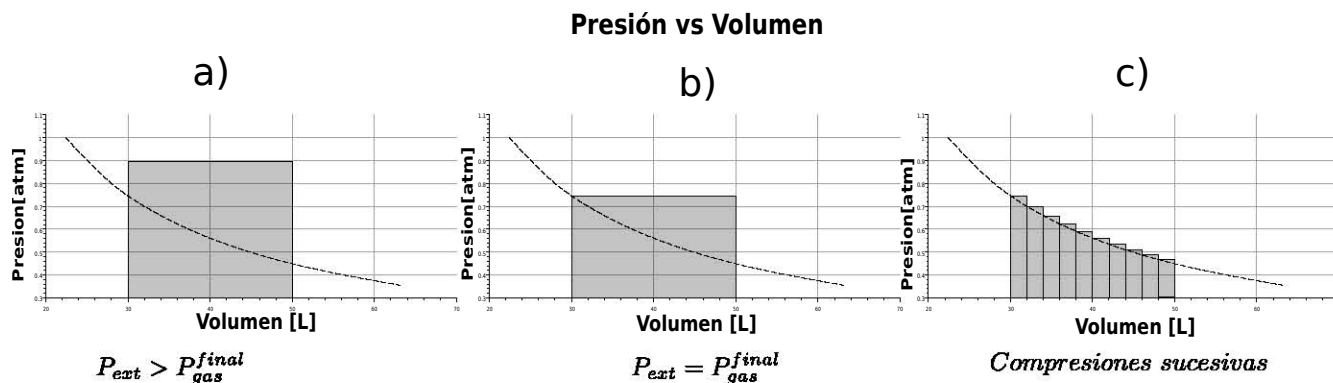


Figura 5.1: Trabajo realizado en una compresión isotérmica. La compresión se realiza de 63L a 22L a tres condiciones, a) presión externa de 0.9 atm (w_a), b) presión mínima de 0.72 atm (w_b) y c) en una serie de pasos ($\sum w_c$) donde $w_a > w_b > \sum w_c$.

compresión a temperatura y presión constantes el trabajo será el producto del cambio de volumen que se genera y la presión externa. Ya que un gas no se puede comprimir por debajo de la presión que ejercen las moléculas de dicho gas, la presión para comprimirlo tendrá que ser mayor a esta es decir $P_{ext} > P_{gas}^{final}$ ó $P_{ext} = P_{gas}^{final}$ y el trabajo realizado será el mostrado por los rectángulos de la figura 5.1. Para realizar el mínimo trabajo de compresión a presión y temperatura constante necesitaremos comprimir el gas en un serie de etapas donde se iguale la presión a la presión del gas, siendo el trabajo mínimo el que se realice siguiendo la curva de presión del gas. Este trabajo mínimo se conoce como trabajo *reversible* (5.5).

$$w_{rev} = - \int_1^2 P \Delta V \quad (5.5)$$

Como se comprime el pistón y no existe transferencia de calor el trabajo dependerá solo de los estados inicial y final haciendo que el cambio en el trabajo sea una diferencial exacta y del mismo modo para el calor se podrá calcula como diferencial exacta si no hay trabajo realizado en el sistema. Por lo tanto necesitamos saber como se realiza el trabajo y como se da la transferencia de calor para poder calcular la energía interna, esto implica conocer los cambios de temperatura, presión y volumen en el sistema. Sin embargo en muchos procesos, como en las reacciones químicas, la presión se mantiene constante (sistemas abiertos). En estos casos existe una transferencia de calor a presión constante la cual esta dada por el reacomodo de términos de la ecuación (5.1)

$$\dot{d}q_p = dU + \dot{d}w = dU + P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

Integrando esta definición de calor a presión constante tendremos una nueva función de estado llamada **entalpía H**

$$dH = \bar{d}q_p = dU + P_{ext} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \text{integrando} \quad H = U + PV \quad (5.6)$$

Aunque se puede realizar un procedimiento análogo para conocer la energía interna a partir de cambios con temperatura o volumen constante, estos no son usualmente ocupados.

5.3. Segunda ley de la termodinámica

Por si misma la energía no determina si un proceso es **espontáneo**, es decir, si un cambio ocurriría sin la necesidad de que se interactúe con el sistema. Un cubo de hielo que se derrite en una tarde calurosa o la oxidación de un metal en un ambiente húmedo son ejemplos de procesos que ocurren de manera espontánea en la naturaleza. Para determinar esta espontaneidad de un cambio en el estado del sistema se entendía que todos los sistemas tienden a un estado de mínima energía, lo cual en una mezcla de gases no es cierto. Al tener dos gases en bulbos separados por una boquilla, cuando se abre, los gases se mezclan y no existe una disminución en la energía del sistema. También, en el caso del cubo de hielo, este aumenta su temperatura y ya que la energía interna es proporcional de la temperatura, en este ejemplo tampoco existe un decremento en la energía. Lo que si se observa es que en estos casos es que se incrementa el “*desorden*” del sistema. La función de estado que nos da una idea sobre la espontaneidad o desorden se llama entropía y se define como

$$dS = \frac{\bar{d}q_{rev}}{T} \quad (5.7)$$

Para entender su origen, analicemos la transferencia de energía reversible en un gas ideal (transferencia mínima de energía). De acuerdo a la ecuación (5.1) tenemos que:

$$\bar{d}q_{rev} = dU - \bar{d}w_{rev}$$

Ocupando la definición de trabajo

$$\bar{d}q_{rev} = dU - \bar{d}w_{rev} = dU + PdV$$

Definiendo el cambio en la energía interna respecto a la temperatura como la capacidad calorífica a volumen constante “ $C_V(T)$ ” (5.8), donde (T) denota que es función de la temperatura.

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5.8)$$

Por lo tanto la transferencia de energía queda como

$$\dot{d}q_{rev} = C_V(T)dT + PdV$$

Ya que el trabajo reversible se logra cuando la presión externa es igual a la presión del gas, tenemos que

$$PV = nRT \quad (5.9)$$

$$\therefore \dot{d}q_{rev} = C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

Reacomodando la ecuación tendremos que

$$\frac{\dot{d}q_{rev}}{T} = \frac{C_V(T)}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

Siendo esta ecuación la definición de la **entropía S**

$$dS = \frac{\dot{d}q_{rev}}{T} = \frac{C_V(T)}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

Para entender su relación con la espontaneidad de un proceso, analicemos el cambio de temperatura en un sistema aislado donde tengamos dos componentes (A y B) que estén separados por una pared que solo permita el intercambio de energía. La suma de las energías internas es constante ya que el sistema es aislado, el volumen de cada componente no puede cambiar. Entonces la entropía total del sistema esta dada por

$$dU_A = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_A dS_A; \quad (dV_A = 0)$$

$$dU_B = \delta q_{rev} + \delta w_{rev} = T_B dS_B; \quad (dV_B = 0)$$

$$\therefore dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B}$$

Como cualquier cambio de un componente es inverso al del otro ($dU_A = -dU_B$)

$$dS = dU_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

Sea B el componente con una temperatura mayor, por la definición de calor y ya que no podemos realizar trabajo en el sistema, $1/T_B - 1/T_A < 0$ y como la temperatura final de B disminuye ($dU_B < 0$) tendremos que el cambio en la entropía de este proceso es positivo. Por el contrario, si $T_A > T_B$ entonces $dU_B > 0$ y el cambio de entropía permanece positivo. Por lo tanto, la entropía nos dice que siempre que dos cuerpos con diferentes temperaturas esten en contacto, el proceso espontáneo es la transferencia de calor del caliente al frío. Generalizando:

1. En un proceso espontáneo el cambio en la entropía debe ser positivo.
2. A pesar de que la energía permanece constante, la entropía aumenta generándose del mismo sistema y por lo tanto no es conservativa.
3. Cuando el sistema no pueda realizar más procesos espontáneos, el sistema llegará a un equilibrio con un máximo de entropía.
4. El cambio en la entropía sera nulo en el equilibrio y en procesos reversibles.

Para cualquier sistema, el cambio en la entropía tendra dos contribuciones. La primera dS_{prod} será la *producida* por el sistema en un proceso irreversible y la segunda dS_{int} la que se *intercambia* con los alrededores de manera reversible. La primera siempre será positiva y la segunda esta en función del calor transferido dado por la ecuación (5.7). Por lo tanto para un proceso irreversible tendremos que

$$dS_{prod} > 0 \quad y \quad dS_{int} = \frac{\dot{d}q_{rev}}{T}$$

Al juntar este balance con la definición de entropía tenemos la expresión matemática de la tercer ley la cual establece que “*existe una función llamada entropía cuyo cambio esta dado por la ecuación (5.10), donde la igualdad se mantiene en un cambio irreversible (ecuación 5.7)*”.

$$dS \geq \frac{\dot{d}q}{T} \quad \text{integrando} \quad \Delta S \geq \int \frac{\dot{d}q}{T} \quad (5.10)$$

5.4. Tercera ley de la termodinámica

Para un proceso reversible (transferencia de calor y trabajo mínimos), la energía interna puede reescribirse como

$$dU = \dot{d}q_{rev} + \dot{d}w_{rev}$$

Y de la segunda ley junto con la definición de trabajo podemos substituir tanto calor como trabajo.

$$dU = TdS - PdV \quad (5.11)$$

Debido a que las funciones de estado son diferenciales exactas, se pueden reescribir para obtener diferentes relaciones entre estas a través de sus definiciones y derivadas con las relaciones primarias y las relaciones de Maxwell [24]. De estas ocuparemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P(T)}{T} \quad (5.13)$$

Donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante. Por lo tanto podemos calcular el cambio en la entropía de un sistema partiendo de la integral de las ecuaciones (5.13) y (5.12)

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (5.14)$$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)dT}{T} \quad (5.15)$$

Fijando nosotros el valor de la entropía a 0K, tendremos que

$$S(T) = S(OK) + \int_0^T \frac{C_V(T)dT}{T} \quad (5.16)$$

A volumen constante.

$$S(T) = S(OK) + \int_0^T \frac{C_P(T)dT}{T} \quad (5.17)$$

A presión constante.

Siendo esta la tercera ley. *“Cada substancia tiene un entropía positiva finita que en el 0 kelvin se vuelve cero ($S(0K) = 0$), y así lo hace en el caso de un sólido cristalino perfecto”*

5.5. Potenciales termodinámicos

Las leyes anteriores describen el criterio de espontaneidad en un sistema aislado donde se mantiene presión o volumen constante. Para generalizar este criterio partamos de la versión diferencial de la ecuación (5.1)

$$dU = \delta q + \delta w$$

Sabemos por la ecuación (5.10) que el criterio de espontaneidad está dado por la entropía y la podemos relacionar mediante el calor transferido de un sistema

$$TdS \geq \delta q$$

Substituyendo δq de la primera ley tenemos que

$$TdS \geq dU - \delta w$$

Substituyendo también la definición de trabajo

$$TdS \geq dU - PdV$$

Colectando términos

$$0 \geq dU - PdV - TdS \tag{5.18}$$

Sea un proceso a volumen y temperatura constante el que se analice, la ecuación anterior se reduce a

$$0 \geq dU - TdS$$

Donde esta expresión es el criterio de espontaneidad definiendo otra función de estado llamada **energía de Helmholtz F** , para procesos a temperatura y volumen constantes.

$$F = U - TS \tag{5.19}$$

Por lo tanto, el criterio de espontaneidad para un sistema donde el volumen y la temperatura permanecen constantes será

$$dF \leq 0$$

Esta energía disminuirá hasta que todos los procesos espontaneos hayan ocurrido y llegará a un mínimo cuando el proceso este en equilibrio inverso a la entropía pero con las mismas generalizaciones. Cabe resaltar que en un proceso reversible el termino $\Delta U - q_{rev}$ es el trabajo reversible y por lo tanto igual a la energía de Helmholtz

La mayoría de los procesos químicos ocurren a presión y temperatura constantes en lugar de temperatura y volumen constantes, por lo tanto requerimos de una última función de estado que nos permita analizar este tipo de procesos. Partiendo de la ecuación (5.18)

$$dU \leq TdS - PdV \quad \text{ó} \quad dU - TdS + PdV \leq 0$$

Definamos la **energía de Gibbs G**, como

$$G = U - TS + PV \tag{5.20}$$

Donde la espontaneidad se da cuando esta energía es menor o igual a cero.

$$dG \leq 0$$

Tanto la energía interna, la entalpía, la entropía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs son llamadas potenciales termodinámicos ya que es la medida de lo que puede realizar un sistema.

5.6. Potencial químico

Si partimos de la definición de energía interna y sustituimos las definiciones de calor y trabajo tendremos que

$$dU = TdS - PdV$$

Donde se expresa que el cambio de la energía interna de un sistema abierto está dado por la transformación de diferentes tipos de energía como resultado de la primera ley de la termodinámica (térmica y mecánica). En esta ecuación tanto la presión como la temperatura son las razones de cambio o potenciales de volumen y entropía respectivamente. Para entender esto, ocupemos una relación directamente proporcional

$$V = V_i * n$$

Donde V es el volumen total de un sistema compuesto por n moléculas y V_i es el volumen ocupado por una molécula. Para conocer el volumen total del sistema tendremos que multiplicar el volumen unitario por el número de moléculas que exista. Mientras más grande sea V_i , menos moléculas ocupamos para llenar un mismo volumen final, es decir, V_i es la capacidad que tienen las moléculas para producir un cambio en el volumen total, siendo esto la definición de potencia. Según la Real Academia Española potencia es la capacidad para ejecutar algo o producir un efecto. Por lo tanto la presión es el potencial de trabajo ya que nos permite saber cuanto trabajo podremos realizar a partir de un cambio de volumen. Lo mismo ocurre con la entropía o el desorden del sistema y la temperatura, ya que la temperatura nos indica el cambio en la energía dado un cambio en la configuración del sistema medido a través de la temperatura. Para conocer el cambio en la energía del sistema por el cambio en el contenido de un componente se define otra función de estado llamada potencial químico μ_i , la cual se define para cualquier componente como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (5.21)$$

Al observar esta definición observamos que solo cuando definimos el potencial químico en función de la energía libre de Gibbs, se encuentra a presión y temperatura constante. Estas restricciones son las necesarias para definir al potencial químico como la energía de Gibbs parcial molar dada la definición de una propiedad molar parcial

$$\Phi = f_{(T,P,\sum n_i)} \implies \bar{\Phi}_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5.22)$$

Donde Φ es cualquier función de estado siendo sus variables temperatura, presión y número de moles. $\bar{\Phi}_i$ es la propiedad molar parcial asociada Φ del componente i . Usualmente el potencial químico es llamado la energía de Gibbs molar parcial.

5.6.1. Cálculo del potencial químico

Para poder calcular este potencial respecto a variables medibles, partimos de la definición de la energía de Gibbs (5.20) en su forma diferencial para un componente puro

$$dG = dU - SdT - TdS + VdP + PdV \quad (5.23)$$

Substituyendo la ecuación (5.11)

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.24)$$

Si la temperatura la mantenemos constante tendremos que

$$dG = VdP \quad (5.25)$$

Integrando desde un estado inicial a uno final

$$G^{final} - G^{inicial} = \int_{inicial}^{final} VdP \quad (5.26)$$

Para poder realizar esta integral, es necesario conocer como cambia el volumen respecto a la presión a través de ecuaciones que son llamadas *ecuaciones de estado*. Las **ecuaciones de estado** relacionan las propiedades termodinámicas fundamentales medibles entre ellas. La más simple es la **ley del gas ideal** (5.9)

$$PV = nRT$$

En esta ecuación, se considera al gas cuyas moléculas no interactúan entre sí. Recordando el capítulo de fuerzas intermoleculares esta suposición no modela la realidad, pero es nuestra aproximación matemática a la realidad. Por lo tanto tenemos que

$$G^{final} - G^{inicial} = \int_{inicial}^{final} \frac{nRT}{P} dP$$

Integrando

$$G^{final} - G^{inicial} = nRT \ln \left(\frac{P^{final}}{P^{inicial}} \right)$$

Estableciendo un estado inicial de referencia como el estado del gas sometido a 1 atm de presión tendremos que

$$G - G(T)^{\circ} = nRT \ln(P)$$

Siendo la energía de Gibbs de referencia G° solo función de la temperatura ya que fijamos la presión a 1 atmósfera, derivando respecto al número de moles a temperatura y presión constante

$$\mu = \mu(T)^{\circ} + RT \ln(P) \quad (5.27)$$

Supongamos que el gas lo tenemos en un compartimiento con una membrana permeable solo al componente 1 como el de la figura 5.2, la presión del lado izquierdo estará dada por la presión del componente 1 puro (P) mientras que la presión del lado derecho es función de la presión de todos los componentes ($P_T = P_1 + P_2 + \dots + P_m$). Donde

$$P_1 = x_1 P_T \quad (5.28)$$

En el equilibrio

$$P = P_1$$

Definamos al potencial químico del componente 1 puro como μ_1^* . Por la ecuación (5.27) sabemos que del lado izquierdo de la membrana tendremos que

$$\mu_1^* = \mu_1(T)^o + RT \ln(P) \quad (5.29)$$

Y en la mezcla

$$\mu_1^{mezcla} = \mu_1(T)^o + RT \ln(P_1)$$

Donde μ_1^{mezcla} es el potencial químico del componente i en una mezcla. Aplicando la relación (5.28) tendremos que

$$\mu_1^{mezcla} = \mu_1(T)^o + RT \ln(P_T) + RT \ln(x_1)$$

Cuando se tenga al componente 1 a una presión igual a la de la mezcla tendremos al componente puro, es decir, $P = P_T \rightarrow x = 1$ por lo que los primeros dos términos del lado derecho de la ecuación corresponderán con el potencial químico del componente 1 puro a la presión total.

$$\mu_i^{mezcla} = \mu_i(T, P)^* + RT \ln(x_i) \quad (5.30)$$

Donde $\mu^*(T, P)$ sería el potencial químico del componente i puro a una presión P . Para que la ecuación (5.29) la podamos aplicar a gases reales, tendríamos que ocupar otro tipo de ecuación de estado para poder realizar la integral de la ecuación (5.26). El cambio en la ecuación de estado genera la necesidad de tener parámetros para cada sustancia ya que estas ecuaciones tienen la

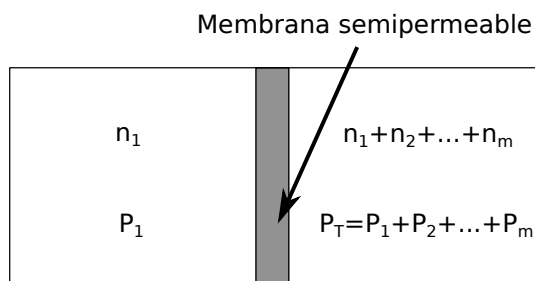


Figura 5.2: Presión de un gas en estado puro y en mezcla. A la izquierda el recipiente solo contiene el componente 1 mientras que del lado derecho una mezcla de m componentes divididos por una membrana permeable solo al componente 1

siguiente forma

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (5.31)$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + B_{2P(T)}P + B_{3P(T)}P^2 + \dots \quad (5.32)$$

Ecuación de van der Waals (5.31). Expansión viral (5.32). a , b y $B_{nP(T)}$ son parámetros que del sistema. Para evitar la búsqueda de estos parámetros por ecuación y sustancia se aproxima la presión calculada del gas a la “presión real” de este. El parámetro que realiza el ajuste es la **fugacidad** f por lo tanto ecuación (5.29) queda como

$$\mu = \mu^o + RT \ln(f) \quad (5.33)$$

Esta fugacidad se relaciona con la presión del gas ideal a través de una constante que nos sirve de proporción y se llama el **coeficiente de fugacidad** c_f de tal manera que

$$f = c_f P \quad (5.34)$$

En la ecuación (5.34) podemos ver que cuando $c_f \rightarrow 1$, la fugacidad es igual a la presión y se trata de un gas ideal. El coeficiente de fugacidad puede ser calculado a través del factor de compresibilidad Z ($Z = PV/nRT$) mediante

$$\ln c_f = \int_0^P \left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP$$

De manera analoga, para calcular el potencial químico en una mezcla ocuparemos la **actividad** a . Esta se relaciona con la concentración de la misma manera que la fugacidad y la presión, a través del **coeficiente de actividad** γ .

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (5.35)$$

Por lo que la ecuación (5.30) queda como

$$\mu_i^{mezcla} = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (5.36)$$

Para distinguir entre mezclas líquidas y mezclas gaseosas ocuparemos el termino disolución cuando sean líquidas y mezclas para referirnos a las gaseosas. Por lo tanto la ecuación (5.36) queda como

$$\mu_i^{soln} = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (5.37)$$

Para mezclas líquidas donde soln indica disolución.

5.7. Termodinámica de mezclas

Para poder analizar sistemas donde existan más de 2 componentes o una cambio en la composición del sistema (sistemas abiertos) necesitaremos introducir el potencial químico a los potenciales termodinámicos. Siendo la cantidad de cada componente medida por su **número de moles n**. Ocupando las relaciones primarias y de Maxwell [24] junto con la ecuación (5.1) tenemos que el cambio en la energía interna según sus variables en sistemas cerrados es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Si agregamos la composición como variable tendremos que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_1 \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq i} dn_i$$

Reescribiendo los potenciales termodinámicos para sistemas abiertos a presión constante tendremos que

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (5.38)$$

$$dH = TdS + PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (5.39)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (5.40)$$

$$dG = -SdT + PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (5.41)$$

Analizando la energía de Gibbs en sistemas abiertos a presión y temperatura constante tenemos

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (5.42)$$

Ocupando λ como un parametro de proporción del cambio de cada componente, es decir

$$\frac{n_i^{inicial}}{n_i^{final}} = \lambda$$

Donde el cambio del estado inicial al final esta dado por el cambio en λ

$$dn_i = n_i^{inicial} d\lambda$$

Debido a que la energía de Gibbs solo depende de la composición en este análisis, es una propiedad extensiva y su cambio también esta dado por λ por consiguiente $dG = Gd\lambda$. Entonces

$$\int_{inicial}^{final} Gd\lambda = \int_{inicial}^{final} \sum_{i=1}^m n_i \mu_i d\lambda$$

Separando variables de integración

$$G \int_{inicial}^{final} d\lambda = \sum_{i=1}^m n_i \mu_i \int_{inicial}^{final} d\lambda$$

Integrando tenemos que la energía de Gibbs se puede definir como

$$G(T, P, \sum n_i) = \sum_{i=1}^m \mu_i n_i \quad (5.43)$$

Al diferenciar esta ecuación tendremos que el cambio en la energía de Gibbs esta dado por la contribución del potencial químico y la composición.

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^m n_i d\mu_i$$

Si a esta ecuacion le restamos (5.42) tendremos que

$$\sum_{i=1}^m n_i d\mu_i = 0 \quad (5.44)$$

La cual es la **ecuación de Gibbs-Duhem**. Por lo tanto, el cambio en el potencial químico de un componente esta dado por el cambio de todos los demás componentes. En un caso binario, tendríamos que dado el potencial químico de un componente y la composición del sistema podremos calcular el potencial químico del otro componente. Dividiendo (5.44) por el número total de moles de todos los componentes n

$$\text{Sea } x_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{donde } n = \sum_1 n_i \quad \therefore \quad \sum_1 x_i d\mu_i = 0 \quad (5.45)$$

Donde x_i es la fracción del componente “ i ” en el sistema. Bajo la definición de la ecuación (5.45), x_i se refiere a la composición molar pero esta se puede extender para composición masa.

5.8. Equilibrio químico

Como se mencionó anteriormente, los sistemas homogéneos o heterogéneos no se pueden definir por su apariencia solamente. Muchas veces los sistemas heterogéneos se observan homogéneos pero es debido a están en un estado de transición, es decir, están fuera del equilibrio. Por lo tanto, es necesario saber si el sistema de estudio esta o no en el equilibrio. Supongamos un sistema de dos fases líquido-vapor o dos líquidos inmiscibles (del latín “*in-*” sin y “*miscibilis*” mezclar) α y β . La energía total de Gibbs sera

$$G = G^\alpha + G^\beta$$

Sean n_i^α las moles del componente “ i ” en la fase alfa y n_i^β las moles del componente “ i ” en la fase beta. Si hacemos que una cantidad de moles pasen de la fase alfa a la beta, suponiendo que las fases α y β estén en un recipiente cerrado $-dn_i^\alpha = dn_i^\beta$, a presión y temperatura constante

$$\begin{aligned}
 dG &= dG^\alpha + dG^\beta \\
 &= \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i^\alpha + \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_i^\beta} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i^\beta \\
 &= -\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta
 \end{aligned}$$

Para que este proceso sea espontaneo $dG < 0$, es decir

$$(\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta < 0$$

Dado que $dn_i^\beta > 0$ tendremos que

$$(\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) < 0$$

Por lo tanto, para que el ingreso del componente i en la fase β sea espontáneo se requiere que

$$\mu_i^\beta < \mu_i^\alpha$$

Esta es la importancia del potencial químico ya que nos dice que un material pasara de una fase a otra de manera espontanea de una fase donde su potencial químico es mayor a otra donde es menor. En el equilibrio sabemos que

$$dG = 0$$

Por lo tanto

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

En el equilibrio. Generalizado a sistemas con ϕ fases tenemos que

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\phi \quad (5.46)$$

5.9. Regla de las fases

El número de fases en el equilibrio, dentro de las que se podrá mover un componente dada una temperatura, presión y composición, se puede determinar a través de un análisis matemático en el

equilibrio. Supongamos que tenemos un sistema cerrado donde hay “m” número de componentes y “ ϕ ” número de fases donde todos los componentes están repartidos en todas las fases. Las variables necesarias para definir el estado del sistema son temperatura, presión y la composición de cada componente. Si cada composición la denotamos por su fracción tendremos el siguiente arreglo de composiciones

$$\begin{array}{cccc} x_1^\alpha & , & x_1^\beta & , \dots , & x_1^\phi \\ x_2^\alpha & , & x_2^\beta & , \dots , & x_2^\phi \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_m^\alpha & , & x_m^\beta & , \dots , & x_m^\phi \end{array}$$

Donde el subíndice indica el componente y el superíndice la fase. Dado que

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_m^\alpha = 1 \quad (5.47)$$

Una de las composiciones de un componente en una fase será función de las otras, es decir

$$x_m^\alpha = 1 - \dots - x_1^\alpha - x_2^\alpha \quad (5.48)$$

Por lo tanto, por cada fase tendremos $m - 1$ fracciones independientes, siendo el número total de composiciones desconocidas $\phi(m - 1)$. Ya que las variables incluyen a la presión y a la temperatura, el número de variables independientes que tendremos es $\phi(m - 1) + 2$.

Ya que el sistema se encuentra en el equilibrio podremos hacer el siguiente arreglo de ecuaciones (igualdades)

$$\begin{array}{cccc} \mu_1^\alpha & = & \mu_1^\beta & = \dots = \mu_1^\phi \\ \mu_2^\alpha & = & \mu_2^\beta & = \dots = \mu_2^\phi \\ \vdots & & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_m^\alpha & = & \mu_m^\beta & = \dots = \mu_m^\phi \end{array}$$

Y tal como en el caso de la composición de un componente por fase, habrá $\phi - 1$ equilibrios independientes, ya que uno lo podemos describir en términos de los demás. Dado el número de componentes m , los equilibrios que se podrán plantear son $m(\phi - 1)$. Según el teorema fundamental del álgebra, que no se demostrará en este estudio, **todo polinomio de grado n tiene n raíces independientes** lo que en lengua vernácula se traduce a *en un sistema de n incógnitas, n ecuaciones deben definirse para que éste quede definido*. Para cumplir con esto, algunas variables las tendremos que especificar de antemano, de lo contrario todo se tendrá que suponer y no

será un caso real . A estas variables que tendremos que conocer para poder determinar el sistema les llamaremos **grados de libertad** “ \mathfrak{S} ”. Las demás variables que podremos resolver a partir de las ecuaciones de equilibrio serán las incógnitas del sistema y según el álgebra tendremos que

$$\text{Grados de libertad} = \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones}$$

Por lo tanto, en el caso analizado tendremos que

$$\mathfrak{S} = \phi(m - 1) + 2 - m(\phi - 1)$$

Colectando términos

$$\mathfrak{S} = m - \phi + 2 \tag{5.49}$$

Siendo esta la *regla de fases de Gibbs*. En el caso de que la presión y temperatura sean constantes los grados de libertad quedan como

$$\mathfrak{S} = m - \phi \tag{5.50}$$

Con esta regla, podremos distinguir el comportamiento heterogéneo. Sea un sistema de 3 componentes a analizar. Según la ecuación (5.50), $m = 3$. Si el sistema se encuentra en 1 sola fase ($\phi = 1$) $\mathfrak{S} = 2$, por lo que habrá de establecer la composición de 2 componentes para tener el estado de la mezcla definido. Si cambiamos y $\phi = 2$ el sistema habrá **segregado** (separación física de las fases por inmiscibilidad generando mezclas heterogéneas) y se tendrá que especificar la composición de 1 solo componente por que las otras dos quedaran fijas debido a el equilibrio presente en las dos fases. Al llevar al sistema a 3 fases, los grados de libertad serán nulos y no tendremos que especificar las composiciones del sistema para poder definirlo puesto que existirá un solo estado del sistema con esta característica ($\mathfrak{S} = 0$). Finalmente si observaremos una mezcla de 3 componentes separada en 4 o más fases se deberá a que alguna interfase tarda en segregar.

Diagramas de fase

La representación de las fases de un sistema se realiza mediante los llamados **diagramas de fases**, que son espacios geométricos donde se grafican las variables necesarias para definir los estado de equilibrio en un sistema. Estos diagramas se clasifican dependiendo el número de componentes existentes en el sistema, siendo el más básico el de 1 componente. Las variables con los que se suele definir al sistema, y que por lo tanto se usan en los diagramas de fases, pueden ser intensivas o extensivas siendo por lo general P , T y composición (diagramas $P T x$). Aunque también se pueden graficar diagramas $P - H$, $\mathcal{H} - T$, etc., que son variaciones del diagrama $P T x$ donde las variables adicionales son funciones de las primeras.

6.1. Diagramas de 1 componente

La figura 6.1 es un ejemplo clásico de un diagrama de fases PVT para un componente donde se expresa el volumen respectivo de cada fase en lugar de la composición. El diagrama presenta las regiones geométricas que delimitan las fases líquida, sólida, vapor y gas. Usualmente este sistema no se representa en las tres dimensiones de PVT por la complejidad que conlleva, ocupándose las proyecciones del diagrama central que son los diagrams $P - V$, $P - T$ y $T - V$.

6.1.1. Diagramas con variables intensivas

En el diagrama $P - T$ (figura 6.1 izquierda) para que el sistema quede definido en una fase necesitamos especificar dos variables, recordando que $m = 1$, $\phi = 1$ y por lo tanto $\mathfrak{S} = 2$. Por ejemplo para definir al sistema en fase sólida podremos dar temperaturas bajas y cualquier presión o si definimos a el sistema en fase líquida tendremos que especificar temperaturas medias y altas presiones. Por otro lado, si el sistema se encuentra en cualquiera de los *estados de transición* (sublimación, fusión, vaporización, etc.) se requeriría de especificar presión o temperatura ya que

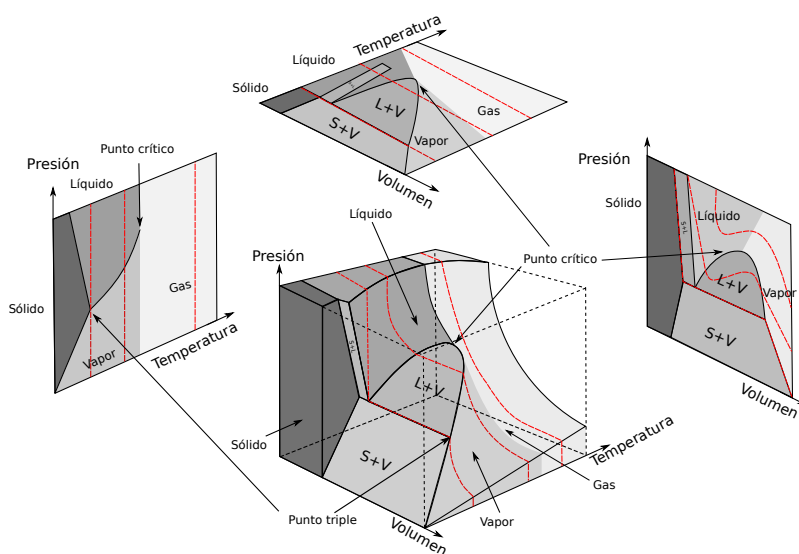


Figura 6.1: Diagrama de fases PVT (presión, volumen y temperatura) de un solo componente. En el centro se muestra el diagrama tridimensional con sus proyecciones sobre los planos $P - V$, $P - T$, y $T - V$. Las letras V,S,L corresponden a las abreviaciones de las fases vapor, sólido y líquido. Modificado de Guerasimov et al. [30].

la otra quedará determinada en el equilibrio que se establece entre las dos fases. Esto lo vemos, por ejemplo, en la línea de vaporización ya que a una presión determinada (1 atm) sólo existirá una temperatura a la cual habrá ebullición del líquido o condensación del vapor ($100^{\circ}C$ para el agua). Estas líneas o curvas, son llamadas también como **curvas de segregación de fases**, pues es donde el sistema pasa de estar de 1 fase a dos fases homogéneas. Ahora, si analizamos el sistema en la intersección de las líneas de transición de fases llamado *punto triple*, el sistema existirá en tres fases (sólido, líquido y vapor) sin la necesidad de especificar la presión o temperatura ya que el sistema queda definido por este estado de tres fases en un solo punto. Este tipo de estados del sistema donde $\mathfrak{S} = 0$ y líneas de segregación de fases se unen, dependiendo del diagrama tendrán un nombre específico pero en general se llaman **puntos críticos**.

6.1.2. Diagramas con variables extensivas

A partir del diagrama $P - V$ y $V - T$ las regiones de transición dejan de ser curvas y pasan a ser áreas donde se tienen en equilibrio las dos fases que las contienen, ejemplo de esto son las regiones de equilibrio sólido-vapor (S+V), sólido-líquido (S+L) y líquido-vapor (L+V). La razón de esto se debe a que en los diagramas $P - V$ y $V - T$ se emplean variables extensivas del sistema para delimitar las regiones de equilibrio mientras que en el diagrama $P - T$ solo se emplean

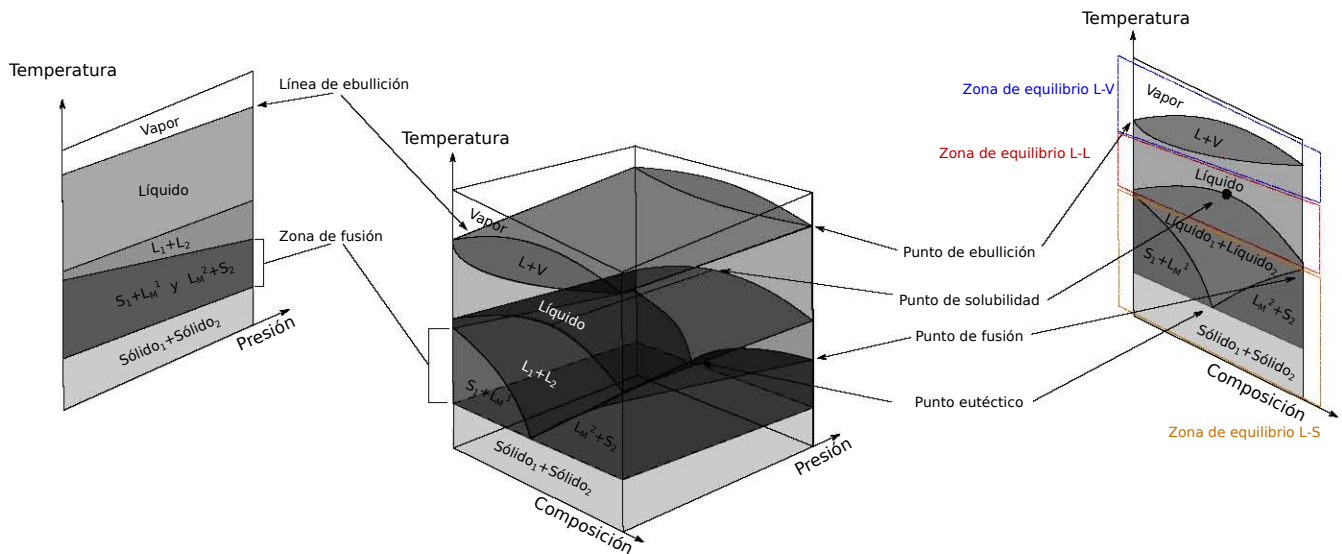


Figura 6.2: Diagrama de fases PTx (presión, temperatura y composición) de dos componentes. En el centro se muestra el diagrama tridimensional con sus proyecciones sobre los planos P-T, y T-x. Modificado de Guerasimov et al. [30].

variables intensivas. La regla de fases de Gibbs, desarrollada en este estudio, sólo se aplica cuando el estado del sistema se define con variables intensivas. Al aplicar la regla de las fases en estas regiones de segregación, ahora áreas de segregación, los grados de libertad siguen siendo 1, pero ya que nos encontramos en una región delimitada por una área tendríamos que especificar presión o temperatura y forzosamente un volumen para que el estado del sistema quedara definido, indicando $\mathfrak{S} = 2$. Para definir la regla de fases en variables extensivas se debe incluir el balance de materia, el cual fija las cantidades de cada fase, es decir, el volumen. Igualmente podemos observar esto en el punto triple cuando se proyecta como línea en los diagramas $P - V$ y $V - T$.

6.2. Diagramas de 2 componentes o “binarios”

Las regiones que delimitan las fases están en función de las propiedades de cada componente que se analice y por lo tanto la estructura del diagrama difiere para cada sustancia a analizar. En el ejemplo anterior (figura 6.1) y en los siguientes se presentan los comportamientos reportados más frecuentemente. Al añadir un componente más al sistema, las variables más usuales para la representación del diagrama de fases son P, T y composición de cada componente. Para dos o más componentes, ya no se grafican un diagrama que contenga toda la información del sistema (extensiva e intensiva) ya que se ocuparían 4 dimensiones (P, T, x y V).

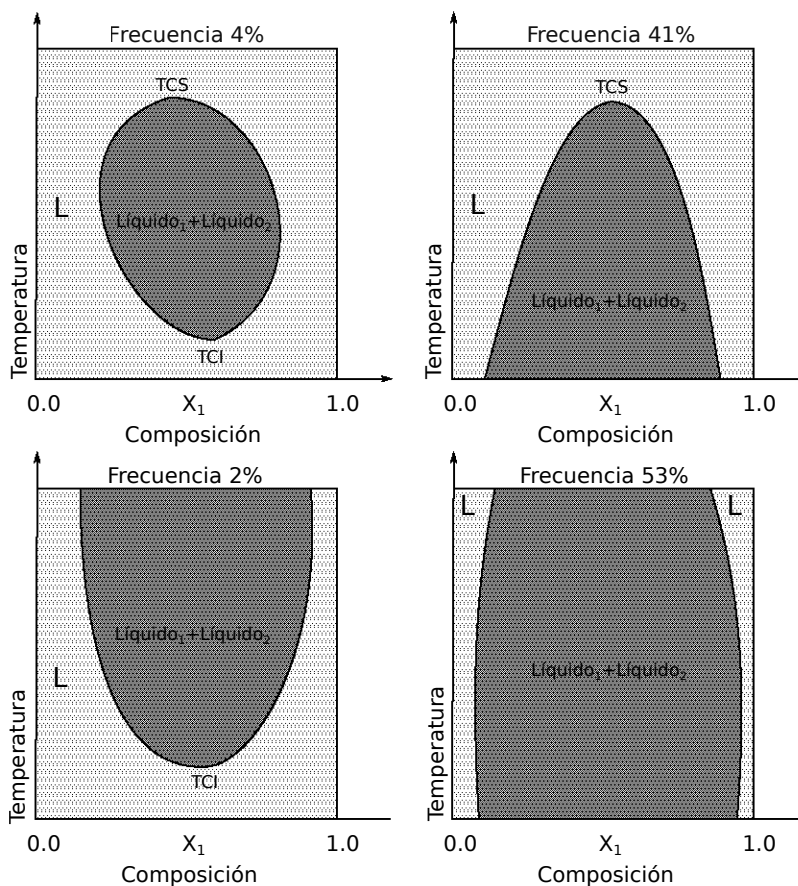


Figura 6.3: Diagramas de fases temperatura-composición ($T - x$) para dos componente. El comportamiento de este tipo de sistemas se presenta en función de la frecuencia con lo que se reportan en la literatura. Tomado de Soerensen 1079[28].

6.2.1. Regiones de equilibrio

Debido a la dificultad que conlleva incluir la extensión del sistema al analizarlo con la regla de fases intensiva, suele omitirse V y se construyen diagramas PTx como el de la figura 6.2 donde solo se incluyen variables intensivas. Las mismas observaciones sobre las fases y los grados de libertad en cada región aplican en este diagrama ya que no se incluye un eje de variables extensivas. Podemos ver en este diagrama las zonas de transición expandidas de líneas en el diagrama $P-T$ a áreas en la proyección $T-x$. En este diagrama, al igual que los anteriores, podemos observar puntos críticos del sistema llamados punto eutéctico (temperatura de fusión de la mezcla de sólidos menor al de los componentes puros) y punto de solubilidad (temperatura a la cual, los dos líquidos son miscibles). Debido a la importancia de cada equilibrio presente en este diagrama (*equilibrio líquido-vapor "ELV"*, *sólido-líquido "ESL"* y *líquido-líquido "ELL"*) suele separarse en tres regiones

marcadas en la figura 6.2 por las líneas azul ELV, amarillo ESL y rojo ELL. El ELL es el motivo de este trabajo por lo que se hace énfasis en él.

$$ELV \text{ Equilibrio líquido - vapor} \quad (6.1)$$

$$ESL \text{ Equilibrio sólido - líquido} \quad (6.2)$$

$$ELL \text{ Equilibrio líquido - líquido} \quad (6.3)$$

Como se mencionó antes, el comportamiento de las regiones en el diagrama de equilibrio se basa en las propiedades de las sustancias que se analicen en el diagrama. La curva de segregación en esta parte del diagrama (ELL) que separa la región donde el sistema se encuentra en dos fases con la región donde el sistema está en una sola fase se llama curva de solubilidad. En la figura 6.2 se presenta un ELL donde los líquidos son inmiscibles a temperaturas bajas y conforme se aumenta la temperatura del sistema pasa a una región de miscibilidad total por lo que la curva de solubilidad es convexa respecto al plano de la composición y el punto crítico es llamado *temperatura crítica superior* “**TCS**”. Otro tipo de comportamientos en este equilibrio se presentan en la figura 6.3. El tipo más frecuente de este tipo de diagramas (T-x en ELL) es donde la región de inmiscibilidad se extiende en todo el intervalo de temperaturas donde la mezcla es líquida (figura 6.3 inferior derecha) donde no existen puntos críticos de solubilidad. Por último, los diagramas T-x menos frecuentes es donde se presenta una curva de solubilidad cóncava con una *temperatura crítica inferior* “**TCI**” y los que presentan tanto una TCS como TCI envolviendo la región de inmiscibilidad en un área ovoide.

$$TCS \text{ Temperatura crítica superior} \quad (6.4)$$

$$TCI \text{ Temperatura crítica inferior} \quad (6.5)$$

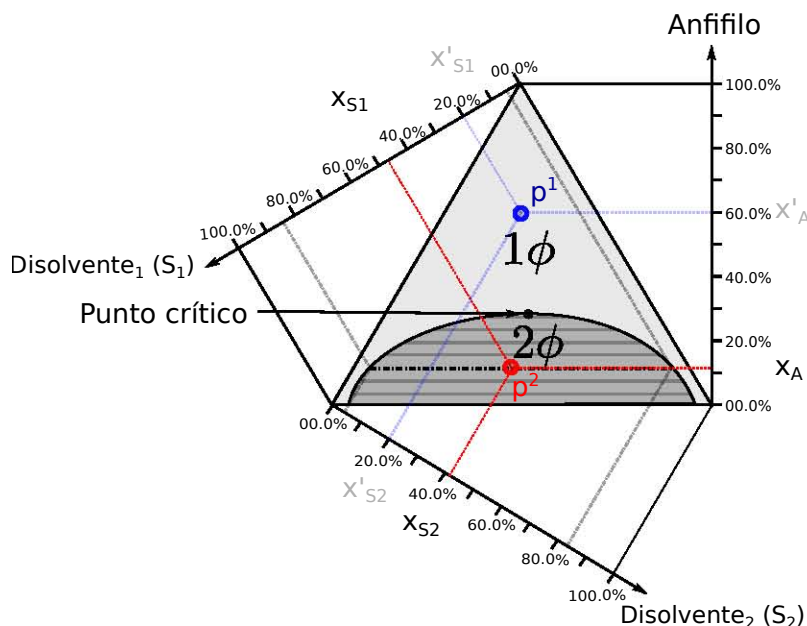


Figura 6.4: Diagrama de 3 componentes en función de su composición con un comportamiento típico.

6.3. Diagramas de 3 componentes o “ternarios”

Al añadir otro componente al sistema llegamos a un tipo de diagramas de fase con mayor relevancia en este estudio llamados *diagramas ternarios*. La representación deja de ser cartesiana y ocupa el hecho de que la composición del sistema se puede expresar por la *fracción de cada componente* “ x_i ” y se deja temperatura y presión constantes, para graficarlo en un plano. Los valores que pueda tomar la fracción quedarán entre 0 y 1 o 0% y 100%. Por lo tanto se puede dibujar un triángulo equilátero cuyos vértices representen una fracción de 100% de un componente. Analicemos entonces las regiones de este diagrama.

- En el punto 1 (p^1) de la figura 6.4 tenemos que el sistema se encuentra en 1 fase (1ϕ ó $\phi = 1$), de la ecuación (5.50), $\mathfrak{S} = 2$ por lo dos composiciones son necesarias para que el sistema quede definido. Si establecemos $x_{S_1} = 20\%$ y $x_{S_2} = 20\%$, ocupando la ecuación (5.47) o (5.48) tendremos que $x_A = 100\% - 20\% - 20\% = 60\%$, quedando el sistema definido.
- En el punto 2 (p^2), el sistema se encuentra en 2 fases (2ϕ ó $\phi = 2$) siendo $\mathfrak{S} = 1$. Por lo tanto solo tenemos que asignar el valor a una composición para que quede determinado el estado del sistema por las *líneas de unión*, es decir, si $x_A \approx 11\%$ el estado del sistema será:

1. Fase 1

a) $x_{S_1} \approx 84\%$

b) $x_{S_2} \approx 5\%$

2. Fase 2

a) $x_{S_1} \approx 5\%$

b) $x_{S_2} \approx 84\%$

- Por último, en el punto crítico $\mathfrak{S} = 0$ y ϕ debe ser 3 quedando el estado del sistema definido sin necesidad de especificar cualquier otra variable.

En este tipo de diagramas, la composiciones de las dos fases que se encuentran al interior de la región delimitada por la curva de segregación o “domo” están dadas por la naturaleza del anfifilo que establece un equilibrio en ambas fases. Este equilibrio se representa en el diagrama ternario mediante “**líneas de unión**” y son el reparto del anfifilo en los dos disolventes. En la figura 6.4 son las líneas de negras dentro de la región de dos fases y las composiciones de las dos fases son aquellas dadas por la intersección de las líneas de unión con el domo. Estas líneas conforme se acercan al domo, tienden hacia el punto crítico donde se encuentra la región de tensión superficial ultrabaja. Estas líneas de unión y la ubicación del punto crítico resumen las propiedades del anfifilo.

6.3.1. Diagramas de Winsor

Este comportamiento de las líneas de unión y el anfifilo se describen de manera general por los llamados “**diagramas de Winsor**” (ver figura 6.6). Estos diagramas contienen los tres comportamientos de los diagramas ternarios mas comunes citados en la literatura. Otros tipos de comportamientos reportados en la literatura se presentan en la figura 6.5.

- *Winsor tipo I* (figura 6.6 centro). Presenta un punto crítico sobre el lado derecho del domo y líneas de unión con pendiente negativa. Al establecer la composición de anfifilo como variable única del estado del sistema, podemos ver que el anfifilo es más soluble en el *disolvente*₁ que en el *disolvente*₂ ya que cualquier línea de unión que pase por una composición de anfifilo, establece una reparto donde la concentración del anfifilo es mayor del lado izquierdo que del derecho. Suponiendo que la línea de unión que pasa por la composición de anfifilo que nosotros fijemos sea la línea roja del diagrama centro de la figura 6.6, las composiciones de equilibrio serán:

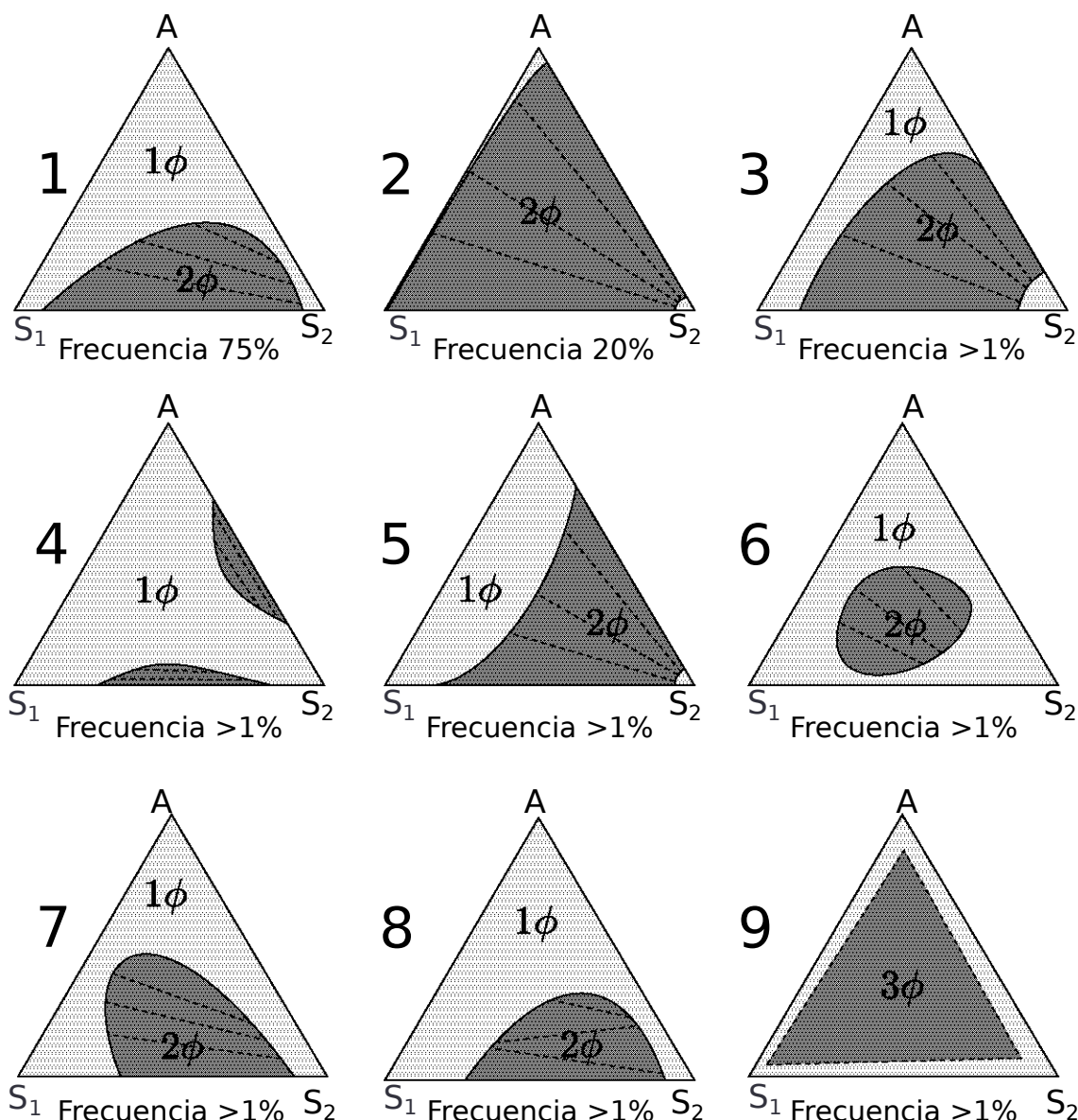


Figura 6.5: Los nueve tipos de diagramas ternarios que se encuentran en la literatura en función de la frecuencia con la que se reportan en la literatura. En 2, 3 y 5 se observa que el anfifilo es totalmente soluble en el disolvente 1 y parcialmente soluble al disolvente 2 ya que la región de dos fases incluye la arista *anfifilo* – *disolvente*₁. En 4 se muestra un diagrama donde los componentes son mayormente solubles en todas proporciones salvo pequeñas regiones cerca de la región *anfifilo* – *disolvente*₂ y *disolvente*₁ – *disolvente*₂ lo que nos indica una solubilidad total entre el anfifilo con el *disolvente*₁. En 6 se observa que todos los componentes son solubles en mezclas binarias (aristas del triángulo) pero existe una región al interior del diagrama donde son insolubles formando dos fases. En 7 se observa un comportamiento del tipo Winsor con un domo asimétrico mientras que 8 no es tipo Winsor ya que las líneas de unión cambian su pendiente conforme se acercan al punto crítico. Por último existen diagramas ternarios donde el interior de este representa una región de tres fases (9). Tomado de Soerensen 1979 [28]

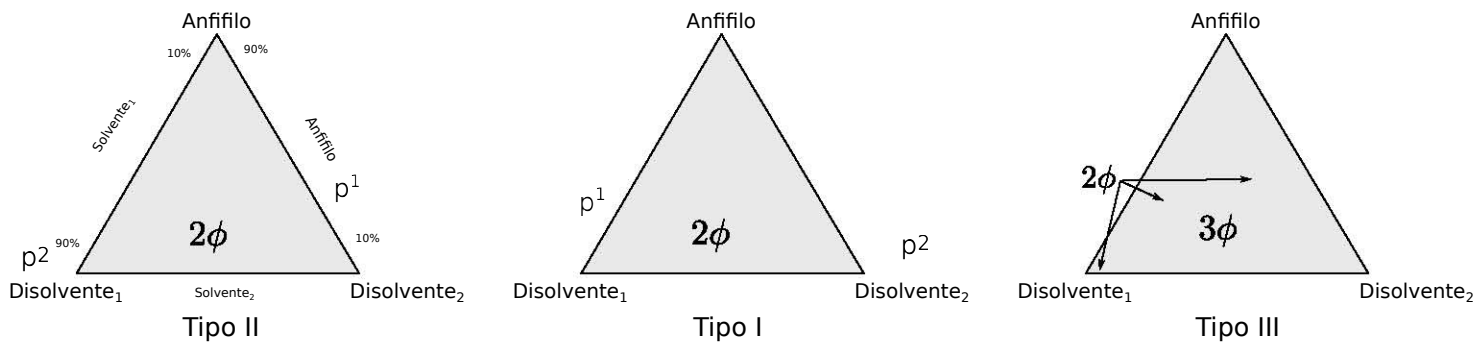


Figura 6.6: Los tres tipos de diagramas según Winsor en función de las fases que presenta y la preferencia del anfifilo por uno de los disolventes

Punto 1

- $x_{S_1} \approx 60.0\%$
- $x_{S_2} \approx 12.0\%$
- $x_A \approx 28.0\%$

Punto 2

- $x_{S_1} \approx 4.5\%$
- $x_{S_2} \approx 95.0\%$
- $x_A \approx 0.5\%$

- *Winsor tipo II* (figura 6.6 izquierda). Presenta el caso contrario al Winsor tipo I ya que el anfifilo es más soluble en el *disolvente₂*. Analizándolo como el caso anterior, ubicando un composición que coincida con la línea de unión en rojo. Las concentraciones de las dos fases que segregan en el sistema son:

Punto 1

- $x_{S_1} \approx 58.0\%$
- $x_{S_2} \approx 14.0\%$
- $x_A \approx 28\%$

Punto 2

- $x_{S_1} \approx 95\%$
- $x_{S_2} \approx 4.5\%$
- $x_A \approx 1\%$

- *Winsor tipo III* (figura 6.6 derecha). Presenta una zona de tres fases en equilibrio rodeada de regiones de 2 fases. Para las regiones de 2 fases ya conocemos las condiciones de equilibrio que se establecen por las líneas de unión. Para la región de 3 fases, las concentraciones al equilibrio de estas fases están determinadas por los vértices del triángulo interior que delimita esta región. Esto significa que siempre que el sistema se encuentra en esta región, sin importar la concentración inicial tenderá a segregarse en tres fases con esas concentraciones.

6.3.2. Diagramas ternarios en función de la temperatura

Finalmente, se puede conformar un diagrama tridimensional que incluya el comportamiento del diagrama ternario respecto a la temperatura donde se analiza toda la información de este tipo de sistemas. Estos diagramas *prismáticos* (figura 6.7) incluyen los diagramas de Winsor y los diagramas $T - x$ donde se hace énfasis en el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del anfifilo. En la figura 6.7 se observa un diagrama que a temperaturas bajas el anfifilo y el *disolvente*₁ son totalmente solubles mientras que el anfifilo y el *disolvente*₂ o el *disolvente*₁ y el *disolvente*₂ son parcialmente insolubles. A temperaturas altas se invierte el comportamiento y el anfifilo es totalmente soluble en el *disolvente*₂ mientras que ahora es insoluble en el *disolvente*₁, conservándose la insolubilidad entre los disolventes. Conforme se aumenta la temperatura van apareciendo los puntos críticos del sistema y es en el que aparece a la temperatura más baja donde la tercera fase es incipiente (punto crítico). Entre la T_{min} y la T_{max} se encuentra la zona donde se encuentran los Winsor tipo III siendo la línea que une a todos los puntos críticos de diagramas Winsor tipo I *curva de críticos* α y en el comportamiento inverso al bajar la temperatura desde la T_{max} se origina la *curva de críticos* γ . Al realizar cortes transversales del diagrama prismático observaremos los diagramas $T - x$. En la figura 6.7 se observa que el par *anfifilo* – *disolvente*₁ presenta un comportamiento $T - x$ correspondiente a aquellos con frecuencia del 2% o con TCI mientras que el par *anfifilo* – *disolvente*₂ tiene un comportamiento perteneciente a los de frecuencia del 41% o con TCS y el par de disolvente presenta un comportamiento sin temperaturas críticas. Por último, al definir las relaciones de disolventes o de tensoactivo en disolución de un disolvente cuando realicemos un corte al interior del prisma observaremos un diagrama $T - x$ parecido al de frecuencia 4% o con TCI y TCS con la modificación de que en lugar de englobar una región de dos fases sera de tres. La **relación de disolventes** “ α ” se define como

$$\alpha = \frac{n_{disolvente_1}}{n_{disolvente_1} + n_{disolvente_2}} \quad (6.6)$$

Y la **fracción del tensoactivo** “ ξ ” presente en una disolución de un disolvente como

$$\xi = \frac{n_{anfifilo}}{n_{anfifilo} + n_{disolvente_1}} \quad (6.7)$$

En la figura 6.7 vemos un plano con una $\alpha \approx 0.5$ donde se ve el comportamiento antes descrito (diagrama pseudo-binario con TCI y TCS).

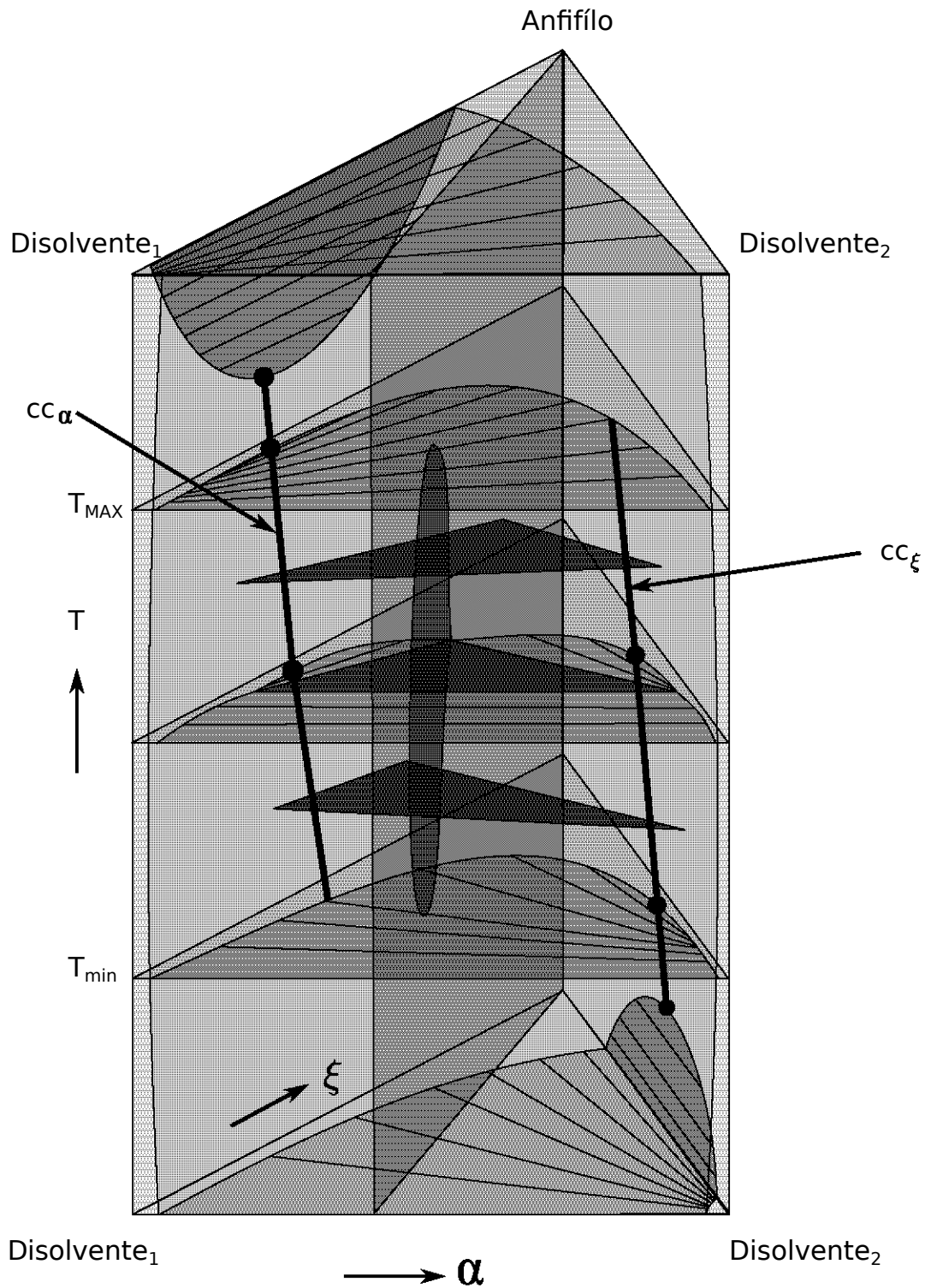


Figura 6.7: Diagrama de 3 componentes en función de su composición y temperatura. Se presentan los diferentes comportamientos que presenta el sistema al modificar la temperatura. Modificado de Kahlweit [13]

6.4. Diagramas de 4 componentes o “seudo-ternarios”

En el caso de mezclas de 4 componentes, se realizan diagramas que resuman de manera gráfica todos los comportamientos presentes en el sistema a una temperatura y presión constantes. Estos suelen representarse en tres dimensiones mediante diagramas *tetraédricos* donde cada arista de la pirámide representa un componente. La representación de estos diagramas requiere del conocimiento de la ubicación de todas las fases dado el plano ternario sin un de los componentes y como evolucionan estas al añadir el cuarto componente. Para dar el comportamiento a través de cambios en la temperatura y presión, es necesario representar tantos tetraedros como temperaturas o presiones se analicen. Otra forma de representarlos es mediante el uso de **seudo-componentes**. Estos pseudo-componentes son mezclas de composición conocida de dos o más sustancias. Determinada la concentración de la mezcla que será el pseudo-componente, se aplican los mismos criterios que en los diagramas ternarios. Con estos pseudo-componentes se puede lograr la representación de diagramas de “ m ” componentes.

Criterio de segregación

7.1. Energía de Gibbs de Mezclado

Todos estas regiones de equilibrio presentadas en los diagramas de fase se basan en la estabilidad del sistema para permanecer en 1 fase o segregarse en 2 o más. Para conocer si un sistema segregara, empecemos por calcular la energía de Gibbs que se requiere para mezclar 2 componentes en una mezcla homogénea ($\phi = 1$). En esta, el estado inicial es donde se tienen a las sustancias separadas puras. En el estado final, se tendrá la mezcla de ambos componentes en 1 fase, para este caso (disolución ideal) tendremos que a presión y temperatura constante

$$G^{inicial} = \mu_1^* n_1 + \mu_2^* n_2$$

$$G^{final} = n_1 \mu_1^{mezcla} + n_2 \mu_2^{mezcla}$$

Ocupando la ecuación (5.30)

$$G^{final} = n_1(\mu_1^* + RT \ln x_1) + n_2(\mu_2^* + RT \ln x_2)$$

Calculando la diferencia y colectando terminos recordando que $n_1 = x_1 n$, obtendremos la **energía de Gibbs de mezclado ideal** ΔG^M es

$$\Delta G^M = G^{final} - G^{inicial} = nRT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (7.1)$$

Siendo esta energía de Gibbs de mezclado para un sistema multicomponentes

$$\Delta G^M = nRT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (7.2)$$

7.1.1. Funciones de exceso

La ecuación (7.1) es para un comportamiento ideal y aplicable para cualquier fase homogénea retomando la ecuación (5.46). Las ecuaciones que son para sistemas reales toman en cuenta las fuerzas intermoleculares mediante parámetros experimentales. En una mezcla de líquidos este problema se acentúa, ya que en el líquido, las fuerzas intermoleculares tienen un mayor efecto. Esta desviación en los cálculos, sin introducir ecuaciones de estado con parámetros para cada sustancia, se logra resolver al decir que existe una diferencia entre las propiedades reales e ideales, esta diferencia es llamada una “**función de exceso** Φ^E ” expresada como

$$\Delta \Phi^E = \Phi^{real} - \Phi^{ideal} \quad (7.3)$$

Haciendo el procedimiento análogo de la ecuación (7.1), para líquidos no ideales llegamos a que la energía de Gibbs de mezclado real es

$$\Delta G^{M,real} = nRT[x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2] \quad (7.4)$$

Restando la ecuación (7.4) (ideal) a la (7.1) (real) tendremos que

$$\Delta G^E = RT[x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2] \quad (7.5)$$

Siendo para sistemas multicomponentes G^E de la siguiente manera

$$\Delta G^E = nRT \left[\sum_{i=1}^m x_i \ln \gamma_i \right]$$

Algunas relaciones de $\Delta G^E = f(\gamma_i)$ ocupadas en la literatura son la de Margules, Van Laar, Redlich-Kister, Black, entre otras[27].

Margules dos sufijos

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \sum_i^i \sum_j^j A_{i,j} x_i x_j ; A_{i,j} = A_{j,i} \quad (7.6)$$

Donde $A_{i,j}$ son parámetros de la ecuación e $i, j = 1, 2, \dots, m$

Van Laar

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = \frac{A_{2,1}x_1x_2 + A_{3,1}x_1x_3 + A_{2,3}\frac{A_{3,1}}{A_{1,3}}x_2x_3}{x_1 + \frac{A_{2,1}}{A_{1,2}}x_2 + \frac{A_{3,1}}{A_{1,3}}x_3} \quad (7.7)$$

Donde $A_{i,j}$ es parámetros de la ecuación.

Redlich-Kister

$$\left(\frac{\Delta G^E}{RT}\right)_{i,j} = x_1x_2[B_{1,2} + C_{1,2}(x_1 - x_2) + D_{1,2}(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (7.8)$$

$$\left(\frac{\Delta G^E}{RT}\right)_{1,2,3} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{1,2} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{1,3} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{2,3} + x_1x_2x_3[C + D_1(x_2 - x_3) + D_2(x_3 - x_1) + \dots] \quad (7.9)$$

Donde $B_{i,j}, C_{i,j}, D_{i,j}$ son parámetros de la ecuación.

Black

$$\left(\frac{\Delta G^E}{RT}\right) = (Van Laar) + C_{1,2}(x_1 - x_2)^2x_1x_2 + C_{2,3}(x_2 - x_3)^2x_2x_3 + C_{3,1}(x_3 - x_1)^2x_3x_1 \quad (7.10)$$

Donde $C_{i,j}$ son parámetros de la ecuación.

7.2. Criterio de segregación

[12] Para que el proceso de mezclado sea espontáneo, se aplica el mismo criterio sobre los cambios en la energía de Gibbs. Es decir, que el cambio en la energía de Gibbs en el sistema, dado un proceso, tenga un $\Delta G < 0$. En el mezclado ideal (ΔG^M), el término del logaritmo natural de x es quien determina el valor de este cambio. Dado que $\ln x_i < 0$, en una mezcla ideal siempre se cumple que el mezclado es espontáneo. Para un mezclado real

$$\Delta G^{M,real} = \Delta G^M + \Delta G^E \quad (7.11)$$

Dado que $\Delta G^M < 0$, en el caso de que $\Delta G^E < 0$, el mezclado será espontáneo. Si $\Delta G^E > 0$, el proceso de mezclado no será espontáneo. Cuando este exceso es positivo, nos indica que la energía de Gibbs del sistema aumenta si se mezclaran los componentes que si estuvieran separados. Debido a que la energía de Gibbs en un proceso debe disminuir para que sea espontáneo, el sistema segrega. Dada la ecuación (5.20), tendremos que

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Aplicando esta igualdad al mezclado (ideal o real) tenemos que

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (7.12)$$

Recordando la segunda ley, ΔH es el cambio en la energía debido a un cambio en el volumen a presión constante. En el proceso de mezclado, este cambio en la entalpía lo podemos entender como el cambio en la energía del sistema. Si la energía en el estado inicial ($H^{inicial}$) es mayor a la energía final del sistema (H^{final}), el proceso es exotérmico y la temperatura final del sistema es menor a la inicial, es decir, se enfría. Si ocurre el caso contrario donde $H^{final} > H^{inicial}$, la temperatura final será mayor a la inicial, por lo que el sistema se “calienta”. Respecto a ΔS , según la tercera ley, a medida que la entropía del sistema disminuye ($\Delta S < 0$), el sistema se estructurará de tal manera que llegara a tener una conformación como la de un sólido cristalino perfecto. Si aumenta ($\Delta S > 0$), el sistema deja de estructurarse y será más “desordenado”, es decir, las moléculas se dispersarán por todo el espacio donde estén confinadas. Por lo tanto, en el caso del proceso de mezclado real, para que exista miscibilidad total tendremos que

$$\Delta G^{M,real} < 0 \quad (7.13)$$

Substituyendo entropía y entalpía, tendremos que

$$\Delta H^{M,real} - T\Delta S^{M,real} < 0$$

Colectando términos

$$\Delta H^{M,real} < T\Delta S^{M,real}$$

Es decir, si el mezclado es exotérmico ($\Delta H^{M,real} < 0$) el cambio en la entropía deberá ser positivo o mayor a $\Delta H^{M,real}/T$, ya que la temperatura solo adquiere valores positivos (escala absoluta). En el caso de que $\Delta H^{M,real} > 0$, el cambio en la entropía deberá ser T veces mayor

al de entalpía y positivo. Por último si no hay cambio en la energía del sistema ($\Delta H^{M,real} = 0$), $\Delta S^{M,real}$ deberá ser positivo. Es decir, que siempre que exista miscibilidad total en un sistema dado, la entropía tiende a aumentar o su cambio tiende a ser mayor que el de $\Delta H^{M,real}/T$ y por lo tanto, en un sistema donde espontáneamente segregue, su entropía disminuye o hay un cambio menor que el de la entalpía conformando diferentes estructuras las sustancias presentes en el sistema.

7.2.1. Definición matemática del criterio de segregación

Analizando el caso de una mezclas líquida binaria con un comportamiento Tx como el presentando en la parte inferior de la figura 7.1, podremos deducir otras maneras de predecir la segregación. La condición necesaria y suficiente de espontaneidad es que el cambio en la energía libre de Gibbs de mezclado sea negativa. Si la energía de Gibbs de la mezcla corresponde al punto a (ver figura 7.1), estará dada por

$$G_a^{soln} = \Delta G_a^{M,real} - n_1 G_1^* - n_2 G_2^*$$

Si el sistema esta dividido en dos fases con composiciones x^I y x^{II} la energía de Gibbs del sistema estará dada por la expresión de esta en el punto b .

$$G_b^{soln} = \Delta G_b^{M,real} - n_1 G_1^* - n_2 G_2^*$$

Ya que el punto b representa una menor energía de Gibbs que el punto a , a la temperatura 1 el sistema segrega en dos fases con las composiciones x^I y x^{II} . Este mínimo de energía en el punto b solo es posible por que la función de $\Delta G^{M,real}$ tiene un máximo a la T_1 . En el caso de la T_2 el sistema no puede llegar a otro estado de mínimo energía por que la función de $\Delta G^{M,real}$ es convexa respecto al plano de composición y no tiene puntos de máxima energía. Este criterio de cambio máximo se puede establecer mediante la segunda derivada del cambio en energía libre de Gibbs de mezclado o de la energía libre de Gibbs de la disolución de acuerdo a

$$\left(\frac{\partial^2 G^{soln}}{\partial n_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (7.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^{M,real}}{\partial n_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (7.15)$$

Donde los sistemas que segreguen cumplirán esta condición. Para el sistema de la figura 7.1, a temperaturas mayores de la TCS la disolución será homogénea ya que todas las composiciones

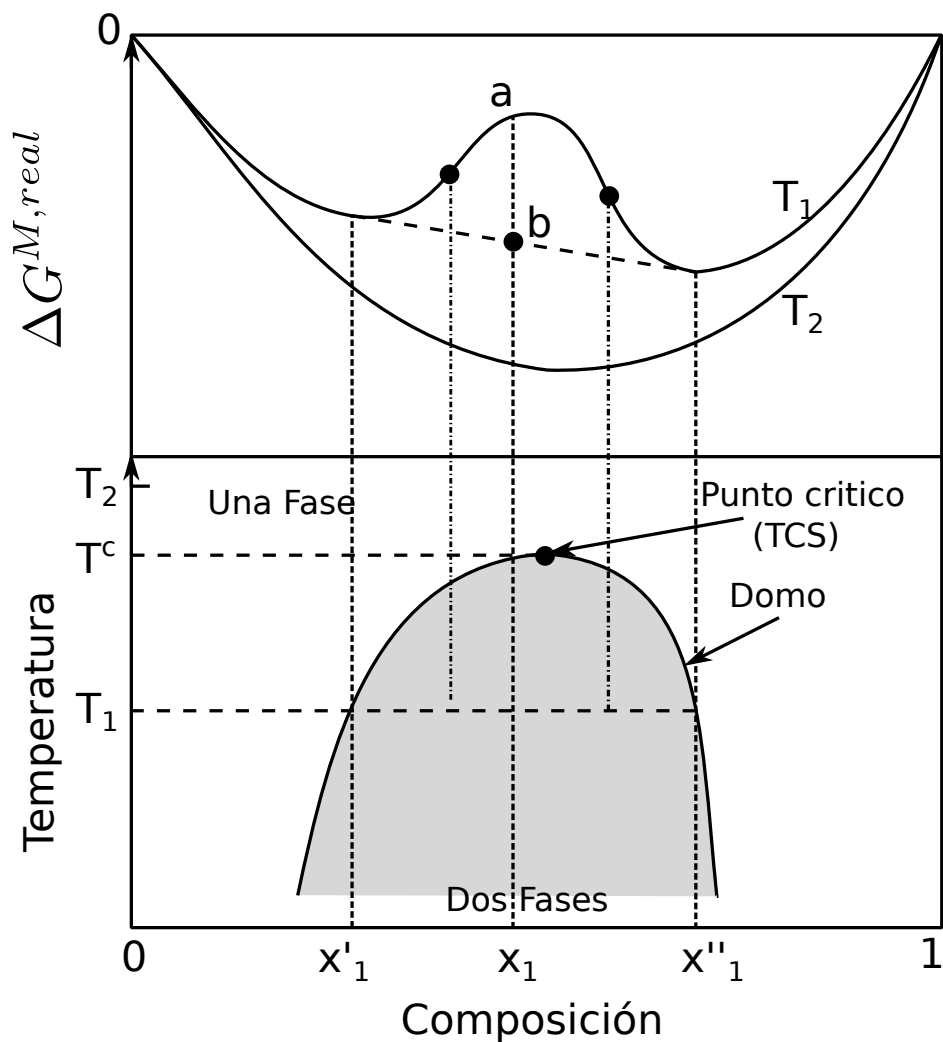


Figura 7.1: Gráfica de la energía de Gibbs de mezclado en función de la temperatura y composición. En la parte superior se grafica la función de la energía de Gibbs de mezclado respecto a la composición mientras que en la parte inferior el diagrama $T - x$. La región sombreada representa la región de equilibrio de dos fases. Modificado de Prausnitz [12]

cumplen con que la segunda derivada sea mayor a cero. En el caso de temperaturas menores a la TCS la disolución segrega ya que cualquier composiciones asegura desigualdad. Por lo tanto, si retomamos las conclusiones sobre las condiciones generales de la segregación podremos calcular el cambio en el exceso de la energía de Gibbs. Sea la energía de Gibbs de la solución

$$G^{soln} = \sum_{i=1}^m G_i^* n_i + \Delta G^E + \Delta G^M$$

Realizando la segunda derivada tenemos que

$$\left(\frac{\partial^2 G^{soln}}{\partial n_1^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G^E}{\partial n_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (7.16)$$

Aplicando el criterio del máximo en la función de la energía de Gibbs

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^E}{\partial n_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (7.17)$$

Ya que el segundo término del lado izquierdo de la desigualdad es positivo para todo el intervalo de concentraciones, la función de exceso determina, de manera cuantitativa y termodinámica si existe o no segregación. Hasta este punto se pueden generalizar estos conceptos ya que para el calculo del exceso requerimos de coeficientes de actividad, los cuales son únicos para cada substancia.

7.2.2. Segregación en sistemas multifásicos

En la segregación que se genera cuando el cambio en la energía de Gibbs de mezclado es mayor a cero se denota en el sistema por la aparición de dos o más fases. Como se mencionó en la sección de la Regla de fases de Gibbs, se requiere de un balance de materia u otras ecuaciones para determinar la extensión y el número de fases que existirán, por lo tanto, el análisis hecho en este estudio solo indica la segregación más no el número de fases en las que segrega el sistema. En el caso más sencillo para que exista este fenómeno, dos componentes a temperatura y presión constantes, solo podrán existir 2 fases en el equilibrio sin embargo la apariencia del sistema puede ser como el caso 1.a o el caso 2.a de la figura 7.2. En el primer caso (1.a) vemos el sistema está aparentemente en una sola fase con una “turbidez”, esta se debe a la presencia de gotas muy pequeñas dispersas en el líquido, es decir, existe una fase dispersa y otra continua y aunque aparentemente es una sola fase el sistema esta segregando en dos. En el caso 2.a la división de las fases es clara y se nota esta segregación. Debido a estas condiciones, podemos analizar el cambio en la energía de Gibbs de mezclado por fases. En el caso 1.a, ya que la turbidez se presenta en todo el sistema el $\Delta G^{M,real} > 0$

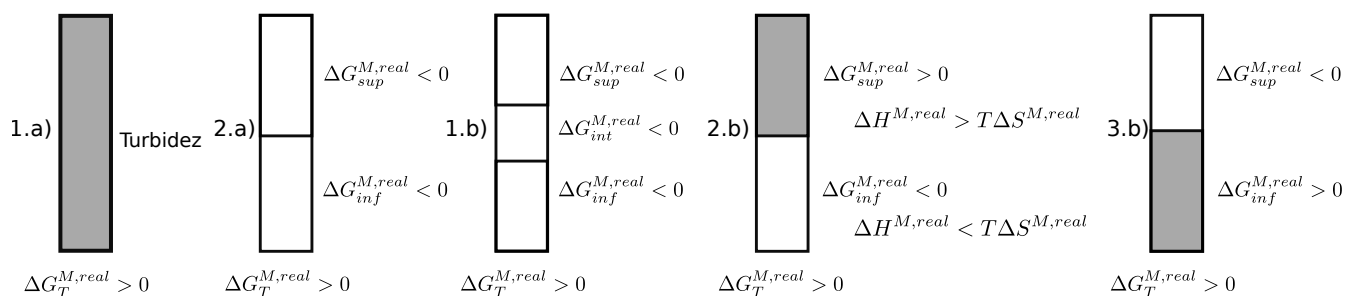


Figura 7.2: Cambios en las energías de mezclado dominantes en el caso de sistemas multifases. En el caso de un sistema donde se presenta turbidez el cambio en la energía de Gibbs mezclado en todo del sistema es mayor a cero. En un sistema con dos fases translúcidas el cambio en la energía de Gibbs mezclado en todo del sistema es mayor a cero pero en cada fase es menor a cero. En los casos donde una de las fases sea turbia, esta tendrá gotas de la otra fase dispersas en si, por lo que esta fase tendrá una fase interna continua y otra fase interna dispersa

y por lo tanto, como se analizó anteriormente, domina el cambio en la entalpía de mezclado. En el caso 2.a al analizar cada fase tendremos que en cada una $\Delta G_{\phi}^{M,real} < 0$ y dominará el cambio en la entropía de mezclado aunque el efecto en la energía de Gibbs de todo el sistema sea de aumentar. En un sistema de tres componentes a temperatura y presión constantes tendremos que el número máximo de fases es de tres y el sistema podrá segregarse en dos fases como en el caso anterior, en tres fases translúcidas o segregarse en 2 y presentar turbidez en una de las fases (casos 1.a, 2.a 1.b, 2.b y 3.b de la figura 7.2).

Propiedades del sistema

Como podemos ver, la termodinámica es general. Al tratar de explicar casos específicos es necesario de ecuaciones fenomenológicas como las ecuaciones de estado o relaciones con conceptos matemáticos (actividad) con propiedades del sistema. Debido a estos se requieren de otro tipo de parámetros que nos asistan en la tarea de describir los sistemas de estudio.

8.1. Parámetro de solubilidad

[9] El primero de estos parámetros se introdujo en la industria como una medida para conocer la solubilidad mutua entre dos componentes líquidos. Este surge del análisis de las fuerzas intermoleculares presentes en el líquido y de la premisa de que *“si dos componentes presentan fuerzas intermoleculares semejantes entonces serán miscibles”*. Por lo tanto, si tenemos un parámetro que nos pueda expresar la medida o la magnitud de las fuerzas intermoleculares presentes en un componente podremos saber si otro será soluble en este si presenta un valor semejante. Para esto partimos de que las fuerzas intermoleculares en el líquido son de un mayor magnitud al compararlas con el vapor. Durante el proceso de vaporización, estas fuerzas se vencen y bajo estas condiciones es factible estimar la energía que se requiere para vencerlas y por lo tanto conocer el tipo de fuerzas que mantiene al líquido en ese estado de agregación. Entonces, si tomamos la definición de energía interna de vaporización tendremos que

$$-U^v = \Delta U^v + \int_{V_{vap}}^{\infty} \left(\frac{dU}{dV} \right) dV \quad (8.1)$$

Donde $-U^v$ es la energía interna de un líquido relativa a su vapor ideal a la misma temperatura suponiendo que sus propiedades intermoleculares son idénticas, ΔU^v es la energía que se requiere para vaporizar el líquido y el último término la energía necesaria para separar las moléculas de

vapor hasta una presión de 0 atm ($V \rightarrow \infty$). Para líquidos a presiones bajas y temperaturas menores a las de ebullición, el segundo termino se ignora y por lo tanto tenemos que

$$-U^v \cong \Delta U^v$$

Ocupando la ecuación (5.6), podemos calcular la energía interna a partir de la entalpía de vaporización.

$$\Delta U^v = \Delta H^v - P\Delta V$$

Siendo el caso ideal

$$\Delta U^v = \Delta H^v - RT$$

Si a esta energía la dividimos por el volumen molar del sistema tendremos una densidad de energía de cohesión que sera una medida intensiva y nos dirá la cantidad de energía que hay introducir en el sistema para vencer las fuerzas presentes en este, el cual será un parámetro que expresa de manera cuantitativa las fuerzas intermoleculares. Esta densidad de energía de cohesión (*ced* por sus siglas en inglés) se expresa como

$$ced = \frac{\Delta U^v}{\bar{v}} = \frac{\Delta H^v - RT}{\bar{v}} \quad (8.2)$$

Donde \bar{v} es el volumen molar. Aunque este ya es un parámetro que describe la interacciones intermoleculares en el líquido, se expresa la raíz cuadrada de *ced* para dejarlo en los términos dados por Hildebrand quien lo determinó. La raíz cuadrada de *ced* es el **parámetro de solubilidad de Hildebrand** “ δ ” el cual se expresa como

$$\delta = (ced)^{1/2} = \left(\frac{\Delta U^v}{\bar{v}} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H^v - RT}{\bar{v}} \right)^{1/2} \quad (8.3)$$

Hildebrand también propuso la forma de calcular este parámetro a partir de la relación de ΔH^v con la temperatura de ebullición T_b como

$$\Delta H^v = 12.340 + 99.2T_b + 0.084T_b^2 \quad (8.4)$$

Posteriormente Hansen propuso que ΔU^v tomará en cuenta los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares que no fueran de la magnitud de un enlace (polares y no polares) con una caracterización especial para los puentes de hidrógeno. Esta distribución de las contribuciones de los tipos de interacción se da como tres tipos de energía interna de vaporización.

$$\Delta U^v = \Delta U_p^v + \Delta U_d^v + \Delta U_h^v \quad (8.5)$$

Donde ΔU_p^v se debe a la energía requerida para vencer las interacciones polares, ΔU_d^v a la energía para vencer las interacciones no polares (o de dispersión) y ΔU_h^v a la necesaria para romper los puentes de hidrógeno. Si dividimos también esta nueva forma de calcular ΔU^v entre \bar{v} y lo elevamos a la 1/2 tendremos que

$$\left(\frac{\Delta U^v}{\bar{v}}\right)^{1/2} = \delta = \left(\frac{\Delta U_p^v}{\bar{v}} + \frac{\Delta U_d^v}{\bar{v}} + \frac{\Delta U_h^v}{\bar{v}}\right)^{1/2} = \delta_p + \delta_d + \delta_h \quad (8.6)$$

Donde δ_p, δ_d y δ_h son los **parámetros de solubilidad de Hansen**. Estos parámetros, como se mencionó antes, dan la medida de los tipos de interacciones presentes en un compuesto. A medida que los parámetros de solubilidad, de Hansen o el de Hildebrand, se parezcan entre dos componentes estos serán miscibles

Hasta aquí llega la unificación de la termodinámica con modelos semi-empíricos relacionando a esta con las fuerzas intermoleculares en este estudio. A partir de lo anterior se describe de manera sencilla a un número muy grande de sistema mediante las propiedades de cada componente o de una forma binaria. A continuación se mencionan dos parámetros adicionales sin relación directa con la termodinámica que nos ayudaran a establecer hipótesis sobre el comportamiento del sistema de estudio y por último uno que conjunta todos los temas vistos en este estudio.

8.2. Índice de Refracción

[14] La medida de como cambia la velocidad de la luz al atravesar un medio respecto a su velocidad en el vacío se llama **índice de refracción “ η ”**. Esto se debe a que la luz es una onda electromagnética que se ve alterada al pasar por cualquier sustancia donde interacciona con las cargas eléctricas de los átomos. Estas al estar en movimiento, generan su propio campo magnético y actúan también como emisores de radiación electromagnética. Esta interacción entre los electrones y la luz, reduce la velocidad de esta. El desarrollo para obtener una expresión del índice de refracción no la haremos en este estudio, sin embargo la ecuación que relaciona al índice de refracción con las

propiedades de la substancia y las de la radiación electromagnética que atraviesa a la substancia es

$$\eta = 1 + \frac{NQ_e}{2\epsilon_0 m_e (\omega_o^2 - \omega^2)} \quad (8.7)$$

Donde η es el índice de refracción, N es el número de cargas por unidad de volumen en la substancia, m_e es la masa del electrón, ω_o es la frecuencia de resonancia de un electrón ligado a un átomo y ω es la frecuencia angular de la radiación (luz). Esta frecuencia esta dada por la siguiente expresión

$$\omega = 2\pi f \quad (8.8)$$

Donde f es la frecuencia de la radiación electromagnética o la luz incidente en la substancia y esta en función de la longitud de la onda λ mediante

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (8.9)$$

Otra forma de expresar este cambio en la velocidad suele expresarse como

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (8.10)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío y v es la velocidad de la luz en la substancia. Y ya que este cambio genera un desviación del rayo incidente también se expresa como

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1} \quad ; \text{ Ley de Snell} \quad (8.11)$$

Donde θ_2 es el ángulo de incidencia de la luz y θ_1 es el ángulo de refracción. De todas expresiones podemos decir que η es función únicamente de N y ω (cargas eléctricas y la radiación que las atraviesa), ya que todos las demás variables de la ecuación son constantes del electrón (salvo ω_o lo cual requiere una explicación más profunda) o de la luz. Si la luz pasara por espacio donde no hubiera átomos (esto es en el vacío) y por lo tanto sin electrones, $N = 0$ y $\eta = 1$ por lo que $v = c$. Ya que cada substancia tiene un índice de refracción característico, es decir, que el arreglo en su

estructura esta dado por las fuerzas intramoleculares particulares a cada una, el índice de refracción también ofrece información sobre estas interacciones que se presentan al interior de cada molécula y con sus vecinas. Otro parámetro que influye en el índice de refracción, como ya se mencionó, es ω . Si cambiamos o alteramos las características de la luz que se emite sobre la sustancia, el índice cambiará por lo que se ocupa un prisma (el prisma Abbe de Ernst Abbe) que filtra la emisión de luz para hacer pasar por la muestra solo la longitud de onda de 5892.6 Å que es llamada la línea D del sodio y por lo tanto se representa al índice de refracción que ocupa esta longitud de onda como η_D .

Aunque no se expresa explícitamente, todos los parámetros de la ecuación (8.7) dependen la temperatura, ya que es una medida indirecta de la vibración de los átomos. Las constantes de la ecuación se modifican al cambiar la temperatura y por lo tanto se modifica η_D . Para eliminar esta dependencia se ocupa la ecuación de Lorenz y Lorentz [22] que define la **refracción específica** “ R_s ” de la forma

$$R_s = \left(\frac{\eta_D^2 - 1}{\eta_D^2 + 2} \right) \frac{1}{\rho} \quad (8.12)$$

Esta a su vez se emplea para calcular la **refracción molar** “ R_m ” ocupando la masa molecular de la sustancia “ M ” de forma que

$$R_m = MR_s = \left(\frac{\eta_D^2 - 1}{\eta_D^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (8.13)$$

Esta propiedad calculada a partir de la ecuación (8.13), ha demostrado ser una propiedad aditiva y constitutiva para cualquier sustancia. Esto significa que se puede calcular esta propiedad a partir de la suma de cada una de las propiedades de cada átomo que hace a la molécula. Ejemplo de esto es la masa molecular y el Paracoro. Para calcular la masa de una molécula se realiza la suma de cada una de las masas de cada átomo, es decir, para calcular la masa molecular del tolueno, se parte de su estructura $C_6H_5CH_3$ y se realiza la suma de cada átomo $9 * M_C + 8 * M_H = 9 * 12.0107 + 8 * 1,0079 = M_{tolueno}$.

8.3. Momento dipolar

[10] Una molécula presenta una carga eléctrica cuando no tiene sus orbitales eléctricos ocupados por la cantidad necesaria de electrones y se llama a la molécula ion. Tanto en los iones como en las moléculas homonucleares (compuestas a partir del mismo tipo de átomos) el centro de las cargas

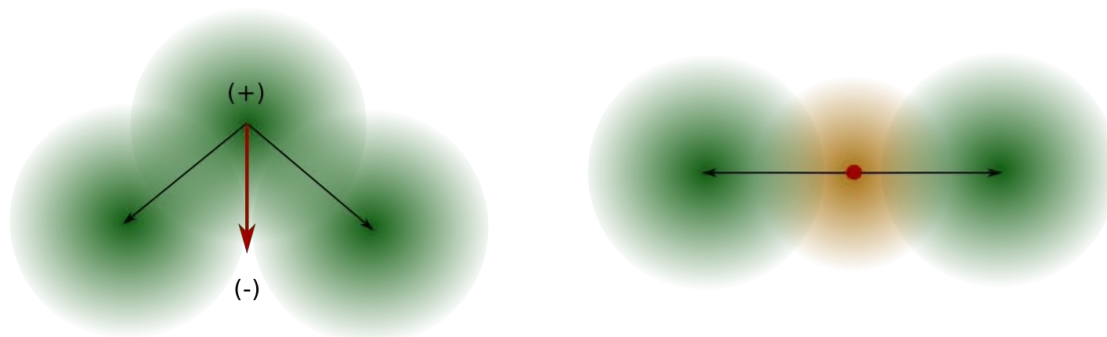


Figura 8.1: Representación de la molécula de ozono (izquierda) y dióxido de carbono (derecha) donde el círculo verde es el átomo de oxígeno y el café es el átomo de carbono. El vector representa de la fuerza intermolecular atractiva en negro y el resultante en rojo

tanto positiva como negativa es centro simétrica contando con una distribución eléctrica simétrica. Por el contrario, si la molécula es heteronuclear, las cargas negativas y positivas no necesariamente serán centro simétricas y existirá una región con una distribución de carga negativa y otra positiva. Esto lo podemos prever como se vio al introducir la electronegatividad. Si estas moléculas heteronucleares presenten una carga eléctrica neutra neta generan un dipolo eléctrico, recibiendo el nombre de moléculas polares. Por ejemplo, en la molécula de ácido clorhídrico tendremos un $\Delta E = 1.9$ y según los intervalos asignados para este valor, en esta molécula tendrá un enlace iónico. Sin embargo este compuesto, a temperatura ambiente, existe en estado gaseoso mientras que el cloruro de sodio en estado sólido. Por la energía que contiene el enlace iónico, tanto el NaCl como el HF deberían ser sólidos a temperatura ambiente lo cual indica que el enlace del ácido no están fuerte como el de la sal y por lo tanto tenga una distribución de cargas eléctricas parciales en lugar de una carga eléctrica localizada. Esto lo representamos como $H^{\ominus+}F^{\ominus-}$ en lugar de H^+F^- . Esta cualidad genera que la molécula se auto-oriente bajo la influencia de un campo eléctrico. La medida de la polaridad de la molécula se mide a través del momento dipolar (\mathfrak{D}) expresado como la ecuación (4.3), $\mathfrak{D} = Ql$ donde Q es la carga efectiva al final de cada molécula y l es la distancia entre los centros de cada carga como en la figura 8.2.

El momento dipolar se expresa usualmente en *Debyes* " D " y es equivalente a $3.336 \times 10^{-30} Cm$. Esta polaridad se debe en parte a la diferencia de electronegatividades como también por la asimetría presente en la molécula. En moléculas poliatómicas la polaridad se determina por el efecto combinado de todos los momentos dipolares presentes. En moléculas poliatómicas homonucleares, la polaridad se debe a la asimetría que provoca cargas parciales. Esto lo podemos observar con las moléculas de ozono (O_3) y de dióxido de carbono (CO_2) de la figura 8.1. En la molécula de ozono,

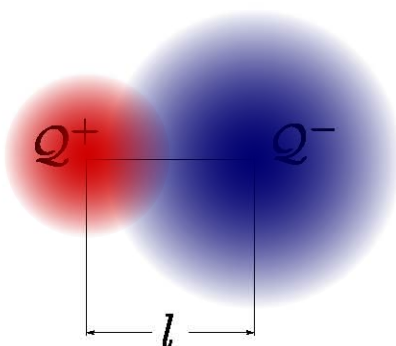


Figura 8.2: Representación de la molécula de ácido fluorhídrico (azul átomo de flúor, rojo átomo de hidrógeno). La distancia entre los centros de la carga “ l ” y las cargas efectivas “ Q ”

existe una atracción mayor de los átomos de oxígeno exteriores por los electrones del átomo central generando un carga resultante positiva en el átomo central. Por otro lado en una molécula heteronuclear como la dióxido de carbono, aun con la diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el carbono, la suma de los vectores de las cargas es cero y por lo tanto no hay un momento dipolar. El cálculo del momento dipolar de moléculas poliatómicas se aproxima con la suma vectorial de cada uno de los momentos de enlace mediante

$$\mathfrak{D}_{molécula} = 2\mathfrak{D}_{enlace} \cos\left(\frac{\theta_{enlace}}{2}\right) \quad (8.14)$$

Donde \mathfrak{D}_{enlace} es el momento dipolar entre un par de átomos dentro de la molécula y θ_{enlace} es el ángulo entre estos. Experimentalmente se calcula a partir de aplicar un campo eléctrico a muestras gaseosas o líquidas. Si la molécula es polar, estas se orientarán por si solas. En el caso de que sean no polares, el campo eléctrico generará que las en las moléculas los electrones se desplacen en la molécula generando un *momento dipolar inducido* “ \mathfrak{D}_{ind} ”.

8.4. Tensión interfacial

[7] Como se mencionó en los antecedentes, la tensión superficial es el resultado de un balance de fuerzas en las moléculas de la superficie de un material donde se observa que las moléculas del seno generan una fuerza resultante de atracción sobre las que se encuentran en la interfase. La evidencia experimental de este fenómeno la podemos observar en un estanque donde se deja caer una hoja de un árbol. Debido a la tensión de la superficie del agua, la hoja no se moja y se queda encima de la superficie del estanque. Para que la hoja se moje y flote, es necesario ejercer una fuerza sobre la hoja que logre vencer la tensión de la superficie del agua. Para analizar esta

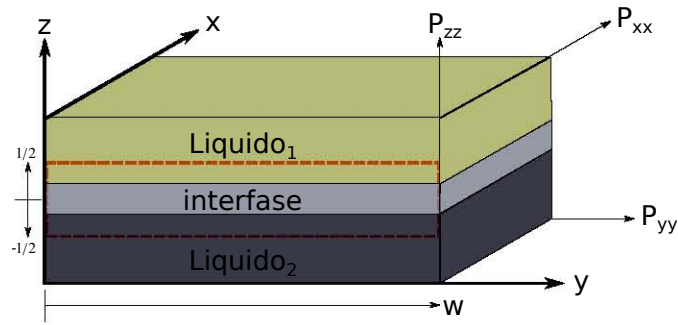


Figura 8.3: Análisis del balance de fuerzas

“fuerza” presente en la interfase, supongamos un sistema de dos líquidos inmiscibles confinados en un prisma como el de la figura 8.3. Este prisma es de un tamaño tal, que la fuerza de gravedad no ejerce influencia sobre este. Por lo tanto, cualquier diferencia en sus propiedades se debe a la posición. Al realizar el balance de fuerzas en un elemento diferencial de volumen dentro del sistema en equilibrio tendremos que

$$\frac{\partial P_{xx}}{\partial x} = \frac{\partial P_{yy}}{\partial y} = \frac{\partial P_{zz}}{\partial z} = 0$$

Donde la presión P_{ii} es la presión ejercida en la dirección i del plano jk . Debido a que la única fuente de variación en las propiedades es su ubicación tendremos que

$$P_{ii} = P_{ii}(z)$$

Y por lo tanto, si

$$\frac{P_{zz}(z)}{\partial z} = 0$$

Entonces

$$P_{zz} = P_N = cte$$

Sea el sistema isotropico, es decir, que las propiedades son iguales en cada punto del plano xy

$$P_{xx} = P_{yy} = P_T(z)$$

Donde P_N es la presión ejercida en el plano vertical a la superficie xy (P_{zz}), y P_T es la presión que se ejerce sobre los planos zx (P_{yy}) y zy (P_{xx}). Lejos de la superficie tendremos que P_N y P_T son iguales entre si y tienen el mismo valor que la presión en el seno de las fases (P), es decir, en

todo el volumen $P_N = P$ y lejos de la interfase $P_T = P = P_N$. En la interfase $P_T \neq P_N$. Para conocer esta diferencia entre P_T y P_N en la interfase, delimitemos una superficie en cualquier plano perpendicular al de la interfase (sea el plano zy y zx). Esta superficie tendrá como dimensiones lw donde w será la longitud en el plano x o y mientras que l sea la longitud en dirección z cuyo centro esta en la mitad de la interfase y final en el seno de cada fase. En la interfase la fuerza ejercida por la presión P_T es

$$F_i = - \int_{-l/2}^{l/2} P_T(z)w dz$$

Lejos de la interfase, en el seno del líquido (“bulk” en inglés), la fuerza que se experimenta es

$$F_b = - \int_{-l/2}^{l/2} Pw dz$$

Por lo tanto, la diferencia en esta fuerza es

$$F_i - F_b = - \int_{-l/2}^{l/2} P_T(z)w dz + \int_{-l/2}^{l/2} Pw dz$$

Si dividimos esta diferencia de fuerzas entre la longitud de la interfase w y definimos una presión unidimensional como $\sigma = F/l$, tendremos que

$$\sigma = \frac{F_i - F_b}{w} = \int_{-l/2}^{l/2} [P - P_T(z)] dz \quad (8.15)$$

Donde “ σ ” es la **tensión interfacial** y describe la relación entre la tensión interfacial y la diferencia de fuerzas presentes en el seno (F_b) respecto a las presentes en la interfase (F_i). Mientras mayores sean las fuerzas intermoleculares con las que se atraen las moléculas de la sustancia a analizar F_b , mayor será la atracción que ejercerán las moléculas del seno sobre las de la interfase F_i y por lo tanto aumentara la diferencia de $F_i - F_b$. Algunos datos de tensión superficial se muestran en la tabla 8.1, si se analiza la tensión para cada tipo de sustancias con el mismo número de átomos de carbono, se observa que al aumentar la magnitud de las fuerzas intermoleculares, aumenta la tensión superficial. Esto se debe a que entre el ácido, el alcohol y el alcano la variación que existe es el número de puentes de hidrógeno que puede formar, aumentando la magnitud de las fuerzas intermoleculares atractivas con el número de puentes de hidrógeno que puede formar. También se nota que al aumentar el número de grupos CH_2 , los cuales interactúan por fuerzas de dispersión (de menor magnitud que los puentes de hidrógeno), la tensión superficial aumenta

Tabla 8.1: Tensión superficial de alcanos C_iH_{2i+2} , alcoholes $C_iH_{2i+1}OH$ y ácidos carboxílicos $C_iH_{2i-1}O_2H$, a 25°C en mN/m

i	Alcano C_iH_{2i+2}	Alcohol $C_iH_{2i+1}OH$	Ac. carboxílico $C_iH_{2i-1}O_2H$
1	...	22.07	37.12
2	...	21.97	27.09
3	...	23.32	26.19
4	...	24.93	26.05
5	15.49	25.36	26.58
6	17.89	25.81	27.55

Tabla 8.2: Tensión superficial de los diferentes isómeros de pentano a 25°C

Componente	$\sigma[mN/m]$
Pentano	15.49
Ciclopentano	21.88
2-metil-butano	14.46
2,2-dimetil-propano	11.52

para los alcanos. En estos, los primeros 4 se encuentran en estado gaseoso a 25°C debido a que las fuerzas de dispersión no logran que las moléculas se atraigan para condensar en líquido. En el caso de los alcoholes, la tensión superficial también aumenta a partir del propanol. La tendencia que se observa en estos de disminuir a partir del metanol y aumentar después del propanol se debe a una competencia entre el tamaño de la molécula (fuerzas de dispersión del grupo CH_2) y la capacidad de atraer a las demás moléculas (puentes de hidrógeno del grupo OH). Esta competencia entre el tamaño y la capacidad de aumentar las interacciones atractivas se vuelve más notable en los ácidos carboxílicos. Para este tipo de moléculas, al ser lo suficientemente pequeñas (ácido fórmico), en esta dominan las interacciones del puente de hidrógeno (grupo $COOH$). Sin embargo, al crecer la molécula (aumentar los grupos CH_2), decaen las fuerzas atractivas ya que las fuerzas de dispersión disminuyen esta atracción. A partir de un equilibrio entre grupos $COOH$ y CH_2 , tanto las fuerzas de dispersión como los puentes de hidrógeno producen un efecto sinérgico que aumenta la atracción entre las moléculas del líquido y por lo tanto aumentar la tensión superficial. Para las sustancias con composición semejante pero diferente estructura el comportamiento de la tensión superficial se muestra en la tabla 8.2. En este tipo de casos, no solo se tiene que analizar la magnitud de las interacciones intermoleculares sino los tipos y magnitudes de interacciones intramoleculares. Si una molécula puede interactuar consigo misma, reduce la capacidad de interactuar con sus vecinas y por ende, reduce su tensión superficial.

Debido a la presencia de la interfase, es necesario redefinir el trabajo realizado en un sistema. Para calcular este nuevo trabajo, calculemos el trabajo necesario en una expansión volumétrica e interfacial. Supongamos un sistema como el de la figura 8.4 donde se tienen dos pistones. El pistón 1 solo realiza trabajo volumétrico (V) siendo el cambio producido en el sistema dV_1 . El pistón 2 realizará un trabajo volumétrico e interfacial (i), siendo el cambio que produce en el sistema

$$dV_2 = \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dz L_x dy$$

Donde los cambios de volumen producidos por ambos pistones son iguales, es decir, $dV_1 = -dV_2$. Por lo tanto, los trabajos realizados por cada pistón serán dw_V para el pistón 1 y dw_{i+V} para el pistón 2, es decir

$$dw_V = -P_V dV_1$$

$$dw_{i+V} = -P_i dV_2$$

Siendo esta presión en la interfase $P_i = P_T(z)$ y $P_V = P$ es decir

$$dw_V = -P dV_1$$

$$dw_{i+V} = - \left[\int_{-L_z/2}^{L_z/2} P_T(z) dz L_x \right] dy$$

Donde L_x es la longitud de los dos pistones en la dirección x , L_z es la dimensión de los pistones en la longitud de la dirección z (l) y dy el cambio de posición de los pistones en la dirección y . Realizando la suma del trabajo realizado por ambos pistones tenemos que

$$dw_{i+2V} = -P dV_1 - \left[\int_{-L_z/2}^{L_z/2} P_T(z) L_x dz \right] dy$$

Realizando la sustitución en los cambios de volumen.

$$dw_i = P dV_2 - \left[\int_{-L_z/2}^{L_z/2} P_T(z) L_x dz \right] dy$$

Ya que $dV_2 = L_x dz dy$

$$dw_i = \left[\int_{-L_z/2}^{L_z/2} (P - P_T) dz \right] L_x dy$$

Sea $L_x dy$ el cambio en el área de la interfase $d\mathcal{A}$.

$$dw_i = \left[\int_{-L_z/2}^{L_z/2} (P - P_T) dz \right] d\mathcal{A}$$

Substituyendo la definición de tensión interfacial

$$dw_i = \sigma d\mathcal{A} \tag{8.16}$$

Donde $L_x dy$ es el cambio en el área de la interfase ($d\mathcal{A}$). Por lo tanto el trabajo volumétrico e interfacial estará dado por

$$dw = -PdV + \sigma d\mathcal{A} \tag{8.17}$$

Esta nueva definición de trabajo, deberá ser incluida en las ecuaciones termodinámicas para poder estudiar sistemas con interfases (dispersos) y abre el campo de la termodinámica de superficies.

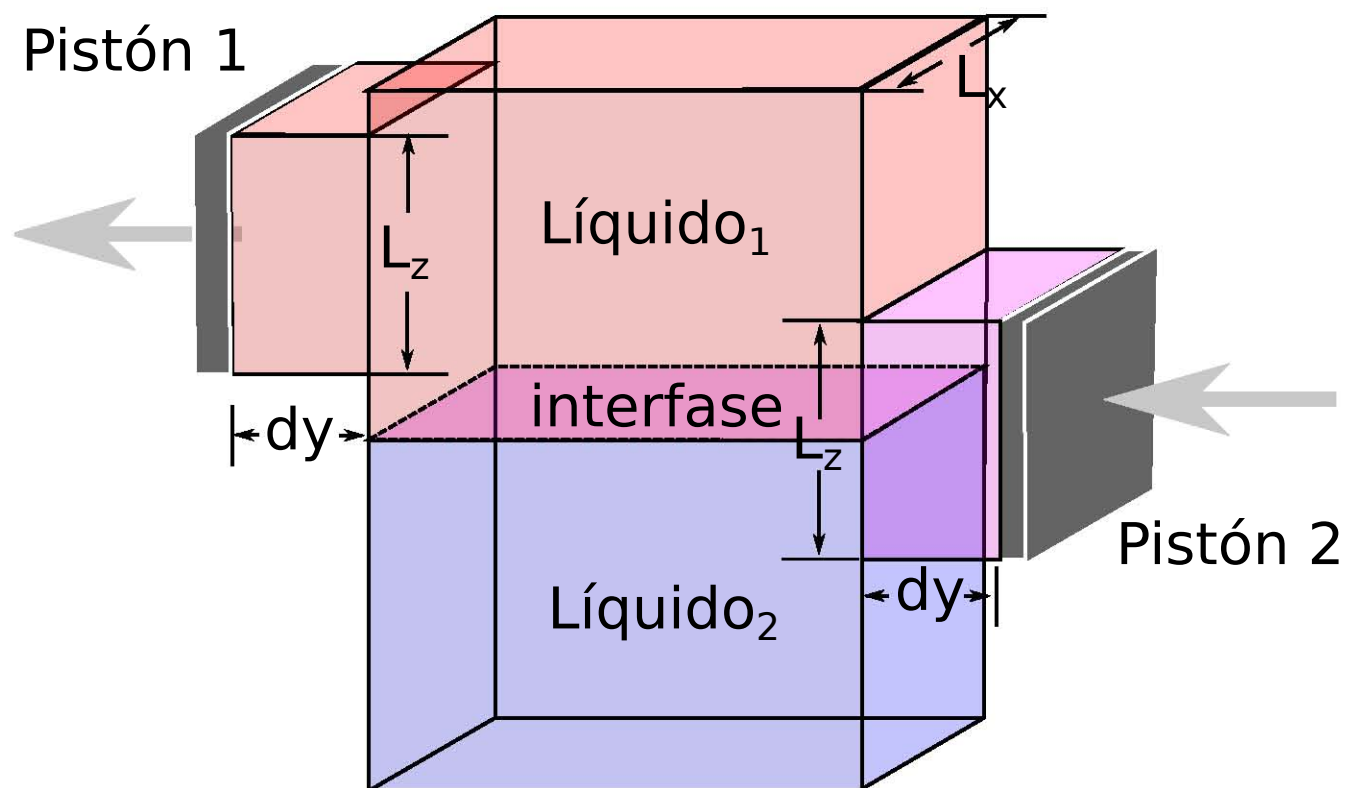


Figura 8.4: Sistema de dos líquidos inmiscibles sujetos a un cambio en el volumen generado por 2 pistones tal que el pistón 1 solo modifica el volumen del sistema y el pistón 2 que modifica el volumen del sistema y la interfase.

Termodinámica de interfases

Al tener una mezcla de m componentes el criterio dado por las expresiones (7.14) y (7.15) define, en términos termodinámicos, si habrá una segregación de fases y por consiguiente la creación de una interfase. En el momento en que está se genera, hay una energía adicional que tenemos que considerar para definir al sistema, por lo tanto en la superficie tendremos que:

$$dU^* = TdS^* - \bar{d}w + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^*$$

Siendo Φ cualquier propiedad termodinámica, Φ^* denota que esta pertenece a la interfase. De acuerdo a la ecuación (8.17) tenemos que

$$dU^* = TdS^* - PdV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sigma d\mathcal{A} \quad (9.1)$$

Siendo la energía interna total del sistema

$$dU = dU^\alpha + dU^* + dU^\beta$$

Con α y β fases volumétricas del sistema. Sea el sistema abierto entre las fases con una interfase plana, la energía interna de cada fase será

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^\alpha$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^\beta$$

Por lo tanto la energía total del sistema estará dada por

$$dU = T(dS^\alpha + dS^\beta + dS^*) - P(dV^\alpha + dV^\beta + dV^*) + \sum_{i=1}^m \mu_i (dn_i^\alpha + dn_i^\beta + dn_i^*) + \sigma d\mathcal{A} \quad (9.2)$$

Para los demás potenciales termodinámicos de la interfase tenemos

$$dH^* = TdS^* + PdV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sigma d\mathcal{A} \quad (9.3)$$

$$dF^* = -S^*dT - PdV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sigma d\mathcal{A} \quad (9.4)$$

$$dG^* = -S^*dT + PdV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sigma d\mathcal{A} \quad (9.5)$$

Donde el criterio de espontaneidad es igual que en los otros tipos de sistemas, $dG \leq 0$ y $dF \leq 0$. Y las relaciones termodinámicas de la tensión superficial son:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}} \right)_{S,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}} \right)_{S,P,n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}} \right)_{P,T,n_i} \quad (9.6)$$

9.1. Equilibrio en la interfase

Para conocer las condiciones de equilibrio en un sistema con interfase, partimos de la ecuación (9.1) ocupando un parámetro de proporcionalidad análogo al procedimiento empleado para obtener la ecuación de Gibbs-Duhem

$$\frac{\Phi^{inicial}}{\Phi^{final}} = \lambda$$

Integrando tendremos que

$$U^* = TS^* - PV^* + \sum_{i=1}^m \mu_i n_i^* + \sigma \mathcal{A} \quad (9.7)$$

Si analizamos un cambio diferencial tendremos que

$$dU^* = TdS^* + S^*dT - PdV^* - V^*dP + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + \sigma d\mathcal{A} + \mathcal{A}d\sigma \quad (9.8)$$

Arreglando la ecuación tenemos que

$$dU^* - TdS^* + PdV^* - \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i^* - \sigma dA = S^* dT - V^* dP + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i + A d\sigma \quad (9.9)$$

Ya que el término del lado derecha es 0

$$0 = S^* dT^* - V^* dP^* + \sum_{i=1}^m n_i^* d\mu_i^* + A d\sigma \quad (9.10)$$

Si presión y volumen se mantienen constantes tendremos la **ecuación Gibbs-Duhem para la interfase**, análoga a la ecuación (5.44). Retomando la ecuación (9.10) y definiendo la entropía de interfase específica al área S^{**} como

$$S^{**} = \frac{S^*}{A^*} \quad (9.11)$$

El espesor de la interfase τ

$$\tau = \frac{V^*}{A^*} \quad (9.12)$$

Y la **concentración interfacial del componente i** Γ_i como

$$\Gamma_i = \frac{n_i^*}{A^*} \quad (9.13)$$

Tendremos que

$$d\sigma = -S^{**} dT^* + \tau dP^* - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i^* \quad (9.14)$$

En esta ecuación, se relacionan las principales características de la interfase con variables medibles. Si dejamos al sistema a temperatura y presión constante tendremos que

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^m \Gamma_i d\mu_i^* \quad (9.15)$$

Siendo la ecuación (9.15) la **isoterma de adsorción de Gibbs**. En el caso de un líquido puro, la modificación de su tensión interfacial solo se logra con un reacomodo en la orientación de

sus moléculas en la interfase, disminuyendo la energía de superficie que se genera por el balance de fuerzas en la interfase. En un sistema de varios componentes, esto se logra no solo con la orientación de las moléculas en la interfase. En la disolución, dado que se tienen moléculas que son atraídas con mayor o menor intensidad hacia el seno, la disminución de la tensión interfacial se logra concentrando las moléculas que no pertenecen al seno en la interfase. Esta concentración de moléculas diferentes al líquido del seno en la interfase, disminuye la tensión interfacial dando origen a la adsorción. Esto lo resume la isoterma de adsorción de Gibbs, ya que al aumentar Γ_i , la tensión interfacial disminuirá tantas veces sea el cambio en el potencial químico. Otro aspecto que surge del análisis de esta ecuación, es que los componentes que se analizan en esta, son aquellos que se adsorben en la interfase, es decir, los anfifilos. Como regla general, si la disolución (disolvente y anfifilo) tiene una tensión interfacial menor que el disolvente, el soluto es concentrado en la interfase como ocurre con los anfifilos líquidos ordinarios y tensoactivos, de lo contrario si la disolución tiene una tensión interfacial mayor, el soluto genera que las moléculas del disolvente se acomoden en estructuras con un mayor orden como es el caso de los electrolitos.

9.2. Relación de tensión interfacial con la concentración

Para relacionar el potencial de la interfase con la concentración, supongamos un sistema de dos componentes, por lo tanto la ecuación (9.15) queda como

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1^* - \Gamma_2 d\mu_2^*$$

Ya que el potencial químico de superficie se puede relacionar con el potencial químico del seno de la disolución mediante la ecuación (5.46), sea la relación de las tensiones interfaciales de el disolvente (componente 1) y el anfifilo como soluto (componente 2) $\sigma_1 > \sigma_2$, la disminución de la tensión superficial estará dada por

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

De la ecuación (5.44) dividida por el número de moles totales, tenemos que

$$d\mu_1 = \frac{x_2}{x_1} d\mu_2$$

Substituyendo el potencial químico del componente 1 en la isoterma de adsorción, tenemos que

$$-d\sigma = \left[\Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \right] d\mu_2 \quad (9.16)$$

Definiendo la concentración interfacial del componente 2 en exceso como

$$\Gamma_2^E = \Gamma_2 - \Gamma_1 \left(\frac{x_2}{x_1} \right) \quad (9.17)$$

En el caso en el que el anfífilo produzca un cambio significativo en la tensión interfacial con concentraciones muy pequeñas tendremos que $x_2 \rightarrow 0$ y por lo tanto

$$\Gamma_2^E \approx \Gamma_2$$

Por lo que

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (9.18)$$

Si el anfífilo no produce un cambio significativo en la tensión interfacial con concentraciones bajas se tendrá que calcular este cambio en la tensión mediante la concentración de interfase en exceso. Sin embargo, si nos apegamos a la definición de Gibbs de la adsorción, solo el anfífilo es quien produce un cambio en la interfase y se llega a la misma conclusión, $-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2$. El potencial químico del componente 2, lo podremos relacionar con la concentración en el seno mediante la ecuación (5.30), de tal modo que

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2$$

Siendo la derivada del potencial químico respecto al logaritmo natural de x_2 a presión y temperatura constante

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2$$

Substituyendo esta relación en la expresión del cambio de la tensión interfacial, tenemos que

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT d \ln x_2 \quad (9.19)$$

Siendo esta expresión la relación entre el cambio de la tensión interfacial y la concentración del anfífilo. Ya que solo estamos manejando el componente 2 en la ecuación se puede simplificar quitando los subíndices aclarando que en las siguientes ecuaciones nos referimos al anfífilo. De la ecuación (9.19) se desprenden dos maneras de expresar la concentración del anfífilo en la interfase

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln x} \right)_T \quad (9.20)$$

Y aplicando la regla de la cadena

$$\Gamma = -\frac{x}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_T \quad (9.21)$$

Aunque la tensión interfacial es una medida directa experimentalmente, para expresar estas ecuaciones suele emplearse el termino de **presión interfacial** “ π ” definida como

$$\pi = \sigma_1^* - \sigma \quad (9.22)$$

Donde σ_1^* es la tensión superficial del disolvente puro. Si diferenciamos a la presión respecto a la tensión tendremos que

$$d\pi = -d\sigma$$

Por lo tanto

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln x} \right) = \frac{x}{RT} \left(\frac{d\pi}{dx} \right)_T \quad (9.23)$$

9.3. Isotermas de adsorción

Para determinar Γ es necesario conocer la relación entre la presión interfacial y la concentración del seno de la fase. Con tal fin es necesario obtener una ecuación que defina la adsorción, sea Γ_s la concentración interfacial cuando se satura el líquido, la **fracción de espacios ocupados en la interfase** θ será

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (9.24)$$

Esta relación expresa cuantas moléculas se encuentran en la interfase en un momento dado (Γ) respecto a la máxima cantidad de estas que la interfase puede alojar (Γ_s), es decir, cuantas moléculas se encuentran adsorbidas en la interfase. Dependiendo de las características de la interfase y del compuesto a adsorberse este proceso tiene diferentes aproximaciones matemáticas que se representan con diferentes relaciones de la presión interfacial con la concentración en el seno de la fase. Se presentan algunos modelos en la figura 9.1 y se describen a continuación dos de estos modelos.

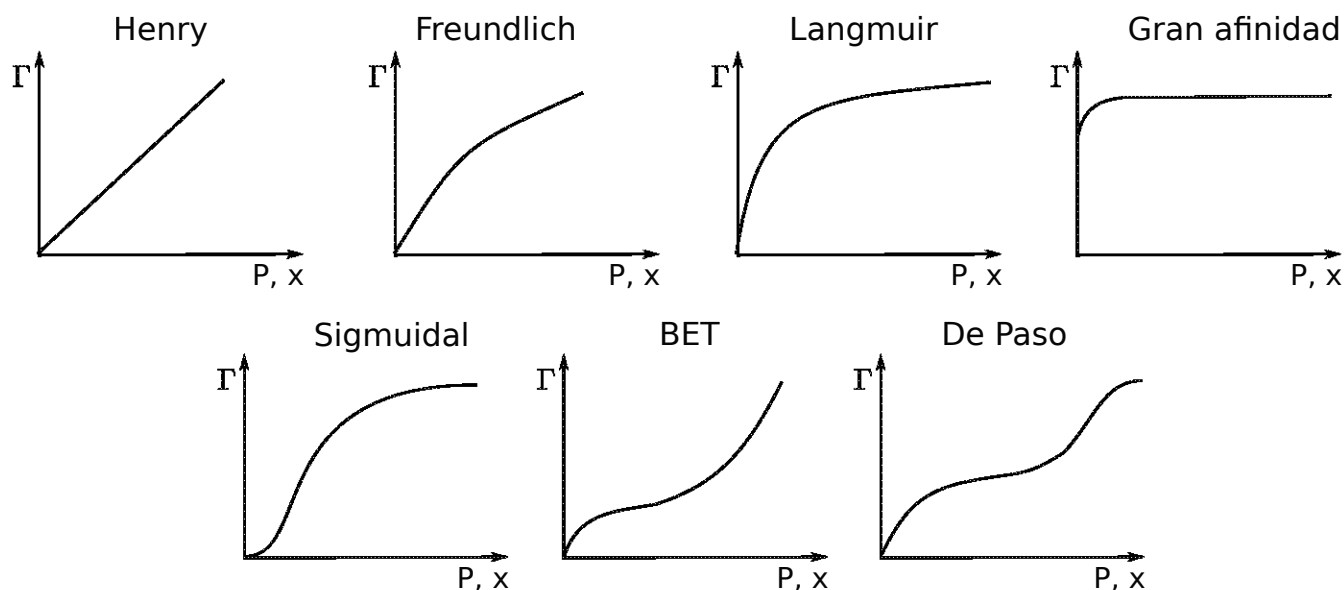


Figura 9.1: Gráficas de las isothermas más usadas en la literatura. Se observa que en el caso de la isoterma ideal, la función de Γ es lineal respecto a x y con ordena al origen de cero, es decir, $\Gamma = mx + b$, donde $m = \beta$ y $b = 0$.

9.3.1. Isotherma de adsorción de Henry

Sea la velocidad con la que se adsorben las moléculas en la interfase r_{ads} solo dependiente del número de moléculas disponibles a adsorberse, es decir, de aquellas que se encuentran en el seno de la fase tendremos que

$$r_{ads} = k_{ads}x$$

Donde k_{ads} es una constante de proporcionalidad. Ya que este es un fenómeno dinámico, habrán moléculas que se adsorban y desorban. Para conocer el caso de las moléculas que desocupan la interfase suponemos que la velocidad de desorción r_{des} solo es función de las moléculas de soluto que se encuentran en la interfase

$$r_{des} = k_{des}\theta$$

Donde k_{des} es la constante de proporcionalidad para el caso de desorción. En el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales y por lo tanto al igualar estas ecuaciones tenemos que

$$k_{ads}x = k_{des}\theta$$

Sea la relación entre las constantes de adsorción y desorción un nuevo parámetro β que las relacione como

$$\beta = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (9.25)$$

De esta definición podemos concluir que si $\beta > 1$, la constante de adsorción es mayor que la de desorción y por lo tanto describe a una molécula que se encuentra más en la interfase que en el seno y por lo tanto tiende a adsorberse. De lo contrario ($\beta < 1$) la constante de desorción es mayor a la de adsorción por lo que la molécula tiende a estar en el seno que en la interfase y por lo tanto este parámetro β se llama **factor liofóbico**, siendo la relación entre la interfase y el seno

$$\theta = \beta x \quad (9.26)$$

La ecuación (9.26) es conocida como la isoterma de adsorción ideal o de Henry ya que supone un comportamiento ideal donde no hay interferencias en la interfase para que las moléculas se adsorban y por lo tanto la relación $\pi = \pi(x)$ es

$$\pi = \Gamma_s RT \beta x \quad (9.27)$$

9.3.2. Isoterma de adsorción de Langmuir

[26] Esta se basa en tres postulados de la adsorción de las moléculas en la interfase. 1) No hay atracción o repulsión entre las moléculas. 2) Existe una igualdad de probabilidad de ocupar un espacio en la interfase dado que las moléculas no interactúan. 3) Se genera una monocapa ya que todos los espacios se ocupan sin que se aglomeren en la interfase hasta llegar a la saturación. Bajo estos tres postulados tenemos que la velocidad con la que las moléculas se adsorben esta dado por las moléculas disponibles (las que están en el seno) y los espacios disponibles ($1 - \theta$)

$$r_{ads} = k_{ads}x(1 - \theta)$$

Dado que no hay ninguna limitante para la desorción, depende solamente de la concentración en la superficie.

$$r_{des} = k_{des}\theta$$

En el equilibrio estas velocidades se igualan y ocupando la definición del factor liofóbico tenemos que la relación entre la interfase y el seno es

$$\theta = \frac{\beta x}{1 + \beta x} \quad (9.28)$$

Que se conoce como la isoterma de adsorción de Langmuir, siendo la relación $\pi = \pi(x)$

$$\pi = \Gamma_s RT \ln(1 + \beta x) \quad (9.29)$$

9.4. Energía estándar de adsorción

La medida de la tendencia del anfifilo para ubicarse en la interfase (adsorberse) se llama energía de adsorción y cuantifica la energía requerida para que el soluto migre del seno a la interfase. Esta se calcula en el estado del sistema donde solo se presenten interacciones del soluto con el disolvente ya que si se presentaran interacciones soluto-soluto la energía calculada tomaría en cuenta la energía de necesaria para que se formen agregados moleculares del soluto. Este estado es cuando la disolución esta diluida tal que la concentración del soluto tiende a cero ($x \rightarrow 0$). Ocupando la ecuación de Henry donde la presión interfacial tiene una relación lineal respecto a la composición, es decir

$$\pi = mx \quad (9.30)$$

Ocupando la segunda igualdad de la ecuación (9.23) tendremos que

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

Lo que finalmente queda como

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \quad (9.31)$$

Substituyendo en la ecuación (??), tenemos que

$$d\pi = \frac{\pi}{RT} d\mu^*$$

Colectando terminos e integrando desde un estado de referencia π^* y μ^{**} hasta otro estado π y μ^* tenemos que el potencial químico de interfase se describe como

$$\mu^* = \mu^{**} + RT \ln \frac{\pi}{\pi^*} \quad (9.32)$$

Ya que en el equilibrio se cumple que

$$\mu^* = \mu^b$$

Donde el potencial químico del seno en disoluciones ideales es

$$\mu^b = \mu^{b*} + RT \ln x \quad (9.33)$$

Tendremos que

$$\mu^{**} + RT \ln \frac{\pi}{\pi^*} = \mu^{b*} + RT \ln x$$

Considerando un cambio de energía desde el seno a la interfase, siendo el estado de referencia de la interfase como aquel donde se cumple $\pi^* = 1mN/m$ tenemos que

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

Siendo este cambio de energía de en los estados de referencia estándar la **energía estándar de adsorción** “ ΔG_{ad}^* ”

$$\Delta G_{ad}^* = -RT \ln \left(\frac{\pi}{x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (9.34)$$

9.5. Energía estándar de adsorción en diferentes anfifilos

En la figura 9.2 se presentan los datos experimentales para los primeros 4 alcoholes lineales en disolución acuosa y oleosa así como las predicciones de la presión superficial a partir de los 3 diferentes modelos que se explican a continuación. La figura 9.3 contiene los datos experimentales de la presión superficial de disoluciones acuosas de NF6, 9, 10 y 30 y la predicción de esta bajo el modelo de Langmuir. La tabla 9.1 contiene la energía de adsorción calculada a partir de los diferentes modelos ocupados para los primeros alcoholes lineales en ambas disoluciones y de los nonil fenol etoxilados de 6, 9, 10 y 30 moles de óxido de etileno en disolución acuosa. Se analiza el valor de la energía de adsorción estándar ocupando la isoterma de adsorción de Langmuir. Para los alcoholes se observa que en disolución acuosa esta energía disminuye conforme se aumentan los grupos $[-CH_2 - CH_2-]$ hasta un mínimo en el propanol aumentando en el butanol lo que indica que conforme aumenta el tamaño del alcohol la tendencia a adsorberse aumenta hasta el propanol y disminuye en el butanol. En la disolución oleosa la tendencia a adsorberse por parte de los alcoholes aumenta conforme aumenta el número de grupos $[-CH_2 - CH_2-]$. Estas tendencias muestran que tanto en el medio acuoso (polar) como en el medio oleoso (no polar) la característica

intrínseca del anfifilo genera que este tienda a migrar a la superficie de estas fases ya que en el agua el aumento en el carácter no polar por parte del grupo $[-CH_2 - CH_2-]$ genera repulsión por parte de las moléculas de agua con las moléculas de alcohol generando que estas (las de alcohol) se concentren en la superficie. En el caso de tolueno el aumento en la cadena hidrocarbonada irrumpe con las atracciones del tolueno consigo mismo generando el mismo efecto que en el agua. Para los tensoactivos, sabemos que al aumentar el número de moles de óxido de etileno aumenta la polaridad de la molécula así como el carácter hidrofílico como se verá en la secciones siguientes, lo que genera un aumento en la solubilidad que es la tendencia a migrar al seno de la fase, contrario a la adsorción por lo que se observa un aumento en la energía estándar de adsorción al aumentar los óxidos de etileno, sin embargo, la tendencia a migrar a la interfase es mayor en los NFn que en los alcoholes.

9.5.1. Modelo de Henry

Dada la relación de $\pi = \pi(x)$ para la isoterma de Henry (ecuación (9.27)) tenemos que

$$\frac{\pi}{x} = \Gamma_s RT \beta$$

Aplicando la condición de dilución infinita

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{x} \right) = \Gamma_s RT \beta$$

Siendo la energía de adsorción calculada a partir del modelo de Henry como

$$\Delta G_{ad}^H = -RT \ln(\Gamma_s RT \beta) \quad (9.35)$$

9.5.2. Modelo de Langmuir

Partiendo de la ecuación (9.29) tendremos que reescribirla de manera que podamos tener el cociente de la presión interfacial con la concentración del bulto. Ocupando una expansión en series de potencias del logaritmo natural hasta la primera derivada tenemos que

$$\ln(1 + \beta x) = 0 + \beta x$$

Substituyendo esto en la ecuación (9.29) y evaluando a condición de dilución infinita

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{x} \right) = \Gamma_s RT \beta$$

Por lo que la energía de adsorción es

$$\Delta G_{ad}^L = -RT \ln(\Gamma_s RT \beta) \quad (9.36)$$

A pesar que la expresión resulta igual que la ocupada al basarse en el modelo de Henry, la manera de obtener las constantes de la expresión es diferente ya que el modelo de Langmuir no ocupa una regresión lineal.

9.5.3. Modelo de Connor & Wright

[3] Como se mencionó antes, además de relacionar la presión interfacial con la concentración del seno a través de isothermas también se pueden tener relaciones empíricas como la de Connors & Wright

$$\pi = \left[1 + \frac{b(1-x)}{1-a(1-x)} \right] x(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (9.37)$$

Donde a y b son parámetros de ajuste de la ecuación y σ_1 y σ_2 son las tensiones superficiales del disolvente y soluto puros. Al evaluarla en condiciones de dilución infinita el cociente $\frac{\pi}{x}$ tenemos

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{x} \right) = \lim_{x \rightarrow 0} (\sigma_1 - \sigma_2) \left[1 + \frac{b(1-x)}{1-a(1-x)} \right] = 1 + \frac{b}{1-a}$$

Siendo la energía de adsorción de Gibbs calculada a partir de este modelo

$$\Delta G_{ad}^{C\&W} = -RT \ln \left(1 + \frac{b}{1-a} \right) \quad (9.38)$$

9.6. Clasificación de anfifilos

De acuerdo a su solubilidad en el disolvente, su energía de adsorción, el proceso que siguen para saturar la superficie ($\Gamma \rightarrow \Gamma_s$) y las formación de agregados moleculares se pueden clasificar en líquidos ordinarios, tensoactivos y tensoactivos insolubles.

9.6.1. Líquidos ordinarios

Estos tienen una gran solubilidad en el disolvente. Al dosificarse en el disolvente, estos entrarán al seno del disolvente. Dependiendo de su carácter hidrofóbico β , habrá más o menos en la interfase.

Tabla 9.1: Energía estándar de adsorción en los primeros alcoholes lineales en fase acuosa y oleosa a 30°C y en disolución acuosa para los NF6, 9, 10 y 30 a 20°C. *Los valores se reportan en Novelo-Torres y Gracia-Fadrique a 20°C [31]

Soluto	Modelo	ΔG_{ad} acuoso [kJ/mol]	ΔG_{ad} oleoso [kJ/mol]
Metanol	Henry	-14.2	-1.3
	Langmuir	-16.0	-1.6
	Connor	-14.4	
	Literatura*	-14.9	
Etanol	Henry	-17.9	-4.3
	Langmuir	-18.6	-4.7
	Connor	-17.3	
	Literatura*	-17.6	
Propanol	Henry	-19.0	-4.7
	Langmuir	-24.6	-5.2
	Connor	-22.2	
	Literatura*	-20.3	
Butanol	Henry	-23.8	-4.5
	Langmuir	-24.9	-5.4
	Connor	-24.3	
	Literatura*	-23.0	
NF6	Langmuir	-53.9	
NF9	Langmuir	-53.2	
NF10	Langmuir	-53.2	
NF30	Langmuir	-53.5	
NF04	Langmuir	-54.6	

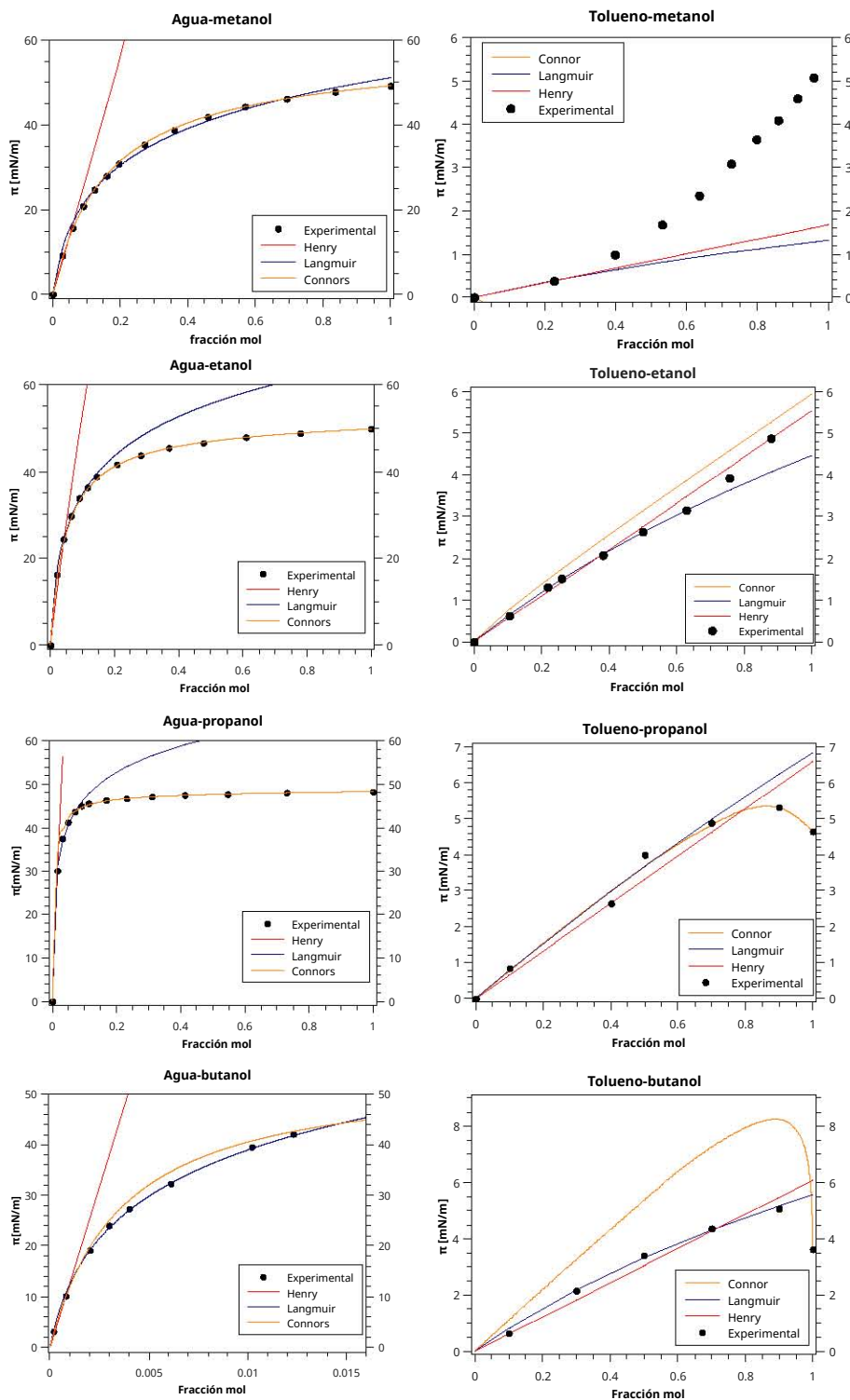


Figura 9.2: Presión interfacial respecto a la concentración de los primeros 4 alcoholes lineales en disolución acuosa (izquierda) y disolución oleosa (derecha) a 30°C [5] [17].

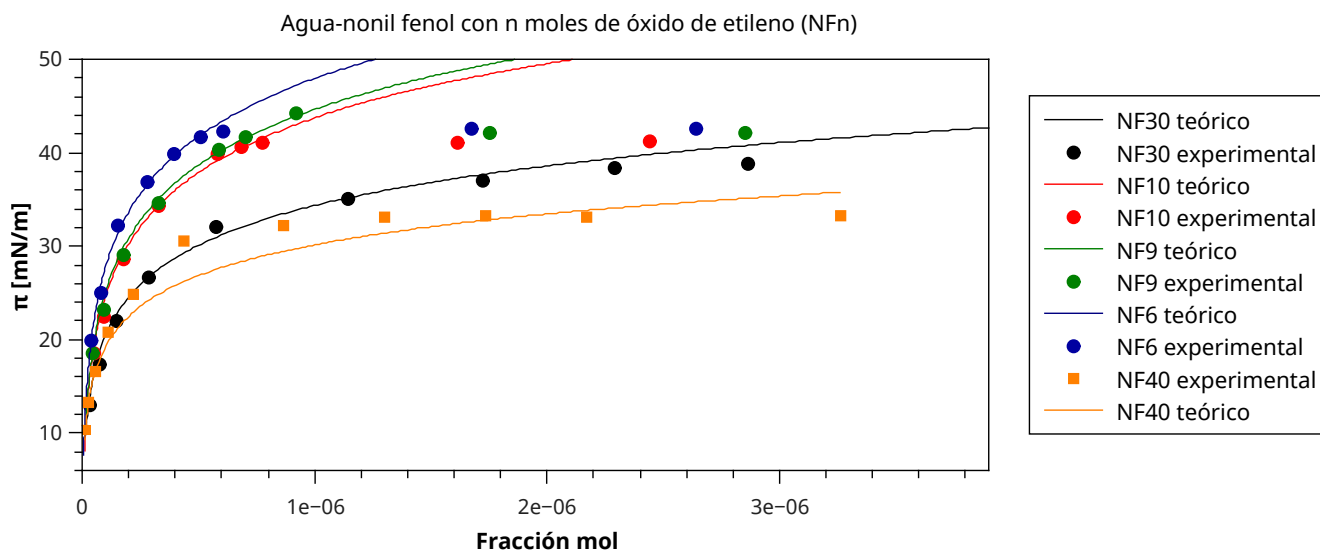


Figura 9.3: Presión interfacial respecto a la concentración del NF6, 9, 10 y 30 en disolución acuosa a 20°C. El modelo teórico usado fue Langmuir

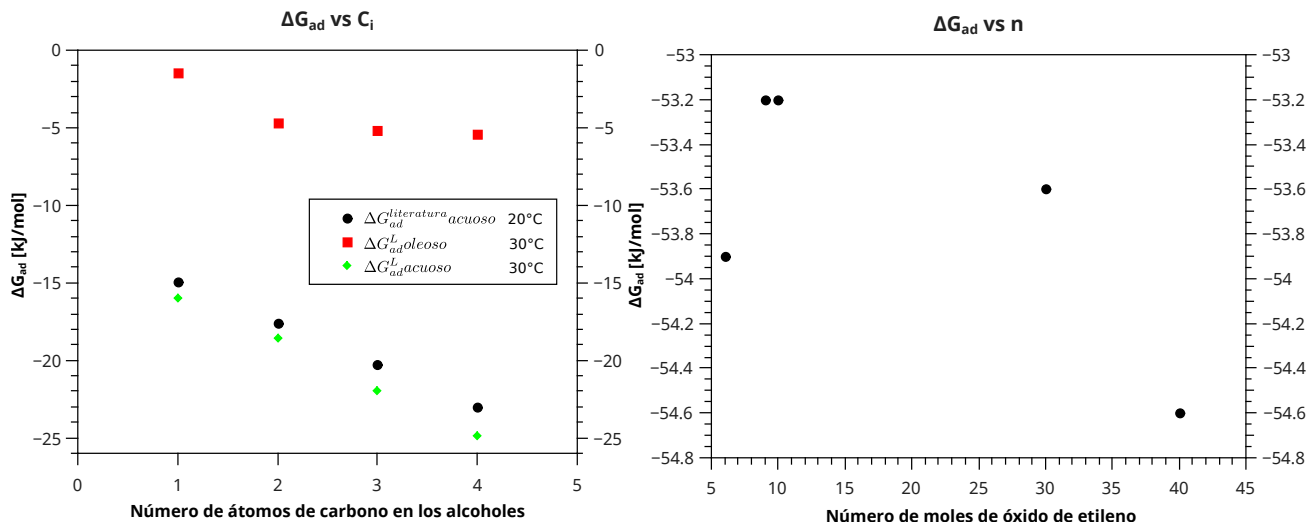


Figura 9.4: Derecha, energía estándar de adsorción para los primeros 4 alcoholes lineales calculada a partir del modelo de Langmuir a 30°C. Izquierda, energía estándar de adsorción para el NF6, 9, 10, 30 y 40 a 20°C calculada a partir del modelo de Langmuir.

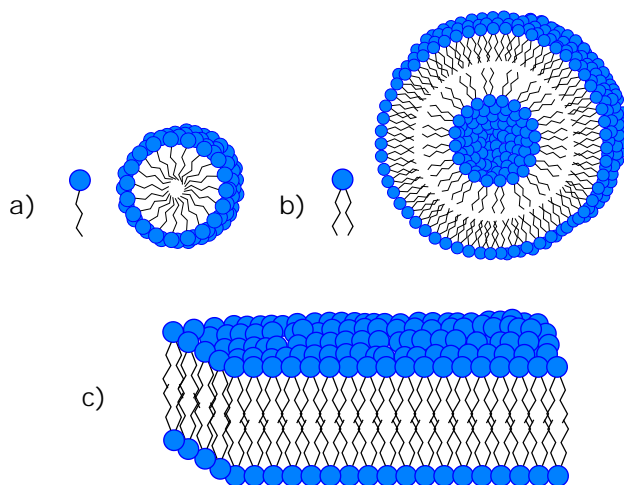


Figura 9.5: Agregados moleculares a partir de moléculas anfifílicas. La orientación de los anfifilos en estos agregados depende del medio que continúo. En esta representación, la esfera azul representa la parte liofílica, por lo que, si cambia el medio continuo los anfifilos se orientan de manera inversa. a) Micelas, b) Vesículas o liposomas y c) bicapa lipídica. Modificado de Nelson & Cox [19]

Estos solo saturaran la interfase al estar presentes en toda la disolución, es decir, $\Gamma = \Gamma_s$ cuando $x = 1$

9.6.2. Tensoactivos

Los tensoactivos se caracterizan por formar agregados moleculares (micelas, liposomas, lamelas, cristales líquidos, etc. ver figura 9.5). Debido a un valor mayor de energía de adsorción que los líquidos ordinarios. Dada esta característica, en cuanto se disuelven en el disolvente, migran a la interfase y la saturan en concentraciones muy bajas entre 1×10^{-6} y 1×10^{-4}) en fracción mol. Una vez que saturan la interfase, la forma en la que logran permanecer en el seno sin segregar es formando micelas. El valor de fracción mol en la que saturan la interfase se le llama concentración micelar crítica x_{CMC} . En la figura 9.6, se muestra un diagrama de fases $T - x$ para un alcohol etoxilado donde se consideran a las regiones donde se presentan estos diferentes agregados moleculares como fases adicionales del sistema.

9.6.3. Tensoactivos insolubles

Estos tienen una solubilidad muy baja en el disolvente. Aunque poseen una parte de su molécula muy parecida al disolvente, la parte liofóbica es muy grande por lo que llegan a ubicarse en la

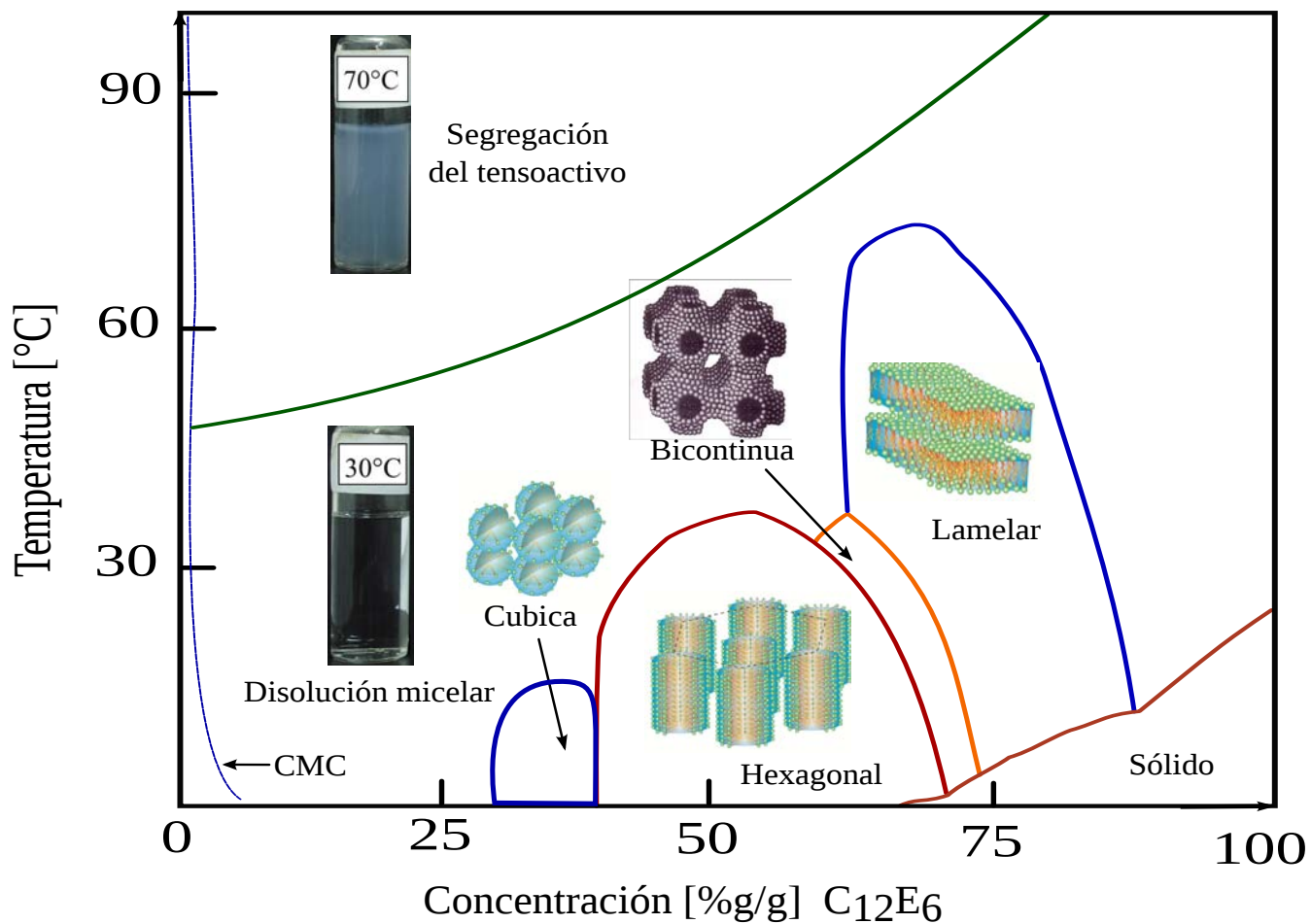


Figura 9.6: Diagrama de fases que muestra las regiones de los agregados moleculares de un alcohol etoxilado. Tomado de de López [16].

interfase sin entrar al seno de la disolución. Debido a esto, para dosificarse sobre el disolvente es necesario realizarlo en pequeñas cantidades, casi molecularmente, ya que de saturar la superficie ($\Gamma = \Gamma_s$) formarían inmediatamente otra fase.

9.7. Energía de micelización

La tendencia del tensoactivo para formar micelas se puede calcular tal como se realizó para analizar la tendencia del anfifilo para alojarse en la interfase. Retomando la ecuación (??) y realizando la integral desde un valor de inicio como un estado de referencia hasta el punto de saturación tendremos que

$$\int_{\mu_{ref}^*}^{\mu_{sat}^*} d\mu^* = RT \int_{\pi_{ref}}^{\pi_{sat}} d \ln \pi$$

Integrando

$$\mu_{sat}^* = \mu_{ref}^* + RT \ln \left(\frac{\pi_{sat}}{\pi_{ref}} \right)$$

Respecto al seno, las condiciones de integración son las mismas por lo que

$$\int_{\mu_{ref}^b}^{\mu_{sat}^b} d\mu^b = RT \int_{x_{ref}}^{x_{sat}} d \ln x$$

Integrando

$$\mu_{sat}^b = \mu_{ref}^b + RT \ln \left(\frac{x_{sat}}{x_{ref}} \right)$$

En el equilibrio tendremos que

$$\mu_{sat}^* = \mu_{sat}^b$$

Reescribiendo esta igualdad

$$\mu_{ref}^* + RT \ln \left(\frac{\pi_s}{\pi_{ref}} \right) = \mu_{ref}^b + RT \ln \left(\frac{x_{sat}}{x_{ref}} \right)$$

La energía de micelización ΔG_{mic} será la energía necesaria para llevar una molécula de tensoactivo desde la solución, cuando se satura la interfase, hasta la superficie de la micela, es decir, $\Delta G_{mic} = \mu_{ref}^* - \mu_{ref}^b$. En esta condición de saturación como se mencionó para los tensoactivos, la

concentración es la concentración micelar crítica $x_{sat} = x_{CMC}$ y la presión interfacial llega a su máximo permaneciendo constante después de esta concentración por lo que $\pi_{ref} = \pi_{sat}$.

$$\Delta G_{mic} = \mu_{ref}^* - \mu_{ref}^b = RT \ln \left(\frac{x_{CMC}}{x_{ref}} \right)$$

Sea este estado de referencia donde $x_{ref} = 1$, tendremos que $\mu_{ref}^b = \mu^{b*}$ y por lo tanto

$$\Delta G_{mic} = \mu_{ref}^* - \mu^{b*} = RT \ln x_{CMC} \quad (9.39)$$

9.8. Balance hidrofílico-liofílico

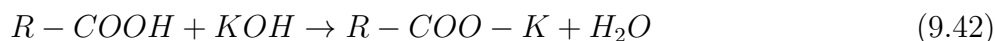
En los sistemas presentados hasta ahora, cuando se tiene una región de equilibrio con dos líquidos inmiscibles, estos se encuentran separados uno del otro por una interfase, cuando las características de estos líquidos o la adición de un anfífilo permite que uno de los líquidos se disperse en el otro, la tensión interfacial entre estos dos líquidos inmiscibles disminuirá generando un sistema disperso llamado **emulsión**. Cuando el anfífilo o las características de los líquidos disminuyen la tensión interfacial a valores cercanos a los $10mN/m$, el sistema volverá a segregar en dos fases volumétricas y en el caso, donde la actividad del anfífilo logre disminuir todavía más este valor al intervalo entre 5 y $9mN/m$, el sistema puede convertirse en una emulsión [1]. En la emulsión, habrá gotas de un líquido disperso en el otro, con la característica de que en la interfase de cada gota se concentrará el anfífilo. Cuando el sistema se compone de agua y otro líquido insoluble en agua (al que se le nombra como aceite) y se puede reducir la tensión interfacial a los valores antes mencionados, dependerá de la naturaleza del tensoactivo si el aceite se incorpora al agua en forma de gotas (emulsiones aceite en agua O/W por sus siglas en inglés) o si el agua se incorpora al aceite (emulsiones de agua en aceite W/O). En las emulsiones O/W, la parte hidrofílica del anfífilo estará orientada hacia afuera de la gota manteniendo la parte hidrofóbica (atractiva al aceite) hacia el interior de la gota. En el caso de emulsiones W/O el interior de las gotas del sistema orientará a la parte hidrofílica del anfífilo hacia el interior de esta. Sea el *disolvente*₁ el agua y el *disolvente*₂ aceite, según la figura 6.6, tendremos una emulsión del tipo W/O si el diagrama de fases es Winsor I. Si el tensoactivo es preferentemente soluble en aceite, la emulsión se formará en la fase oleosa y tendremos un diagrama de fase Winsor II. Estos postulados se conocen como la **regla de Bancroft**[2]. Aunque se aplica a algunos tensoactivos, la regla tiene algunas excepciones como cuando se tiene un tensoactivo preferentemente soluble en agua y la concentración de la fase oleosa es mucho mayor a la fase acuosa. En el caso del diagrama Winsor III, estas emulsiones

se encuentran en la región triangular del interior de las zonas de 2 fases. Esta región interior tendrá una región de aceite saturada de agua, otra donde el agua este saturada de aceite y una intermedia donde la tensión interfacial logra valores cercanos a $1mN/m$ llamada microemulsión.

Otra manera de determinar el tipo de emulsión que se tendrá y por tanto, el tipo de diagrama de Winsor que genera el anfifilo de estudio, es una caracterización empírica llamada **balance hidrofílico-liofílico HLB**, por sus siglas en inglés. Este caracteriza a los tensoactivos de acuerdo a su estructura química.

$$HLB = 20 \left[1 - \frac{Sa}{Ac} \right] \quad (9.40)$$

Donde Sa es el número de saponificación y Ac es el número de ácido. Debido a que los primeros tensoactivos descubiertos provienen de la reacción de generación de jabón (*saponificación* ver ecuación (9.42)) entre grasa o aceite vegetal (ácido graso o triglicerido) con una base como hidróxido de sodio (sosa) o potasio (potasa), se parte de la definición de que un tensoactivo tiene la siguiente estructura:



Tanto Sa como Ac son parámetros provenientes de la reacción (9.42) y se definen como la cantidad de potasa necesaria para neutralizar 1 kg del ácido o como la cantidad de potasa necesaria para producir 1 kg de ester ($R - COO - K$) respectivamente. Sa y Ac se obtienen a partir de las ecuaciones

$$Sa = \frac{56.11(1000)}{M_{ac}} \quad (9.43)$$

$$Ac = \frac{56.11(1000)}{M_{es}} \quad (9.44)$$

Donde M_{ac} es la masa molecular del ácido y M_{es} es la masa molecular del ester. Por lo que el HLB se puede calcular como

$$HLB = 20 \left[\frac{M_{es} - M_{ac}}{M_{es}} \right] \quad (9.45)$$

Para tensoactivos que no son esteres o productos de la reacción de saponificación, la ecuación anterior se puede modificar ya que M_{es} es la masa total de tensoactivo y $M_{es} - M_{ac}$ es la masa de

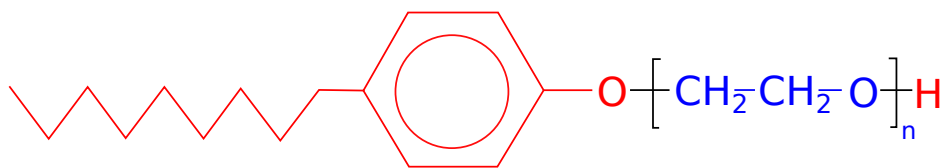


Figura 9.7: Partes hidrofílica (azúl) e hidrofóbica (roja) del nonil fenol etoxilado

Tabla 9.2: Uso y tipo de emulsión de acuerdo al valor de HLB

Intervalo de HLB	Uso
10-18	Solubilizante
13-15	Detergente
8-18	Emulsificante O/W
7-9	Humectante
4-6	Emulsificante W/O

la parte hidrofílica, por lo tanto el HLB queda como

$$HLB = 20 \left[\frac{M_{hidrofílica}}{M_{total}} \right] \quad (9.46)$$

En el caso de los tensoactivos etoxilados (nonil fenol etoxilado “NF n ” ver figura 9.7) esto se puede calcular como $M_{hidrofílica} = 44 * n$ y $M_{total} = 220 + 44 * n$. De la ecuación (9.46), si el $HLB > 10$ el tensoactivo es hidrofílico y si $HLB < 10$ el tensoactivo es hidrofóbico. Por lo tanto se forma una emulsión O/W en el primer caso y una emulsión W/O en el segundo caso. Además se ha encontrado que la aplicabilidad del tensoactivo en una tarea determinada depende del intervalo de valores en el que entre el HLB de un tensoactivo específico.

La tabla 9.3 presenta las propiedades de los tensoactivos ocupados (se presenta el NF30), HLB , x_{cmc} , masa molecular, solubilidad en agua e índice de refracción a $30^{\circ}C$. El HLB aumenta al aumentar el número de moles de óxido de etileno, lo que indica el aumento del carácter hidrofílico

Tabla 9.3: HLB , x_{cmc} , masa molecular, solubilidad en agua e índice de refracción a $30^{\circ}C$ de los NF n bajo estudio. *No se tiene información sobre el NF35 y se ocuparon las propiedades del NF30 para su estudio cualitativo.

Tensoactivo	HLB	x_{cmc} [6]	M	Solubilidad en agua	η_D $30^{\circ}C$ puro
NF4	8.9	s/inf.	396	parcial	1.4944
NF7	11.7	1.09×10^{-6}	528	parcial	1.4891
NF9	12.9	1.29×10^{-6}	616	parcial	1.4860
NF10	13.3	1.33×10^{-6}	660	parcial	1.4860
NF30*	17.5	4.14×10^{-6}	1760	total	1.4810

según lo revisado en la sección del balance liofílico hidrofílico. Los valores de x_{cmc} presentados en la tabla 9.3 son de disolución acuosa, al aumentar indica un aumento en la solubilidad del tensoactivo en agua (sección Anfífilos) y de acuerdo a la ecuación (9.39) disminuye su energía de micelización. La solubilidad del tensoactivo esta dada por la presencia de segregación o no en agua. Los índices de refracción a $30^{\circ}C$ fueron medidos en laboratorio.

Metodología

Se empleó el método sintético para la construcción de diagramas ternarios con los cuales se estudiaron los efectos de la estructura y concentración de una mezcla de nonil fenol etoxilado y alcohol en el proceso de solubilización del sistema agua-tolueno. Este método se usa para la determinación de curvas de segregación mediante la adición de un titulante que produzca un cambio de fase. La trayectoria empleada en la titulación se muestra en la figura 10.1, donde el *disolvente*₁ fue una disolución de tolueno-tensoactivo y el *disolvente*₂ agua. Como anfifilos y titulantes se emplearon los alcoholes mostrados en la tabla 10.1 y la figura 10.3. En las figuras 11.8 y 11.9, de la sección de resultados, se muestran el estado inicial (antes de la titulación) y un estado intermedio (durante la titulación) del sistema. En la primera parte se realizó la búsqueda de la mezcla alcohol-tensoactivo que disminuyera la concentración de alcohol requerida para solubilizar el sistema (efecto sinérgico). Posteriormente, ocupando el alcohol que produjeron un mayor efecto sinérgico para la solubilización del sistema, se construyeron los diagramas pseudo-ternario tolueno-agua-alcohol-NF7 para determinar la concentración óptima de tensoactivo. Se empleó el NF7 debido a la diferentes estructuras que presenta en agua y la disponibilidad de información. ***Todas las concentraciones se reportan en fracción masa***, donde “*m_i*” es la masa del componente “*i*” en gramos.

Para el tensoactivo, se varió la cantidad de óxidos de etileno “*n*” en los nonil fenol etoxilados (NF*n* ver figura 10.2) y la **concentración de tensoactivo en disolución con tolueno** “ ξ ” (ecuación (10.1)). Los valores ocupados de ξ fueron 0.1, 0.2, 0.4. La caracterización del alcohol se basó en la **concentración requerida de alcohol para solubilizar al sistema** x_{OH} definida como la concentración total de alcohol en la curva de segregación (ecuación (10.2)).

$$\xi = \frac{m_{NF}}{m_{tolueno} + m_{NF}} \quad (10.1)$$

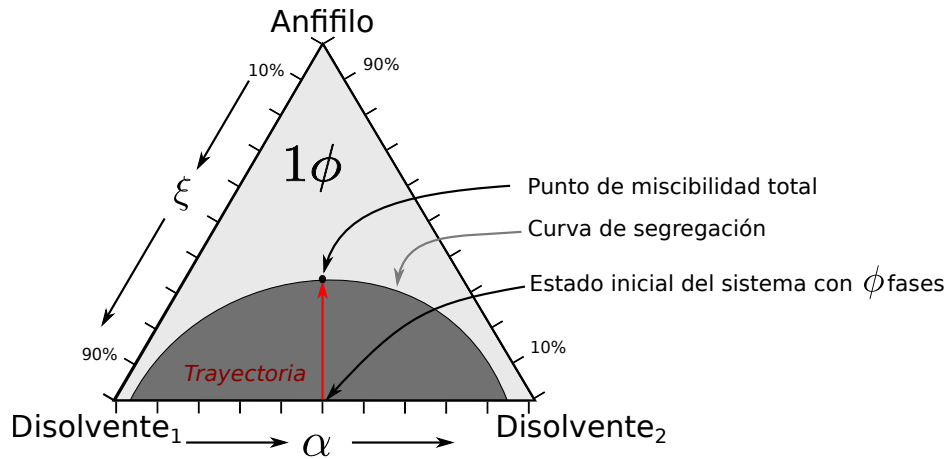


Figura 10.1: Trayectoria usada en el método sintético y la ubicación de los componentes del diagrama ternario así como sus relaciones

$$x_{OH} = \frac{m_{alcohol}}{m_{alcohol} + m_{tolueno} + m_{tensoactivo} + m_{agua}} \quad (10.2)$$

El **punto de miscibilidad total (PMT)** se define como la intersección entre la curva de segregación y la trayectoria del diagrama ternario donde la relación entre solventes agua y aceite, α ecuación (10.3), es 0.5. En la primera parte del trabajo se definieron los PMT para estudiar el efecto del tensoactivo en la cantidad de alcohol requerido para solubilizar al sistema. Se calculó la **diferencia entre la concentración requerida de alcohol para solubilizar al sistema sin tensoactivo** x_{OH}^{st} [15] **y con tensoactivo** x_{OH} , “ Δx_{OH} ”, expresada como

$$\alpha = \frac{m_{agua}}{m_{agua} + m_{disolución}} \quad (10.3)$$

$$\Delta x_{OH} = x_{OH}^{st} - x_{OH} \quad (10.4)$$

Si $\Delta x_{OH} < 0$ si se requiere de una mayor cantidad de alcohol para solubilizar el sistema agua-tolueno con el tensoactivo, por lo tanto, el tensoactivo y el alcohol tendrán un efecto antagónico. Cuando $\Delta x_{OH} = 0$, el tensoactivo no tendrá efecto sobre la cantidad requerida de alcohol para solubilizar al sistema. Si $x_{OH}^{te} \geq \Delta x_{OH} \geq 0$, el tensoactivo disminuirá la cantidad de alcohol requerido para solubilizar el sistema, generando un efecto sinérgico entre el alcohol y el tensoactivo para solubilizar al sistema. La **concentración total de tensoactivo** “ x_{te} ” se reporta como

Tabla 10.1: Alcoholes ocupados en el estudio

Alcohol	Abreviatura
Metanol	C_1
Etanol	C_2
Propanol	C_3
1-butanol	C_4
2-butanol	$C_{(2)4}$
Tert-butanol	C_{4t}
Iso-butanol	C_{4i}
2-butoxi-1-etanol	C_4E_1

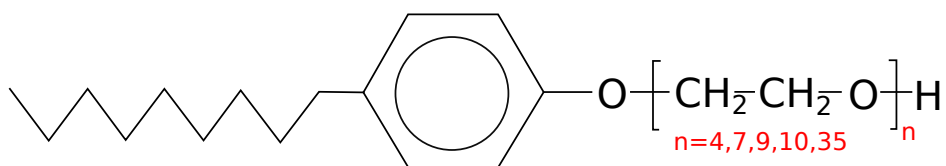


Figura 10.2: Nonil fenol con “n” moles de óxido de etileno.

$$x_{te} = \frac{m_{tensoactivo}}{m_{alcohol} + m_{tolueno} + m_{tensoactivo} + m_{agua}} \quad (10.5)$$

Las soluciones de tensoactivo en cada caso fueron preparadas a temperatura ambiente en matraces aforados. La pureza de los reactivos se presentan en anexos “Pureza de los reactivos”. En cada sistema la mezcla a titular se dejó en un baño de temperatura constante de $30^{\circ}C$ durante 2h antes de la titulación. Posteriormente se añadió una gota de alcohol y se mezcló. Se dejó en reposo durante 10 min para apreciar cambio de fase y se repitió el procedimiento hasta alcanzar la solubilidad total. Cada determinación se realizó por triplicado, las figuras 11.3 a 11.7 muestra la incertidumbre con barras de error.

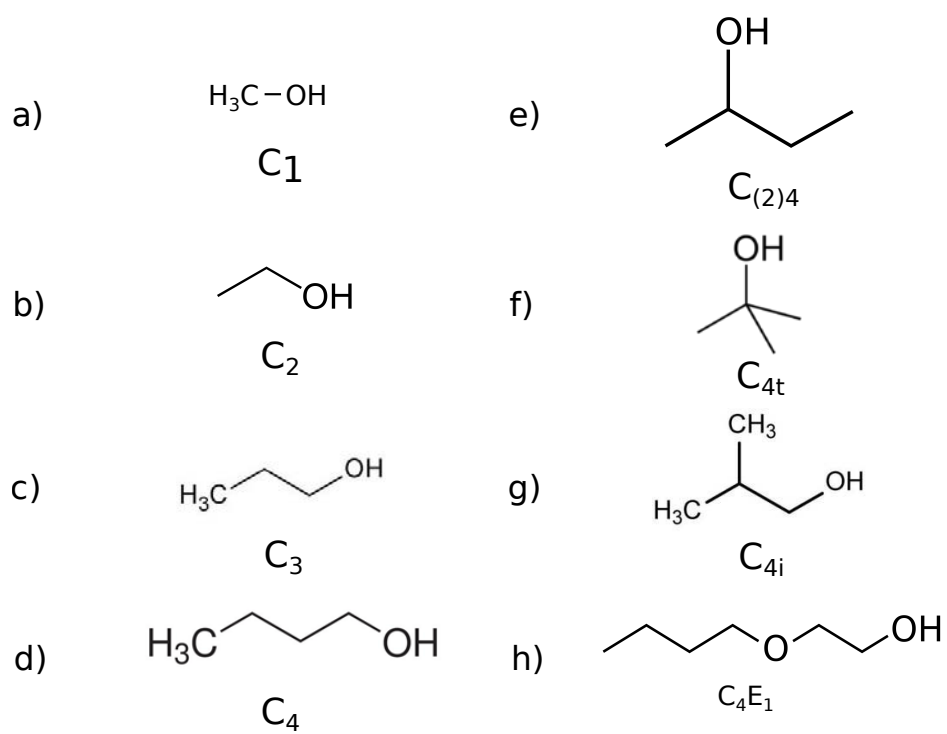


Figura 10.3: Alcoholes ocupados en el estudio.

Resultados

11.1. Concentración de alcohol requerida para solubilizar al sistema x_{OH}

Las figuras 11.1 a 11.4 presentan los resultados de la concentración requerida de alcohol para solubilizar al sistema, x_{OH} . El sistema a solubilizar es una mezcla de agua y disolución de tensoactivo en tolueno, la concentración de tensoactivo en tolueno es ξ , en fracción masa. La relación de agua y tolueno α , se mantuvo constante en todos los sistemas ($\alpha = 0.5$ fracción masa). El tensoactivo ocupado fue nonil fenol con n moles de óxido de etileno ($NF4, NF7, NF9, NF10, NF35$). La figura 11.1 y la 11.2 muestra el valor de x_{OH} para todos los alcoholes estudiados con una concentración de tensoactivo $\xi = 0.1$. No se observan diferencias significativas en x_{OH} respecto al número de óxido de etileno n de los tensoactivos. Bajo esta concentración de tensoactivo ($\xi = 0.1$), el orden decreciente de x_{OH} es iso-butanol, 1-butanol, 2-butanol, tert-butanol, metanol, 2-butoxi-1-etanol, propanol y etanol. La concentración global de tensoactivo x_{te} fue de 0.02 en fracción masa. La figura 11.3, presenta el comportamiento de x_{OH} respecto al metanol, etanol, propanol, tert-butanol y 2-butoxi-1-etanol, con una concentración de tensoactivo en tolueno de $\xi = 0.2$. No se observan diferencias significativas de x_{OH} respecto a n . El orden decreciente respecto a x_{OH} es: metanol, 2-butoxi-1-etanol, propanol, tert-butanol y etanol. Para estos sistemas, la concentración global de tensoactivo fue de $x_{te} = 0.05$. Por último, la figura 11.4 muestra x_{OH} para el metanol, etanol y propanol con una concentración de tensoactivo de $\xi = 0.4$ y global de $x_{te} = 0.11$. Se aprecian diferencias significativas de x_{OH} respecto al número de moles de óxido de etileno en los sistemas con metanol y etanol. Cuando se ocupa metanol para solubilizar el sistema, x_{OH} aumenta al ocupar NF4. En el caso del etanol, x_{OH} aumenta al ocupar NF4 y disminuye al ocupar NF35.

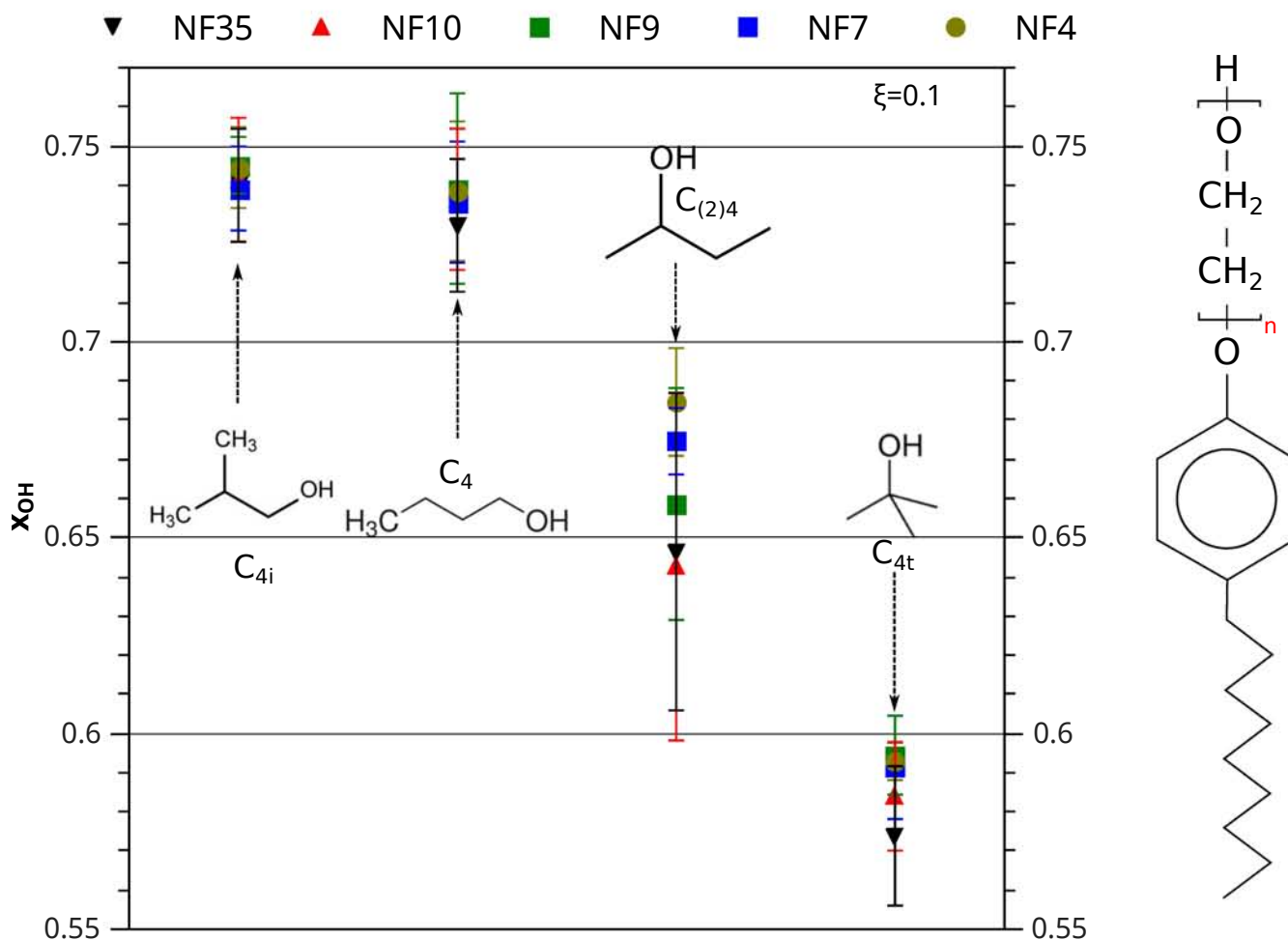


Figura 11.1: Concentraciones requeridas de los diferentes alcoholes para solubilizar el sistema con una concentración del tensoactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.1$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensoactivo fue de $x_{te} = 0.02 \pm 0.005$.

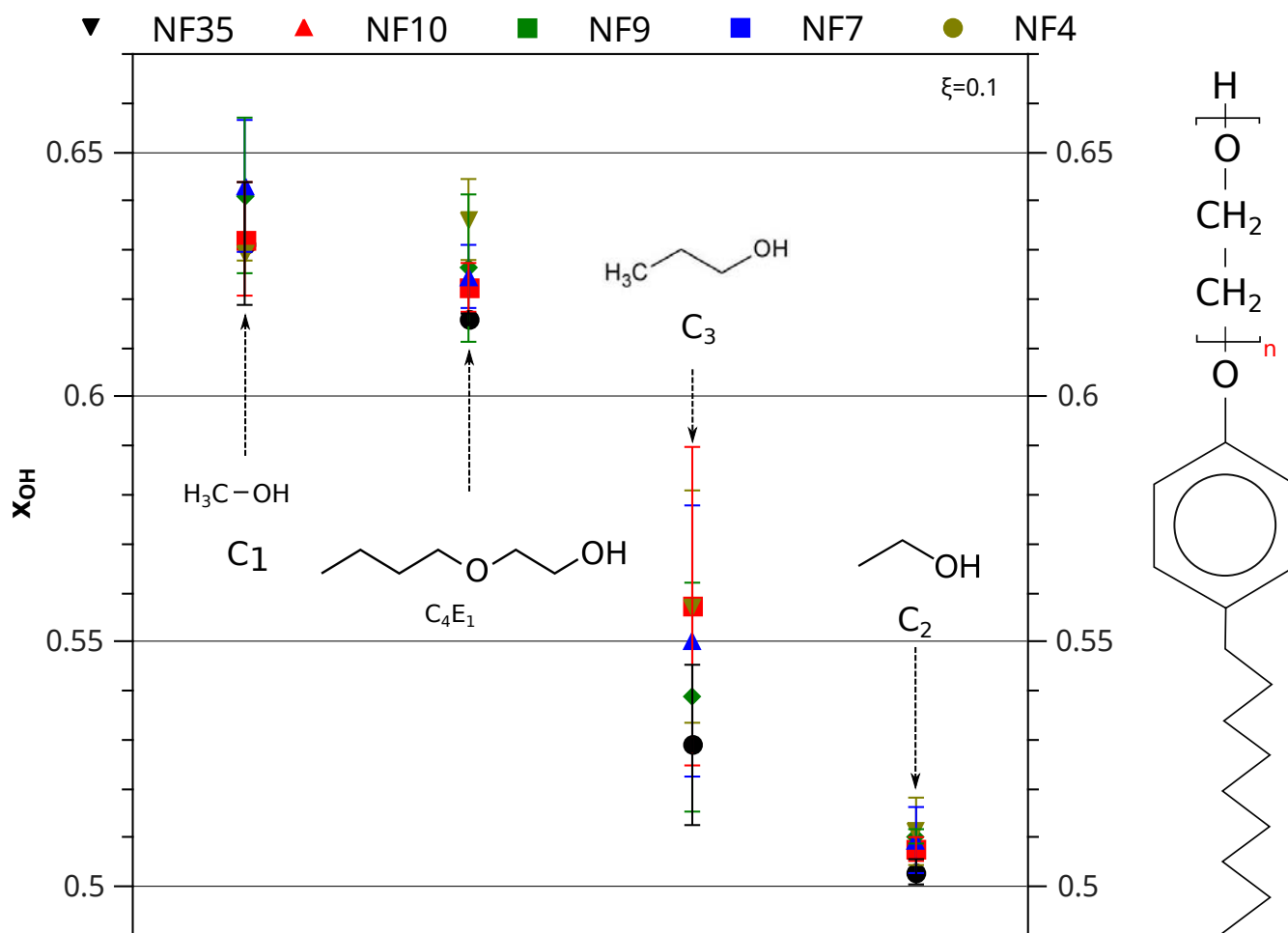


Figura 11.2: Concentraciones requeridas de los diferentes alcoholes para solubilizar el sistema con una concentración del tensioactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.1$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensioactivo fue de $x_{te} = 0.02 \pm 0.005$.

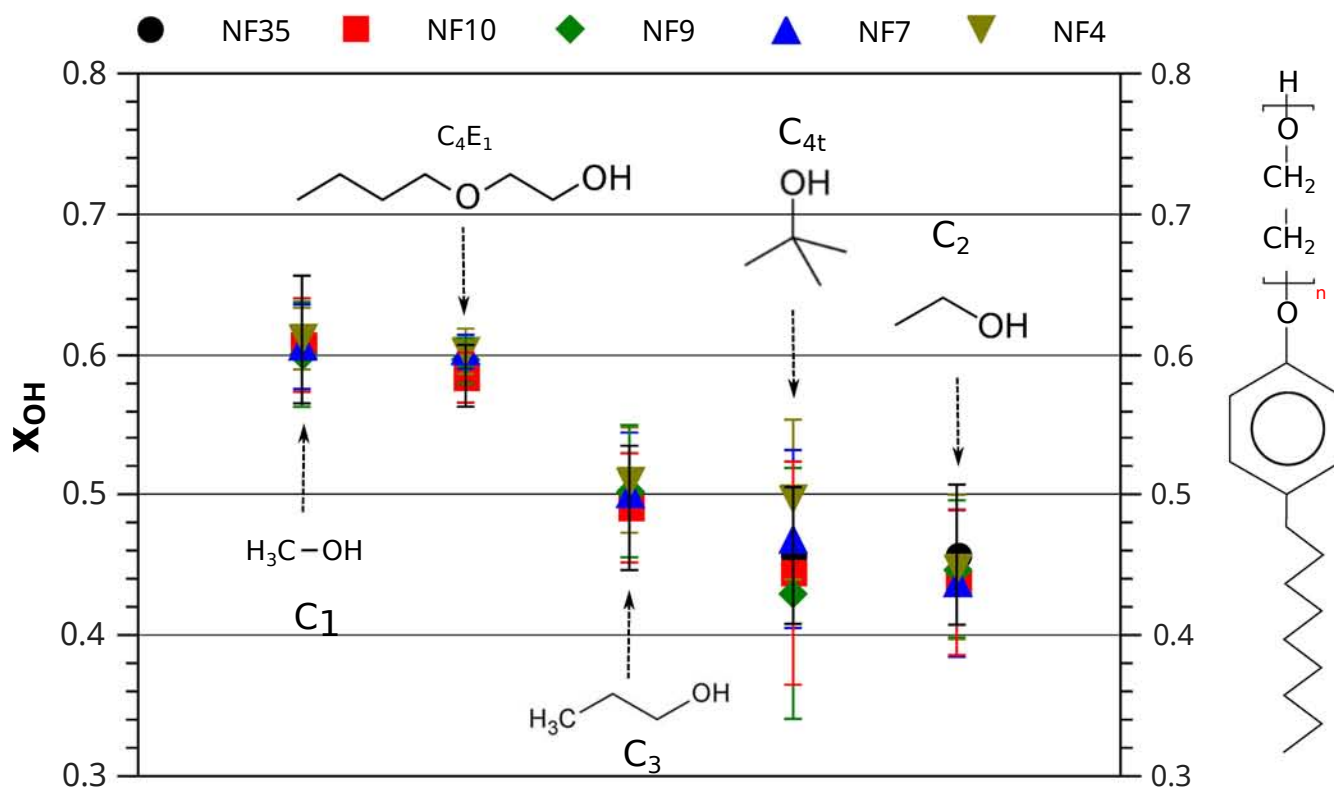


Figura 11.3: Concentraciones requeridas de los diferentes alcoholes para solubilizar el sistema con una concentración del tensactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.2$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensactivo fue de $x_{te} = 0.05 \pm 0.01$.

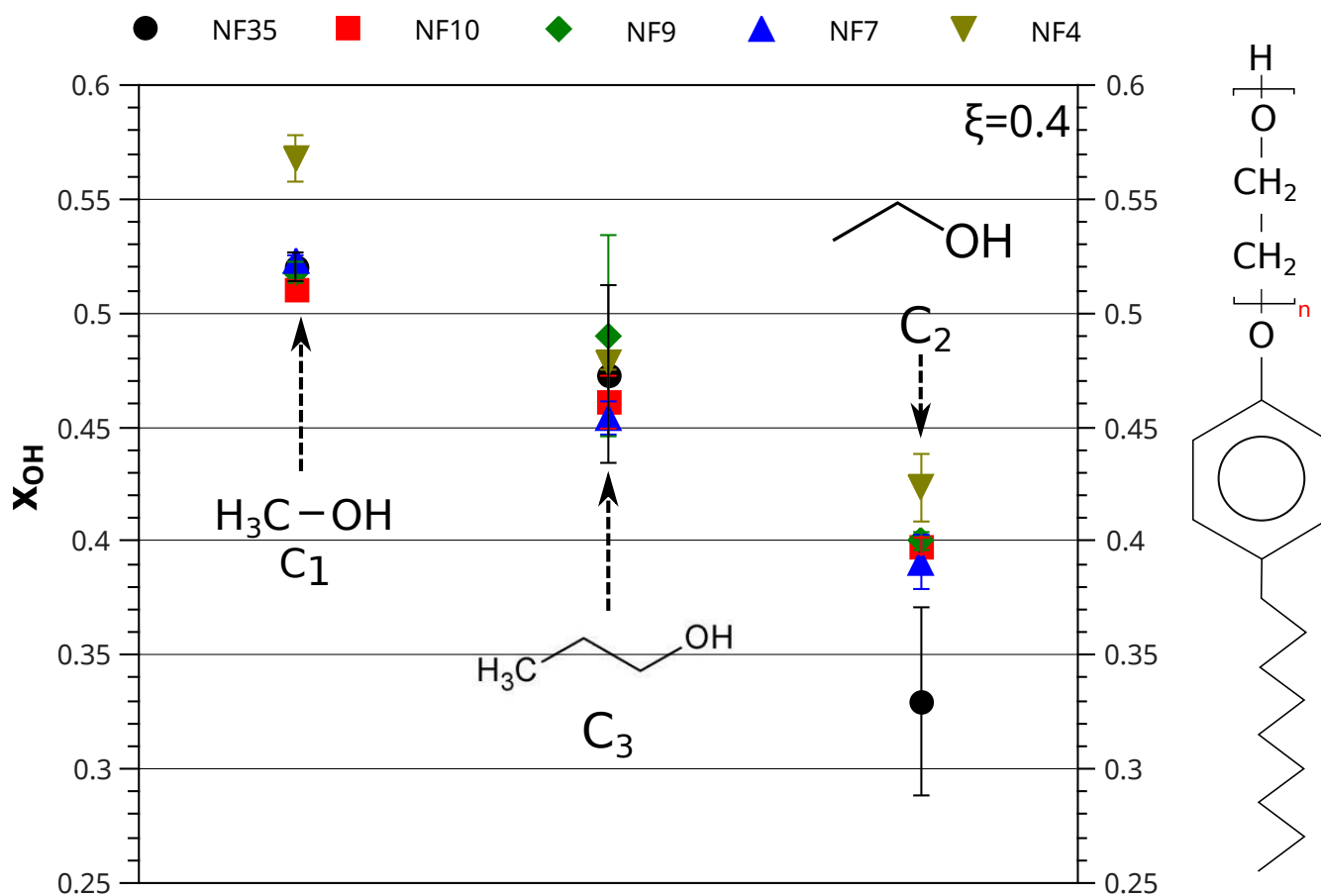


Figura 11.4: Concentraciones requeridas de los diferentes alcoholes para solubilizar el sistema con una concentración del tensoactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.4$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensoactivo fue de $x_{te} = 0.11 \pm 0.01$.

11.2. Diferencia entre la concentración requerida de alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo

Las figuras 11.5 a 11.7 muestran la diferencia entre la concentración de alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH} , que mide el efecto sinérgico entre alcohol y el tensoactivo. La figura 11.5 presenta Δx_{OH} para todos los alcoholes estudiados (superior: metanol, etanol, propanol y 2-butoxi-1-etanol, inferior: 1-butanol, 2-butanol, iso-butanol y tert-butanol) con una concentración de tensoactivo en tolueno de $\xi = 0.1$. Se observa que el tert-butano y el 2-butoxi-1-etanol son antagónicos en esta concentración de tensoactivo. También se nota que el etanol y el 2-butanol tienen el mayor efecto sinérgico de todos los alcoholes estudiados a esta concentración de tensoactivo en tolueno. La figura 11.5 muestra que no existen diferencias significativas de Δx_{OH} respecto al número de moles de óxido de etileno, n . La figura 11.6 presenta Δx_{OH} para el metanol, etanol, propanol, tert-butanol y 2-butoxi-1-etanol con $\xi = 0.2$. A estas concentraciones de tensoactivo todos los alcoholes presentan un efecto sinérgico. Los alcoholes que presentan una mayor efecto sinérgico con $\xi = 0.2$ son el etanol y el tert-butanol. Igualmente, no se presentan diferencias significativas de Δx_{OH} respecto a n . La figura 11.7 muestra el efecto sinérgico entre el alcohol y el tensoactivo (Δx_{OH}) para el metanol, etanol y propanol con $\xi = 0.4$ donde se observa que para el metanol y el etanol existe una ligera tendencia de aumentar Δx_{OH} al aumentar n . En esta concentración de tensoactivo, el alcohol con mayor efecto sinérgico fue el etanol.

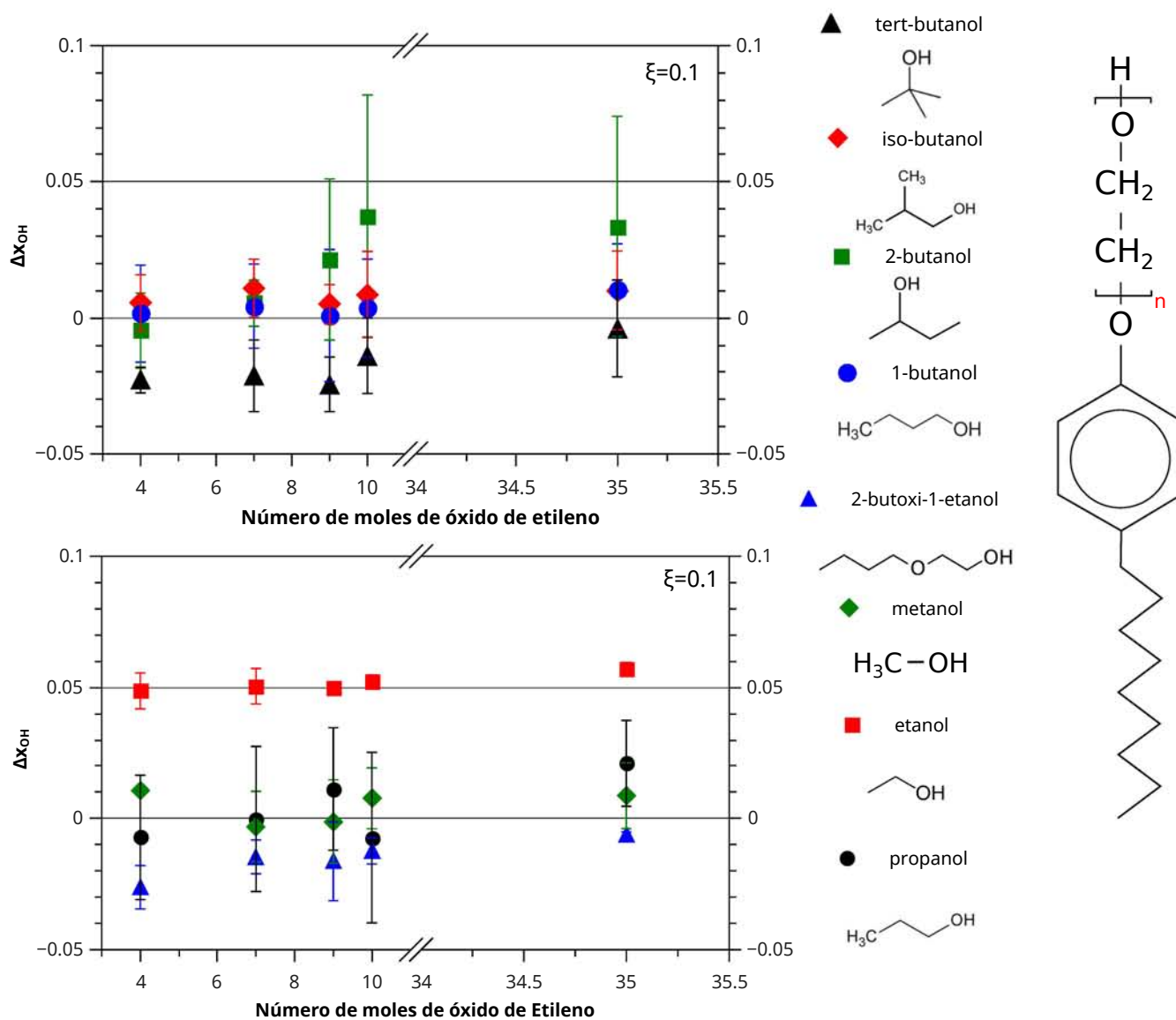


Figura 11.5: Diferencia entre la concentraciones requeridas de alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH} con una concentración del tensoactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.1$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensoactivo fue de $x_{te} = 0.02 \pm 0.005$. Superior isómeros del butanol. Inferior metanol, etanol, propanol y 2-butoxi-1-etanol.

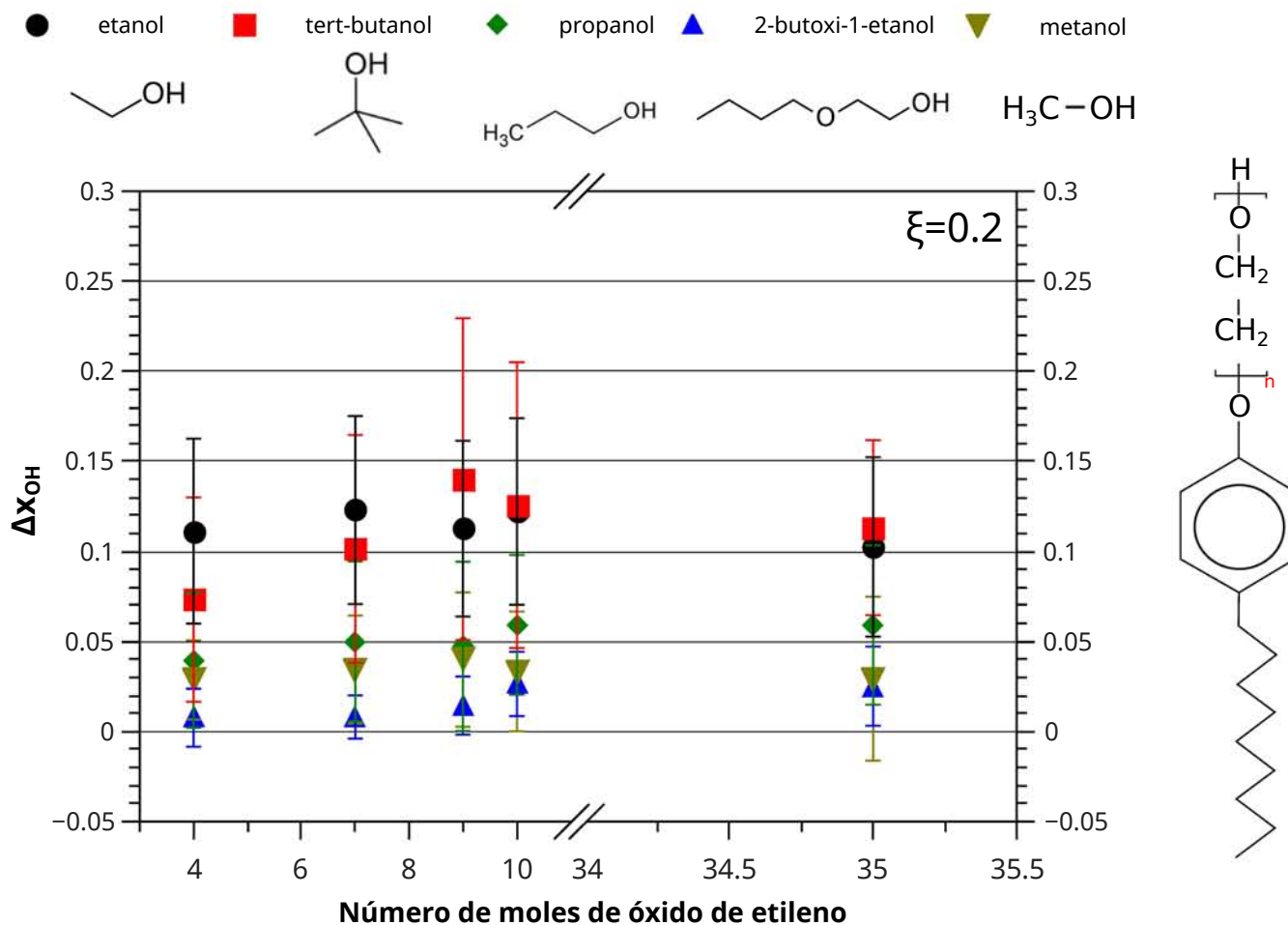


Figura 11.6: Diferencia entre las concentraciones requeridas de alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH} con una concentración del tensoactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.2$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensoactivo fue de $x_{te} = 0.05 \pm 0.01$.

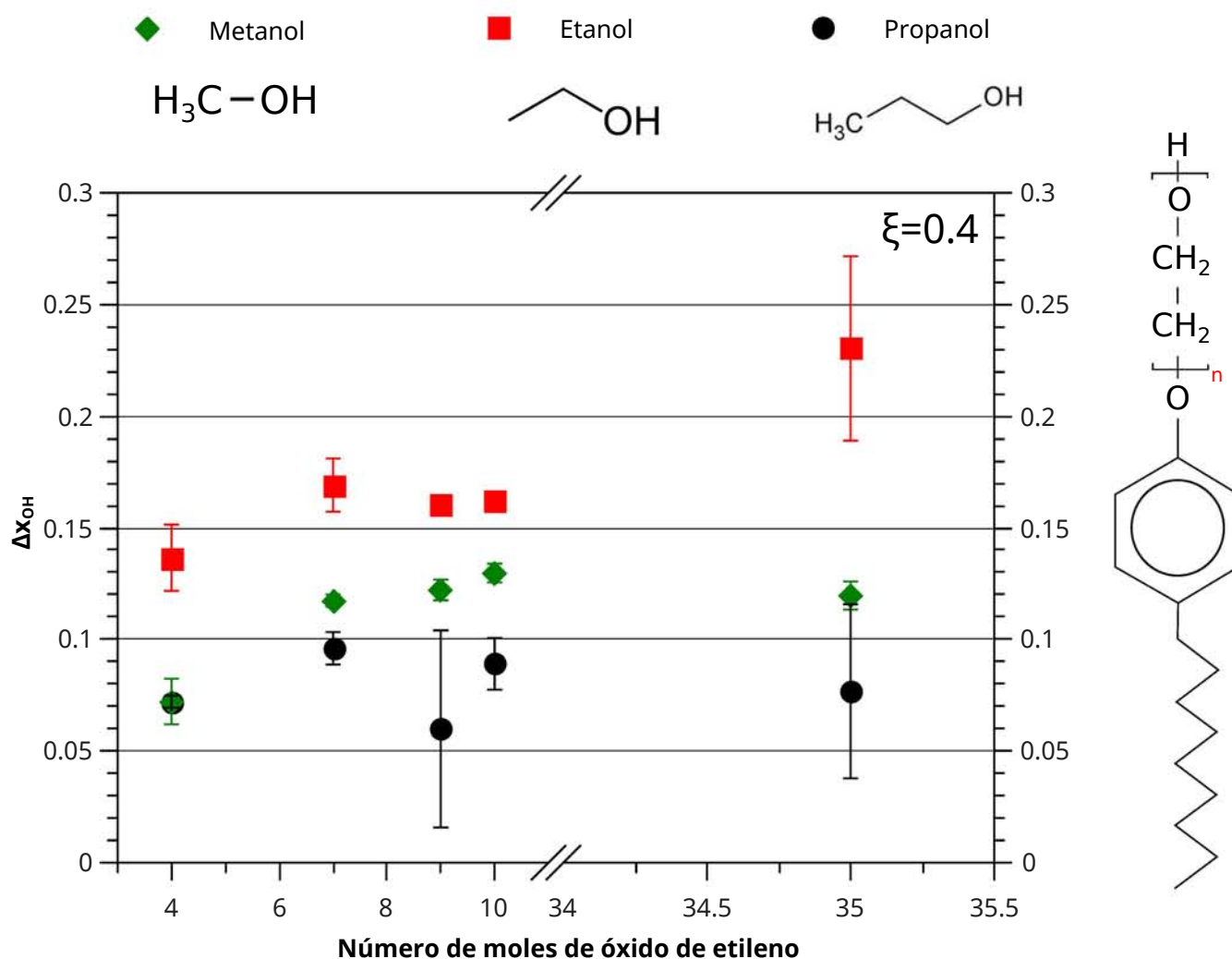


Figura 11.7: Diferencia entre la concentraciones requeridas de alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH} con una concentración del tensoactivo en disolución de tolueno de $\xi = 0.4$ y una relación de disolventes de $\alpha = 0.5$. La concentración final de tensoactivo fue de $x_{te} = 0.11 \pm 0.01$.

11.3. Estados inicial e intermedio del sistema

Las figuras 11.8 y 11.9 muestran los estados iniciales e intermedios para cada sistema de estudio. Este estado intermedio queda definido por una concentración de alcohol del 85% de la concentración requerida para solubilizar al sistema ($x_{alcohol} = 0.85x_{OH}$). En los estados iniciales (sin alcohol) del *NF4* y *NF7* se nota una fase inferior turbia y una fase superior translúcida. Dado que tanto el agua como el tolueno son líquidos translúcidos la presencia de turbidez, lechosidad u opalescencia en cualquiera de las fases se debera a la dispersión de la otra fase. Es decir, si la turbidez se presenta en la fase inferior (acuosa), existirá una dispersión de tolueno en agua mientras que el tolueno solo estará saturado de agua, si se mantiene translucido. En el caso de que las dos fases sean opalescentes o turbias, ambas tendran gotas dispersas de la otra fase. Ya que *NF4* y *NF7* son solubles en tolueno, según la regla de Bancroft [2], se formará una dispersión de agua en tolueno, generando turbidez en la fase oleosa, sin embargo, esto no ocurre. En los sistemas con *NF9* y *NF10* se observa una pequeña fase translúcida superior, una fase “cremosa” intermedia y una opalescente inferior. Estos también desobedecen la regla de Bancroft. El más notorio de todos los tensoactivos en no seguir la regla es el *NF35*, donde se observa una turbidez en la fase superior, la fase oleosa, donde el tensoactivo es menos soluble. **Tanto la regla de Bancroft como el HLB son parámetros empíricos limitados sin base termodinámica, en este trabajo se muestran parámetros termodinámicos del seno y superficie que describen el comportamiento de estos sistemas.**

En cuanto a los alcoholes en los estados intermedios, el propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert-butanol y 2-butoxi-1-etanol producen una turbidez en la fase superior y dejan la fase inferior translúcida. El metanol y el etanol generan una fase superior translúcida y una fase inferior turbia. En el caso del metanol y etanol, estos producen turbidez en la fase acuosa y presentan un mojado total con los tensoactivos de bajo peso molecular NF(4, 7, 10)[18]. Este mojado total se nota por que en la superficie de la disolución (interfase líquido superior y aire) se presenta una gota de la fase inferior de unos pocos milímetros de diámetro suspendida de esta interfase logrando vencer las fuerzas gravitacionales por la fuerza de adhesión con la fase oleosa.

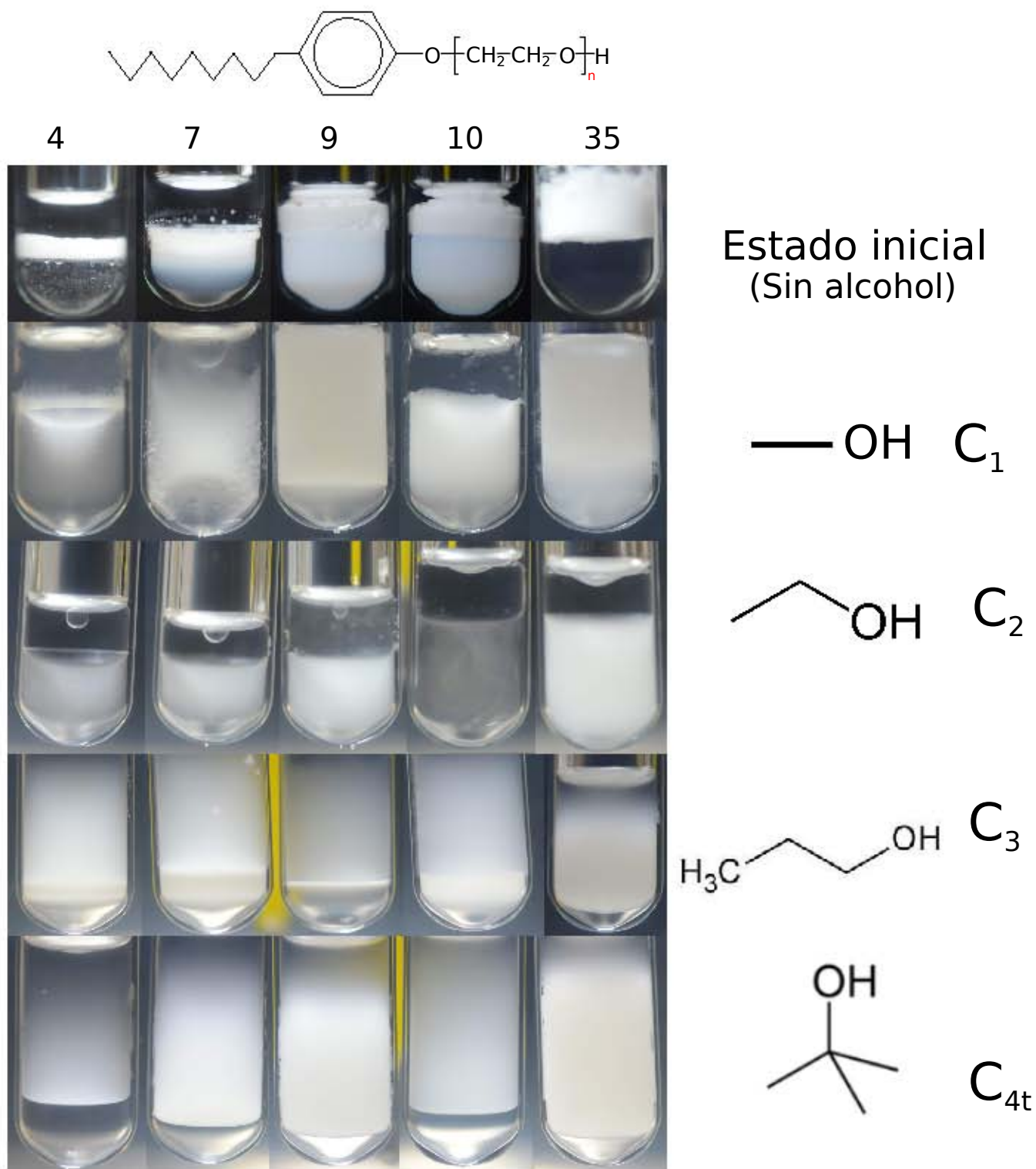


Figura 11.8: Estado inicial del sistema (sin alcohol) después de 1 semana de mezclado para cada NF_n (superior) e intermedio para metanol, etanol, propanol y 2-butanol a 80% de x_{OH} .

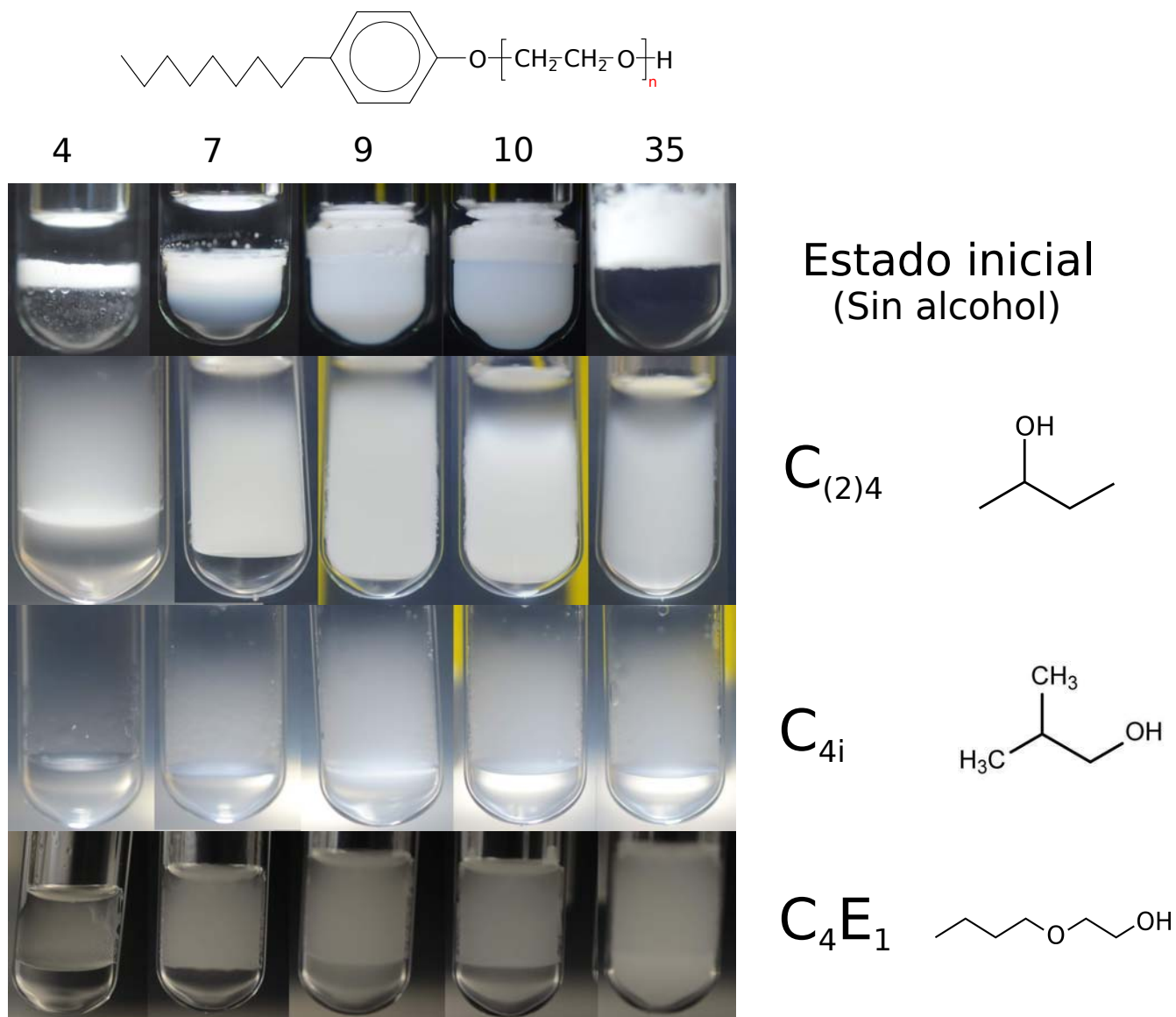


Figura 11.9: Estado inicial del sistema para cada NFn (superior) e intermedio para 2-butanol, iso-butanol y 2-butoxi-1-etanol a 80% de x_{OH} .

11.4. Diagrama pseudo-ternario tolueno-agua-etanol-NF7

Las figuras 11.10 a 11.14 presentan los diagramas de fases para el sistema tolueno-agua-etanol-NF7. La figura 11.10 presentan las curvas de segregación para diferentes concentraciones de tensoactivo en tolueno ξ . Para el sistema $\xi = 0.1$ se observa una curva de segregación casi simétrica. Esta simetría se va perdiendo conforme la concentración de tensoactivo aumenta, orientando el domo hacia el binario etanol-agua. A medida que $\xi \geq 0.5$ se presentan dos puntos máximos en las curvas de segregación, salvo el sistema $\xi = 0.6$, marcados en la figura 11.11. También se observó que en los sistemas con una concentración de tensoactivo mayor a 0.5 la mezcla tolueno-agua es soluble sin alcohol a estas concentraciones de tensoactivo. La concentración de tensoactivo que aumenta la solubilidad disolución-agua es $\xi = 0.6$ y disminuye conforme ξ tiende a 1. La figura 11.11 muestra el conjunto de todos los diagramas pseudo-ternario en un diagrama pseudo-ternario con líneas de ξ constantes.

La figura 11.12 muestra los estados iniciales de las curvas de segregación (antes de agregar alcohol) a ξ constante, estos representan al diagrama ternario que constituye la base del cuaternario (tolueno-agua-NF7-alcohol). La figura 11.13 muestra dicho diagrama de fases. De manera general, la curva punteada negra del diagrama de la figura 11.13, representa la curva de segregación del sistema entre una región de una fase y otra región de varias fases. Este comportamiento es semejante al reportado en el 20 % de los casos descritos en la literatura (ver figura 6.5). De la región de una sola fases, se pueden distinguir dos zonas: la primera se encuentra cerca del binario NF7-Agua, donde existe un gran incremento en la viscosidad del sistema que se nota por la retención de burbujas de aire procedentes del mezclado del sistema; la otra zona presenta miscibilidad total sin el aumento de la viscosidad. Analizando la zona de segregación de fases en el ternario tolueno-agua-NF7 observamos una primera fase característica del sistema tolueno-agua en la base del ternario. A bajas concentraciones de tensoactivo, el sistema presenta un equilibrio de los líquidos inmiscibles, que es la región 2ϕ mostrada en color amarillo. Conforme se agrega tensoactivo hasta concentraciones de entre 0.3 y 0.4, el sistema se comporta de dos maneras diferentes: la primera es cerca del vértice del tolueno presenta una región de tres fases donde la intermedia es la más turbia de las tres (azul figura 11.13), al aumentar la cantidad de agua en el sistema se presenta la segunda región de dos fases donde la fase turbia es la superior (verde figura 11.13), solo en esta región el sistema presenta un comportamiento dado por la regla de Bancroft al aumentar la concentración de tensoactivo hasta antes de llegar a la curva de segregación multifases, el sistema presenta dos fases con una fase turbia inferior y un comportamiento anti-Bancroft. La figura 11.14 presenta un diagrama *cuaternario* con planos a concentración de tensoactivo en tolueno ξ constante.

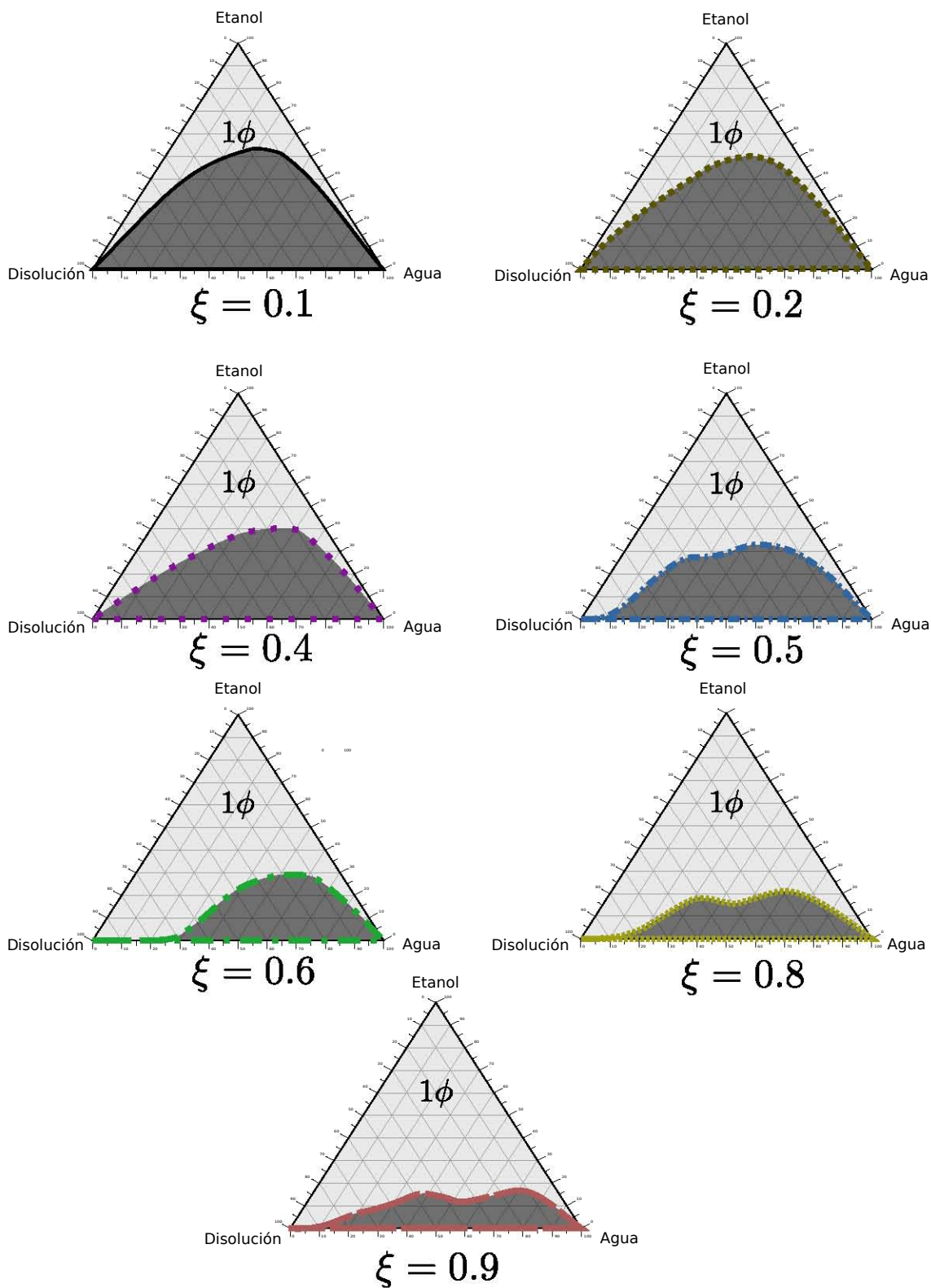


Figura 11.10: Diagramas pseudo-ternarios tolueno-agua-etanol-NF7

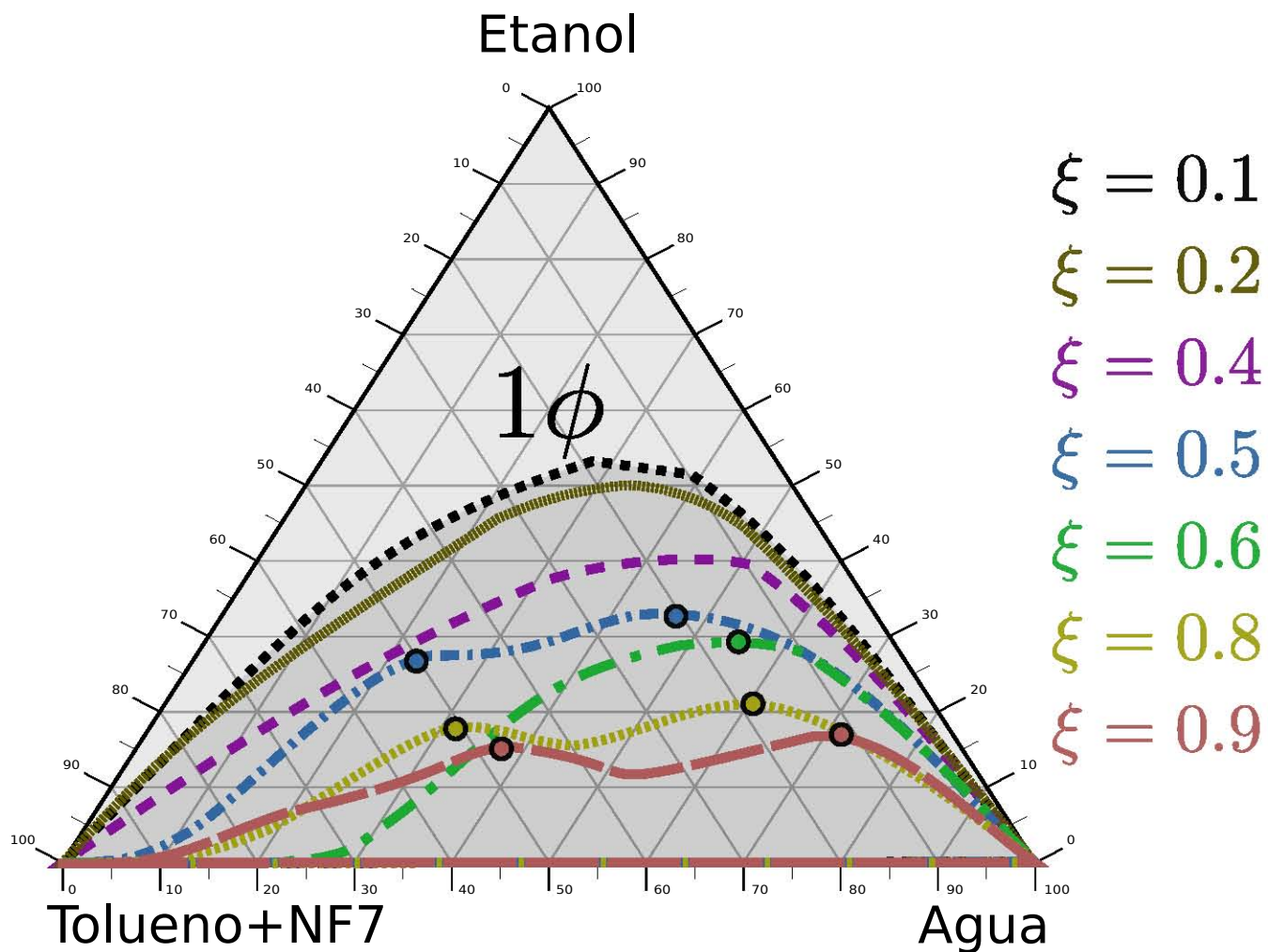


Figura 11.11: Diagrama seudo-ternario (cuaternario) tolueno-agua-etano-NF7

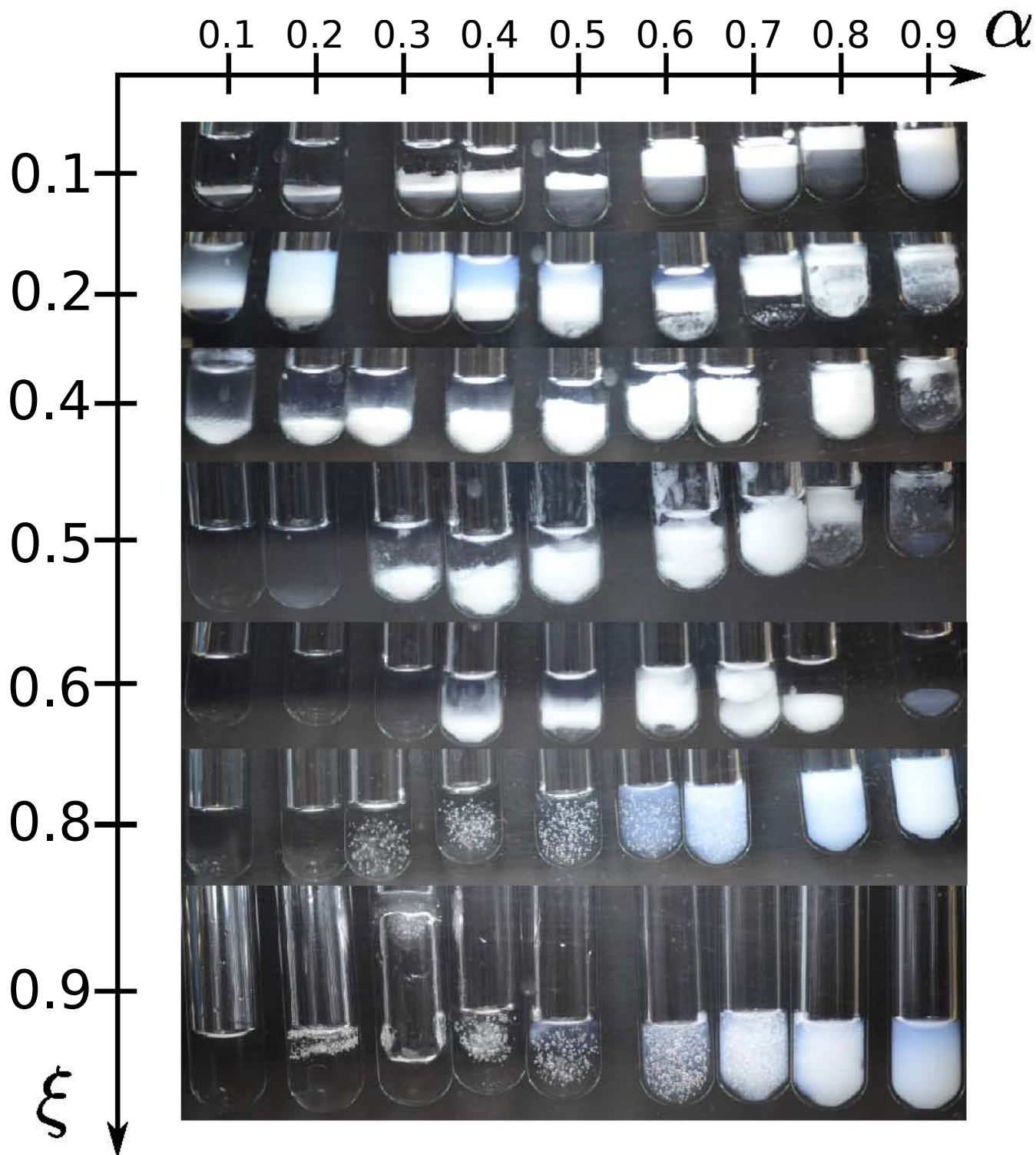


Figura 11.12: Estado inicial para las curvas de segregación presentadas en la figura 11.11. α relación de disolventes (agua respecto a tolueno-agua). ξ concentración del tensoactivo referido al tolueno.

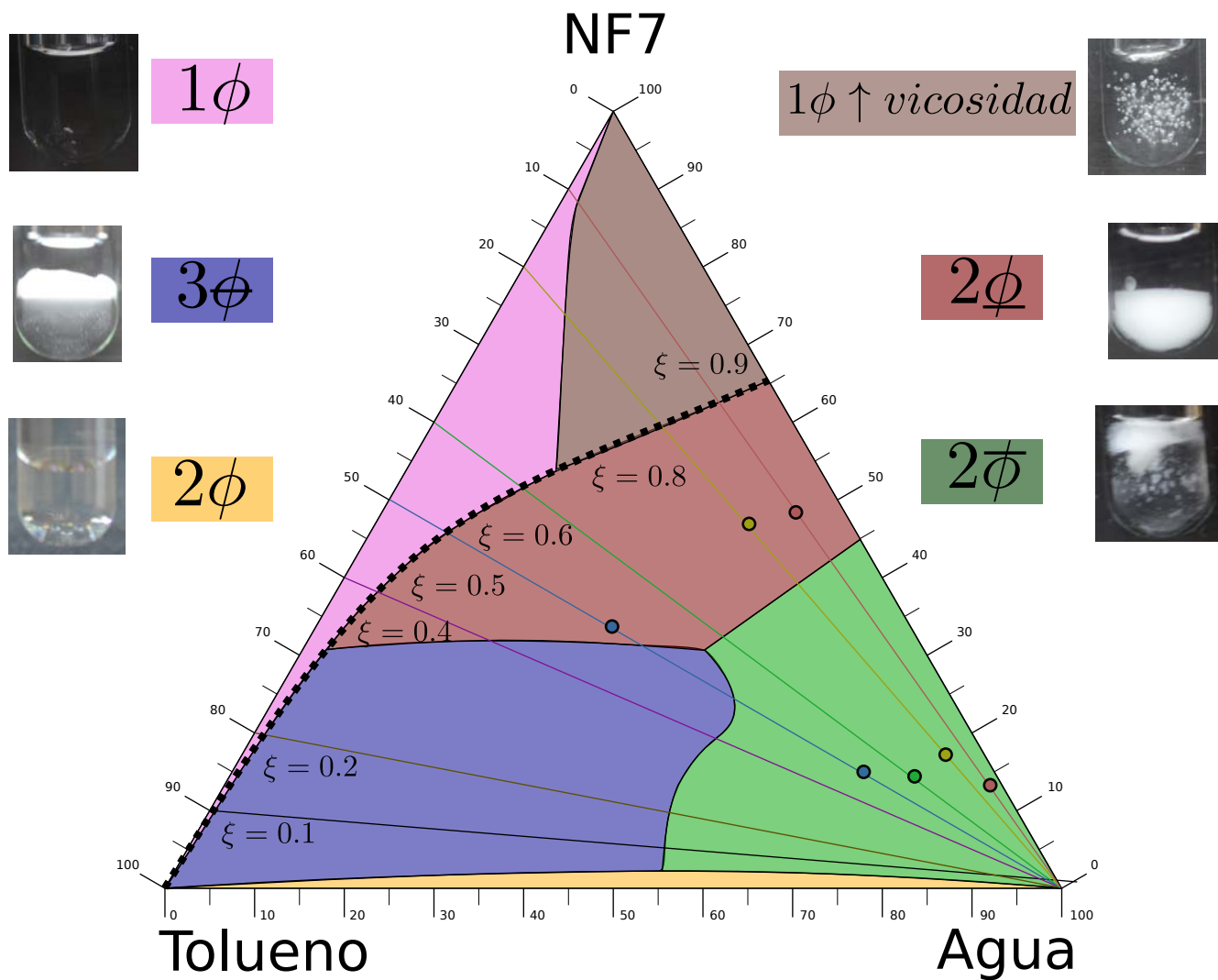


Figura 11.13: Diagrama ternario base del pseudo-ternario tolueno-agua-NF7

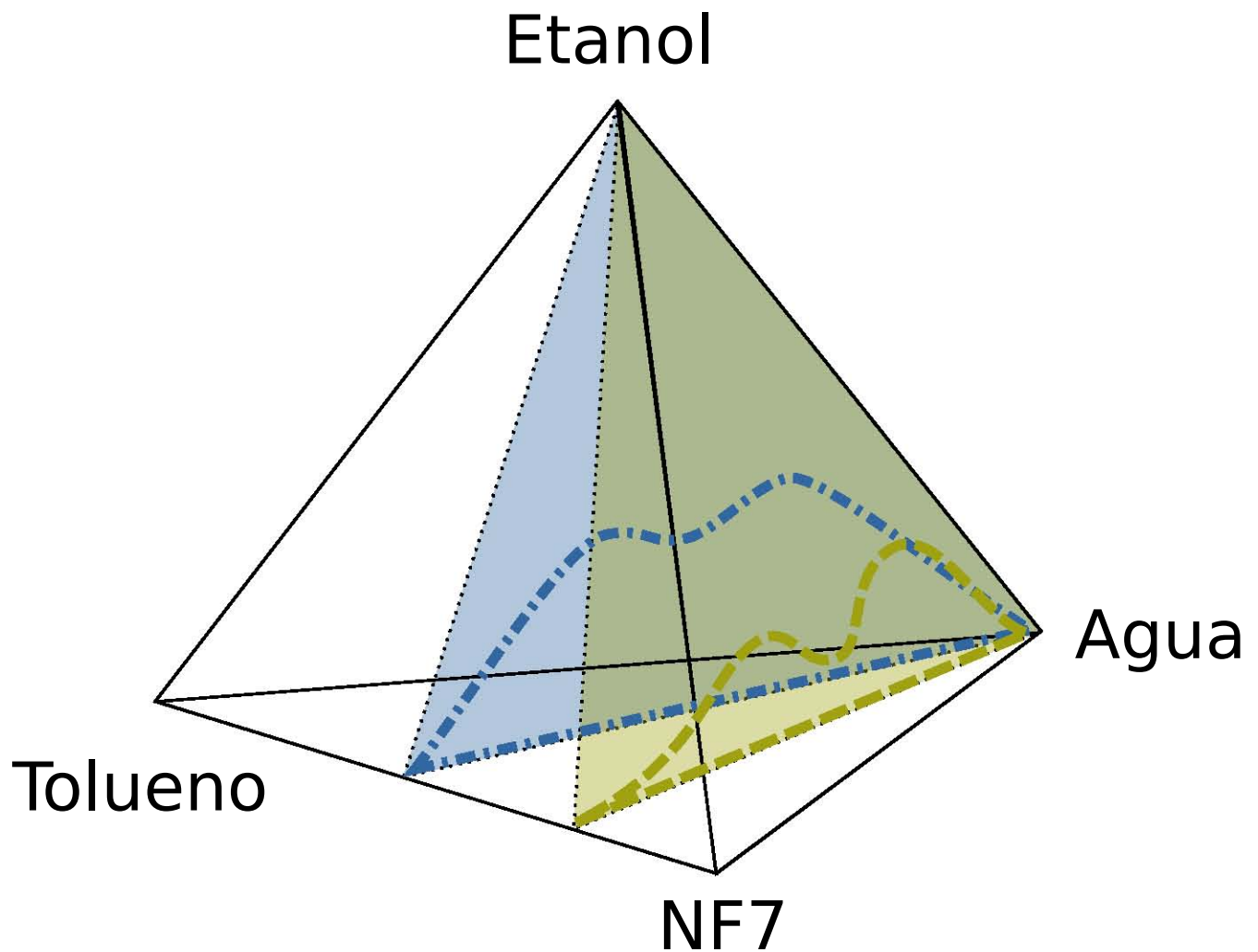


Figura 11.14: Diagrama “*cuaternario*” tolueno-agua-NF7-etanol. Se esquematiza el diagrama de 4 componentes con cortes que representan los diagramas pseudo-ternarios disolución-agua-etanol.

Análisis de resultados

Observando la concentración requerida para solubilizar al sistema (x_{OH}), el tensoactivo no ejerce una influencia significativa en la solubilización del sistema a bajas concentraciones de este ($\xi = 0.1, 0.2$). Al aumentar la concentración del tensoactivo en tolueno ($\xi = 0.4$), el NF4 y NF35 generan un aumento y disminución del x_{OH} respectivamente. Esto se debe al carácter dominante del tensoactivo en el sistema (hidrofóbico o hidrófilico), el más hidrofóbico requiere de más alcohol para solubilizar al sistema mientras que en el caso del más hidrófilico se reduce la cantidad necesaria de alcohol para solubilizar al sistema. Por lo tanto, **solo al aumentar el número de moles de óxido de etileno n , y la concentración de tensoactivo ($\xi > 0.4$), se reduce la cantidad de alcohol necesario para solubilizar al sistema.** Los resultados de x_{OH} para el NF7, se presentan en la tabla 12.1.

Analizando el comportamiento de los alcoholes de acuerdo a x_{OH} , los alcoholes que tienen una mayor x_{OH} en el sistema con $\xi = 0.1$ son los isómeros del butanol (exceptuando el tert-butanol). Estos presentan miscibilidad parcial en agua a $30^{\circ}C$, por lo que **en disolución acuosa para los butanoles el término dominante en el mezclado es el cambio en la entalpía de mezclado.** En el caso de las disoluciones de estos mismos alcoholes en tolueno, presentan miscibilidad total a $30^{\circ}C$, del mismo análisis sobre la energía de Gibbs de mezclado en la fase oleosa tendremos que: $\Delta H < T\Delta S$ indicando que **el cambio en la entropía de mezclado domina en la interacción tolueno-butanoles** (1-butanol, 2-butanol, iso-butanol). En el caso de metanol, etanol, propanol, tertbutanol y 2-butoxi-1-etanol tanto en disolución acuosa como en disolución oleosa, el término dominante es el cambio en la entropía.

Del análisis del efecto sinérgico o la diferencia entre la concentración requerida del alcohol para solubilizar el sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH} , se observa que el número de moles de óxido de etileno no ejerce influencia significativa en el efecto sinérgico a bajas concentraciones del tensoactivo. Solo al aumentar la concentración de tensoactivo a $\xi = 0.4$ se observa una tendencia semejante a la presentada en x_{OH} , es decir, Δx_{OH} **aumenta al aumentar n .** Esto sólo se observa

Tabla 12.1: x_{OH} para el NF7 con todos los alcoholes ocupados a las concentraciones de $\xi = 0.1, 0.2, 0.4$

Alcohol	$x_{OH}(\xi = 0.1)$	$x_{OH}(\xi = 0.2)$	$x_{OH}(\xi = 0.4)$
I-butanol	0.74
1-butanol	0.74
2-butanol	0.67
metanol	0.64	0.61	0.52
2-butoxi	0.62	0.6	...
t-butanol	0.59	0.47	...
propanol	0.55	0.5	0.45
etanol	0.51	0.44	0.39

en el caso del etanol y metanol. Donde al crecer la parte hidrofóbica y aumentar la concentración de tensoactivo, se presenta un mayor efecto sinérgico respecto a los tensoactivos (ver figura 11.7).

Para los alcoholes, el efecto sinérgico se presenta en todos, siempre que $\xi > 0.1$. En la concentración de $\xi = 0.1$, se observa que el tert-butanol y el 2-butoxi-1-etanol desarrollan un papel antagónico en la solubilización del sistema mientras que el 2-butanol y el etanol presentan el mayor efecto sinérgico. Cuando $\xi = 0.2$ el efecto sinérgico es mayor en el etanol y tert-butanol sin una distinción clara para el metanol, propanol y 2-butoxi-1-etanol. Para $\xi = 0.4$ el etanol y metanol tienen un mayor efecto sinérgico que el propanol. Dado que **los alcoholes que requieren una menor x_{OH} son el etanol, propanol y tert-butanol**, si sólo analizamos la concentración de $\xi = 0.2$ vemos que el comportamiento de solubilización x_{OH} , esta en función del efecto sinérgico Δx_{OH} , donde la longitud de cadena hidrocarbonada del alcohol que aumenta la solubilidad es la del etanol. Esto se explica con la similitud estructural $[-CH_2 - CH_2 - O]$ que guarda con los óxidos de etileno y manifiesta que el óxido de etileno tiene un efecto mayor para solubilizar si la longitud de cadena del alcohol es igual o mayor a $2[-CH_2-]$. Sin embargo, cuando la concentración de tensoactivo aumenta o disminuye se observa que el efecto sinérgico del 2-butanol es mayor al del tert-butanol para $\xi = 0.1$ y que el de metanol es mayor al del propanol para $\xi = 0.4$. Por lo tanto, la sinergia entre alcohol y tensoactivo explica la solubilización del sistema siempre que las dos moléculas tengan estructuras prácticamente idénticas. Estas observaciones establecen un orden decreciente en la capacidad de los alcoholes en solubilizar al sistema:

1. Alcoholes con menor capacidad

- Iso-butanol.
- 2-butanol.
- 1-butanol.

2. Alcoholes intermedios

- Metanol
- 2-butoxi-1-etanol

3. Alcoholes con mayor capacidad

- Etanol
- Tert-butanol
- Propanol

Los estados intermedios, indican que a partir del propanol, los alcoholes estudiados se incorporan junto con el tensoactivo y el agua a la fase oleosa. En el caso del etanol y metanol el efecto es contrario. Del análisis global en el sistema, sabemos que el cambio en la entalpía domina en el mezclado del sistema al incorporar alcohol (debido a la segregación de fases). Sin embargo el mezclado en cada fase del sistema tiene diferentes cambios termodinámicos que dominan debido a la incorporación de cada alcohol en la fase acuosa y oleosa, los cuales se presentan en la tabla 12.2. Dado que la fase volumétrica que aumenta es donde el cambio en la entalpía domina el proceso, esto concuerda con el hecho de que el sistema total esta segregando.

Del comportamiento de la presión superficial respecto a la composición en el seno de las fases volumétricas sabemos que al aumentar el tamaño del alcohol se incrementa la tendencia del alcohol a migrar a la interfase (adsorberse) haciendo que estos puedan incorporar tanto agua al tolueno y viceversa. Sin embargo, el tipo y magnitud de sus fuerzas intermoleculares determinan la facilidad con la que logran solubilizar las dos fases y reducir la tensión interfacial, estas fuerzas se pueden analizar a través de los parámetros del sistema como el parámetro de solubilidad, el momento dipolar y el índice de refracción que se discutirán más adelante.

Respecto al comportamiento de los alcoholes estudiados, en los sistemas de 1-butanol, 2-butanol e iso-butanol (alcoholes insolubles), se aprecia un cambio en el comportamiento de estos en cada fase al incorporar el tensoactivo y tener las dos fases en contacto. En la fase acuosa pasa de dominar $\Delta H^{M,real}$ por $\Delta S^{M,real}$ y en la fase oleosa ocurre el comportamiento inverso (domina el $\Delta H^{M,real}$ al agregar tensoactivo y tener las dos fases en contacto). Esto es por que el tensoactivo y el alcohol migran del agua al tolueno, por su preferencia de estos dos por la fase oleosa, incorporando agua a la fase oleosa generando la turbidez. Por lo tanto, de este incremento de material acuoso en la fase oleosa se genera un aumento de interacciones dominando el cambio en la entalpía de mezclado en la fase oleosa .

Tabla 12.2: Efectos dominantes en el mezclado la fase oleosa y acuosa de los sistemas estudiados.

Alcohol	Fase oleosa	Fase acuosa
$M \geq M_{propanol}$	$\Delta H^{M,real}$	$\Delta S^{M,real}$
$M \leq M_{etanol}$	$\Delta S^{M,real}$	$\Delta H^{M,real}$

De los diagramas pseudo-ternarios, dados los puntos máximos observados cuando $\xi \geq 0.5$ si el punto crítico se encuentra en los puntos máximos de las curvas de segregación (ver figura 6.5) dada la naturaleza de las líneas de unión se podría concluir que *el etanol es “más soluble” en la disolución de tolueno y tensoactivo que en agua.*

Estos máximos observados en los diagramas pseudo-ternarios con $\xi \geq 0.5$ señalizados en la figura 11.11 también se muestran en la figura 11.13 dadas con las trayectorias ocupadas en cada ξ del sistema[32]. Dada la información del diagrama ternario tolueno-agua-NF7, se puede ver que estos máximos corresponden al distinto comportamiento del alcohol respecto a la disolución y agua, que a su vez están basados en el comportamiento del tensoactivo respecto al tolueno y el agua. Uno de los máximos en estas curvas corresponde a la región donde el tensoactivo genera una dispersión O/W (región roja de la figura 11.13) y el otro donde forma la dispersión W/O (región verde de la figura 11.13). Ya que el etanol fue el alcohol estudiado con mayor efecto sinérgico, en el sistema cuaternario es dominante el cambio en la naturaleza del tensoactivo ya que el alcohol se orienta según el NF7.

12.1. Características del sistema estudiado

Con los resultados anteriores podemos resumir respecto a los tensoactivos ocupados que

- Los tensoactivos aumentan la solubilidad del sistema tolueno-agua al aumentar su carácter hidrofílico “n” a partir de una concentración $\xi \geq 0.4$ ó $x_{te} \geq .11$. A concentraciones menores, el tensoactivo no genera un efecto sinérgico con el alcohol.
- Los tensoactivos ocupados no siguen la regla de Bancroft o el criterio del *HLB*. Los de bajo peso molecular (solubles en tolueno) forman dispersiones de tolueno en agua mientras que los de alto peso molecular (solubles en agua) generan dispersiones de agua en tolueno.
- Las regiones del sistema ternario tolueno-agua-NF7 delimitan el comportamiento del diagrama pseudo-ternario tolueno-agua-etanol-NF7.

Respecto a los alcoholes

- Para los isómeros del butanol (butanoles), excepto el tert-butanol, $x_{OH} > \bar{x}_{OH}$.
- En el caso del etanol, propanol y tert-butanol, $x_{OH} < \bar{x}_{OH}$.
- Tanto el metanol como el 2-butoxi-1-etanol $x_{OH} \approx \bar{x}_{OH}$.
- El efecto sinérgico (Δx_{OH}) para todos los alcoholes fue mayor a 0 cuando $\xi > 0.1$. En el caso del tert-butanol y 2-butoxi-1-etanol con $\xi = 0.1$, $\Delta x_{OH} < 0$.
- Cuando $M_{alcohol} \geq M_{propanol} \rightarrow \Delta S^{M,real} > \Delta H^{M,real}$ en la fase acuosa y $\Delta H^{M,real} > \Delta S^{M,real}$ en la fase oleosa.
- Si $M_{alcohol} \leq M_{etanol} \rightarrow \Delta H^{M,real} > \Delta S^{M,real}$ en la fase acuosa y $\Delta S^{M,real} > \Delta H^{M,real}$ en la fase oleosa.
- Existe un tamaño óptimo del alcohol que en el sistema con nonil fenol etoxilado, contribuye a la solubilización del sistema. En el estudio realizado es del etanol ya que presenta el mayor efecto sinérgico.
- Existe una relación entre Δx_{OH} y x_{OH} que se manifiesta en el etanol por su semejanza con los óxidos de etileno del NFn.

12.2. Parámetros del sistema

La capacidad de los alcoholes de solubilizar al sistema esta en función de la tendencia de estar en la interfase o en el seno y se puede analizar a partir del parámetro de solubilidad de Hildebrand δ , los parámetros de solubilidad de Hansen ($\delta_H, \delta_P, \delta_D$), su momento dipolar \mathfrak{D} y su índice de refracción η_D , que son parámetros indicativos de la magnitud y tipos de interacciones intermoleculares presentes en el sistema. El índice de refracción η_D , representa el número de electrones en la molécula (ver ecuación (8.7)). Los butanoles tienen más electrones que el agua (inferior figura 12.1), por su mayor número de átomos, aumentando las fuerzas de dispersión de London (ver figura 12.2) promoviendo la solubilidad en tolueno e insolubilidad en agua. Por lo tanto migran a la fase oleosa incorporando muy poca cantidad de agua a esta por su diferencia de interacciones con esta.

En los casos de propanol, tert-butanol y 2-butoxi-1-etanol existe un decremento en la cantidad necesaria para solubilizar el sistema. En el tert-butanol se debe a que aún cuando sus carbonos están distribuidos de forma que disminuyen las interacciones de London (δ_L figura 12.2) y aumenta su polaridad (centro figura 12.1). En el caso del 2-butoxi-1-etanol, las interacciones del óxido de etileno con los nonil fenol etoxilados logran disminuir la cantidad necesaria para solubilizar el sistema, aunque posee la cadena lineal de 4 carbonos del butanol. En el propanol su cadena hidrocarbonada menor, aumenta su polaridad comparada con el n-butanol (centro figura 12.1).

En el caso de metanol y etanol, la fase oleosa es translúcida y turbia la fase acuosa. Los parámetros de solubilidad del metanol y etanol son semejantes a los del agua y por lo tanto incorporan tolueno a la fase acuosa. Sin embargo, ya que el etanol tiene 1 grupo CH_2 más, incrementa sus fuerzas de dispersión de London incrementando las interacciones atractivas con el tolueno. En el etanol los dos grupos CH_2 son quienes determinan las mayores fuerzas intermoleculares atractivas con el tolueno, disminuye su polaridad (centro figura 12.1) respecto al metanol generando que este alcohol siga siendo soluble en agua y que se acople a la estructura del óxido de etileno. La reducción de un grupo CH_2 por el contrario, es responsable de que se requiera más metanol para solubilizar al sistema comparado con el etanol y se pierdan todas las características antes mencionadas.

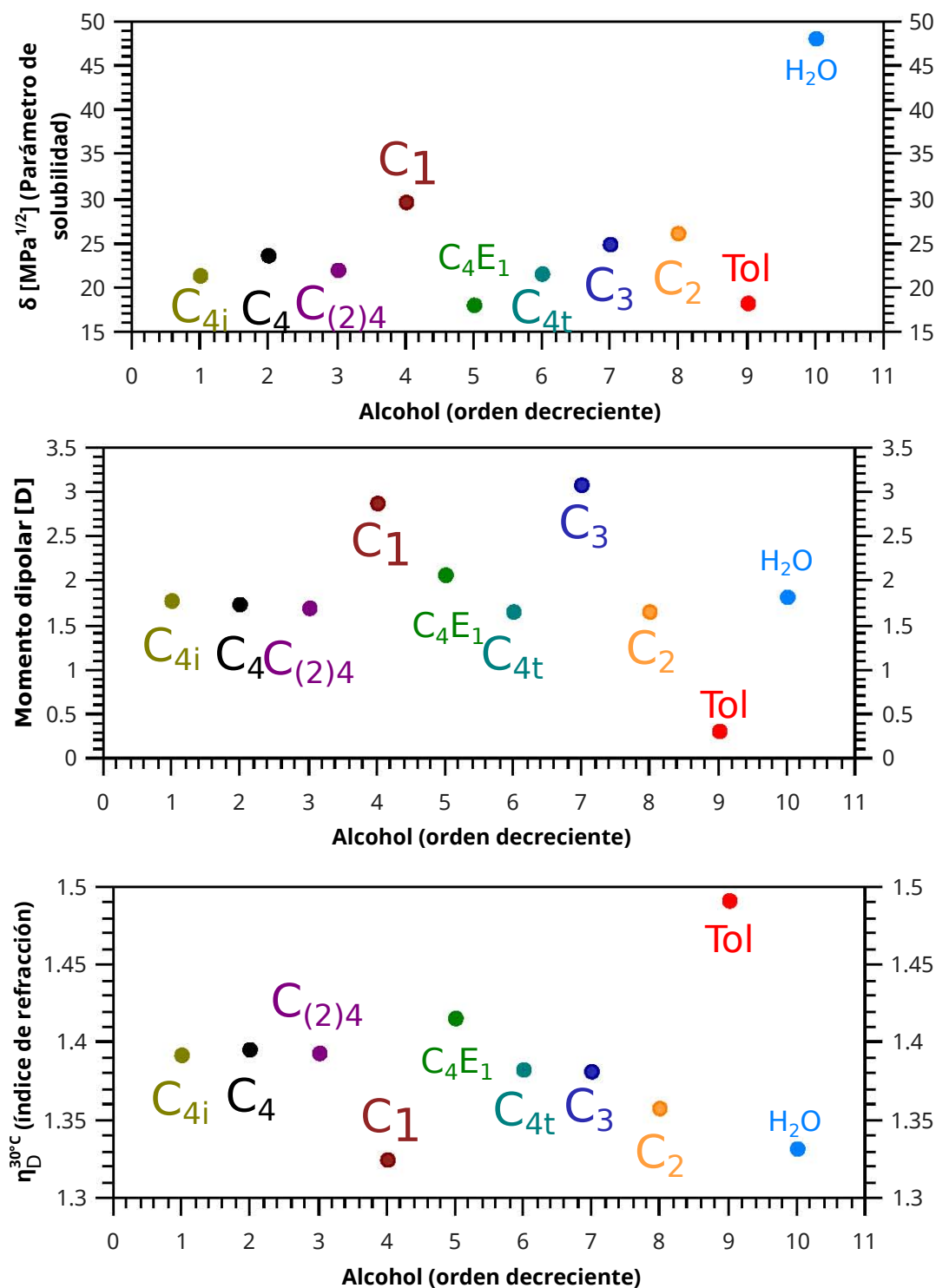


Figura 12.1: Parámetro de solubilidad de Hildebrand, momento dipolar e índice de refracción de los alcoholes usados

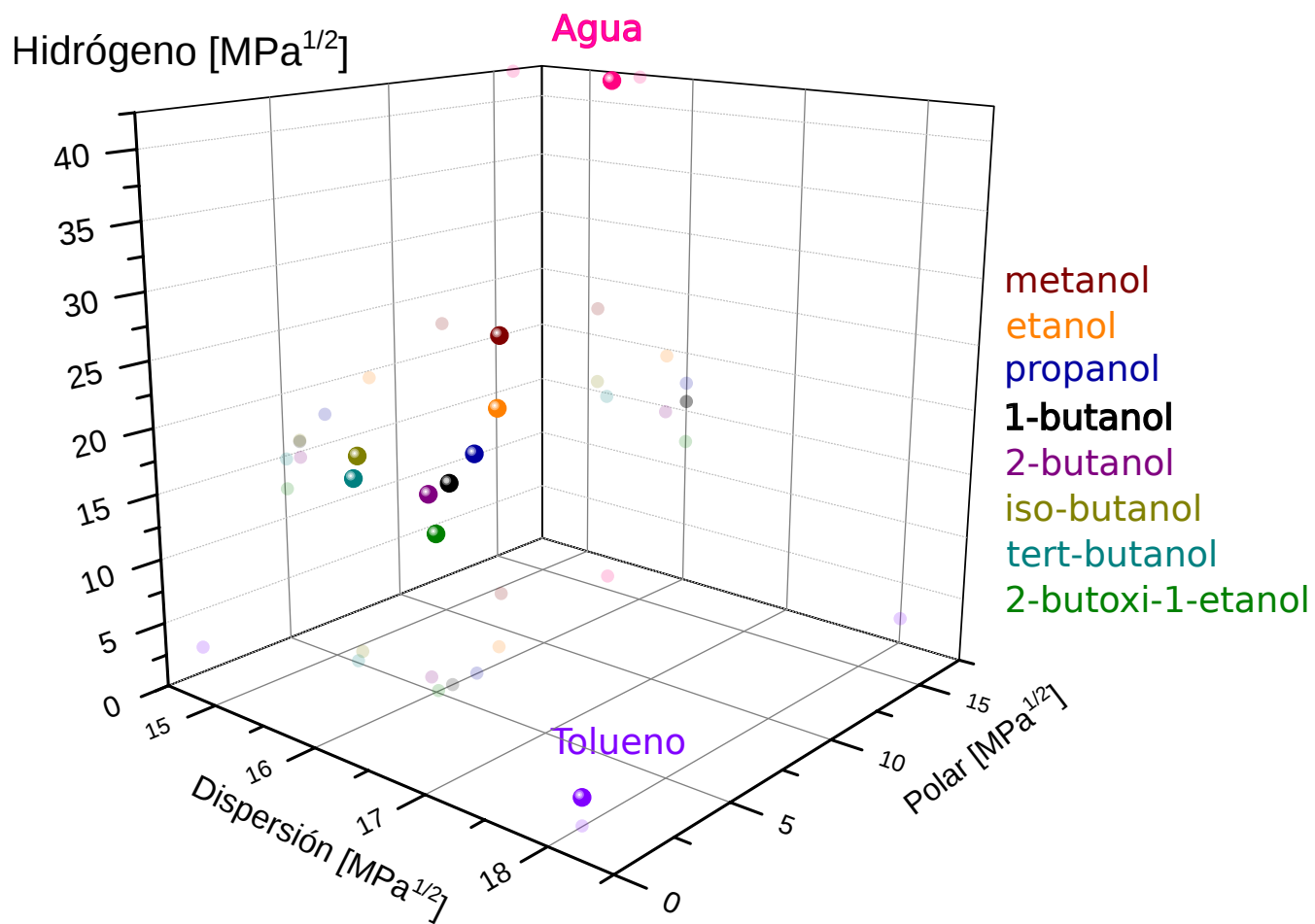


Figura 12.2: Contribuciones por enlaces polares, de dispersión y puentes de hidrógeno al parámetro de solubilidad de Hansen

Conclusiones

En el sistema bajo estudio, el orden decreciente en la cantidad de alcohol ocupada para solubilizar el sistema fue iso-butanol, 1-butanol, 2-butanol, metanol, 2-butoxi-1-etanol, tert-butanol, propanol y etanol. En cuanto a los tensoactivos ocupados, donde se modificó la parte hidrofílica, no se nota diferencia significativa entre estos en disoluciones de tensoactivo con tolueno al 10 % y 20 % en masa. Se determinó que la mejor mezcla de tensoactivo (nonil fenol etoxilado) y alcohol, para la solubilización de agua y tolueno al 50 %, fue a una concentración global en fracción masa de etanol en el sistema de 0.33 y de NF35 de 0.11 fracción masa.

No se encontró una cantidad de tensoactivo que produjera un mínimo en la cantidad de alcohol requerido para solubilizar el sistema ya que al aumentar la concentración de tensoactivo en disolución de tolueno disminuye la cantidad de alcohol requerida para solubilizar al sistema siendo mínima solo cuando la concentración del tensoactivo es de uno. Además se observaron regiones donde se presenta un cambio en el comportamiento del tensoactivo dentro del diagrama ternario tolueno-agua-NF7 que coinciden con los máximos observados en la concentración del alcohol en los diagramas pseudo-ternarios. En el caso en que estos diagramas tolueno-agua-NF7-etanol con una concentración mayor a 0.5 fracción masa de tensoactivo en disolución de tolueno tengan los máximos en la cantidad requerida para solubilizar el sistema debido a un comportamiento Winsor III, indicaría que debajo de la curva de segregación existe una región de tres fases que probablemente sea la continuación de la región de tres fases en el diagrama tolueno-agua-NF7 (región azul 11.13) que aumenta y se desplaza hacia el binario agua-NF7 conforme se incorpora alcohol al sistema.

Este trabajo tiene como fin último, contribuir al conocimiento sobre los mecanismos que controlan el proceso de solubilización. Los resultados obtenidos son consecuencia del incremento en el efecto sinérgico del alcohol con los óxidos de etileno así como las características que permiten al alcohol reducir la tensión superficial de cada uno de los solventes. El efecto dominante en cada una de las fases del sistema pseudo-ternario junto con las propiedades de cada alcohol permiten entender la capacidad de cada uno de estos para solubilizar el sistema.

Anexos

14.1. Cálculo del número moléculas en la interfase de un sistema disperso

Para conocer la importancia de la interfase en los sistemas dispersos, calculemos la cantidad de moléculas que estarán en la interfase si tenemos 1 mL de agua como fase dispersa. Partiendo del peso molecular ($18g/mol$), la densidad ($1g/cm^3$) y el número de avogadro ($6 \times 10^{23} moléculas/mol$) tenemos que en 1mL de agua habrá la siguiente cantidad de moléculas.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mL} \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{1 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \right) &= 1 \text{ g} \\ 1 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \right) \left(\frac{6 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol}} \right) &= \\ &= 3.3 \times 10^{22} \text{ moléculas} \end{aligned}$$

Para conocer que volumen ocupa una molécula de agua tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{1 \text{ mL}}{3 \times 10^{22} \text{ moléculas}} &= \\ = 3 \times 10^{-23} \frac{\text{cm}^3}{\text{molécula}} \end{aligned}$$

Realizando el cambio de cm a nm tendremos que el volumen por molécula es de 0.03 nm^3 por molécula. Supongamos que la dimensiones de esta molécula representan a un cubo de 0.32 nm de lado y el área de esta sea de 0.10 nm^2 . Para calcular el número de moléculas en la superficie tendremos que el área de la gota de 1 mL esta dado por

$$A_1 = 4\pi R^2$$

Donde este radio "R" es el radio total o de la esfera donde todas las moléculas de agua están en una sola gota. El subíndice en el área, volumen o radio corresponderá al número de veces que

hemos dividido el volumen inicial (1mL) en esferas más chicas de igual tamaño. El volumen que le corresponde a A_1 esta dado por

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Substituyendo el radio de la ecuación de volumen tenemos que el área de esta esfera en función de su volumen es de

$$A_1 = (36\pi V_1^2)^{(1/3)} = (4 * 9\pi V^2)^{(1/3)}$$

Si este mL lo dividimos en dos esferas, entonces tendremos que

$$\begin{aligned} V_T = 1mL &= V_{gota1} + V_{gota2} = \\ &= 2V_{gota} = 2V_2 = 2\frac{4}{3}\pi r_2^3 = \frac{8}{3}\pi r_2^3 \end{aligned}$$

Siendo el área correspondiente a estas dos esferas

$$A_2 = 2A_{gota} = 8\pi r_2^2$$

Realizando el mismo procedimiento tenemos que el área en función del volumen cuando dividimos el mL en dos es

$$A_2 = (2 * 4 * 9\pi V_2^2)^{(1/3)}$$

Al realizar el procedimiento para 3 divisiones tenemos que el área en función del volumen es

$$A_3 = (3 * 4 * 9\pi V_3^2)^{(1/3)}$$

Considerando que

$$\sum_1^n V_{gota,i} = nV_i = V_T = 1 \text{ mL}$$

Por lo tanto el área en un sistema con “n” gotas estará dado por

$$A_n = (n * 4 * 9\pi V_T^2)^{(1/3)}$$

Siendo el número de partículas en la superficie “ n_s ” calculadas como

$$n_s = \frac{A_n}{0.1}$$

Y la fracción de moléculas en la superficie (%) respecto a todas las que se encuentran en el mL esta dado por

$$\% = \frac{n_s}{3.34e22}$$

Haciendo los cálculos tendremos que

Por lo tanto, en un sistema disperso donde las partículas (en este caso gotas) tienen un tamaño (diámetro) de 10Å a 2000Å (1 a 200 nm) donde principalmente hay agua, más de un 15% del material de la fase dispersa estará en la superficie. Estos porcentajes que aumentan al disminuir

Tabla 14.1: Moléculas presentes en la interfase en un sistema disperso cuando se divide en “n” veces $1mL$ de agua. A es el área total de las esferas en las que se divide el sistema y r es el radio de cada esfera. n_s es el número de moléculas en la interfase y % es el porcentaje que estas representan respecto al total (3.3×10^{22}).

n	A[nm ²]	r[nm]	n_s [moléculass]	%
1	5×10^{15}	19964727.1	5×10^{16}	0.00 %
100	2×10^{16}	4301270.1	2×10^{17}	0.00 %
10000	1×10^{17}	926680.5	1×10^{18}	0.00 %
1×10^6	5×10^{17}	199647.3	5×10^{18}	0.02 %
1×10^8	2×10^{18}	43012.7	2×10^{19}	0.07 %
1×10^{10}	1×10^{19}	9266.8	1×10^{20}	0.32 %
1×10^{12}	5×10^{19}	1996.5	5×10^{20}	1.50 %
1×10^{14}	2×10^{20}	430.1	2×10^{21}	6.97 %
1×10^{15}	5×10^{20}	199.6	5×10^{21}	15.03 %
1×10^{16}	5×10^{21}	92.7	1×10^{22}	32.37 %
3×10^{17}	3×10^{21}	30.2	3×10^{22}	99.46 %

el tamaño de las partículas son los responsables de la importancia de estos sistemas por que como veremos posteriormente existen materiales que tienen una fuerte tendencia a permanecer en la interfase.

14.2. Curvas de segregación para el diagrama pseudo-ternario tolueno-agua-etano-NF7

Se presentan los puntos de las curvas de segregación en los diagramas pseudo-ternarios contruidos ocupando el método sintético desarrollados en este trabajo. Cada punto se realizó por triplicado y se presenta el promedio de las tres pruebas. Todos los diagramas se desarrollaron a una temperatura constante de 30°C variando la concentración de tensoactivo en disolución de tolueno ξ para el NF7.

Tabla 14.2: Curva de segregación para $\xi = 0.1$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.6387	0.0762	0.2852
0.4702	0.1269	0.4029
0.3930	0.1645	0.4425
0.3103	0.2033	0.4864
0.2429	0.2439	0.5132
0.1847	0.2836	0.5316
0.1447	0.3377	0.5176
0.1006	0.3799	0.5195
0.0567	0.4712	0.4721

Tabla 14.3: Curva de segregación para $\xi = 0.2$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.5873	0.0703	0.3424
0.4580	0.1207	0.4213
0.4249	0.1781	0.3971
0.2852	0.1946	0.5202
0.2612	0.2609	0.4779
0.1720	0.2582	0.5697
0.1536	0.3438	0.5026
0.0953	0.3607	0.5439
0.0512	0.4343	0.5146

Tabla 14.4: Curva de segregación para $\xi = 0.4$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.7710	0.0946	0.1345
0.6031	0.1609	0.2359
0.5007	0.2114	0.2879
0.4067	0.2641	0.3293
0.3135	0.3101	0.3763
0.2426	0.3663	0.3911
0.1715	0.4258	0.4027
0.1250	0.4729	0.4021
0.0650	0.5518	0.3832

Tabla 14.5: Curva de segregación para $\xi = 0.5$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.8866	0.1134	0.0000
0.6443	0.1688	0.1869
0.5051	0.2137	0.2812
0.4458	0.2848	0.2694
0.3600	0.3516	0.2883
0.2695	0.4054	0.3251
0.2059	0.4646	0.3295
0.1444	0.5398	0.3158
0.0748	0.6452	0.2800

Tabla 14.6: Curva de segregación para $\xi = 0.6$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.8968	0.1032	0.0000
0.7846	0.2154	0.0000
0.7059	0.2941	0.0000
0.5210	0.3434	0.1356
0.3880	0.3817	0.2303
0.2925	0.4374	0.2700
0.2109	0.4973	0.2918
0.1507	0.5637	0.2856
0.0752	0.6350	0.2898

Tabla 14.7: Curva de segregación para $\xi = 0.8$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.8976	0.1024	0.0000
0.7711	0.1970	0.0319
0.6059	0.2548	0.1394
0.4883	0.3161	0.1956
0.4282	0.4248	0.1469
0.3308	0.5009	0.1683
0.2365	0.5560	0.2075
0.1653	0.6215	0.2132
0.0895	0.7486	0.1618

Tabla 14.8: Curva de segregación para $\xi = 0.9$ a 30°C en fracción masa

Disolución	Agua	Etanol
0.8865	0.1135	0.0000
0.7311	0.1934	0.0756
0.6491	0.2691	0.0819
0.5218	0.3362	0.1421
0.4243	0.4106	0.1651
0.3600	0.5405	0.0995
0.2640	0.5953	0.1408
0.1754	0.6656	0.1589
0.0882	0.7311	0.1808

14.3. Pureza de los reactivos

Tabla 14.9: Pureza de los alcoholes

Substancia	Origen	η_D medido	η_D teórico [11]
Metanol	Distribuidora Química ALVI 99.5 %	1.3279 ± 0.0000	1.3268
Etanol	Analytyka 99.9 % lote C26JCG1301	1.3600 ± 0.0000	1.3598
Propanol	Mallinckrodt 99.9 % G.A. lote 7169KMJG	1.3841 ± 0.0006	1.3837
1-butanol	Química Barsa S. de R.L 99.4 % 09349	1.3980 ± 0.0002	1.3981
2-butanol	Merck 99 % lote 503K4726930	1.3953 ± 0.0003	1.3953
Tert-butanol	Baker Analyzed lote 41147	1.3851 ± 0.0001	1.3852
Iso-butanol	Química Dinámica, S.A. de C.V. 99 %	1.3943 ± 0.0000	1.3941
2-butoxi-1-etanol	Sigma-Aldrich 99.4 % lote 17103TA	1.4180 ± 0.0001	1.418

Tabla 14.10: Pureza de los tensoactivos y tolueno

Substancia	Origen
NF4	G.T.
NF7	Sigma lote 92H0575
NF9	Sigma lote 47F0002
NF10	Sigma lote 92H0575
NF35	Sigma lote 56C0018
Tolueno	J.T. Baker 99.99 % lote L02C77

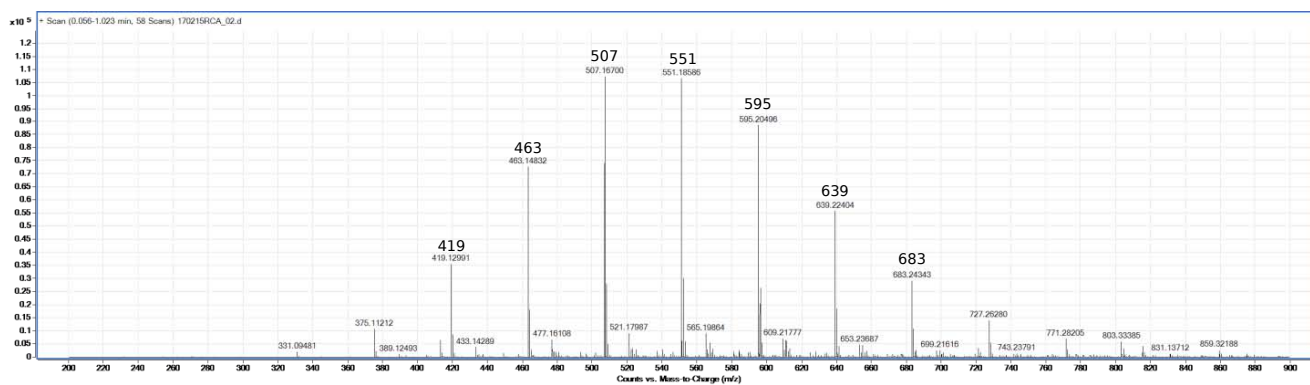


Figura 14.1: Espectro de masas del NF4

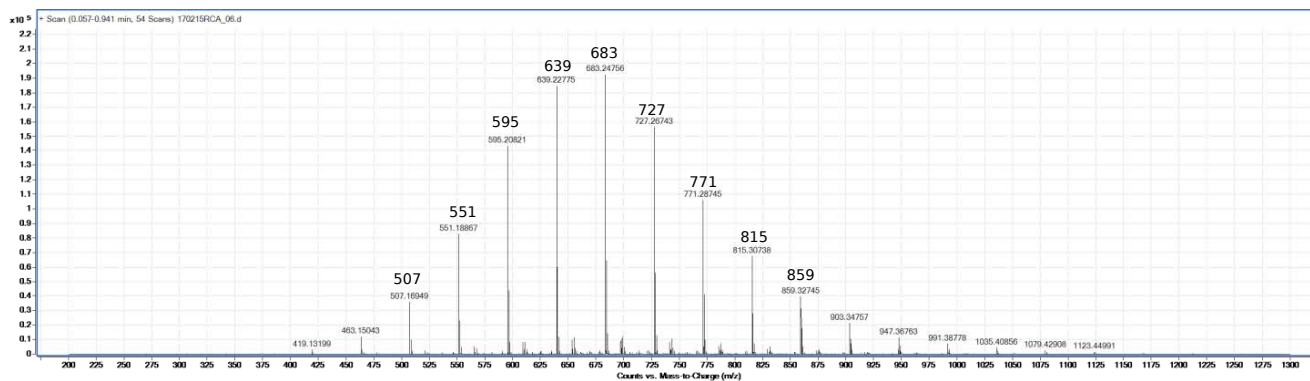


Figura 14.2: Espectro de masas del NF7

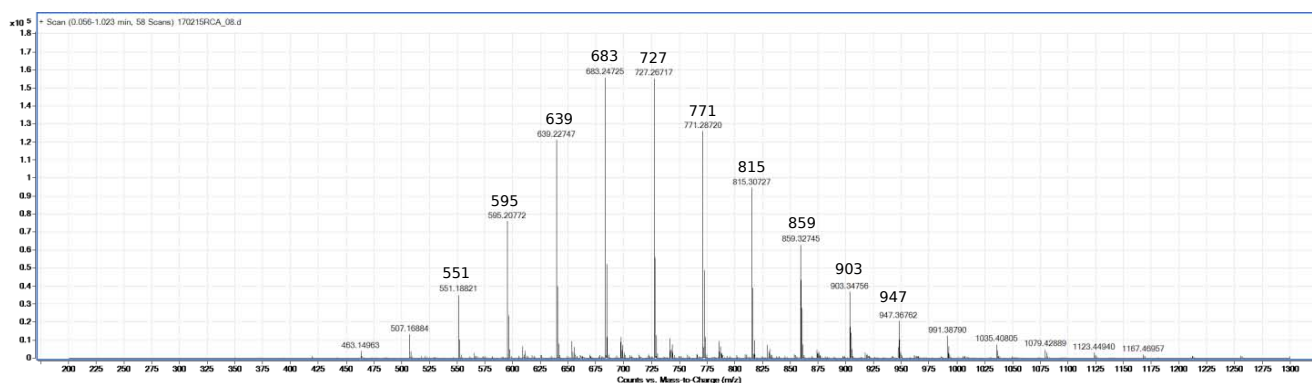


Figura 14.3: Espectro de masas del NF9

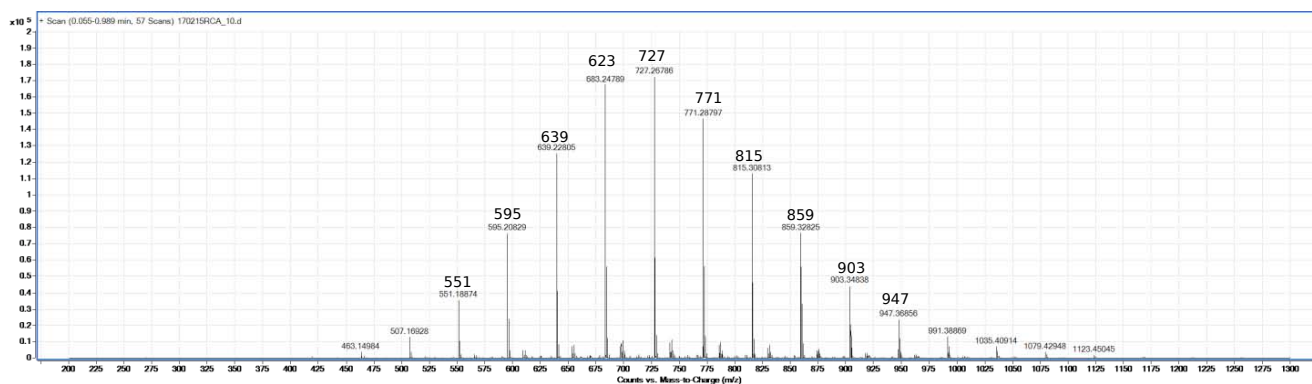


Figura 14.4: Espectro de masas del NF10

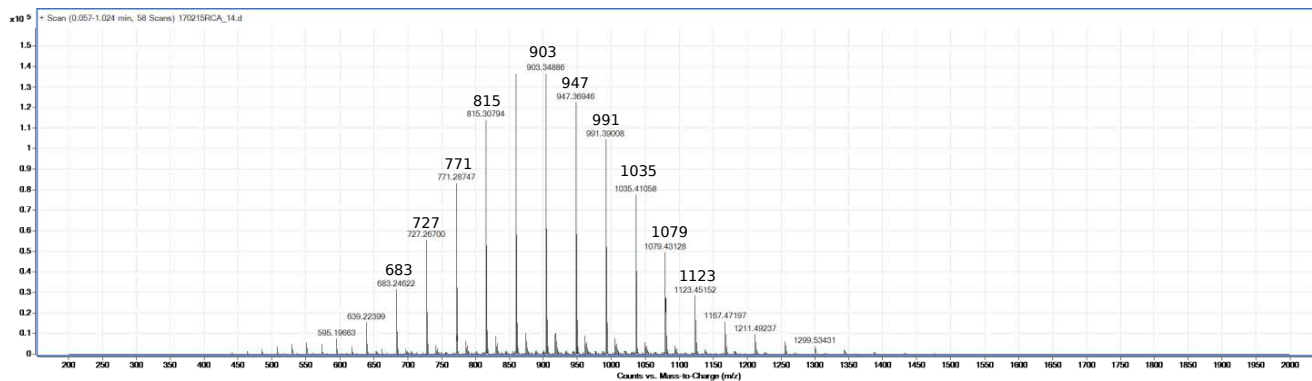


Figura 14.5: Espectro de masas del NF35

Tabla 14.11: Calculo de los moles de óxido de etileno de acuerdo a los picos (mínimo, medio y máximo) en el espectro de masas.

NFn	M(espectro)	n experimentales
min	419	5
NF4	507	7
max	683	11
min	507	7
NF7	683	11
max	850	14
min	551	8
NF9	700	11
max	947	17
min	551	8
NF10	727	12
max	947	17
min	683	11
NF35	903	16
max	1167	22

Bibliografía

- [1] Luis Alberto Collado Arce. *Emulsiones aceite en agua de ceras polietilénicas*. Facultad de Química, UNAM, 2014.
- [2] Wilder D. Bancroft. The theory of emulsification, i. *The Journal of Physical Chemistry*, 16(3):177–233, 1911.
- [3] Carolina Bermúdez-Salguero, Julio A. Clavijo-Penagos, Carmen M. Romero, and Jesús Gracia-Fadrique. New insight into surface tension inverted curvature for liquid-liquid and solid-liquid binary mixtures: The special case of hexamethylenetetramine in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448:53 – 59, 2014.
- [4] Bursten et al. Brown, LeMay. *Chemistry: The Central Science*. Pearson, Prentice Hall, 2008.
- [5] B. Wohlfarth Ch. Wohlfarth. *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, volume Binary Mixtures: Data Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 16. M. D. Lechner, 1997.
- [6] S Dai and K.C Tam. Isothermal titration calorimetric studies of alkyl phenol ethoxylate surfactants in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229(1-3):157–168, November 2003.
- [7] H. Ted Davis. *Statistical Mechanics of Phase, Interfaces, and Thin Films*. Wiley-VCH, 1996.
- [8] John D. Simon Donald A. McQuarrie. *Physical Chemistry, A molecular Approach*. University Science Books., 1997.
- [9] Husnu Yildirim Erbil. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Wiley-Blackwell, 2006.
- [10] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [11] William B. Bunger & Theodore K. Sakano John A. Riddick. *Organic Solventes, Physical Properties and Methods of Purification*, volume 2 of *Techniques of Chemistry*. Wiley-Interscience Publication JOHN WILEY & SONS, 4th edition edition, 1986.
- [12] Ruediger N. Lichtenthaler John M. Prausnitz. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice-Hall, 1986.

- [13] M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, H. Kunieda, T. Schmeling, B. Faulhaber, M. Borkovec, H.-F. Eicke, G. Busse, F. Eggers, Th. Funck, H. Richmann, L. Magid, O. Söderman, P. Stilbs, J. Winkler, A. Dittrich, and W. Jahn. How to study microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(2):436–453, August 1987.
- [14] Richard P. Feynman & Robert B. Leighton. *Física*, volume Mecánica, radiación y calor. Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [15] Trevor M. Letcher and Patrick M. Siswana. Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 74:203–217, July 1992.
- [16] José Luis López Cervantes. *Tensión superficial, densidad y velocidad del sonido de un biotensioactivo en disolución acuosa*. Facultad de Química, UNAM, 2011.
- [17] Esteban Olvera Magaña. *Fuerzas Intermoleculares en la Interfase Mediante Equilibrio Solución-Superficie*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
- [18] M. R. Moldover and John W. Cahn. An interface phase transition: Complete to partial wetting. *Science*, 207(4435):1073–1075, 1980.
- [19] Cox M.M. Nelson D.L. *Principles of Biochemistry*. Lehninger, 2004.
- [20] Willem Norde. *Colloids and Interfaces in Life Sciences*. CRC Press, 2003.
- [21] Raj Rajagopalan Paul C. Hiemenz. *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, 1997.
- [22] Samuel H. Maron & Carl F. Prutton. *Principles of Physical Chemistry*. Collier Macmillan Student Editions, 1966.
- [23] D. Fennell Evans Robert J. Stokes. *Fundamentals of Interfacial Engineering*. Wiley-VCH, 1996.
- [24] Dr. Enrique Bazúa Rueda. *Notas del Curso Equilibrio Físico*. Facultad de Química, UNAM, 1999.
- [25] Jean-Louis Salager. Recuperación mejorada de petróleo. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Lab. Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida-Venezuela, 2005.
- [26] Federico D. Sandoval-Ibarra, José L. López-Cervantes, and Jesús Gracia-Fadrique. Ecuación de langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4):307 – 313, 2015.
- [27] Jens M. Sørensen, Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, and Aage Fredenslund. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction part ii: Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 3(1):47–82, 1979.

- [28] Jens M. Sørensen, Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, and Aage Fredenslund. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction part i: Retrieval. *Fluid Phase Equilibria*, 2(4):297 – 309, 1979.
- [29] D. Fennell Evans & Hakan Wennerstrom. *The Colloidal Domain. Where physics, chemistry, biology, and thechnology meet*. Wiley-VCH, 1999.
- [30] E. Eriomin et al. Y. Guerasimov, V. Dreving. *Curso de Química Física*. Mir Moscu, 1997.
- [31] A. Miriam Novelo-Torres y Jesús Gracia-Fadrique. Idealidad en superficies fluidas. *Educación Química*, 2003.
- [32] Alma Miriam Novelo Torres y Jesús Gracia Fadrique. Trayectorias en diagramas ternarios. *Educación Química*, 2010.