

Termodinámica de micelización

Urko Regueiro Ramos^{a,*}

^a*Universidad de Santiago de Compostela*

Abstract

Se ha preparado una disolución de agua y ciclopentanona para estudiar el comportamiento de la fracción molar de esta con el índice de refracción, la densidad y la velocidad del sonido, junto con la determinación de la compresibilidad adiabática. A su vez se ha realizado un estudio de la tensión superficial de una muestra de agua y Docedilsulfato sódico(SDS) así como la determinación de la concentración micelar crítica.

Keywords: fracción molar χ , índice de refracción n , densidad ρ , velocidad del sonido v_s , compresibilidad adiabática κ_s , concentración micelar crítica χ_C , tensión superficial σ

1. Introducción

Se dispone el estudio de algunas propiedades termodinámicas de una disolución acuosa de ciclopentanona. La ciclopentanona, C_5H_8O , es una cetona cíclica consistente en un anillo de cinco carbonos que contiene un grupo funcional cetona, presenta su punto de fusión en los $192.15[K]$ y su punto de ebullición en los $1588.15[K]$ por lo que en condiciones normales su estado es líquido. Es de menor densidad que el agua y poco soluble en esta, de ahí que nos sirva para nuestro estudio.

Lo primero será obtener la cantidad máxima de ciclopentanona que puede disolverse en una cantidad de agua sin que la muestra sature, es decir, la solubilidad máxima. Para ello nos serviremos de los datos de fracción molar, índice de refracción y densidad que obtenemos de las medidas realizadas en el laboratorio.

Nos interesará también conocer la compresibilidad adiabática, siendo esta una medida de la compresibilidad de un sistema termodinámico cuando se somete a una transformación cuasiestática de presión en condiciones de aislamiento térmico. La compresibilidad será una medida en el cambio de densidad debido al cambio en la presión que vendrá asociado por una variación en la velocidad. La ecuación de Newton-Laplace nos permite obtener, a partir de la densidad y la velocidad del sonido, el valor para la compresibilidad adiabática mediante la Ecuación 1

*Autor correspondiente

Email address: urko.regueiro@rai.usc.es (Urko Regueiro Ramos)

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot v_s^2} \quad (1)$$

Por último se emplea una disolución acuosa de SDS para estudiar la concentración micelar crítica, siendo esta la concentración mínima de tensoactivo a partir de la cual se empiezan a formar micelas espontáneamente en nuestra disolución como se puede observar en la Figura 1. Las medidas se realizarán con un Tensiómetro TVT2 (Lauda) para la determinación de esta.

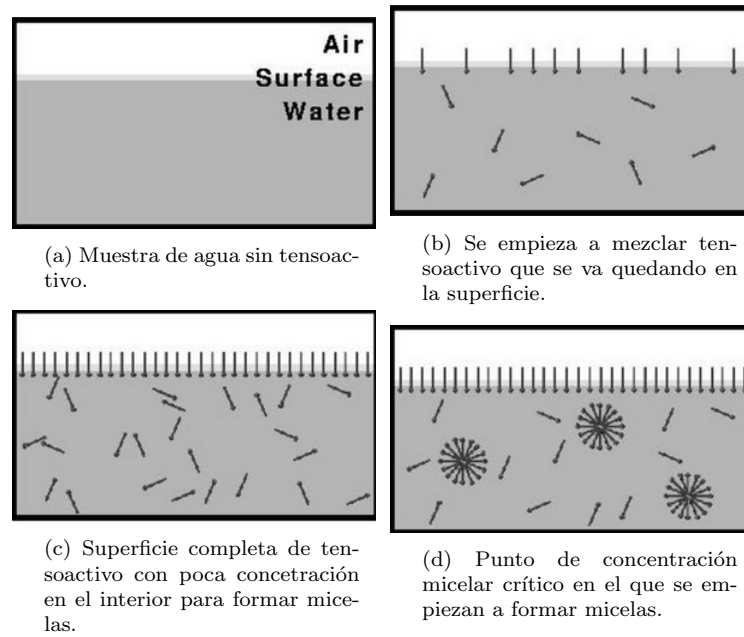


Figure 1: Proceso de añadido de SDS hasta llegar al punto de concentración micelar crítico CMC.

2. Análisis de datos experimentales

En esta sección se analizarán los resultados obtenidos en el laboratorio para la obtención de los valores descritos en el apartado anterior.

El **tratamiento de datos** realizado puede seguirse en **mi perfil de GitHub** donde se podrán encontrar a su vez los datos recogidos en el laboratorio.

Mencionar que los valores de las incertidumbres con las que se ha trabajado vienen dados por:

- Para la masa se ha tomado $s(m) = 0.00005 \text{ [g]}$.
- Para la fracción molar de la ciclopentanona $s(\chi) = 0.0000057$.
- Para la velocidad del sonido se escoge $s(v_s) = 0.05 \text{ [\frac{m}{s}]}$.
- Para el índice de refracción se ha tomado $s(n) = 0.00005$.
- Para la densidad se toma $s(\rho) = 0.005 \text{ [\frac{Kg}{m^3}]}$.

Habiendo utilizado el tratamiento de propagación de incertidumbres en los casos que corresponde como puede verse en el perfil de GitHub.

2.1. Disolución acuosa de ciclopentanona

Se han realizado once disoluciones acuosas de ciclopentanona de $10[ml]$ habiendose obtenido para cada una la fracción molar correspondiente, habiendo utilizado las masas moleculares de la Tabla 1

$M(H_2O)[\frac{g}{mol}]$	$M(C_5H_8O)[\frac{g}{mol}]$
18.01	84.12

Table 1: Masas moleculares del agua y la ciclopentanona.

Hemos representado en la Figura 2 la fracción molar frente al índice de refracción, habiendo descartado tres valores (en rojo) por desviarse de la tendencia debido a posibles errores en la medición.

Con estos datos realizaremos el primer apartado del estudio, donde se ha calculado el punto de solubilidad máxima.

Otro de los objetivos a sido la obtención de la compresibilidad adiabática a partir de los datos de densidad y de la velocidad del sonido obtenidos en el laboratorio, mostrando en la Figura 3 su variación con respecto a la fracción molar.

Podemos observar en la Figura 3a como, a medida que aumenta la fracción molar, la densidad disminuye y, como consecuencia, la disolución opone menor resistencia a la onda haciendo que aumente la velocidad de sonido en el medio, como podemos corroborar en la Figura 3b.

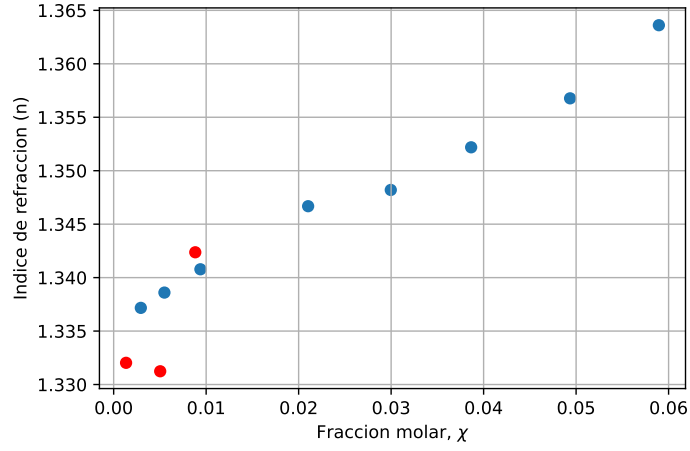
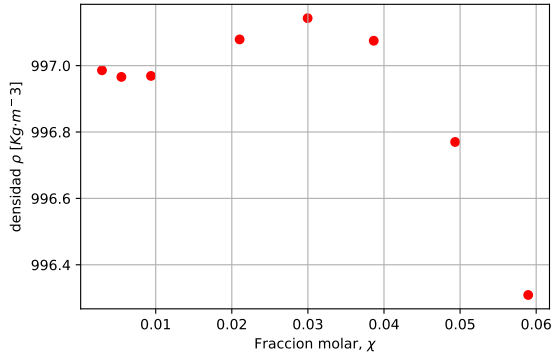
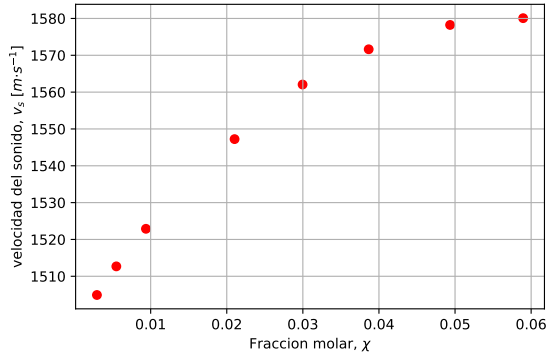


Figure 2: Comportamiento de χ frente a n .

A su vez en la Figura 3b vemos como la velocidad del sonido en el soluto satura en torno a $1580[\frac{m}{s}]$, que es justo un valor para la concentración próximo al valor obtenido para la concentración de saturación(χ_{sat}).



(a) Variación de ρ con χ .



(b) Variación de v_s con χ .

Figure 3: Resultados para la densidad(ρ) y la velocidad del sonido(v_s).

2.1.1. Solubilidad máxima

El punto de solubilidad máxima será aquel en donde la fracción molar sature. Para obtener este punto, a partir del valor dado del índice de refracción de saturación ($n_{sat} = 1.36704$), hemos ajustado los datos a la Ecuación 2 y así conocer la relación de χ con n .

$$n = A \cdot \chi^2 + B \cdot \chi + C \quad (2)$$

Mostramos a continuación, en la Tabla 2, los parámetros obtenidos para este ajuste y, en la Figura 4, como se han ajustado nuestros datos al análisis realizado.

Parámetros ajuste		
A	B	C
1.384(1.337)	0.358(82)	1.337(1)

Table 2: Parámetros obtenidos para el ajuste.

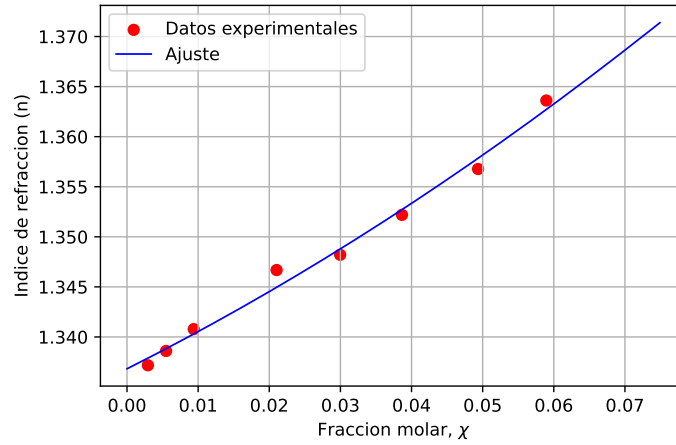


Figure 4: Ajuste cuadrático de n frente a χ .

Conocida la relación entre n y χ obtenemos, sustituyendo en la Ecuación 2 para $n = n_{sat}$, dos valores para la fracción molar de saturación χ_{sat}

$$\chi_{sat} = \begin{cases} -0.3255 \\ 0.0671 \end{cases} \quad (3)$$

El valor buscado será aquel que entra en el rango admisible de datos recogidos, como podemos ver en la Ecuación 3 solo tenemos un dato posible ya que el otro es negativo.

Tenemos por tanto que el valor de la concentración de saturación viene dado por

$$\chi_{sat} = 0.0671(151) \quad (4)$$

Finalmente representamos en la Figura 5 el punto de solubilidad máxima obtenido para nuestro estudio.

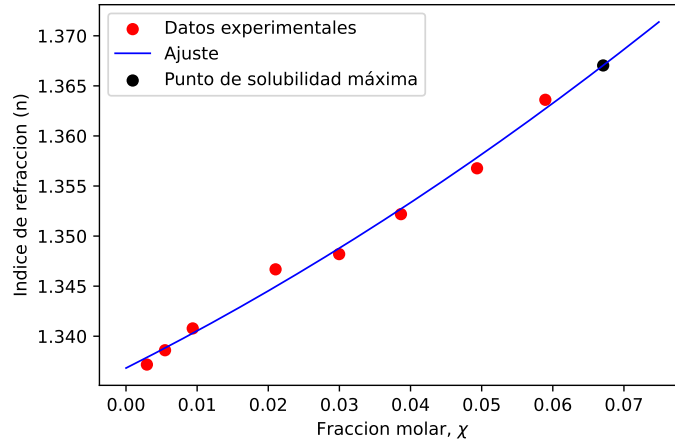


Figure 5: Punto de solubilidad máxima.

2.1.2. Compresibilidad adiabática

A partir de los datos de densidad y velocidad del sonido obtendremos, mediante la ecuación de Newton-Laplace 5, la compresibilidad adiabática, mostrando en la Figura 6 el comportamiento de esta con la fracción molar y sus valores en la Tabla 3.

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot v_s^2} \quad (5)$$

El cálculo realizado para la compresibilidad adiabática pueden encontrarse en el repositorio de GitHub que se especifica al principio de la sección 2.

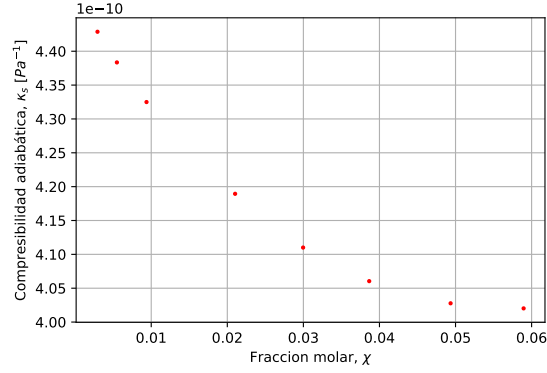


Figure 6: Comportamiento de κ_s frente a χ .

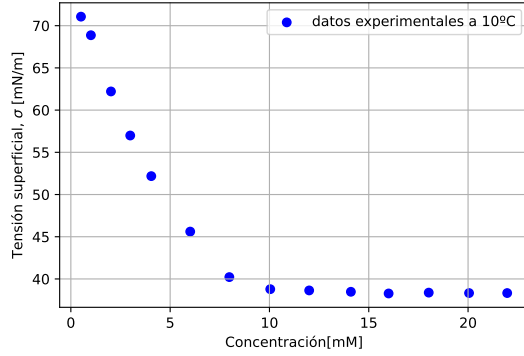
κ_s [MPa^{-1}]	0.43838(1)	0.40277(1)	0.40202(1)	0.43250(1)
	0.44288(1)	0.40604(1)	0.41894(1)	0.41100(1)

Table 3: Valores para la compresibilidad adiabática κ_s .

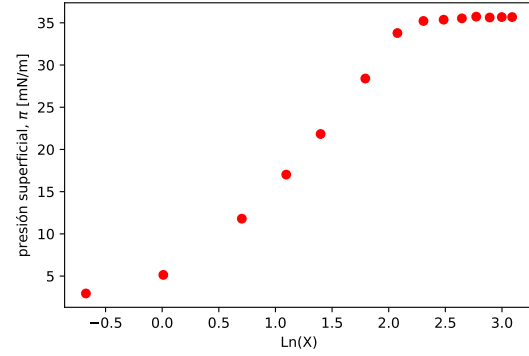
2.2. Disolución acuosa de SDS

De la disolución acuosa preparada con SDS a una temperatura de $283.15[K]$, hemos obtenido mediante el método de goteo los datos que se representan en la Figura 7a, pudiéndose observar un claro descenso de la tensión superficial(σ), mientras aumenta la concentración de tensoactivo(C), hasta que satura a un determinado valor ya que la cantidad de SDS ha ocupado toda la superficie formando micelas. Es objeto de nuestro estudio el determinar el punto donde este fenómeno ocurre, ajustando a dos rectas las variables de presión superficial frente al logaritmo de la concentración en las zonas donde aparece un claro comportamiento lineal (véase en la Figura 7b y 8), siendo estas de la forma que se muestra en la Ecuación 6 y el punto de corte de ambas el que buscamos.

$$y_i = a_i \cdot x_i + b_i; \quad \text{donde} \quad x_i = \log(C_i) \quad (6)$$



(a) Variación de σ con C .



(b) Variación de π con $\ln(C)$.

Figure 7: Resultados de la tensión superficial(σ) y la presión superficial(π).

2.2.1. Concentración micelar crítica

Los ajustes realizados a partir de los datos recogidos en laboratorio para la determinación de las rectas en las zonas lineales se muestran en la Figura 8 y han arrojado los parámetros que se muestran en la Tabla 4 donde, a partir de dichos valores, se ha calculado el punto de intersección de las dos rectas obteniendo el valor de la concentración micelar crítica mostrado en la Tabla 5 a partir de la Ecuación 7

$$C_{CMC} = \exp\left(\frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2}\right) \quad (7)$$

Parametros del ajuste			
Zona lineal 1		Zona lineal 2	
a_1	b_1	a_2	b_2
16.03(59)	-0.09(88)	0.61(13)	33.89(36)

Table 4: Parametros de los ajustes lineales en la zona 1 y zona 2.

Punto de intersección	
$\log(C)$	$\pi\left[\frac{mN}{m}\right]$
2.20	35.22
Concentración micelar crítica[mM]	
9.05(62)	

Table 5: Punto de intersección y Concentración micelar crítica.

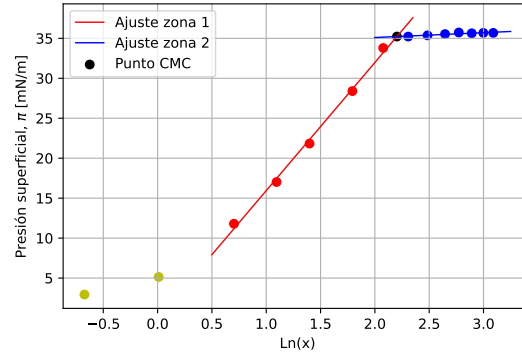


Figure 8: Ajustes lineales y punto de la CMC.

3. Conclusión

De los resultados obtenidos podemos decir que, a pesar de los errores en los datos de las fracciones molares de la sección 2.1 que se extienden a nuestros posteriores cálculos, el valor obtenido para el punto de solubilidad máxima en la sección 2.1.1, atendiendo a su incertidumbre, parece concordar con la tendencia y estar por encima de nuestros valores por lo que ninguna de nuestras medidas llegó a saturar. En cuanto a la concentración micelar crítica obtenida en la sección 2.2 podemos concluir que el valor se encuentra en un rango admisible, sabiendo que se puede encontrar entre los 7-10 [mM].

4. Referencias

- Squeezing experimental measurements for a proper analysis of surfactant thermodynamics: *Octyl - β - D - glucopyranoside* as a case study - <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.035>
- Termodinámica de micelización - Guiones de Prácticas - Métodos Experimentales Avanzados - Laboratorio de Física aplicada I
- Values of surface tension, https://www.researchgate.net/figure/Values-of-the-surface-tension-for-Octyl-beta-D-glucopyranoside-at-different-temperatures-tbl1_231143777
- Ciclopentanona <https://es.wikipedia.org/wiki/Ciclopentanona>
- Modulo de compresibilidad https://es.wikipedia.org/wiki/M%C3%B3dulo_de_compresibilidad
- Critical micelle concentration https://en.wikipedia.org/wiki/Critical_micelle_concentration
- Concentraci3n micelar crítica https://es.wikipedia.org/wiki/Concentraci3n_micelar_cr3tica