

PRÁCTICA 4: DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLAS HIDROETANÓLICAS POR EL MÉTODO DE DU NOUY

Objetivos. La práctica tiene como objeto:

- La determinación de la tensión superficial (γ) de mezclas binarias etanol-agua.
- Establecer una ecuación para la variación de γ con la concentración de etanol en disoluciones acuosas.
- Determinación aproximada del exceso superficial de etanol y del área media de una molécula superficial

Revisión: 2023-2024

1. Introducción

La energía media de las moléculas situadas en la superficie de un líquido es diferente de la energía de las moléculas situadas en el seno de la fase líquida. *Para las moléculas superficiales, la resultante de las fuerzas atractivas no es nula y está dirigida perpendicularmente a la superficie hacia el interior del líquido.* Experimentalmente se ha comprobado que para aumentar la superficie de un líquido es necesario realizar un trabajo que es proporcional al incremento del área superficial:

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

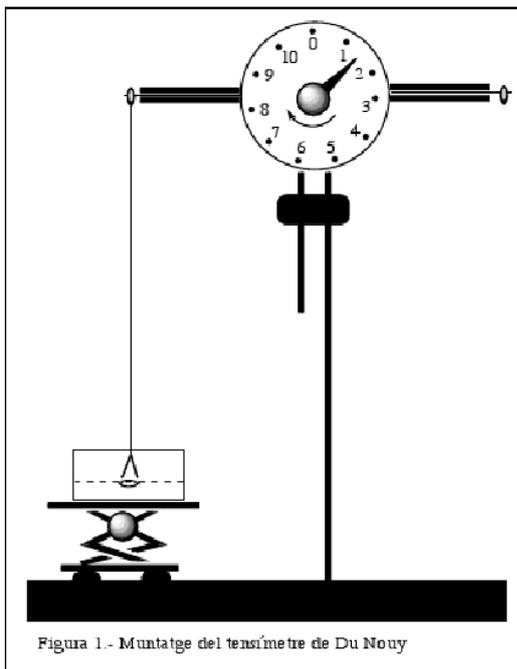
El coeficiente γ es la tensión superficial del líquido, y es siempre positiva e independiente del área A . De acuerdo con la ecuación 1, la tensión superficial se puede medir como el trabajo realizado por unidad de área (J m^{-2}), lo cual es equivalente a medir la fuerza por unidad de longitud (N m^{-1}):

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (2)$$

En el método de Du Nouy, se utiliza un dinamómetro de torsión para medir la fuerza necesaria para separar un anillo metálico de la superficie de un líquido. La fuerza es ejercida contra la tensión superficial del líquido y actúa a lo largo de la circunferencia del anillo. En la ecuación 2, la longitud es igual al doble de la circunferencia del anillo, ya que el líquido está en contacto tanto con el interior como con el exterior del mismo: $l = 2 \times 2\pi r$. Este método requiere un factor de corrección empírico, f , para tener en cuenta la forma del líquido elevado y el grosor del anillo. Con todas estas consideraciones podemos escribir:

$$\gamma = f \frac{F}{4\pi r} \quad (3)$$

El diámetro del anillo metálico utilizado es: $2r = 19.65$ mm.



2. Procedimiento Experimental

1. En la Figura 1 se muestra el dispositivo utilizado en el método de *Du Nouy*. El anillo de medida ha de estar escrupulosamente limpio. Por tanto, cogiendo el anillo siempre por la horquilla, primero límpielo con alcohol para desengrasarlo y después lávelo con agua destilada y escúrralo. Esta operación ha de realizarse con mucho cuidado, ya que la soldadura entre el anillo y la horquilla es muy frágil y puede romperse con facilidad.

El anillo se cuelga del brazo izquierdo del dinamómetro de torsión mediante un hilo de seda que se ata a la horquilla del anillo. El dinamómetro se calibra (ajuste a cero) situando el indicador de la escala en la posición "0" y el peso del anillo se compensa con el **botón de ajuste** (situado en la parte posterior de la escala de medida) de manera que el brazo de la balanza quede en la **zona blanca** entre las marcas. En esta posición el brazo está **nivelado**.

Para realizar la medida se procede de la siguiente manera. El líquido bajo investigación se vierte en la cubeta de vidrio limpia. La cubeta se sitúa sobre la plataforma móvil, la cual se eleva hasta que el anillo se sumerge en el líquido y se nivela el brazo girando el indicador de la escala hacia la derecha. Entonces, giramos muy lentamente el indicador de la escala hacia la derecha y al mismo tiempo bajamos la plataforma de forma que el brazo se mantenga continuamente nivelado (zona blanca entre las marcas). En el instante en el que el anillo se libera de la superficie líquida, se anota la lectura de la escala que corresponde a la fuerza de separación en mN.

2. Utilizando la técnica descrita en el apartado anterior, realizamos una serie de experimentos para determinar la tensión superficial de diferentes

mezclas etanol-agua a temperatura ambiente. A partir de agua, se añade sucesivamente diferentes volúmenes de etanol absoluto con el fin de conseguir las mezclas que se indican en la tabla (SERIE 1). En una segunda serie de experimentos, se repite la operación pero partiendo de etanol y añadiendo agua (SERIE 2). Es conveniente repetir tres veces cada una de las medidas.

3. Mida la temperatura de las mezclas.

Tabla 1. Volúmenes de etanol y agua en las series de mezclas a realizar.

| <i>Serie 1: 100 mL de H₂O añadiendo x mL de etanol</i> | |
|---|-----------|
| Medida | x mL EtOH |
| 1 | - |
| 2 | +1 |
| 3 | +1 |
| 4 | +1 |
| 5 | +1 |
| 6 | +1 |
| 7 | +1 |
| 8 | +1 |
| 9 | +1 |
| 10 | +1 |
| 11 | +1 |
| 12 | +5 |
| 13 | +5 |
| 14 | +20 |
| 15 | +20 |
| 16 | +20 |
| 17 | +20 |

| <i>Serie 2: 100 mL de etanol añadiendo x mL de H₂O</i> | |
|---|--------------------------|
| Medida | x mL de H ₂ O |
| 1 | - |
| 2 | +25 |
| 3 | +25 |
| 4 | +25 |
| 5 | +25 |

3. Resultados

3.1 Determinación de la tensión superficial (γ) de mezclas binarias etanol-agua

Calcule el valor del factor de corrección f a partir de la tensión superficial del agua para la serie 1 y del etanol absoluto para la serie 2 a la temperatura de la disolución. Calcule la tensión superficial de las mezclas de las dos series de experiencias empleando la ecuación (3).

Represente γ frente a la fracción másica de etanol.

Calcule la concentración molar (c_2) de etanol en cada una de las mezclas y represente la gráfica de γ vs c_2 y, sólo para las disoluciones más **diluidas**, encuentre la función $\gamma = \gamma(c_2)$ que mejor ajuste los resultados obtenidos.

3.2 Determinación de la ecuación empírica de Szyszkowsky para mezclas binarias etanol-agua

La ecuación empírica de **Szyszkowsky** da la tensión superficial de disoluciones acuosas diluidas de compuestos orgánicos como:

$$\gamma = \gamma_0 - \alpha \ln(1 + \beta c_2) \quad (4)$$

o equivalentemente

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1 + Kc_2) \quad (5)$$

donde γ_0 es la tensión superficial del agua pura, c_2 la concentración del soluto; T la temperatura, K la constante de equilibrio entre etanol en disolución y etanol adsorbido en la superficie i Γ_∞ es la concentración superficial de exceso máxima de EtOH en la interfase (concentración máxima de moléculas por unidad de superficie). α i β son constantes características del compuesto orgánico.

Compruebe si los valores de γ obtenidos se ajustan a este tipo de ecuación 4 y si es el caso, determine los mejores valores de α y β ; a partir de ellos mediante la ecuación 5 determine K y Γ_∞ para el etanol.

3.3 Determinación de la concentración superficial de exceso de etanol, Γ , y del área media ocupada por una molécula en la superficie, σ

En el supuesto de que las mezclas hidroetanólicas se comporten como disoluciones ideales, calcule para algunas de las mezclas el exceso de concentración superficial de etanol, Γ y el área media ocupada por una molécula de etanol en la superficie (σ).

$$\Gamma = \Gamma_\infty \left(\frac{Kc}{1 + Kc} \right) \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma N_A} \quad (7)$$

Recuerde que la isoterma de adsorción (relativa) de Gibbs es:

$$\Gamma = \frac{n_2^\sigma}{A} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (8)$$

y que para las disoluciones ideales el potencial químico del soluto, μ_2 , viene dado por:

$$\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln c_2 \quad (9)$$

En la ecuación 8, n_2^s es el número de moles de soluto adsorbidos en la superficie de área A . Por tanto, Γ se define como la concentración superficial de exceso. (A veces, Γ se escribe como Γ_{21}).

3.4 Ecuación de estado bidimensional del etanol adsorbido en la interfase

El comportamiento de algunas sustancias adsorbidas en la interfase responde a una ecuación de estado análoga a la de un gas ideal en dos dimensiones ($p=cRT$):

$$\Pi = \Gamma RT \quad (10)$$

donde Γ es la concentración superficial y $\Pi = \gamma_o - \gamma$, es la presión superficial (fuerza por unidad de longitud). Represente Π frente a Γ_{ideal} y a Γ_{real} (ecuación 6) y compruebe si en el caso del etanol se cumple esta ecuación de estado y, en cualquier caso, señale en qué región debería de cumplirse mejor.

$$\Gamma_{ideal} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{\gamma_o - \gamma}{RT} \quad (11)$$

4. Cuestiones

4.1 Cuestiones previas

1. Busque en la bibliografía el valor de la tensión superficial del agua y del etanol absoluto entre 20 y 30 °C.
2. Busque en la bibliografía el valor de la densidad de las disoluciones de agua y de etanol absoluto entre 20 y 30 °C.

Sugerencia: Puede conectar con ChemNetBase mediante conexión por VPN si lo realiza desde fuera de la UVEG.

4.2 Cuestiones post-laboratorio

1. En el modelo de Langmuir se considera que el equilibrio de adsorción de una especie sobre una superficie de cualquier naturaleza (gases sobre sólidos o solutos tensioactivos en interfases fluidas) resulta del balance de dos procesos cinéticos competitivos: adsorción y desorción. Suponiendo que ambos procesos siguen cinéticas de primer orden, se obtiene la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$K = \frac{\theta}{c_2(1-\theta)} \quad (12)$$

donde K es la constante de equilibrio de adsorción-desorción, c_2 es la concentración del soluto en la disolución y θ es la fracción de moléculas adsorbidas en la superficie, que se define como el cociente entre el número de moléculas adsorbidas en la superficie (N) y el máximo número de moléculas que pueden ser adsorbidas (N_∞):

$$\theta = \frac{N}{N_{\infty}} = \frac{N/A}{N_{\infty}/A} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad (13)$$

- Compruebe que la sustitución de la ecuación 13 en la isoterma de adsorción de Langmuir (12) conduce a la ecuación 6.
- Compruebe que la combinación de las isotermas de adsorción de Gibbs y de Langmuir conduce a una ecuación, la ecuación de estado de Langmuir (5), que es equivalente a la ecuación empírica de Szyszkowsky y, por tanto, las constantes de la ecuación 4 son $\beta = K$ y $\alpha = RT\Gamma_{\infty}$.

Material

Material por pareja:

- 1 cristalizador de vidrio 500 mL.
- 1 vaso de precipitados de 100 mL.
- 1 montaje de dinamómetro de torsión con plataforma móvil.
- 1 anillo para la medida de la tensión superficial.

Material compartido:

- 1 pipeta 1 mL.
- 1 pipeta 5 mL.
- 1 termómetro.
- 4 buretas de 50 mL con depósito.

Productos:

- Agua destilada.
- Etanol absoluto.

Referencias

- [1] G.W. Castellan. Físicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [2] W.J. Moore. Química Física, volumen I. Urmo, Bilbao, 1978.
- [3] M. Díaz-Peña y A. Roig-Muntaner. Química Física, volumen 2. Alhambra Universidad, Madrid, 1984.
- [4] J. Bertrán y J. Núñez-Delgado. Química Física . Ariel Ciencia, 2002, cap. 48, págs. 1177-82.
- [5] E.R. Boyko y J.F. Belliveua. *J. Chem. Educ.* , 63:671–672, 1986.