

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de las propiedades de sustancias tensioactivas por
osmometría de presión de vapor**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Luis Allende Riaño

DIRECTOR:

Issa A. Kafime Amashta

Madrid, 2015

1983
253

José Luis Allende Riaño



* 5 3 0 9 8 6 2 6 2 7 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x- 53-048995-5

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE SUSTANCIAS TENSIOACTIVAS
POR OSMOMETRIA DE PRESION DE VAPOR

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



Colección Tesis Doctorales. Nº

253/83

© José Luis Allende Riaño

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía

Noviciado, 3 Madrid-8

Madrid, 1983

Xerox 9200 XB 480

Depósito Legal: M-39685-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID. FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS. DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE SUSTANCIAS TENSIOACTIVAS POR OSMOMETRIA DE PRESION DE VAPOR

Director del Trabajo.
Prof. Dr. Issa A. Katime Amashta

Memoria presentada por el Licenciado Jose Luis Allende - Riaño para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

MADRID, JUNIO DE 1982.

El presente trabajo ha sido realizado conjuntamente en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad del País Vasco y en el Departamento de Farmacología de la Facultad de Veterinaria de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. Issa A. Katime Amashta, Profesor Agregado de Química Física de la Universidad del País Vasco, a quien expreso mi mas sincero agradecimiento.

Deseo manifestar mi reconocimiento al Prof. Dr. Mateo Diaz Peña, Catedratico de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por haber aceptado la presentación de esta Tesis Doctoral.

Igualmente, quiero agradecer al Prof. Dr. Felix Sanz Sanchez y al Prof. Dr. Manuel Ruiz Amil, por las facilidades dadas durante la realización de esta Tesis.

Por último, mi gratitud al Prof. Dr. David Ordoñez Escudero y al Prof. Dr. Manuel Martinez Hernandez por su ayuda a lo largo de la realización de este Trabajo.

II

	pag
INTRODUCCION	1
I TEORIA	4
I Disoluciones reales.....	5
I.1 Coeficiente de Actividad.....	5
I.2 Coeficientes de Actividad referidos a molalidades y molaridades .	7
I.3 Actividad	11
I.4 Funciones de Mezcla.....	11
I.5 Funciones de exceso.....	14
I.6 Variación de los coeficientes de actividad con la temperatura...	15
I.7 Variación de los coeficientes de actividad con la presión.....	17
I.8 Determinación de los coeficientes de actividad.....	17
I.9 Ecuación de Gibbs-Duhem	22
I.10 Coeficiente osmótico	24
I.11 Disoluciones electrolitos	25
I.12 Determinación de los coeficientes de Actividad iónicos medios..	28
I.13 Determinación del coeficiente de actividad del soluto a partir del coeficiente osmótico	32
II. Disoluciones Micelares	33
II.1 Propiedades generales de los agregados	33
II.2 Los detergentes como grupo especial de lípidos.....	34
II.3 Superficie interfacial de los grupos polares	36
II.4 Interacciones entre monómero y agua	39
II.5 Energética de la formación de micela no iónicas y Zwitterioni- cas	40
II.5.1 Propiedades coligativas	41
II.5.2 Difusión de luz	44
II.5.3 Resonancia magnética nuclear	45
II.5.4 Números de agregación	46
II.5.5 Tensión superficial	47
II.5.6 Energías libres de Gibbs Standard de asociación	49

III

	PAG
II.5.7 Energética de formación de micelas monodispersas	51
II.6 Energética de la formación de micelas iónicas	51
II.6.1 Conductividad Eléctrica	52
II.6.2 Modelo de acción de masas	54
II.6.3 El modelo de masas según Phillips	56
II.6.4 El modelo de separación de fases	59
II.7 Forma y dimensiones de la micela	64
II.8. Contribución de los grupos hidrofóbicos a la energía libre de micelización	66
II.9. Contribución de los grupos hidrofílicos a la energía libre de micelización	67
II.10 Solubilización	70
II PARTE EXPERIMENTAL	72
I. Descripción del osmómetro de presión de vapor	73
I.1 Partes del mismo	75
I.2 Realización de las medidas	79
II. Preparación de las disoluciones	82
III Calculo de errores	83
III RESULTADOS	88
IV DISCUSION DE LOS RESULTADOS	129
V RESUMEN Y CONCLUSIONES	190
VI BIBLIOGRAFIA	193
VII APENDICE	198

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

En 1981 Thomas Graham introdujo la palabra coloide para describir suspensiones de una sustancia que no se separaban a pesar de estar largo -- tiempo en reposo.

Dentro del campo de los sistemas coloidales están los coloides de asociación, definidos como asociaciones de un número relativamente grande -- de pequeñas moléculas o iones dando partículas de tamaño coloidal llamadas micelas y son termodinámicamente estable.

Muchos son los estudios realizados en los sistemas micelares y -- las técnicas físico-químicas empleadas: tensión superficial, difusión de -- luz, conductividad, métodos calorimétricos, NMR, viscosidad intrínseca, coe -- ficiente de difusión, propiedades coligativas, etc. para determinar las pro -- piedades de los sistemas micelares tales como la concentración micelar crí -- tica, número de asociación de las micelas, forma y dimensiones de la misma, naturaleza de equilibrio (simple o múltiple), contribución a las funciones -- termodinámicas de las partes hidrofóbica e hidrofílica de la micela etc.

En la presente memoria hemos abordado el estudio de diferentes -- sistemas micelares acuosos de los detergentes desoxicolato sódico (SDC), do -- decil sulfato sódico (SDS) y tetradecil sulfato sódico (STS) con el objeto de determinar su número de asociación, contrastable con el calculado por -- otros autores utilizando diversas técnicas: Carey y Small (1970) determina -- ron el número de asociación para el SDC; Mysels y Princen (1959) para el -- SDS y Tartar y Lelong (1956) para el STS.

Con el mismo proceso de cálculo, por estar intimamente ligado al -- número de asociación, hemos determinado el valor de las constantes de aso -- ciación de los sistemas, contribuyendo a esclarecer la naturaleza del proce -- so de asociación. Los valores de las constantes de asociación no nos ha si -- do posible contrastar con datos bibliográficos.

El estudio de las constantes y número de asociación, así como, - las funciones termodinámicas, lo hemos realizado a partir de unos modelos teóricos propuestos por Ts'O y Chan (1964) y Mukerjee y Ghosh (1970).

Por otra parte, hemos determinado concentraciones micelares críticas del SDS a diversas temperaturas y comparado nuestros resultados con los ya publicados para el mismo detergente utilizando otros métodos quimicofísicos: Moroi et al (1975) y Flockhart (1961).

Por último, hemos estudiado el comportamiento de nuestras disoluciones micelares y su desviación de la idealidad, calculando los coeficientes de actividad, su variación con la temperatura y concentración, las funciones de exceso y la determinación cuantitativa del parámetro de interacción soluto-disolvente.

En la presente memoria hemos utilizado como técnica de medida la osmometría de presión de vapor (VP0). En la actualidad, debido al rápido desarrollo de la electrónica, es posible disponer de osmómetros de presión de vapor de gran sensibilidad.

La osmometría de presión de vapor nos permite determinar los coeficientes osmóticos de disoluciones iónicas y no iónicas, a partir del cual nos es posible obtener información sobre las interacciones moleculares o iónicas y por tanto del Fenómeno de asociación.

4

I. T E O R I A

I.- DISOLUCIONES REALES.

I. 1.- Coefficiente de actividad.- El potencial químico de cada componente en una disolución ideal viene dado por la expresión:

$$(1) \quad \mu_i = \mu_i^* (T, P) + RT \ln x_i$$

A partir de esta expresión se calculan todas las propiedades de las disoluciones ideales. Si un sistema se aparta del comportamiento ideal de la ecuación anterior deja de ser válida. A pesar de ello, es muy conveniente poder mantener la expresión anterior para que el tratamiento de sistemas reales sea formalmente análogo al de los sistemas ideales; esto se puede llevar a cabo introduciendo en la ecuación anterior un término correctivo tal que cuando se multiplique la fracción molar por él, haga que dicha ecuación sea válida. De este modo hemos definido el coeficiente de actividad γ_i que hace que la ecuación:

$$(2) \quad \mu_i = \mu_i^* (T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

sea correcta aunque el sistema se aparte mucho de su comportamiento ideal. No obstante γ_i no queda definido completamente ya que μ_i^* no lo está. μ_i^* y γ_i quedarán definidas por completo cuando especifiquemos en que condiciones γ_i se hace uno.

Como un componente i de un sistema real se aproxima al comportamiento ideal cuando $x_i \rightarrow 1$ (Ley de Raoult) o cuando $x_i \rightarrow 0$ (Ley de Henry), habrá dos modos posibles de especificar γ_i

a) Sistema de referencia simétrico

Se aplica en general a disoluciones en las que todos los componentes de la misma pueden variar su fracción molar de cero a uno sin que se produzca cambio de fase, como es la mezcla de acetona y cloroformo, en este caso,

$$(3) \quad \mu_i = \mu_i^* (T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{cuando} \quad x_i \rightarrow 1$$

para cualquier componente de la disolución $x_i \longrightarrow 1$ $\mu_i = \mu_i^*$ por tanto μ_i^* es el potencial químico del componente i puro a la presión p y temperatura T de la disolución.

b) Sistema de referencia asimétrico.-

El sistema de referencia asimétrico de coeficientes de actividad se usa en disoluciones en las que sólo el disolvente puede variar su fracción molar de cero a uno; todos los demás no lo pueden hacer sin que haya cambio de fase, por ejemplo una disolución acuosa de sal o de ácido clorhídrico en tolueno, (el soluto es gas y el disolvente es líquido), en estos casos es más conveniente hablar de soluto y disolvente, empleándose el subíndice 1 para el disolvente.

Los coeficientes de actividad se definen en este sistema de referencia para el disolvente.

$$(4) \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{con } \gamma_1 \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_1 \longrightarrow 1$$

para los solutos:

$$(5) \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{y } \gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_i \longrightarrow 0$$

Como vemos para el disolvente se ha usado el sistema de referencia anterior, mientras que para los solutos $\gamma_1 \longrightarrow 1$ a dilución infinita. Por otra parte μ^* no es el potencial químico del componente i puro sino que es el potencial químico que tendría el soluto en una disolución hipotética ideal en la cual $x_i = 1$.

Relación del coeficiente de actividad con las leyes de Raoult y Henry.

Supongamos una disolución real en equilibrio con su vapor

$$(6) \quad \mu_i^l = \mu_i^v$$

$$(7) \quad \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

Si el vapor es real, basta sustituir P_i por la fugacidad. La última ecuación también se puede representar en la forma:

$$(8) \quad P_i = K_i \gamma_i x_i$$

siendo :

$$(9) \quad k_i = \exp \left(\frac{\mu_i^*(T, P) - \mu_i^0(T)}{RT} \right)$$

Como se ve, k_i sólo depende de la presión y la temperatura pero no de la composición.

En el caso de la convención simétrica $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$ por lo que la (7) toma la forma

$$(10) \quad \mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0$$

Teniendo en cuenta la expresión de la (8), tendremos $k_i = P_i^0$, donde P_i^0 es la presión del vapor i puro, $x_i = 1$. Podemos entonces poner la (8) en la forma

$$(11) \quad P_i = P_i^0 \gamma_i x_i$$

y lo que γ_i se desvie de la unidad será una medida de lo que la disolución se aparta de la ley de Raoult.

Despejando γ_i

$$(12) \quad \gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 x_i} = \frac{P_i}{P_i^{id}}$$

Donde $P_i^{id} = P_i^0 x_i$ es la presión parcial ideal.

En el caso de la convención asimétrica, para los solutos $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$ por lo que en la (8), γ_i dará la medida de lo que se desvía de la ley de Henry que como sabemos es para un sistema ideal de referencia asimétrica por lo que $\gamma_i = 1$ y $P_i = k_i x_i$

1. 2.- Coefficientes de actividad referidos a molalidades y molaridades.

Hemos visto que en el sistema de referencia asimétrico, si la concentración se expresa como fracción molar, los coeficientes de actividad de disolvente y -

del soluto vienen definidos por:

Para el disolvente

$$(13) \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{y} \quad \gamma_1 \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_1 \longrightarrow 1$$

Para los solutos

$$(14) \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{y} \quad \gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_i \longrightarrow 0$$

Como, en general, suele expresarse la concentración del soluto en molaridades ó molaridades, tendremos que definir los coeficientes de actividad de la siguiente manera:

Para el disolvente

$$(15) \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{y} \quad \gamma_1 \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_1 \longrightarrow 1$$

Para los solutos

$$(16) \quad \mu_i = \mu_i^{*(m)} + RT \ln \gamma_i^m m_i \quad \text{y} \quad \gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } m_i \longrightarrow 0$$

Donde m_i es la molalidad del soluto i

Si la concentración se expresa en molaridades c_i , entonces

Para el disolvente

$$(17) \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{y} \quad \gamma_1 \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_1 \longrightarrow 1$$

Para los solutos

$$(18) \quad \mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i^c c_i \quad \text{y} \quad \gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } c_i \longrightarrow 0$$

Los coeficientes de actividad referidos a las fracciones molares se denominan coeficientes de actividad racionales y los referidos a molalidades o molaridades se denominan coeficientes de actividad prácticos.

Como acabamos de ver, el potencial químico del disolvente μ_1 se expresa del mismo modo en cualquiera de los casos, así como el significado de γ_1 y μ_1^* es el mismo que el de la convención simétrica, es decir, μ_1^* es el potencial químico del disolvente puro a la presión y temperatura de la disolución. Referente al soluto, $\gamma_i \rightarrow 1$ a dilución infinita en cualquiera de los casos, pero $\gamma_i \neq \gamma_i^m \neq \gamma_i^c$, así como $\mu_i^* \neq \mu_i^{*m} \neq \mu_i^{*c}$ ya que μ_i^* , μ_i^{*m} y μ_i^{*c} quedan definidas cuando x_i , m_i y c_i valen la unidad, pero expresadas esas tres magnitudes en moles gramo de soluto en una unidad determinada de disolvente es en los tres casos distinta. Pudiéndose expresar la relación entre los diferentes potenciales químicos standard así como la relación entre los coeficientes de actividad a partir de la relación que hay entre las diferentes maneras de expresar la concentración.

La relación entre las magnitudes de la escala de fracciones molares y molalidades se obtiene como sigue:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{*m} + RT \ln \gamma_i^m m_i$$

de donde

$$(19) \quad RT \ln \frac{\gamma_i^m m_i}{\gamma_i x_i} = \mu_i^* - \mu_i^{*m}$$

En disoluciones muy diluidas $x_i = M_1 m_i / 1000$ y como γ_i y γ_i^m tienden a uno tenemos

$$(20) \quad \mu_i^* - \mu_i^{*m} = RT \ln \frac{1000}{M_1}$$

que nos da la relación entre μ_i^* y μ_i^{*m} .

A partir de las ecuaciones (19) y (20) tenemos:

$$(21) \quad RT \ln \frac{\gamma_i^m m_i}{\gamma_i x_i} = RT \ln \frac{1000}{M_1}$$

de donde

$$(22) \quad \frac{\gamma_i^m}{\gamma_i} = \frac{1000 x_i}{M_1 m_i}$$

La relación entre μ_i^* y μ_i^{*c} , por analogía con lo expuesto anteriormente será

$$(23) \quad RT \ln \frac{\gamma_i^c C_i}{\gamma_i x_i} = \mu_i^* - \mu_i^{*c}$$

como en disoluciones diluidas $x_i = \frac{M_i C_i}{1000 l_1}$ y también γ_i y γ_i^c tienden a uno, tendremos

$$(24) \quad \mu_i^* - \mu_i^{*c} = RT \ln \frac{1000 l_1}{M_1}$$

A partir de las ecuaciones (23) y (24) obtenemos la relación entre γ_i y γ_i^c

$$(25) \quad \frac{\gamma_i^c}{\gamma_i} = \frac{1000 l_1 x_i}{M_1 C_i}$$

y por último, la relación entre las magnitudes de la escala de concentraciones y molaridades nos dará

$$(26) \quad \mu_i^{*c} - \mu_i^{*m} = RT \ln \frac{\gamma_i^c C_i}{\gamma_i^m m_i}$$

Si las disoluciones son de alta dilución, γ_i^c y γ_i^m tienden a uno, entonces

$$(27) \quad \mu_i^{*c} - \mu_i^{*m} = RT \ln \frac{C_i}{m_i}$$

y dividiendo entre sí las ecuaciones (25) y (22)

$$(28) \quad \frac{\gamma_i^c}{\gamma_i^m} = \frac{I_i m_i}{C_i}$$

1. 3.- Actividad

Al producto de la fracción molar por el coeficiente de actividad se le denomina actividad

$$(29) \quad a_i = \gamma_i x_i$$

Análogamente podemos definir las actividades en las escalas de molalidades y molaridades

$$(30) \quad a_i^m = \gamma_i^m m_i$$

$$(31) \quad a_i^c = \gamma_i^c C_i$$

Donde

$$a_i \neq a_i^m \neq a_i^c$$

1. 4.- Funciones de Mezcla

Quando dos líquidos se ponen en contacto y tienden a mezclarse espontáneamente, el proceso de mezcla habrá una disminución de energía libre de Gibbs G .

Supongamos que el estado inicial de un sistema es dos cantidades fijas de dos líquidos separados; la energía libre de Gibbs será la suma de las energías libres de las dos cantidades de líquidos puros.

La energía libre de Gibbs en líquidos puros vale:

$$G_1 = n_1 \mu_1^*$$

$$G_2 = n_2 \mu_2^*$$

Para i componentes será

$$G_i = \sum_1^i n_i \mu_i^*$$

Para dos líquidos mezclados, si mantenemos P y T constantes, tendremos más energía libre final dada por la expresión

$$G_f = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

Con una variación de energía libre de Gibbs dada por

$$(32) \quad \Delta G^M = G^M = G_f - G_i$$

Donde el superíndice M indica función de mezcla

$$(33) \quad G^M = n_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + n_2 (\mu_2 - \mu_2^*)$$

Expresando μ_1 y μ_2 según la ecuación (1)

$$(34) \quad G^M = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

Para i componentes

$$(35) \quad G^M = N \sum x_i \ln x_i$$

Siendo $N = \sum n_i$

Si definimos un potencial químico de mezcla dado por

$$\mu^M = RT \sum x_i \ln x_i$$

La energía libre de Gibbs de mezcla vendrá expresada por

$$(36) \quad G^M = N \mu^M$$

A partir de las ecuaciones (35) y (36) podremos determinar las demás funciones termodinámicas

$$(37) \quad S^M = - \frac{\partial G^M}{\partial T} = NR \sum x_i \ln x_i$$

$$(38) \quad H^M = G^M + T S^M = 0$$

$$(39) \quad V^M = - \frac{\partial G^M}{\partial P} = 0$$

Quedando de este modo definidas las funciones de mezcla ideales.

Las funciones de mezcla reales las determinaremos utilizando las expresiones de los potenciales químicos dados por (3) obteniéndose

$$(40) \quad G^M = NRT \sum_1^i x_i \ln \gamma_i x_i$$

$$(41) \quad \mu^M = RT \sum_1^i x_i \ln \gamma_i x_i$$

$$(42) \quad S^M = \frac{\partial G^M}{\partial T} = NR \sum x_i \ln \gamma_i x_i - NRT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$(43) \quad H^M = G^M - TS^M = NRT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$(44) \quad V^M = \frac{\partial G^M}{\partial P} = NRT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}$$

1. 5.- Funciones de exceso

Función de exceso es la diferencia entre la función de mezcla real y la función de mezcla ideal. Las expresaremos a partir de las funciones de mezcla - por mol o molares.

Para una disolución ideal

$$(45) \quad g^{M,id} = RT \sum x_i \ln x_i$$

Para una disolución real

$$(46) \quad g^M = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i$$

Si definimos la función de exceso como

$$(47) \quad X^E = X^M - X^{M,id}$$

Obtendremos

$$(48) \quad g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

$$(49) \quad s^E = - \frac{\partial g^E}{\partial T} = - R \sum x_i \ln \gamma_i - RT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$(50) \quad h^E = - T^2 \frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} = - RT^2 \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

$$(51) \quad v^E = \frac{\partial g^E}{\partial P} = RT \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}$$

Las magnitudes de exceso están íntimamente relacionadas con medidas experimentales, a saber

g^E se obtiene de medidas de presión de vapor

h^E es el calor de mezcla

s^E se define por $s^E = (h^E - g^E) / T$

v^E es el volumen de mezcla

Las dos formas de explicar la desviación del comportamiento ideal son: o bien mediante los coeficientes de actividad, o por las funciones de exceso estando relacionadas por las ecuaciones (48) - (51).

1.6.- Variación de los coeficientes de Actividad con la temperatura

La ecuación (2) se puede expresar en la forma

$$(52) \quad \frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^*}{T} + R \ln \gamma_i + R \ln x_i$$

Si la derivamos respecto a T

$$(53) \quad \frac{\partial (\mu_i / T)}{\partial T} = \frac{\partial (\mu_i^* / T)}{\partial T} + R \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

ó también

$$(54) \quad \frac{h_i}{T^2} = \frac{\partial (\mu_i^* / T)}{\partial T} + R \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

Donde h_i es la entalpía molar parcial del componente i en la disolución. Para definir $\partial(\mu_i^*/T)/\partial T$, hemos de ver en que condiciones $\gamma_i \rightarrow 1$:

$$(55) \quad \frac{\partial(\mu_i^*/T)}{\partial T} = - \frac{h_i^0}{T^2} \quad \text{si } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 1$$

$$(56) \quad \frac{\partial(\mu_i^*/T)}{\partial T} = - \frac{h_i^\infty}{T^2} \quad \text{si } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 0$$

Donde h_i^0 es la entalpía molar del componente i puro y h_i^∞ es la entalpía molar del componente i a dilución infinita. Sustituyendo estos valores en la ecuación (53) nos queda

$$(57) \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{h_i^0 - h_i}{RT^2} \quad \text{si } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 1$$

$$(58) \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{h_i^\infty - h_i}{RT^2} \quad \text{si } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 0$$

Si la concentración del soluto se expresa en molalidades, utilizando la ecuación (15)

$$(59) \quad \frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^{*m}}{T} + R \ln \gamma_i^m + R \ln m_i$$

Derivando con respecto a la T y definiendo la derivada de μ_i^{*m}/T con respecto a la temperatura tenemos

$$(60) \quad \frac{\partial(\mu_i^{*m}/T)}{\partial T} = - \frac{h_i^\infty}{T^2} \quad \text{si } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } m_i \rightarrow 0$$

y

$$(61) \quad \frac{\partial \ln \gamma_i^m}{\partial T} = \frac{h_i^\infty - h_i}{RT^2} \quad \text{si } \gamma_i^m \longrightarrow 1 \text{ cuando } m_i \longrightarrow 0$$

1. 7.- Variación de los coeficientes de actividad con la presión

Razonando de forma similar se puede calcular la variación de los coeficientes de actividad con la presión obteniendo

$$(62) \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} = \frac{v_i - v_o}{RT} \quad \text{si } \gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_i \longrightarrow 1$$

$$(63) \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} = \frac{v_i - v_i^\infty}{RT} \quad \text{si } \gamma_i \longrightarrow 1 \text{ cuando } x_i \longrightarrow 0$$

1. 8.- Determinación de los coeficientes de Actividad

A continuación expondremos la determinación de coeficientes de actividad a partir del coeficiente de reparto y las propiedades colegativas

a) Coeficiente de reparto

Un soluto soluble en dos líquidos inmiscibles α y β se distribuye en ellos hasta igualar su potencial químico

$$(64) \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$(65) \quad \mu_{\alpha}^* + RT \ln \gamma_{\alpha} x_{\alpha} = \mu_{\beta}^* + RT \ln \gamma_{\beta} x_{\beta}$$

$$(66) \quad \frac{x_{\alpha} \gamma_{\alpha}}{x_{\beta} \gamma_{\beta}} = \exp(\mu_{\beta}^* - \mu_{\alpha}^*) / RT = K_{\alpha}$$

que nos permite determinar γ_{α} si conocemos γ_{β} .

b) Presiones de vapor

Si los dos componentes son líquidos en todo el intervalo de composición, los coeficientes de actividad se calculan utilizando la convención simétrica, - es decir, se emplea la ley de Raoult como criterio de idealidad, viniendo dada la presión de vapor del componente i por la ecuación (11).

$$(67) \quad P_i = P_i^{\circ} \gamma_i x_i$$

Si no se puede variar la composición de uno de los componentes sin que haya cambio de fase, entonces es conveniente hablar de disolventes y solutos, - calculandose los coeficientes de actividad de los disolventes por la convención simétrica y los de los solutos por la convención asimétrica, es decir, la ley de Hénry como criterio de idealidad. Para estos últimos

$$(68) \quad P_i = K_i \gamma_i x_i$$

Donde K_i se puede calcular extrapolando las medidas de P_i / x_i a dilución infinita ya que en estas condiciones $\gamma_i \longrightarrow 1$.

C) Ebulloscopia

Cuando el soluto no es volátil y sí lo es el disolvente, éste es el único que está en las dos fases, entonces la condición de equilibrio es

$$(69) \quad \mu_1^v = \mu_1^l$$

o lo que es lo mismo

$$(70) \quad \mu_1^v = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1$$

y de aquí

$$(71) \quad \ln \gamma_1 x_1 = \frac{\mu_1^v - \mu_1^*}{RT}$$

Donde el numerador es ΔG_v^0 ya que μ_1^v es el potencial del disolvente puro en forma de vapor

$$(72) \quad \ln \gamma_1 x_1 = \frac{\Delta G_v^0}{RT}$$

Diferenciando

$$(73) \quad d \ln \gamma_1 x_1 = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial (\Delta G_v^0 / T)}{\partial T} \right] dT$$

Por la ecuación de Gibbs - Helmholtz

$$(74) \quad d \ln \gamma_1 x_1 = - \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT$$

Donde ΔH_v es el calor de vaporización del disolvente puro. Si es independiente de T, integrando

$$(75) \quad \ln \gamma_1 x_1 = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

ecuación que nos permite calcular el coeficiente de actividad del disolvente puro

a partir del ascenso ebulloscópico.

d) Crioscopia

La ecuación del descenso crioscópico se describe de una manera similar al caso anterior.

El disolvente en la fase sólida está en estado puro y el soluto sólo está en la fase líquida. La condición de equilibrio exige que el potencial químico del disolvente sea igual en las dos fases

$$(76) \quad \mu_1^s = \mu_1^l$$

$$(77) \quad \mu_1^s = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1$$

Razonando de forma idéntica que en la ebulloscopia llegamos a la expresión

$$(78) \quad \ln \gamma_1 x_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Donde ΔH_f es la entalpía de fusión del disolvente puro supuesto independiente de la temperatura.

Como vemos, la ecuación (78) nos permite calcular el coeficiente de actividad del disolvente.

e) Presión osmótica

En un sistema formado por una disolución separada por una membrana del disolvente puro y siendo la membrana permeable solamente al disolvente, se produce a través de ella una circulación de moléculas de disolvente en cualquier dirección hasta que aparece una diferencia de presión entre la disolución y el disolvente - llamada presión osmótica π y es la diferencia de presión que existe entre los subsis-

temas.

$$(79) \quad \Pi = P_{\beta} - P_{\alpha}$$

Donde P_{β} es la presión de la disolución y la P_{α} la presión del disolvente.

Si la temperatura se mantiene constante, en el equilibrio se ha de cumplir que

$$(80) \quad \mu_1^{\alpha}(T, P_{\alpha}) = \mu_1^{\beta}(T, P_{\beta})$$

es decir, el potencial químico del disolvente es igual en las dos fases. Como el potencial químico del disolvente es igual a $\mu_1^*(T, P_{\alpha})$ tendremos

$$(81) \quad \mu_1^*(T, P_{\alpha}) = \mu_1^*(T, P_{\beta}) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

$$(82) \quad RT \ln \gamma_1 x_1 = \mu_1^*(T, P_{\alpha}) - \mu_1^*(T, P_{\beta})$$

como $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) = v$

$$(83) \quad \mu_1^*(T, P_{\alpha}) - \mu_1^*(T, P_{\beta}) = \int_{P_{\beta}}^{P_{\alpha}} v_1 dp = v_1 (P_{\alpha} - P_{\beta})$$

Donde v_1 es el volumen molar del disolvente supuesto que permanece independiente de la presión en el intervalo P_{α} , P_{β}

De las ecuaciones (82) y (83) obtenemos

$$(84) \quad RT \ln \gamma_1 x_1 = -V_1 \Pi$$

Expresión de la que podemos obtener el coeficiente de actividad del disolvente en la disolución.

1. 9.- Ecuación de Gibbs - Duhem.

Definida la energía libre como

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

su diferencial será

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Como también

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Igualando las dos últimas expresiones nos queda

$$(85) \quad \sum_i n_i d\mu_i = -S dT + V dp$$

que es la ecuación de Gibbs - Duhem. Si la presión y la temperatura se mantienen constantes, la ecuación de Gibbs - Duhem toma la forma

$$(86) \quad \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T, P \text{ constantes})$$

Expresión que nos dice que si se varía una composición, los potenciales químicos no varían de forma independiente, sino que están relacionados por la ecuación (86).

En un sistema binario

$$(87) \quad \begin{aligned} G &= n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \\ \mu &= x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \end{aligned}$$

Diferenciando con respecto a x_1 y manteniendo T y P constantes

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x_1}\right)_{x_2, T, P} = x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, T, P} + 1 + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{x_2, T, P}$$

Como $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x_1}\right)_{x_2, T, P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{n_2, T, P} = \mu_1$

tendremos

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{x_2, T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{x_2, T, P} = 0$$

Sustituyendo los potenciales químicos por su valor ecuación (2) tendremos

$$(88) \quad x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right)_{T, P} = 0$$

Que puesta en forma diferencial será

$$(89) \quad x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

Despejando $d \ln \gamma_2$

$$(90) \quad d \ln \gamma_2 = - \left(\frac{1 - x_2}{x_2}\right) d \ln \gamma_1$$

Esta última expresión permite por integración calcular los coeficientes de actividad de los solutos conocidos los del disolvente o reciprocamente.

En la ecuación (88) si la aplicamos a medidas de presiones de vapor y utilizamos la expresión $P = P^{\circ} \gamma_1 x_1$ obtendremos

$$(91) \quad x_1 \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0$$

O ecuación de Duhem - Margules que se usa para comprobar la consistencia de la medidas de presiones de vapor.

I. 10 .- Coefficiente osmótico

Recordando la ecuación (88)

$$\pi = \frac{RT}{v_1} \ln \gamma_1 x_1$$

expresión de la presión osmótica para una disolución real. Para una disolución ideal

$$\pi^{\circ} = \frac{RT}{v_1^{\circ}} \ln x_1$$

Definimos como coeficiente osmótico ϕ a la relación

$$(92) \quad \frac{\pi}{\pi^{\circ}} = \frac{\ln \gamma_1 x_1}{\ln x_1} = \phi$$

Como en disoluciones diluidas sucede que

$$\ln x_1 = \ln (1 - x_2) = -x_2$$

Tendremos que

$$(93) \quad \ln \gamma_1 x_1 = \phi \ln x_1 = -\phi x_2$$

Pudiéndose expresar el potencial químico del disolvente en función de ϕ y x_2

$$(94) \quad \mu_1 = \mu_1^* - RT \phi x_2$$

y la actividad del disolvente

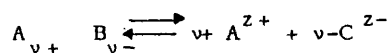
$$(95) \quad \ln a_1 = \phi x_2$$

1. 11.-Disoluciones de Electrolitos

La determinación de coeficientes de actividad en disoluciones de electrolitos es más complicada, pues por una parte existen iones y moléculas sin disociar, y por otra, no se puede variar la concentración de uno de los iones sin que automáticamente cambie la concentración del otro, debido a la condición de neutralidad eléctrica por lo cual no es posible medir las actividades de los iones individuales ya que no es posible separar los efectos de aniones y cationes.

Desde un punto de vista termodinámico formal podemos definir las actividades y coeficientes de actividad de los iones, aún no siendo posible su determinación experimental.

Si un electrolito de fórmula empírica $A_{v+} B_{v-}$ se disocia en una disolución dando $v+$ cationes A^{z+} y $v-$ aniones B^{z-} , con un total de iones v



El número de iones v será

$$(96) \quad v = v_+ + v_-$$

Con la condición de neutralidad eléctrica

$$(97) \quad v_+ Z_+ + v_- Z_- = 0$$

Supuesto el electrolito un todo, llamaremos a a la actividad del electrolito, a_+ a la actividad de los iones positivos y a_- la actividad correspondiente a los iones negativos. Podemos definir la actividad iónica media a_{\pm} como la media geométrica de las actividades iónicas individuales y relacionada con las actividades previamente definidas según la expresión

$$(98) \quad a_{\pm}^v = a_+^{v+} a_-^{v-} = a$$

Como la composición de electrolitos, se expresa generalmente en molalidades y además la convención de que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad a dilución infinita, podemos definir los siguientes coeficientes de actividad

$$(99) \quad a = \gamma m$$

$$(100) \quad a_+ = \gamma_+ m_+$$

$$(101) \quad a_- = \gamma_- m_-$$

$$(102) \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

Si sustituimos estos valores en la ecuación (98) obtenemos

$$(103) \quad \gamma_{\pm}^v m_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-} m_+^{v+} m_-^{v-}$$

Donde γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio, medible experimentalmente; m_{\pm} es la molalidad iónica media, y m_+ , m_- son las molalidades de los iones.

De la ecuación (103) expresamos

$$(104) \quad \gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-}$$

$$(105) \quad m_{\pm}^v = m_+^{v+} m_-^{v-}$$

Siendo como vemos γ_{\pm} m_{\pm} medias geométricas.

Para expresar la molalidad iónica media, m_{\pm} en función de m o molalidad del electrolito tenemos

$$(106) \quad m_{+} = v_{+} m$$

$$(107) \quad m_{-} = v_{-} m$$

por lo que la ecuación (105) se transforma en

$$(108) \quad m_{\pm} = (v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}})^{1/v} m$$

Ecuación que nos da el valor de m_{\pm} en función de m ó molalidad de la disolución.

Al definir los potenciales químicos del soluto:

$$(109) \quad \mu = \mu^{*} + RT \ln a$$

$$(110) \quad \mu_{+} = \mu_{+}^{*} + RT \ln a_{+}$$

$$(111) \quad \mu_{-} = \mu_{-}^{*} + RT \ln a_{-}$$

$$(112) \quad \mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{*} + RT \ln a_{\pm}$$

Solamente μ es medible experimentalmente. Sustituyendo en la ecuación (109) el valor de a dado por la ecuación (98)

$$(113) \quad \mu = \mu^{*} + RT \ln a_{\pm}^v$$

y teniendo en cuenta el valor de a dado por la ecuación (102) y m_{\pm} por la (108)

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^{*} + RT \ln (\gamma_{\pm} m_{\pm})^v \\ \mu &= \mu^{*} + RT \ln (\gamma_{\pm}^{v} v_{+}^{v_{+}} v_{-}^{v_{-}})^v m^v \\ (114) \quad \mu &= \mu^{*} + RT \ln (v_{+}^{v_{+}} v_{-}^{v_{-}}) + v RT \ln m + v RT \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

Donde el segundo término a la derecha del signo igual se calcula por

la fórmula química, el tercero depende de la molalidad de la disolución y el cuarto - se determina a partir de medidas de propiedades coligativas, como veremos a continuación.

1. 12.- Determinación de los coeficientes de actividad cónicos medios.

Todo lo expresado para la determinación de los coeficientes de actividad en disoluciones de no electrolitos se puede aplicar a disoluciones de electrolitos. Sin embargo conviene resaltar que las formulas expresadas desde la ecuación (67), a la ecuación (84) se refieren a la determinación del coeficiente de actividad del disolvente. El cálculo del coeficiente de actividad del soluto lo obteníamos, usando la ecuación de Gibbs - Duhem, integrando la ecuación (90) deducida de la expresión de Gibbs - Duhem. Por ello en primer lugar veremos la relación entre γ_{\pm} y γ_1 y una vez determinada esa relación, calcular γ_{\pm} a partir de la medida de una propiedad, coligativa.

a) Relación entre los coeficientes de actividad del soluto y disolvente.

Diferenciando en la ecuación (114) (ecuación anterior) tenemos

$$(115) \quad d\mu = vRT (d \ln m + d \ln \gamma_{\pm})$$

El potencial químico del disolvente viene dado por

$$(116) \quad \mu_1 = \mu_1^* (T, P) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

y a T y P constantes

$$(117) \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1$$

Según la ecuación de Gibbs - Duhem ecuación (86)

$$(118) \quad -n d\mu = n_1 d\mu_1$$

y puesto que $n_1/n = 1000/M_1 m$

$$(119) \quad d\mu = -\frac{1000}{M_1 m} d\mu_1$$

sustituyendo los valores de du ecuación (112) y $d\mu_1$ ecuación (114) en la ecuación (119).

$$(120) \quad -m d \ln \gamma_{\pm} = \frac{1000}{\nu M_1} d \ln a_1$$

b) Determinación del coeficiente osmótico para electrolitos.

Por la ecuación del coeficiente osmótico (95)

$$(121) \quad \ln a_1 = -\phi x_2$$

Con electrolitos es más útil el uso de las molalidades y teniendo en cuenta que la molalidad iónica es

$$(122) \quad m_+ + m_- = (\nu_+ + \nu_-) \cdot m$$

Sustituyendo en la ecuación (121) x_2 por su valor en disoluciones iónicas diluidas

$$(123) \quad x_2 = \frac{\nu m}{n_1} = \frac{\nu m M_1}{1000}$$

tendremos

$$(124) \quad \frac{1000}{M_1} \ln a_1 = -\nu \phi m$$

que es la ecuación del coeficiente osmótico para electrolitos (Per Stenius 1973).

La ecuación (120) toma entonces la forma

$$(125) \quad -m d \ln \gamma_{\pm} = d(\phi m)$$

Despejando $d \ln \gamma_{\pm}$

$$(126) \quad d \ln \gamma_{\pm} = d\phi + (\phi - 1) dm$$

Integrando entre cero y m tenemos

$$(127) \quad \ln \gamma_{\pm} = \int_0^m d\phi + \int_0^m (\phi - 1) dm$$

Cuando $m \longrightarrow 0$, $\gamma_{\pm} \longrightarrow 1$ por tanto el límite inferior de las integrales vale cero, esto solo es posible si en el límite inferior $\phi = 1$ por tanto

$$(128) \quad \ln \gamma_{\pm} = (\phi - 1) + \int_0^m (\phi - 1) d \ln m$$

Ecuación que nos dará el valor de γ_{\pm} si conocemos el coeficiente osmótico.

c) Determinación del coeficiente de actividad a partir de la presión osmótica.

Recordando la ecuación (84)

$$(129) \quad RT \ln a_1 = -v \pi$$

Sustituyendo $\ln a_1$ por su valor en la ecuación (124)

$$(130) \quad v \phi m = \frac{v_1 \pi M_1}{RT \cdot 1000} = \bar{m}$$

Donde \bar{m} es la osmolalidad y

$$(131) \quad \phi = \frac{v_1 M_1 \pi}{RT \cdot 1000 v m}$$

Ecuación que expresa el coeficiente osmótico en función de la medida experimental de la presión osmótica.

Si utilizamos el descenso crioscópico hemos de utilizar la ecuación -

$$(132) \quad \ln a_1 = \frac{\Delta H_f \Delta T}{RT^2}$$

Sustituyendo $\ln a_1$ por su valor en la ecuación (124) obtendremos de análoga manera que el caso anterior

$$(133) \quad \phi = \frac{\Delta H_f \Delta T \cdot M_1}{v R T^2 \cdot 1000 \cdot m}$$

$$(134) \quad \text{Siendo } v \phi m = \bar{m}$$

Expresión análoga a la ecuación (130)

Utilizando como método experimental el ascenso ebulloscópico, por la ecuación (75)

$$(135) \quad \ln a_1 = \frac{\Delta H_v \Delta T}{R T^2}$$

Sustituyendo el valor de $\ln a_1$ por su expresión en la ecuación (124) tendremos

$$(136) \quad \phi = \frac{\Delta H_v \cdot \Delta T \cdot M_1}{v R T^2 \cdot 1000 \cdot m}$$

$$(137) \quad \text{Donde } v \phi m = \bar{m}$$

Utilizando la medida de presiones de vapor de la ecuación (68)

$$(138) \quad \ln a_1 = \frac{M_1}{1000} \ln \frac{P}{P^o}$$

Puesto que para el disolvente se utiliza la convención simétrica.

Utilizando otra vez la ecuación (130)

$$(139) \quad \phi = \frac{M_1}{v m \cdot 1000} \ln \frac{P^o}{P}$$

$$(140) \quad \text{con } v \phi m = \bar{m}$$

El coeficiente osmótico está relacionado con el coeficiente j (M. Diaz.

y A. Roig (1980) y Moore (1973))

$$(141) \quad \phi = -(1 + j)$$

I 13 .- Determinación del coeficiente de actividad del soluto a partir del coeficiente osmótico.

Se determina de modo gráfico a partir de la ecuación (128)

$$(142) \quad \ln \gamma_{\pm} = (\phi - 1) + \int_0^m (\phi - 1) d \ln m$$

y por la ecuación de Gibbs- Duhem determinamos el coeficiente de actividad del disolvente según la expresión

$$(143) \quad d \ln \gamma_1 = - \frac{n_2}{n_1} d \ln \gamma_{\pm}$$

o una expresión integrada

$$(144) \quad \int_{m'}^m d \ln \gamma_1 = - \int_{m'}^m \frac{n_2}{n_1} d \ln \gamma_{\pm}$$

integral que es fácil de resolver gráficamente, por la cual si calculamos los valores de γ_1 / γ_1' , podemos determinar γ_1' por extrapolación. Una vez conocido el coeficiente γ_1' correspondiente al límite inferior de integración m' , determinamos todos los valores de γ_1 correspondientes a todas las molalidades m .

II.- DISOLUCIONES MICELARES.

II. 1.- Propiedades Generales de los Agregados.

Al añadir pequeñas cantidades de anfífilo a un determinado volumen de agua, una parte se disuelve como monómero y el resto forma una monocapa en la interfaz aire-agua. Las moléculas de esta monocapa se encuentran en equilibrio con los monómeros disueltos, de tal forma que a cada potencial químico de estos, le corresponde una determinada tensión superficial.

Cuando la concentración del monómero alcanza un valor crítico, el anfífilo se asocia para formar micelas. Estas se definen como agregados coloidales, termodinámicamente estables, formados espontáneamente por los anfífilos cuando estos sobrepasa una determinada concentración llamado concentración micelar crítica (C.M.C), a temperaturas superiores a una característica, llamada temperatura micelar crítica (T.M.C). Esta coincide generalmente, con el punto de fusión de las cadenas en los cristales (K. Shinoda et als. , 1963). Los detergentes no iónicos y las sales biliares tienen una T.M.C. por debajo de cero grados centígrados. (K. Shinoda et als. 1963; M. Carey y D. Small, 1972).

El factor que lleva a formar agregaciones espontáneas es el carácter hidrofóbico de los monómeros. El interior de las micelas está formado por los grupos hidrofóbicos (N. Muller y J. Birkhahan, 1967), mientras que en la superficie se encuentran los grupos polares. El interior micelar es un estado semejante al de líquido hidrocarbonado (A. Wishnia, 1963).

Debido a la contribución del grupo hidrofílico, opuesto a la formación de micelas, existe una gran diferencia en la C.M.C. de los detergentes iónicos y de los no iónicos, teniendo ambos la misma cadena alquílica.

Las micelas de los detergentes en solución acuosa se llaman micelas del tipo 1, cuya estructura corresponde a la descrita previamente. En

disolventes orgánicos pueden adoptar una estructura invertida, o micelas de tipo 2, de tal forma que la parte hidrofílica se encuentra en el interior - de la micela, mientras que la cadena hidrocarbonada está en contacto con el disolvente.

El número de agregación de las micelas es generalmente, alto. A concentraciones ligeramente superiores a la C.M.C. las micelas pueden ser esféricas o elipsoidales. Sin embargo, cuando la concentración es mayor, se observa una variación en las propiedades que indica un cambio en la estructura micelar que, probablemente, es debido a interacciones entre micelas; - por ejemplo, en el caso de las micelas iónicas, se producen perturbaciones en la doble capa eléctrica. Cuando la concentración de monómero o anfífilo, es grande, las micelas adoptan estructuras cilíndricas o laminares y cuando la orientación al azar es imposible para las micelas se produce una transición de la fase micelar a una nueva fase: mesofase o líquido cristal. Cuando esto ocurre, los agregados tienen, a menudo, una extensión indefinida - en una o dos dimensiones en las cuales las moléculas de detergente están ordenadas de modo semejante al que tienen las micelas.

Las micelas son capaces de solubilizar compuestos de la misma naturaleza que el interior de la micela. Así, las moléculas lipofílicas se solubilizan en el interior de la micela en solución acuosa, mientras que las moléculas muy polares sólo se solubilizan en disolventes orgánicos. Una molécula anfifílica puede ser solubilizada en la solución micelar si adopta la misma orientación que los monómeros en la micela.

De esta forma podemos distinguir las micelas de las cadenas polimoleculares y agregados, estequiométricamente bien definidos, en los que las fuerzas cohesivas son covalentes o de naturaleza puramente electrostática.

II.2.- Los detergentes como grupo especial de lípidos

Los lípidos forman un grupo muy heterogéneo de moléculas que incluye hidrocarburos, pigmentos, colesterol, fosfolípidos, glicolípidos y de-

tergentes.

Todos ellos contienen grupos apolares de naturaleza alifática o aromática y la mayor parte de ellos también tienen grupos polares. La mi tad alifática o aromática es hidrofóbica, siendo soluble en la mayoría de los disolventes apolares pero escasamente soluble en agua. La baja solubilidad de los grupos apolares en solución acuosa se debe a las fuertes inte raciones entre las moléculas de agua que se interrumpen o distorsionan al introducirse una molécula de soluto (C. Tandford, 1973). Si se trata de una cadena hidrocarbonada, se produce una pequeña atracción entre soluto y agua, de forma que las moléculas de agua más próximas al soluto son forzadas a adoptar una estructura ordenada " iceberg " (S. Kaneshina, et als. 1974). Además de esto, se reduce la movilidad de las cadenas hidrocarbonadas (R. - Aranow, 1963) lo que provoca una disminución de la entropía y es, por lo tanto, energeticamente desfavorable. Se ha comprobado experimentalmente que la energía libre molar de transferencia de las cadenas hidrocarbonadas desde el líquido puro al agua se puede relacionar con el tamaño de la cadena o, mejor aún, con la superficie de la cavidad formada por la cadena en medio a cuoso (R. Herman, 1972). Los grupos apolares grandes son más hidrofóbicos que los de menor tamaño.

Los grupos polares pueden ser cargados (Fosfatos, sulfatos, a minos, carboxilatos) o neutros (hidroxilo, carbonilo, éster, etc.). Todos estos grupos son hidrofílicos y forman fuertes uniones no covalentes con el agua que les rodea, que son más fuertes que las uniones por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua. Los grupos no iónicos son menos hidrofílicos que los iónicos y su energía de interacción con el agua también es menor (C. Tandford, 1963). Los grupos hidrofílicos de los lípidos se llaman cabe za y los hidrofóbicos cola, particularmente si se trata de una cadena alquílica (A. Helenius y K. Simons, 1975). Las moléculas con una parte hidrofílica y otra hidrofóbica se conocen como anfífilos.

En los lípidos existen una gran diferencia en el balance relati vo de sus mitades hidrofílica e hidrofóbica. Esto se refleja en su conducta

frente al agua y proporciona una base para su clasificación (D.M. Small-1970) (ver tabla I). Los anfífilos solubles unicamente difieren de los insolubles e hinchables en su mayor carácter hidrofílico, que se refleja - en una mayor solubilidad del monómero en agua. Así, el dodecilsulfato sódico (SDS) es un típico anfífilo soluble con una solubilidad aproximada de 10^{-2} M (K. Mysels y L. Princen, 1959) mientras que la de la dipalmitoil-llecitina (anfífilo hinchable) es 10^{-10} M (R. Smith y C. Tandford, 1972) y la del colesterol (anfífilo insoluble es 10^{-8} M (M. E. Haberland y J. A. Reynolds, 1973)).

Los anfífilos solubles pueden dividirse en dos grupos, según - A. Helenius y K. Simons (1975): tipos A y B. El tipo A incluye a todos - los anfífilos que pueden formar líquidos cristales (Cúbico, hexagonal, y - estructuras laminares) a altas concentraciones de monómero y tienen meso-- morfismo liotrópico. La parte hidrofóbica de estos anfífilos es alifática o aril-alifática. El tipo B incluye a los que no tienen mesomorfismo liotrópico, porbablemente, porque su mitad hidrofóbica, que tiene ciclos y anillos aromáticos, es una estructura más compleja (A. Helenius y K. Simons, 1975).

II. 3.- Superficie interfacial de los grupos polares.

Se ha comprobado que la cantidad de agua en las diferentes fa- ses de los sistemas de detergentes no sólo depende del medio dispersante de los agregados anfifílicos, ya que las moléculas y agregados de surfactante no influyen en la estructura del agua que no está unida directamente a ellos sino únicamente en el agua de agregación. El agua está involucrada en inte- racciones con los grupos polares: ión-dipolo, o dipolo-dipolo y uniones por puentes de hidrógeno. Debido a esto, algo de agua, generalmente la mayor - parte del agua y algunas veces toda ella, está unida a la capa interfacial de los grupos polares y, por tanto, debe considerarse como parte inherente de los agregados. Estas interacciones se manifiestan claramente en sistemas

TABLA I

CLASIFICACION DE LIPIDOS SEGUN SU COMPORTAMIENTO EN SOLUCIONES ACUOSAS

Clase	Comportamiento superficial	Comportamiento de la fase acuosa	ejemplos
Lípidos no polares	no monocapa	insolubles	Hidrocarburos, ésteres del colesterol y ácidos grasos.
Lípidos polares			
I Anfífilos insolubles y no hinchables	monocapa estable	insolubles	triacil y diacil gliceroles, colesterol y ácidos grasos de cadena larga
II Anfífilos insolubles y hinchables	monocapa estable	Líquido cristalinos puros	fosfolípidos, glicolípidos y monoacil gliceroles.
III Anfífilos solubles			
A Con mesomorfismo litrópico	monocapa estable	Micelas por encima de C.M.C y líquido-cristal a altas concentraciones	Sales sódicas y potásicas de ácidos grasos de cadena larga, detergentes iónicos, zwitteriónicos y no iónicos.
B Sin mesomorfismo litrópico	monocapa estable	Micelas por encima de C.M.C.	Sales biliares, saponinas y cloropromazina.

con bajo contenido en agua.

Con objeto de recalcar la importancia de las interacciones monómero-agua, mencionaremos el hecho de que los jabones alcalinos de los ácidos grasos se disuelven en alcanoles únicamente en presencia de agua; es decir, que es necesaria una mínima cantidad de agua para la hidratación de los iones alcalinos (P. Ekwall y L. Mandell, 1968; P. Ekwall et als. 1969) Esto es una prueba concluyente de que, en la disolución de jabones, los iones alcalinos han de estar hidratados y continuar así en las distintas mesofases de los sistemas jabón-alcohol (P. Ekwall y L. Mandell, 1968; P. - Ekwall et als, , 1969).

Posterior~~es~~, investigaciones indican que los iones alcali--nos están hidratados en todas las fases de los sistemas y que tienen afinidad por el agua, incluso cuando están unidos a la superficie interfacial - de los grupos polares de las micelas tanto en soluciones alcohólicas como acuasas, así como en los agregados de las mesofases (P. Ekwall, 1969) . Por otra parte, las micelas y agregados de la mesofase pueden unir más a--gua que la necesaria para la hidratación de los iones alcalinos. Los grupos carboxilato se unen al agua mediante una interacción ión-dipolo y/o por - puentes de hidrógeno. Un último soporte a esta teoría es el hecho de que - la región de existencia de ciertas fases viene limitada por el contenido - en agua que corresponde, aproximadamente, a la capacidad de unión de los - anfífilos con el agua. En otras fases sus propiedades varían de forma apreciable cuando el contenido en agua es excedido (P. Ekwall, 1969). Estas conclusiones pueden aplicarse a otros tipos de surfactantes.

En muchos sistemas también hay interacciones entre los grupos polares de diferentes monómeros: atracciones dipolo-dipolo, unión directa por puentes de hidrógeno, con una molécula de agua. En el caso de los de--tergentes iónicos, la atracción, la repulsión y, en algunos casos, la coordinación juegan un importante papel. Estos diferentes tipos de interaccio--nes en las superficies interfaciales de los grupos polares, son muy frecuen

tes en muchos sistemas de anfífilos y pueden conducir a la formación de tipos especiales de agregados y fases.

En el caso de los jabones ácidos, en los que los grupos carboxílicos y carboxilatos están unidos por puentes de hidrógeno, esta unión -- permanece en las diferentes fases del sistema (P. Ekwall, 1969). También se conoce una interacción similar entre los ácidos grasos y los alcoholes - (P. Ekwall y P. Solymon, 1967).

Las interacciones en la superficie interfacial juegan un importante papel en la transición de las soluciones acuosas, vía mesofase, a soluciones orgánicas.

II. 4.- Interacciones entre monómeros y agua.

Las teorías de Mecánica Estática desarrolladas por R. H. Aronow y L. Witten en 1960 y más tarde por R. H. Aronow en 1963 por una parte, y por otra, las desarrolladas por D. C. Poland y H. A. Sheraga en 1965 y - 1966, suponen como causa esencial del mecanismo de la formación de micelas, la movilidad interna y la escasa solubilidad de las cadenas hidrocarbonadas (que tienen hidratación hidrofóbica) respectivamente. Ambos modelos son - útiles, para explicar los resultados experimentales, pero no lo son a la hora de su predicción, especialmente si se tiene en cuenta la influencia de la cabeza polar de los monómeros.

Según H. S. Frank (1970) las moléculas de agua, que en el disolvente puro están unidas por puentes de hidrógeno, con monómero disuelto - muestran unas cavidades en las que se encuentra la cadena hidrocarbonada rodeada por moléculas de agua que no están unidas por puentes de hidrógeno; el resto del agua, no unida a las cavidades, se comporta como el disolvente puro. Las moléculas de agua se orientan en la estructura en un tiempo de 10^{-11} sg. (G. E. Walrafen, 1968), mientras que al adicionar monómeros de cadena hidrocarbonada se producen una variación de la estructura (formación de "iceberg" "hidratación hidrofóbica") que lleva consigo un aumento en el tiempo de reo--

orientación (F. Franks, 1970). Esto implica una disminución de la entropía del sistema en relación con el estado agua pura-líquido hidrocarbonado puro y, como consecuencia las cadenas hidrocarbonadas son escasamente solubles en agua a pesar de que su disolución es un fenómeno exotérmico o debilmente endotérmico (D. Glew, 1962; D. S. Reid et als., 1969).

También puede explicarse, en gran parte, el cambio en la entropía de disolución de las cadenas hidrocarbonadas teniendo en cuenta que las vibraciones torsionales están impedidas (A. Aranow, 1963).

Las interacciones entre los grupos hidrofílicos y el agua pueden clasificarse del siguiente modo:

a) formación de una capa de agua, por atracción ión-dipolo, en la cabeza del monómero y una solvatación, al mismo tiempo, de los contraiones.

b) Captación de agua, por atracción electrostática, entre los contraiones hidratados y la cabeza del monómero (asociación iónica).

c) Unión, por puentes de hidrógeno o atracción dipolo-dipolo, del agua y la cabeza del monómero (B. E. Conway, 1970; P. H. Elworthy y A. T. Florence, 1966).

d) Aumento del agua estructurada cuando la cabeza del monómero contiene grupos alquílicos (B. Lindman et als., 1970; J.M. Corkill et als, 1967).

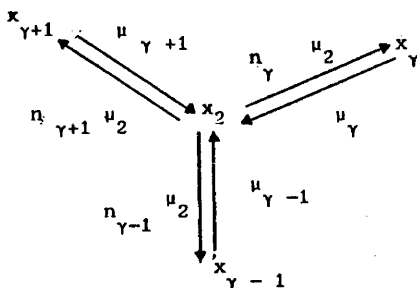
II. 5.- Energética de la formación de micelas no iónicas y zwitteriónicas.

Se han desarrollado dos modelos para explicar la termodinámica de micelización. Uno de ellos es el modelo de acción de masas que tiene dos variantes: el modelo de equilibrio cinético múltiple que se utiliza para explicar el proceso de micelización en surfactantes no iónicos y zwitteriónicos, desarrollado por Corkill y colaboradores (1969) que suponen micelas polidispersas, y el modelo de equilibrio cinético simple (Phillips, 1955; Carey y Small 1969; Barry y Russell, 1972; Rodríguez y Offen, 1977) desarrollado para micelas iónicas, que supone micelas monodispersas tenien-

do todas ellas el tamaño más probable.

El modelo de separación de fases desarrollado por Shinoda --- (1953) considera que la formación de micelas es una separación de la fase micelar (conjunto de micelas) en el seno de otra fase líquida, la fase acuosa.

Gráficamente podríamos explicar así el equilibrio múltiple:



donde x_2 representa la fracción molar de monómero, x_{γ} la de las especies micelares y μ el potencial químico.

II. 5. 1.- Propiedades coligativas

Las propiedades coligativas de soluciones ideales se determinan conociendo la fracción del disolvente x_1 . En un sistema en el que el soluto existe en los estados monomérico y asociado, podemos definir la fracción molar coligativa x_c mediante la relación :

$$(146) \quad x_c = x_2 + \sum x_{\gamma} = 1 - x_1$$

Donde x_2 y x_{γ} son las fracciones molares de monómero y especie asociada respectivamente. El total de concentración de soluto C (g/ ml) está relacionado con las fracciones molares por la expresión

$$(147) \quad C = (M_2 / V_m) (x_2 + n_Y x_Y)$$

Donde M_2 es el peso molecular del monómero, V_m es el volumen molar de la solución y n_Y es el número de agregación de la especie micelar Y . Para soluciones diluidas $V_m = V_1$ (Volumen molar del solvente. De (147) podemos definir fracción molar estequiométrica x_t como :

$$(148) \quad x_t = x_2 + \sum n_Y x_Y$$

vamos a demostrar ahora que es posible determinar x_2 conocidos x_c y x_t .

Si μ_Y y μ_2 son los potenciales químicos de la especie micelar Y y monómero respectivamente, en el equilibrio entre monómero y especie Y tendremos

$$(149) \quad n_Y \mu_2 = \mu_Y$$

Escogemos el estado standard hipotético en el cual las especies solvatadas tienen entalpías parciales y capacidades caloríficas correspondientes a soluciones reales y energías libres y entropías correspondientes a la unidad de actividad (Lewys y Randall, 1961).

Para soluciones suficientemente diluidas, en la ecuación (149) se obtiene que :

$$(150) \quad n_Y (\mu_2^0 + RT \ln x_2) = \mu_Y^0 + RT \ln x_Y$$

donde μ_2^0 y μ_Y^0 son los potenciales químicos standard de las especies monomérica y asociada, respectivamente.

Despejando $\ln x_Y$

$$(151) \quad \ln x_Y = - \frac{\mu_Y^0 - n_Y \mu_2^0}{RT} + n_Y \ln x_2$$

Diferenciando a T y P constantes obtenemos

$$(152) \quad d \ln x_Y = n_Y d \ln x_2$$

$$(153) \quad \frac{d x_Y}{d \ln x_2} = n_Y x_Y$$

Si multiplicamos cada miembro de esta ecuación por n_Y^k , donde k es un exponente entero y positivo, y sumamos con respecto a x_Y obtenemos :

$$(154) \quad \frac{d \sum n_Y^k x_Y}{d \ln x_2} = \sum n_Y^{k+1} x_Y$$

Si diferenciamos la ecuación (146) con respecto de $\ln x_2$ y sustituimos en valor de $d \ln x_2$ por su expresión de (154) tenemos:

$$(155) \quad \frac{d x_c}{d \ln x_2} = \frac{d x_2}{d \ln x_2} + \frac{d \sum x_Y}{d \ln x_2}$$

$$(156) \quad \frac{d x_c}{d \ln x_2} = x_2 + \sum n_Y x_Y$$

$$(157) \quad \frac{d x_c}{d \ln x_2} = x_t$$

$$(158) \quad \frac{d x_c}{x_t} = d \ln x_2$$

La integración de la ecuación (158), usando una determinada relación experimental entre x_c y x_t , nos permite calcular la variación de $\ln x_2$. Eligiendo como límite inferior de integración las soluciones sufi-

cientemente diluidas en las que la asociación es despreciable ($x_c \rightarrow x_t$), x_2 puede expresarse en función de x_c y, por tanto, de x_t (o C).

La fracción molar puede determinarse a partir de una propiedad coligativa; y si es una disolución ideal de (146).

$$(159) \quad \frac{P_1}{P_1^0} = x_1 = 1 - x_c$$

donde P_1 y P_1^0 son las presiones de vapor (o más rigurosamente fugacidades) del disolvente en la solución y en estado líquido puro, respectivamente.

II. 5. 2.- Difusión de la luz.

Aunque el sistema es multicomponente debido a las especies micelares y monoméricas, como la variación del índice de refracción con la concentración no depende de ésta a niveles superiores de la C.M.C., en estos sistemas podemos considerar que la variación del índice de refracción con la concentración es la misma para todas las especies de soluto. En estas condiciones podemos emplear la ecuación de la difusión de la luz de Debye (1947) para dos componentes:

$$(160) \quad \tau^1 = \frac{HCRTV_1}{d (\pi V_1) / d C}$$

siendo τ^1 el aumento de turbidez de la solución debido al soluto, H una constante óptica y π la presión osmótica de la solución. Para soluciones diluidas ideales podemos escribir que

$$(161) \quad \frac{\pi V_1}{RT} = - \ln x_1 = x_c$$

Diferenciando esta ecuación con respecto de C y teniendo en cuenta las expresiones de x_c y C (ecuaciones (146) y (147)) tendremos:

$$(162) \quad \frac{HC}{\tau^1} = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{d x_c}{d C} = \frac{1}{M_2} \cdot \frac{d x_c}{d x_t}$$

Esta última ecuación nos permite conocer x_c y/o x_2 por la dependencia experimental de HC/τ^1 con respecto de x_t (o C). Escogiendo como límite inferior de integración a las soluciones con menor grado de asociación ($HCM_2/\tau^1 \rightarrow 1$) e integrando con respecto a x_t podemos calcular x_c . Multiplicando cada miembro de la ecuación (162) por $d \ln x_t$ y por M_2 y teniendo en cuenta que $d x_c / x_t = d \ln x_2$ tendremos:

$$(163) \quad \frac{HCM_2}{\tau^1} d \ln x_t = \frac{d x_c}{d x_t} d \ln x_t = \frac{d x_c}{x_t} = d \ln x_2$$

La integración de esta ecuación nos permite hallar x_2 .

El empleo de la difusión de la luz es recomendable cuando el grado de asociación es alto, mientras que si es bajo se utilizan las propiedades coligativas (Corkill et als., 1969).

II. 5. 3.- Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Si la resonancia correspondiente a un determinado grupo químico de una molécula tiene un desplazamiento químico δ_j para un entorno particular de la molécula y hay varios posibles entornos, con rápido cambio entre ellos, entonces el desplazamiento observado $\bar{\delta}$ viene dado por la siguiente expresión:

$$(164) \quad \bar{\delta} = \frac{\sum \delta_j C_j}{C_j}$$

donde C_j es la concentración de moléculas en el medio de la especie j y la sumatoria se extiende a todos los posibles medios. Si se supone que las moléculas no asociadas tienen un desplazamiento químico δ_2 y que todas las

especies asociadas tienen el mismo δ_m tendremos:

$$(165) \quad \bar{\delta} = \frac{x_2 \delta_2 + \sum_Y n_Y x_Y \delta_m}{x_t}$$

Despejando x_2 nos queda

$$x_2 = \frac{\bar{\delta} - \delta_m}{\delta_2 - \delta_m} x_t$$

Como δ_m y δ_2 pueden determinarse por extrapolación representando $\bar{\delta}$ frente a x_t , podemos conocer x_2 en función de x_t .

II. 5. 4.- Números de Agregación .

Los números de asociación medios son los parámetros que caracterizan la distribución del soluto en monómero y especies asociadas. Con respecto a todas las especies de soluto podemos definir los números de asociación promedio en número (\bar{N}_n) y en peso (\bar{N}_w) de la siguiente manera:

$$(166) \quad \bar{N}_n = \frac{x_2 + \sum_Y n_Y x_Y}{x_2 + \sum_Y x_Y} = \frac{x_t}{x_c}$$

$$(167) \quad \bar{N}_w = \frac{x_2 + \sum_Y n_Y (n_Y x_Y)}{x_2 + \sum_Y n_Y x_Y}$$

Derivando x_t con respecto a $\ln x_2$ y haciendo $K=1$ en la ecuación (154) llegamos a la siguiente expresión :

$$(168) \quad \frac{d x_t}{d \ln x_2} = x_2 + \sum_Y n_Y^2 x_Y$$

De la ecuación (158) tenemos:

$$(169) \quad \frac{d x_c}{d \ln x_2} = x_t = x_2 + \sum_Y n_Y x_Y$$

y dividiendo la ecuación (168) entre la (169) se obtiene la siguiente expresión:

$$(170) \quad \frac{d x_t}{d x_c} = \frac{x_2 + \sum_Y n_Y^2 x_Y}{x_2 + \sum_Y n_Y x_Y} = \bar{N}_w$$

Si definimos los números de asociación con respecto a las especies asociadas de soluto, tendremos sus promedios en número y peso:

$$(171) \quad \langle n \rangle = \frac{\sum_Y n_Y x_Y}{\sum_Y x_Y} = \frac{x_t - x_2}{x_c - x_2}$$

$$(172) \quad \langle n \rangle_w = \frac{\sum_Y n_Y (n_Y x_Y)}{\sum_Y n_Y x_Y} = \frac{\bar{N}_w x_t - x_2}{x_t - x_2}$$

Si derivamos $\langle n \rangle$ con respecto a $\ln x_2$ y consideramos la ecuación (154), obtenemos

$$(173) \quad \frac{d \langle n \rangle}{d \ln x_2} = \frac{d (\sum_Y n_Y x_Y / \sum_Y x_Y)}{d \ln x_2} = \frac{(\sum_Y n_Y^2 x_Y) (\sum_Y x_Y) - (\sum_Y n_Y x_Y)^2}{(\sum_Y x_Y)^2}$$

$$= \frac{(\sum_Y n_Y^2 x_Y) (\sum_Y n_Y x_Y)}{(\sum_Y n_Y x_Y) (\sum_Y x_Y)} - \langle n \rangle^2 = (\langle n \rangle_w - \langle n \rangle) \langle n \rangle$$

Si hay más de una especie asociada $\langle n \rangle_w > \langle n \rangle$ y $\langle n \rangle$ aumenta con la concentración cuando $d \ln x_2$ tiene el mismo signo que $d x_t$.

II. 5. 5.- Tensión Superficial.

Para un plano interfacial, a temperatura y presión constantes, - la isoterma de adsorción de Gibbs puede escribirse del siguiente modo:

$$(174) \quad -d\gamma = \sum_j \Gamma_j d\mu_j$$

donde γ representa la tensión superficial y Γ_j y μ_j la superficie de exceso y el potencial químico de la especie micelar j . La sumatoria se extiende a todas las especies de soluto.

Para una solución de especies asociadas, diferenciando la ecuación (149) y sustituyéndola en la (174) tendremos que:

$$(175) \quad n_\gamma d\mu_2 = d\mu_\gamma$$

$$(176) \quad -d\gamma = (\Gamma_2 + \sum_\gamma \Gamma_\gamma n_\gamma) d\mu_2$$

siendo $(\Gamma_2 + \sum_\gamma \Gamma_\gamma n_\gamma) = \Gamma_t$, la superficie de exceso total. Así, la ecuación (176) nos quedaría de la siguiente forma:

$$(177) \quad -d\gamma = \Gamma_t d\mu_2$$

Sabemos que $d\mu_2 = RT d \ln x_2$; entonces, si dividimos $d \ln x_t$ por $d\mu_2$, obtendremos:

$$(178) \quad \frac{d \ln x_t}{d\mu_2} = \frac{1}{RT} \frac{d \ln x_t}{d \ln x_2}$$

sustituyendo $d\mu_2$ por su valor en la ecuación (177) se llega a la siguiente expresión:

$$(179) \quad -\frac{\Gamma_t}{d\gamma} d \ln x_t = \frac{1}{RT} \frac{d \ln x_t}{d \ln x_2}$$

Utilizando la ecuación (153) podemos poner $d \ln x_2$ en función

de x_t

$$(180) \quad -\Gamma_t \frac{d \ln x_t}{d \gamma} = \frac{1}{RT} \frac{d \ln x_t}{d x_c} x_t = \frac{1}{RT} \frac{d x_t}{d x_c}$$

y sustituyendo $d x_t / d x_c$ por su valor en la ecuación (170) y reagrupando términos:

$$(181) \quad - \frac{d \gamma}{d \ln x_t} = \frac{RT \Gamma_t}{\bar{N}_w}$$

Representando frente a $\ln x_t$ y utilizando los valores de \bar{N}_w obtenidos por difusión de luz, podremos conocer Γ_t .

II. 5. 6.- Energías Libres de Gibbs Standard de asociación.

En el desarrollo de la teoría termodinámica se ha considerado útil ignorar las micelas individualmente y tener en cuenta solamente sus propiedades promediadas. Si el potencial químico promedio ($\langle \mu \rangle$) de las especies micelares lo definimos como la energía libre de Gibbs media ($\langle G \rangle$) por mol de especies asociadas, tendremos

$$(182) \quad \langle G \rangle = \frac{\sum \mu_Y x_Y}{\sum x_Y}$$

Se puede demostrar que:

$$(183) \quad \langle \mu \rangle = \langle \mu \rangle^0 + RT \langle \ln x_Y \rangle$$

donde

$$(184) \quad \langle \ln x_Y \rangle = \frac{\sum x_Y \ln x_Y}{\sum x_Y}$$

Si consideramos una mezcla de especies micelares individuales -

en sus respectivos estados standard, en proporciones correspondientes a sus distribuciones en una solución real, la variación de la energía libre de -- Gibbs en el proceso de mezcla, ΔG^m , deberá ser:

$$(185) \quad \Delta G^m = RT \sum_Y \frac{x_Y}{\sum_Y x_Y} \ln \left(\frac{x}{\sum_Y x_Y} \right) = \\ = RT \left[\langle \ln x_Y \rangle - \ln (\sum_Y x_Y) \right]$$

El potencial standard de las especies asociadas en el estado -- mezclado, $\langle \emptyset^0 \rangle$, viene dado por

$$(186) \quad \langle \emptyset^0 \rangle - \langle \mu^0 \rangle = \Delta G^m$$

Una vez definido el potencial $\langle \emptyset \rangle$, único para todas las especies asociadas en una disolución en la que coexisten con el monómero

$$(187) \quad \langle \emptyset \rangle = \langle \emptyset^0 \rangle + RT \ln (\sum_Y x_Y)$$

Ahora, la condición de equilibrio será:

$$(188) \quad \langle \emptyset \rangle = \langle n \rangle \mu_2$$

Entonces, la variación de energía libre referida al estado de mezclado standard, vendrá dada por:

$$(189) \quad \langle \emptyset^0 \rangle - \langle n \rangle \mu_2^0 = RT \left[\langle n \rangle \ln x_2 - \ln (\sum_Y x_Y) \right]$$

y la energía libre por mol de nonúmero

$$(190) \quad \frac{\langle \emptyset^0 \rangle - \langle n \rangle \mu_2^0}{\langle n \rangle} = RT \left[\ln x_2 - \frac{\ln (\sum_Y x_Y)}{\langle n \rangle} \right] = \Delta G^0$$

De esta forma, ΔG^0 viene expresado en función de parámetros que

pueden determinarse experimentalmente.

Para valores altos de x_2 , la variación de x_2 es muy pequeña y $\langle n \rangle$ es grande, por lo que, en estos casos, la expresión

$$(191) \quad \Delta G^0 = RT \ln x_2$$

es una buena aproximación (J.M. Corkill et als., 1979).

II. 5. 7.- Energética de la formación de micelas monodispersas.

Para una distribución de Poisson, $\langle n \rangle_w / \langle n \rangle = 1$, podemos suponer que solamente existe una especie micelar; en este caso, a partir de la ecuación (149) obtenemos la siguiente relación:

$$(192) \quad n \mu_2 = \mu_n$$

$$(193) \quad n(\mu_2^0 + RT \ln x_2) = \mu_n^0 + RT \ln x_n$$

$$(194) \quad \mu_n^0 - n \mu_2^0 = RT (n \ln x_2 - RT \ln x_n)$$

Así, la energía libre de Gibbs por mol de monómero será:

$$(195) \quad \Delta G^0 = RT \left[\ln x_2 - \frac{RT \ln x_n}{n} \right]$$

II. 6 .- Energética de la formación de micelas Iónicas.

Aunque algunos investigadores (P. Mukerjee, 1972) han aplicado el modelo del equilibrio múltiple para explicar la distribución ancha -- ($\langle n \rangle_w / \langle n \rangle > 1$) en algunos sistemas micelares iónicos, Tandford (1974)-

dice que puede no representar una distribución continua de poblaciones micelares, sino que coexisten dos familias de micelas o que esa distribución se debe a las interacciones entre las micelas de una especie monodispersa.

Varios investigadores (J. Philips, 1955; M. Carey y D. Small , 1969 ; B. Barry y G. Russell, 1972; S. Rodriguez, 1977 y D. Stigter, 1975) utilizan, para micelas iónicas, el modelo de equilibrio simple. Carey y Small (1969) lo emplean para sales biliares, obteniendo excelentes aproximaciones.

La ventaja del método del equilibrio simple sobre el de separación de fases es que éste supone que la concentración micelar crítica permanece constante frente a variaciones de la concentración de monómero cuando ésta supera a la C.M.C. (P. Ekwall et als. 1972), mientras que en el modelo de masas, para que permanezcan invariables las constantes de equilibrio, es necesario que la concentración micelar crítica aumente. De hecho, esta variación es muy notable en los sistemas de sales biliares en agua (A. Helenius y K. Simons, 1975).

Las técnicas utilizadas en la determinación de los parámetros característicos de los sistemas micelares iónicos son las mismas que en el caso de los no iónicos; únicamente hay que aplicar, si es necesario, las correcciones debidas a la presencia de una especie más de soluto (el contraión) que no sólo hay que considerarlo como un ión libre sino que también forma parte de la micela.

Debido a que una especie iónica disuelta contribuye a un aumento de la conductividad, ésta técnica es muy útil en el caso de los sistemas micelares iónicos.

II. 6. 1.- Conductividad Eléctrica.

La resistencia que opone un conductor al paso de la corriente eléctrica es proporcional a sus dimensiones:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

siendo ρ la constante de proporcionalidad llamada resistividad específica.

Se llama conductividad específica K al cociente $1/\rho$. En disoluciones, definimos la conductividad específica del soluto K_s como

$$K_s = K_D - K_d$$

donde K_D y K_d representan, respectivamente, las conductividades específicas de la disolución y del disolvente.

Definimos como conductividad molar Λ (Kohlrausch) a la expresión siguiente :

$$\Lambda = \frac{K}{C} \text{ (ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{)}$$

y como conductividad molar a dilución infinita Λ_0 al valor de Λ extrapolado a dilución infinita. Este valor no coincide con la conductividad molar del disolvente, sino que es un valor característico de cada electrolito.

En el caso de los electrolitos fuertes, la relación entre la conductividad molar y la concentración viene dada por la siguiente expresión:

$$(196) \quad \Lambda = \Lambda_0 - A \sqrt{C}$$

Como los iones emigran de forma independiente y en sentido opuesto, si su carga es opuesta, la conductividad molar la podemos descomponer en dos términos, uno correspondiente al anión, y otro al catión

$$(197) \quad \Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

$$(198) \quad \Lambda_0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Esta ecuación expresa la ley de Kohlrausch de la migración inde

pendiente de los iones, donde λ_+^0 y λ_-^0 representan las conductividades iónicas molares a dilución infinita del catión y del anión, respectivamente.

La teoría de Debye - Hückel - Onsager, en el caso de electrolitos más concentrados, considera el efecto de relajación de la atmósfera iónica y el efecto electroforético, proporcionándonos una expresión semejante a la de Kohlrausch pero en función de la fuerza iónica (Moore, 1978):

$$(199) \quad \Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{2,801 \cdot 10^6 |z_+ z_-| q}{(\epsilon T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{41,25(|z_+| + |z_-|)}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{I}$$

siendo ϵ la constante dieléctrica del disolvente, η su viscosidad, z_+ y z_- las cargas iónicas de los iones, I la fuerza iónica, q una función de z_+ y z_- , λ_+^0 y λ_-^0 , T la temperatura absoluta.

La determinación de la concentración micelar crítica por medidas de conductividad iónica es muy utilizada en el caso de los detergentes iónicos, ya que al formarse los agregados micelares se produce un cambio de pendiente en la representación de Λ frente a \sqrt{C} .

Para determinar el grado de asociación del contrión en la micela Evans (1956) y Barry y Russell (1972) proponen la siguiente expresión:

$$(200) \quad \frac{p^2}{N^{4/3}} (1000 S_1 - \Lambda_-) + \frac{p}{N} \Lambda_- = 1000 S_2$$

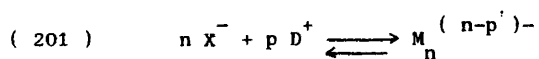
donde S_1 y S_2 son las pendientes de las rectas obtenidas al representar las conductividades frente a la concentración por debajo, y por encima, de la C.M.C. ; p es la carga de la micela, y N el número de agregación.

II. 6. 2.- Modelo de Acción de Masas.

Sea un detergente aniónico que tiene un potencial químico en agua μ_{2-} para el anión y μ_{2+} para el catión. Supongamos que ambos iones son monovalentes y que μ_{2-}^m es el potencial químico de las micelas que --

llevan asociados p contraiones, ya sea físicamente adsorbidos, o formando - enlaces químicos con la cabeza del anión perteneciente a la micela.

Si expresamos el proceso de micelización por el equilibrio químico simple, asumiendo monodispersidad:



En el equilibrio tendremos:

$$(202) \quad n \mu_{2-} + p \mu_{2+} = \mu_{2-}^m$$

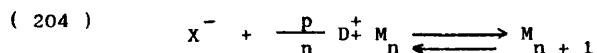
La energía libre standard será, suponiendo un sistema ideal, la siguiente:

$$\Delta G_m^0 = RT \left[n \ln x_{2-} + p \ln x_{2+} - \ln x^m \right]$$

Podemos despreciar el término $\ln x^m$ ya que el error que cometemos es inferior al 1% (P. Ekwall et als, 1972) ; entonces, la energía libre standard por mol de monómero será:

$$(203) \quad \Delta G_m^0 = RT \left(1 + \frac{p}{n} \right) \ln x_2$$

Llegamos al mismo resultado si aplicamos el método de Emerson y Holtzer (1965), planteando el equilibrio del siguiente modo:



En este caso, la energía libre de Gibbs standard, vendrá dada por la siguiente ecuación:

$$(205) \quad \Delta G^0 = RT \left(\ln X_{2-} + \frac{p}{n} \ln X_{2+} + \ln M_n - \ln M_{n+1} \right)$$

como

$$(206) \quad \ln M_n \approx \ln M_{n+1}$$

por ser n el tamaño más probable, tendremos que

$$(207) \quad \Delta G^0 = RT \left(1 + \frac{p}{n} \right) \ln x_2$$

II. 6. 3.- El modelo de masas segun Philips.

Philips en 1955 desarrolla un modelo de masas utilizando concentraciones en lugar de las fracciones molares, y asumiendo idealidad y micelas monodispersas.

Supongamos un detergente aniónico cuyos cationes sean monovalentes; en el equilibrio

$$(208) \quad K_m = \frac{[C_m]}{[C_s]^N [C_D]^{N-p}}$$

donde C_m , C_s y C_D son las concentraciones de micelas, aniones surfactantes y cationes monovalentes, respectivamente; N representa el número de unidades en la micela y p el de contraiones unidos a ella.

Supongamos que ϕ es la propiedad que queremos medir: coligativa turbidez, conductividad, etc.; esta propiedad vendrá dada por

$$(209) \quad \phi = A [C_s] + B [C_m]$$

siendo A y B dos constantes.

$$(210) \quad \phi = A [C_s] + B K_m [C_s]^{2N-p}$$

si no se ha añadido ninguna sal.

Las ecuaciones del balance de masa son:

$$(211) \quad T_c = C_s + N C_m \quad (212) \quad C_{D+} \approx C_s$$

La tercera derivada de la propiedad \emptyset con respecto de T_c a la concentración micelar crítica ($T_c = \text{C.M.C.}$) es cero

$$(213) \quad \left(\frac{d^3 \emptyset}{dT_c^3} \right)_{T_c = \text{C.M.C.}} = 0$$

Teniendo en cuenta la ecuación (208)

$$(214) \quad \emptyset = A [C_s] + B K_m [C_s]^{2N-p}$$

$$(215) \quad T_c = [C_s] + N K_m [C_s]^{2N-p}$$

$$\frac{d\emptyset}{d[C_s]} = A + B (2N-p) K_m [C_s]^{2N-p-1}$$

$$\frac{dT_c}{d[C_s]} = 1 + N (2N-p) K_m [C_s]^{2N-p-1}$$

$$\frac{d\emptyset}{dT_c} = \frac{d\emptyset}{d[C_s]} / \frac{dT_c}{d[C_s]} = \frac{A + B (2N-p) K_m [C_s]^{2N-p-1}}{1 + N (2N-p) K_m [C_s]^{2N-p-1}}$$

Derivando dos veces más y teniendo en cuenta que la tercera derivada es nula, obtenemos que

$$(216) \quad K_m^{-1} = \frac{N(2N-P)(4N-2P-1)}{2N-P-2} C_s^{2N-P-1}$$

donde C_s representa la concentración de aniones surfactantes, cuando $T_c = \text{CMC}$

De la ecuación (208) tenemos

$$(217) \quad K_m^{-1} = \frac{N [C_s]^{2N-P}}{\text{CMC} - C_s}$$

Igualando las ecuaciones (216) y (217) tenemos que

$$(218) \quad C_s = \frac{(2N-P)(4N-2P-1)}{(2N-P-1)(4N-2P+2)} (\text{CMC})$$

Sustituyendo el valor de C_s dado por la ecuación (218) en la (216), obtenemos

$$(219) \quad K_m^{-1} = \frac{N(2N-P)(4N-2P-1)}{2N-P-2} \left[\frac{(2N-P)(4N-2P-1)}{(2N-P-1)(4N-2P+2)} \text{CMC} \right]^{2N-P-1}$$

Si N está comprendida entre 50 y 100, y P es del orden de 10, - la expresión anterior nos quedará de la siguiente forma:

$$(220) \quad K_m^{-1} = 4N^2 (\text{CMC})^{2N-P-1}$$

como

$$(221) \quad \Delta G^0 = - (RT/N) \ln K_m$$

$$(222) \quad \Delta G^0 = (\ln 4 + 2 \ln N + (2N-P-1) \ln CMC) / N$$

Si N es grande $\ln N / N \ll 1$ y entonces

$$(223) \quad \Delta G^0 = (2 - P - \frac{1}{N}) \ln CMC$$

Además:

$$\frac{C_s \pi}{C_m} = \frac{N C_s \pi}{CMC - C_s \pi} = \frac{N(2N-P)(4N-2P-1)}{2N-P-2} \approx 4 N^2$$

expresión que justifica la aproximación hecha en la ecuación (212).

II. 6. 4.- El modelo de separación de fases

Algunos investigadores han tratado el fenómeno de la formación de micelas como una separación de fases, de tal forma que, a concentraciones superiores de la C.M.C. , se produce una fase pseudolíquida (conjunto de micelas) en el seno de una fase dispersante, formada por el disolvente y el monómero disuelto.

Molineux y colaboradores en 1965 aplicaron este método para micelas zwitteriónicas, llegando a la expresión clásica $\Delta G^0 = RT \ln X_2$. - Barry y Russell (1972) hacen un estudio comparativo del modelo de fases - y el modelo de masas, en su variante de equilibrio cinético simple, para detergentes catiónicos, encontrando valores semejantes para $\Delta G, \Delta H$ y ΔS .

Las característica fundamental del modelo de fases es que -- considera el potencial químico de las especies micelares igual al potencial químico standard $\mu^m = \mu^{m,0}$, por lo que las expresiones termodinámicas no vendrán afectadas por el factor $RT \ln x_m$. También supone, debido a sus plan

teamientos, que la concentración micelar crítica permanece constante.

De acuerdo con S. Kaneshina y otros investigadores (1974) - suponemos que la micela está compuesta por n iones de detergente, con una carga superficial p y que cuando un ión surfactante pasa de la fase acuosa a la fase micelar, le acompañan $\beta = (n-p)/n$ contraiones en la micela.

El potencial químico del componente i , en la fase acuosa, viene dado por

$$(224) \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i$$

Si suponemos idealidad

$$(225) \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Para un componente i , en las dos fases, la condición de equilibrio será:

$$(226) \quad \mu_i^m = \mu_i^{m,0} (T, P)$$

Los componentes del sistema son agua, ión detergente, contraión y similión, cuyos subíndices serán, respectivamente, 1, 2-, 2+, y 3. Como la concentración de los similiones no afecta al equilibrio, sólo tendremos en cuenta los componentes 2- y 2+ .

La variación de energía libre por mol de ión detergente, en la formación de la micela será:

$$(227) \quad \begin{aligned} \overline{\Delta G}_m &= \mu_{2-}^{m,0} + \frac{n-p}{n} \mu_{2+}^{m,0} - \left(\mu_{2-} + \frac{n-p}{n} \mu_{2+} \right) = \\ &= \mu_{2-}^{m,0} + \beta \mu_{2+}^{m,0} - \mu_{2-}^0 - \beta \mu_{2+}^0 - RT \ln x_{2-} - \beta RT \ln x_{2+} = \end{aligned}$$

$$= \Delta G_m^0 (T, P) - RT (1 + \beta) \ln X_{2-}$$

siendo $\beta = (n-p)/n$ y $x_{2-} = x_{2+}$ en ausencia de sal añadida.

Shinoda (1953) y Moroi et als. (1975) aplican el equilibrio únicamente para el ión surfactante.

$$\mu_{2-} = \mu_{2-}^{m,0}$$

siendo μ_{2-} el potencial químico del ión surfactante en la fase acuosa y $\mu_{2-}^{m,0}$ el correspondiente a la fase micelar.

Los potenciales químicos por molécula de detergente, en la fase acuosa y micelar, vienen dados, respectivamente por las siguientes expresiones :

$$(228) \quad \mu_{2-} = -kT \ln \frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{h^3} \frac{N}{10^3} - kT \ln J(T) - X + kT \ln C$$

$$(229) \quad \mu_{2-}^{m,0} = -kT \ln \frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{h^3} v_{2-} - kT \ln J^m(T) - X^m - kT + P v_{2-}$$

donde h es la constante de Planck, M el peso molecular del detergente, $J(T)$ la función de partición interna, X la energía potencial debida a la configuraciones que pueden adoptar en la celda, y que incluye la energía potencial eléctrica, C la concentración de detergente, N el número de Avogadro y v_{2-} el volumen libre, por molécula de detergente, en la micela.

Suponiendo que las energías traslacionales son idénticas entre sí, al igual que las energías internas, y que el término $P v_{2-}$ es despreciable frente a kT para el caso de los líquidos, tendremos:

$$(230) \quad \mu_{2-}^{m,0} - \mu_{2-} = X^m - X + kT \left(\ln \frac{N v_{2-}}{10^3} - \ln C - 1 \right)$$

$$(231) \quad X^m - X = mW + e(\psi - \psi')$$

donde m representa el número de carbonos, ψ el potencial superficial de la micela y ψ' (aprox. cero) el potencial de la disolución, y W variación de energía libre por metileno.

La relación entre el potencial eléctrico y la densidad superficial de carga, según K. Shinoda (1953) y S. Kaneshina et als. (1974), es

$$(232) \quad \frac{2\pi\sigma^2}{DKT} = \sum n_i \left[\exp(-z_i e \psi / KT) - 1 \right]$$

siendo σ la densidad superficial de carga, n_i y z_i el número de iones de la especie i y su valencia, respectivamente, y D la constante dieléctrica de la disolución micelar.

La solución para ψ siendo $-e \psi / KT > 1$ es según Shinoda (1953) y Kaneshina et als. (1974)

$$(233) \quad \psi = - \frac{KT}{z_i e} \left(\ln \frac{2 \cdot 10^3 \pi \sigma^2}{DNkT} - \ln C_+ \right)$$

qu substituyéndola en la ecuación (229) y llamando K_g al cociente ψ / ψ_0 entre el potencial real eléctrico en la superficie de la micela y el que -- correspondería a una micela totalmente ionizada, obtenemos la ecuación de Shinoda:

$$(234) \quad (1 + K_g) \ln C = \ln \frac{10^3}{N v_{2-}} - \frac{mW}{kT} + K_g \ln \frac{2 \cdot 10^3 \pi \sigma^2}{DNkT} - 1$$

La derivada de esta expresión con respecto a la temperatura -- será proporcional a la entalpía de micelización:

$$(235) \quad (1 + K_g) RT^2 \left(\frac{\partial \ln C}{\partial T} \right) = \Delta H_m$$

Con los valores de ΔG_m^0 , obtenidos a partir de las diversas teorías sobre el proceso de micelización, podemos hallar otras funciones termodinámicas como ΔH_m^0 (que puede determinarse experimentalmente por métodos colorimétricos (J. M. Corkill et al. (1964) y ΔS_m^0 que nos proporcionarán una mayor claridad a la hora de comprender el proceso de micelización.

Teniendo en cuenta que $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0$ y que la expresión general de ΔG_m^0 es

$$(236) \quad \Delta G_m^0 = n RT \ln CMC$$

donde $n = 1$ para los detergentes no iónicos y $2 > n > 1$ para los iónicos, podemos poner que

$$(237) \quad n \ln CMC = \frac{\Delta H_m^0}{RT} - \frac{\Delta S_m^0}{R}$$

pudiéndose determinar gráficamente ΔH_m^0 y ΔS_m^0 , según J. Swadbrick y J. Daruwala (1969), para detergentes zwitterónicos.

Como

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p, n_i}$$

tendremos

$$(238) \quad \Delta H_m^0 = -nRT^2 \left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right)$$

y siendo $S = -(\partial G / \partial T)_{p, n_i}$ obtendremos que

$$(239) \quad \Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} = -n \left[RT \left(-\frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right) + R \ln CMC \right]$$

Tanto ΔG_m^0 como ΔH_m^0 y ΔS_m^0 , los podemos descomponer en sus partes hidrofóbica e hidrofílica (P. Mukerjee, 1972 Y. Moroi et als., -- 1975; M. Emerson y A. Holtzaer, 1965; J. Swarbrick y J. Daruwala, 1969) y analizarlas separadamente en el proceso de micelización.

$$\Delta G_m^0 = \Delta G_m^0 (\text{hidrofóbica}) + \Delta G_m^0 (\text{hidrofílica})$$

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_m^0 (\text{hidrofóbica}) + \Delta H_m^0 (\text{hidrofílica})$$

$$\Delta S_m^0 = \Delta S_m^0 (\text{Hidrofóbica}) + \Delta S_m^0 (\text{Hidrofílica})$$

II. 7.- Forma y Dimensiones de la Micela.

H. V. Tartar (1955) señala la existencia de micelas esféricas, basado en consideraciones geométricas. C. Tandford (1974), basándose en determinaciones de viscosidad intrínseca y del coeficiente de difusión, (C. Tandford, 1974; F. Tokiwa y K. Ohki, 1967; L. M. Kushner et als. , 1975; J. M. Corkill y T. Walker, 1972), postula, para detergentes aniónicos catiónicos y no iónicos, que ninguna dimensión del corazón hidrofóbico puede exceder al doble de la longitud de la cadena alquílica, entendiendo por longitud de los n-1 carbonos alquílicos (medida en nm), ya que el carbono α no tiene propiedades hidrofóbicas (C. Tandford, 1972 y 1974). Este postulado impide que las micelas, en el rango generalmente observado, sean esféricas. Suponiendo, con Tandford, que la micela es un trompo achatado o alargado, el semieje menor $b \leq l_{max}$ y el semieje mayor puede crecer indefinidamente ya que la única limitación que tiene es el tamaño m de la micela.

El semieje menor b es proporcional a la longitud máxima

$$(240) \quad b = \rho l_{\max}$$

donde ρ es el cociente entre la longitud de una cadena flexible y la cadena totalmente extendida, a una determinada temperatura (P. J. Flory y R. L. - Jernigan, 1965).

$$(241) \quad l_{\max} = 15 + 12,65 n_c \quad (\text{nm.})$$

siendo n_c el número de carbonos sumergidos en el corazón hidrofóbico (C. - Tandford, 1972 y 1974).

Como el volumen del corazón hidrofóbico es, según F. Reiss- - Hudson y V. Luzzati, 1964) .

$$(242) \quad v = m (27400 + 26900 n_c) \quad (\text{nm}^3)$$

donde m representa el número de monómeros en la micela.

Fijados m , b y a , para un determinado volumen, sólo nos queda escoger entre un trompo achatado o alargado.

Las cabezas polares formarán un elipsoide de dimensiones $b + \delta_y$ y $a + \delta_y$, no cofocal con el corazón hidrofóbico. La determinación de δ_y la podemos hacer considerando la mínima distancia entre las moléculas de agua y la superficie hidrofóbica, o bien la distancia de la superficie hidrofóbica a la localización de la carga de la cabeza iónica. La máxima aproximación de las moléculas de agua a la superficie hidrofóbica es de 15 nm.

Para un determinado volumen v y unos ejes fijos a y b , el --- trompo alargado tiene mayor superficie, por lo que será la forma más favorecida cuando la repulsión entre las cabezas sea muy intensa. Este es el caso de los detergentes catiónicos, mientras que el modelo más probable para los detergentes aniónicos y no iónicos, es el trompo achatado (C. Tandford, --

1974 y C. Tandford et als. , 1977).

La forma más favorecida para los detergentes catiónicos es la alargada (C. Tandford, 1974) ya que al haber mayor superficie por cabeza hay una mayor separación entre ellas. Al ser muy intenso el campo eléctrico se favorece la unión de contraiones a la superficie, con lo que disminuyen las interacciones repulsivas. De hecho, aumentando la concentración del contraión por adición de sales iónicas, los cálculos del tamaño micelar óptimo señalan una mayor probabilidad del modelo alargado aunque, el hecho de que el potencial eléctrico superficial es nulo o muy bajo, parece indicar que el trompo achatado es el más probable. Esto sólo puede explicarse considerando que se debe a la existencia de asociaciones micelares. (C. Tandford, 1974), con datos extraídos para el $C_{10}H_{21}NH_2Me_3Br$ de Debye y A-nacker, 1951).

A pesar de lo expuesto, las últimas investigaciones sobre sistemas micelares aniónicos y catiónicos, por difusión de luz (J. Leibner y J. Jacobus, 1977), señalan como forma mas probable la esférica.

También hay que señalar que al determinar la distancia del carbono α a las moléculas de agua, se ha encontrado un valor comprendido entre 4 y 12 nm, lo que pone en duda el carácter hidrofílico de dicho carbono (D. Steigter, 1974).

II. 8.- La contribución de los grupos hidrofóbicos a la energía libre de micelización.

C. Tandford (1973 y 1974) calcula la energía libre a partir de la que se libera cuando una cadena alquílica pasa de la fase acuosa a la hidrocarbonada. La energía liberada por cada grupo metilo es 8,79 kJ. mol⁻¹ y por cada uno de los grupos metileno es de 3,56 kJ. mol⁻¹; la energía libre de transferencia por unidad de superficie de contacto es de -1,05 J.mol⁻¹ por nm² (R. B. Herman, 1972). En el caso de las micelas, la e-

energía libre por metilo y metileno es menor, ya que la cabeza está anclada y hay una mayor restricción de movimiento que en el líquido hidrocarbonado puro.

La ecuación que expresa la contribución a la energía libre de la parte hidrofóbica es:

$$\Delta G_m^0 \text{ (Hidrofóbica)} = - 8,372 - 2,93 (n_c - 1) + 0,1 (A_{Hm} - 2100)$$

siendo n_c el número total de carbonos de la cadena alquílica y A_{Hm} el área (en nm^2) por cadena en la micela de tamaño m , correspondiente a la distancia a la que pueden aproximarse las moléculas de agua al corazón hidrofóbico de la micela. La diferencia entre A_{Hm} y 2100 representa el contacto superficial residual agua-cadena alquílica.

La mínima distancia entre las moléculas de agua y el corazón hidrocarbonado es 15 nm., a la que le corresponde una superficie de 2100 nm^2 . Si la distancia está comprendida entre 30 y 40 nm, le corresponderá un exceso de un 15 a un 30% sobre el valor de 2100 nm^2 , que contribuirá al descenso de energía libre.

Los dos factores que contribuyen al descenso de energía libre son, por una parte, el aumento de la movilidad del agua estructurada alrededor de la cadena alquílica cuando la molécula detergente (o ión) pasa a la micela (también hay un aumento de movilidad del agua en las inmediaciones de la cabeza polar) que se ha visto por estudios de RMN (J. Clifford y B. Pethica, 1965) y que produce un aumento de entropía; el segundo factor, y mas importante, (J. M. Corkill et als. , 1967; P. Mukerjee , - 1967) es el aumento de movilidad de las cadenas alquílicas (aumento de entropía) y las interacciones de tipo atractivo, entre ellas (descenso de entalpía) por fuerzas de Van der Waals.

II. 9.- La contribución de los grupos hidrofílicos a la energía libre

de micelización.

Los grupos hidrofílicos son fundamentales para la existencia de la micela, ya que si no existieran, habría una auténtica separación entre la fase acuosa y la hidrocarbonada, también son esenciales en la restricción del tamaño de las micelas, cuando éstas están formadas, Esto se observa al comparar las propiedades de los sistemas de detergentes iónicos y no iónicos, teniendo ambos la misma cadena alquílica: el peso micelar en el caso de micelas iónicas, es menor que el correspondiente a las no iónicas, aumentando considerablemente, con la adición de electrolitos en los sistemas iónicos, mientras que los no iónicos apenas son afectados; en estos, aumenta rápidamente con la temperatura, mientras que el efecto es muy lento, incluso opuesto a veces, en sistemas micelares iónicos. Por otro lado, la concentración micelar crítica de los sistemas no iónicos es inferior a la de los iónicos (P. Ekwall et als., 1972 B.W. Barry y G. F. J. Russell, 1972; J. Swarbrick y J. Daruwala, 1969).

La causa de estos fenómenos es obvia, ya que debido a la repulsión entre las cabezas iónicas y a su fuerte unión ión-dipolo de agua, la transferencia de un ión detergente a la micela requiere mucha mayor energía que la correspondiente a la transferencia de un monómero no iónico a su micela.

La forma esférica de las micelas iónicas se debe a la repulsión entre las cargas, y su radio, a la longitud de la cadena alquílica y al volumen de la cabeza polar. La repulsión entre las cabezas iónicas depende de su tamaño y del agua unida a ellas. que varía mucho con la temperatura.

Se han publicado varios trabajos para determinar la magnitud del efecto electrostático (Y. Moroi et als., 1974 (a); Y. Moroi et als. 1974 (b); M. F. Emerson y A. Holtz, 1967; P. Mukerjee, 1969; C. Tandford 1974; D. Stingter, 1975; (a) y (b); K. Shinoda, 1953). La contribución electrostática es pequeña y positiva, pero disminuye al incluir correcciones en los cálculos. La micela iónica la podemos considerar como una superficie cargada uniformemente, sumergida en una capa iónica difusa de signo contrario ,

con algunos contraiones adsorbidos en la doble capa de Stern, y aceptando - que la variación de las cargas, con la distancia, obedece la ecuación de Poisson-Boltzman; en definitiva, es la teoría clásica de Guy-Chapman con la modificación de la doble capa de Stern.

Según D. Stigter (1975) (a) el potencial en la superficie de la micela es

$$\psi = \frac{\lambda n e}{\epsilon_w R}$$

donde λ es un factor comprendido entre cero y uno; ϵ_w es la constante dieléctrica en la doble capa de Stern; R es el radio de la micela; e , la carga eléctrica elemental y n , el número de cargas en la micela, suponiendo que no hay contraiones adsorbidos.

El potencial eléctrico de la micela, suponiendo contraiones adsorbidos, en la doble capa de Stern es

$$\psi_n = \frac{\lambda n e}{\beta \epsilon_w (1 + KR) R}$$

siendo K el inverso de la distancia de Debye y β una función de R y K .

Por lo tanto, el potencial de la capa difusa será:

$$\psi_D = \frac{\lambda n e}{\epsilon_w R} \left[\frac{1}{\beta (1 + KR) R} - 1 \right]$$

El factor hidrofílico ΔG_{elec}^0 lo calcula a partir de

$$\Delta G_{elec}^0 = \mu_{elec}^0 = \int_0^{ne} \psi_n d(\lambda n e) + n \Delta \phi$$

y es el trabajo eléctrico necesario para transportar una carga del mismo -

signo a la micela; $n \Delta \theta$ es un factor que considera la variación del potencial mínimo, cuando se unen los contraiones a la superficie.

Varios estudios muestran que casi todos los contraiones se unen a la micela en su forma hidratada (B. Lindman y P. Ekwall, 1969; D. Stifter, 1964; E. W. Mukerjee et als. , 1967) sin embargo, en los sistemas de haluros de alquilamonio, se han observado, por RMN, uniones directas de cabeza y contraión sin agua de hidratación entre ambos (B. Lindman y P. Ekwall, 1969). Desde el punto de vista de las uniones de iones hidratados a la misma cabeza iónica, el tamaño micelar aumenta en el orden $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, para contraiones aniónicos y $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$, para los catiónicos. Esto se debe a que los iones de mayor radio se hidratan menos y pueden ser adsorbidos, más fácilmente, en la superficie de la micela, lo que implica una menor repulsión entre las cabezas (E. W. Anacker y H. M. Ghose, 1968).

Por último, la energía libre del factor hidrofílico para micelas no iónicas, según C. Tandford (1974), viene determinada por el hecho de que la repulsión entre las cabezas es puramente estérica y proporcional al cubo de la superficie micelar.

$$\Delta G_{\text{hidrofil.}}^{\circ} = \gamma / A^3$$

Merece la pena mencionar la experiencia de H. Schott (1973)- que observó un aumento en el " punto de turbidez" al añadir metales divalentes a sistemas no iónicos de alquilpolioxietilenglicol; lo explicó mediante un paso del carácter no iónico a iónico, debido a la formación de enlaces de coordinación entre el metal divalente de transición y los pares de electrones libres de los oxígenos del polietilenglicol.

II. 10.- Solubilización

La máxima cantidad de sustancia solubilizada por mol de detergente, varía con la concentración de la disolución y con los cambios en la

estructura micelar. Esto es particularmente interesante en casos en los que se alcanza la máxima solubilidad y ésta no se interrumpe con la formación de la mesofase; el poder de solubilidad de los hidrocarburos de bajo peso molecular, aumenta hasta una segunda y tercera concentración crítica (P. Ekwall et als., 1969).

Estudios de RMN han confirmado que algunos compuestos no polares se incorporan al corazón hidrofóbico de la micela (H. Inone y T. Nakagawa, 1966). Otros estudios han mostrado que moléculas aromáticas del solubilizado están localizadas muy cerca de la superficie de la micela y que cuando su concentración es muy alta, estas moléculas penetran en la micela, (J. C. Ericksson y G. Gillberg, 1966).

La distancia entre las moléculas del solubilizado y la capa interfacial de los grupos polares depende de la posibilidad de interactuar con los grupos polares (B. Mulley y A. Metcalf, 1962).

Cuando los solubilizados tienen una elevada polaridad, su parte hidrofílica se encuentra entre los grupos hidrofílicos de la micela y puede conducir a una reducción del agua unida a las micelas, detectada por medidas de presión de vapor (P. Ekwall, 1972).

En algunos casos, se alcanza la solubilización a concentraciones inferiores a la CMC. Los agregados premicelares de carboxilatos de cadena corta solubilizan pequeñas cantidades de alkanoles y ácidos grasos; esta solubilización se observa, generalmente, a una determinada concentración (P. Ekwall et als., 1969). Cuando la disolución está saturada de solubilizado, éste, generalmente, se encuentra en equilibrio con las diferentes mesofases.

Los solubilizados no polares producen un incremento en el tamaño micelar; al incorporar grandes cantidades de solubilizado, se puede dar interacciones entre las micelas y producirse transiciones a las mesofases. La influencia de los solubilizados con grupos polares en la micela, es más compleja.

I. DESCRIPCION DEL OSMOMETRO DE PRESION DE VAPOR.

El osmómetro de presión de vapor esta basado en el principio de medida diferencial. Consta esencialmente de un recinto o célula de medida -- que se mantiene a temperatura constante y saturada de vapor de un disolvente determinado a la presión atmosférica. En el interior del recinto de medida - están situados dos termistores.

Cuando una gota de un disolvente puro está colocada en cada uno de los termistores ambas están a la misma temperatura T de la célula y el registro de medidas nos señala el cero.

Si se sustituye una de las gotas por una tal que contenga un soluto dado disuelta en ella, se establece una diferencia de temperaturas, ΔT , entre los dos termistores. El termistor en contacto con la gota de solución está a una temperatura superior a la correspondiente al otro termistor. La interpretación de esta observación está basada en el descenso de la presión de vapor del disolvente por disolución de un soluto en él.

En virtud de la ley de Raoult, la disminución relativa de la presión de vapor de un disolvente es igual a la fracción molar de soluto por la presión de vapor del disolvente puro, a la temperatura T . Para tratar de igualar las presiones de vapor y los potenciales químicos del disolvente, tiene lugar una condensación de vapor de disolvente en la gota de disolución existente en la célula de medida, diluyendola muy debilmente. El calor desprendido por esta condensación aumenta la temperatura de la gota en ΔT hasta que la presión de vapor de la gota de disolución a la temperatura $T + \Delta T$ sea igual a la del disolvente puro a la temperatura T ; entonces la condensación se detiene, para continuar solo si la temperatura de la gota tiende a disminuir. De este modo la temperatura de la gota ($T + \Delta T$) es constante durante un periodo de tiempo suficiente para efectuar la lectura, aunque ($T + \Delta T$) desciende constante y muy lentamente debido a la dilución creciente de la gota de disolución. En primera aproximación, el aumento de temperatura es proporcional a

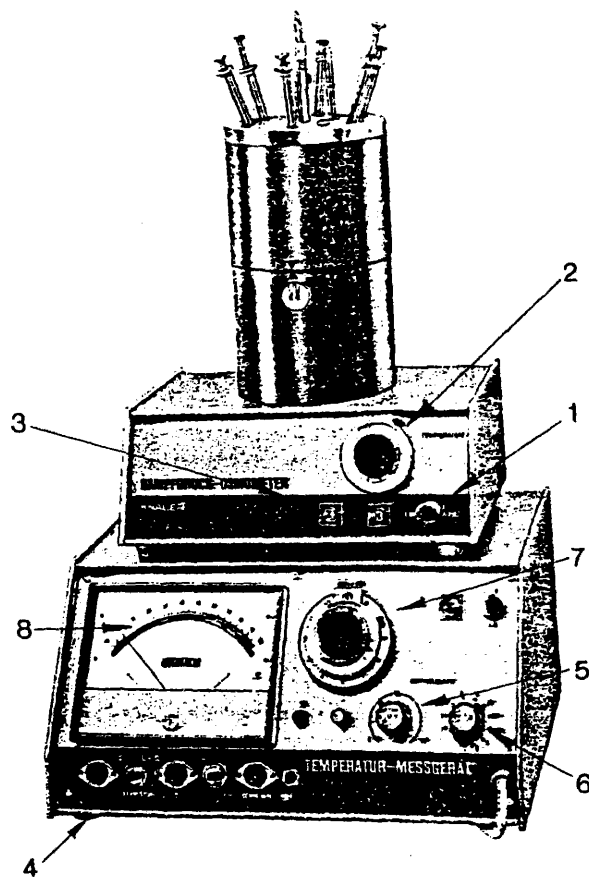


Figura 1

OSMOMETRO DE PRESION DE VAPOR

la disminución relativa de la presión de vapor del disolvente en la disolución y directamente proporcional a la concentración de masa de un soluto de masa molecular conocida o inversamente proporcional a la masa molecular de un soluto de concentración en masa conocida.

El cálculo de ΔT viene determinado por la variación de la resistencia eléctrica de los termistores con la temperatura, por ello podemos poner que

$$\Delta T = q \cdot \Delta R$$

siendo q la constante de proporcionalidad.

El osmómetro de presión de vapor sirve para determinar la molaridad de una sustancia cualquiera disuelta en un disolvente dado en una escala de concentración de 0,001 a 10 mol/ kg según el disolvente utilizado. El empleo del osmómetro es preferible al uso del criómetro en el caso de disoluciones concentradas o inestables por enfriamiento.

Se obtiene una mejor reproducción de valores de la osmolalidad, en comparación con la obtenida por crioscopia, gracias a su principio de medida diferencial.

I.1. DESCRIPCIÓN DEL OSMÓMETRO DE PRESIÓN DE VAPOR. PARTES DEL MISMO.

El osmómetro de presión de vapor consta fundamentalmente de las siguientes partes:

1º) Bloque cilíndrico de medida con el panel de mando y control.

El bloque cilíndrico de medida está formado a su vez por tres partes separables que son:

- Cabeza móvil o bloque superior de termostatación de las jeringas.
- Platina intermedia de medida.
- Bloque inferior de termostatación de la célula de medida.

El bloque superior o cabeza móvil de termostatación de jeringas es de aluminio y tiene en su interior un revestimiento aislante. A través de él, están los seis orificios guías de jeringas, el que está previsto

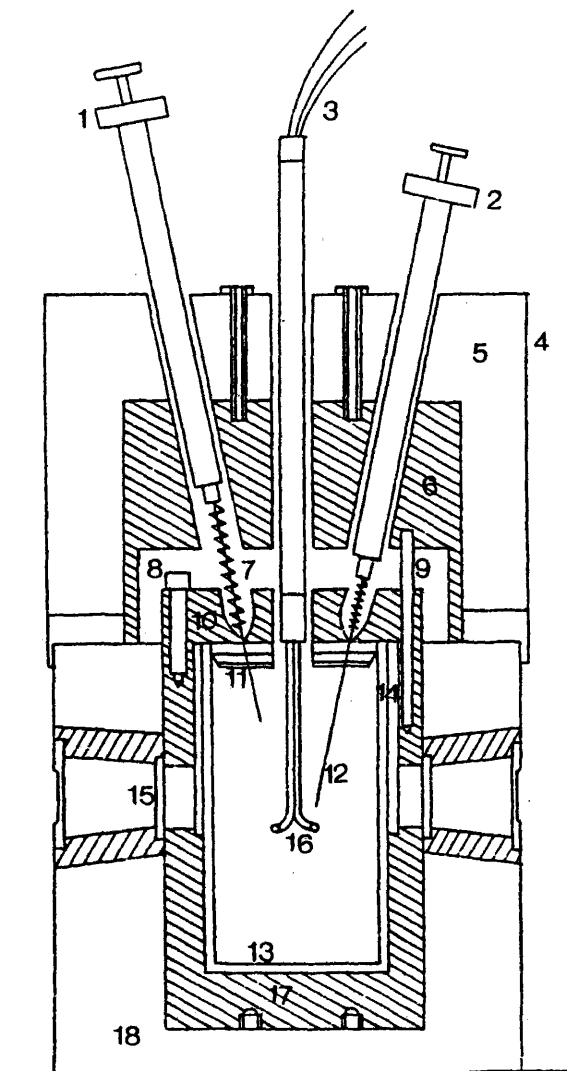


Figura 2

BLOQUE CILINDRICO DE MEDIDA

DESCRIPCION DEL OSMOMETRO DE PRESION DE VAPOR. BLOQUE CILINDRICO

- 1.- Jeringa en posición de descanso
- 2.- Jeringa en posición baja
- 3.- Cable blindado
- 4.- Cabeza móvil
- 5.- Aislamiento de vidrio y lana
- 6.- Termostato
- 7.- Muelle en la aguja de las jeringas
- 8.- Tornillos que fijan la platina intermedia
- 9.- Uno de los tres alfileres que garantizan el montaje exacto de la cabeza móvil.
- 10.- Platina intermedia
- 11.- Relleno de teflón
- 12.- Aguja de jeringa
- 13.- Vaso de vidrio donde se añade el disolvente
- 14.- Anillo de vidrio que actúa como ventana interior
- 15.- Conjunto de cuatro filtros para protección del calor
- 16.- Termistores
- 17.- Célula de medida
- 18.- Bloque inferior de termostatación con ventanas y aislamiento de vidrio y lana

para la jeringa de disolvente puro, como referencia, orificio R, está dirigido hacia el termistor de referencia, el resto, son cinco orificios numerados del 1 al 5 y están reservados para las jeringas de soluciones salvo la jeringa 1 que es también de disolvente y el resto de concentraciones crecientes del 2 al 5, convergiendo hacia el termistor de la muestra.

En la figura 2, jeringa 1 está en posición de descanso y si de ella cayera una gota, iría a parar al recipiente que contiene disolvente y no alteraría la precisión de la medida.

La jeringa 2 está en posición baja por compresión del muelle de la aguja y permite esa posición el depósito de una gota en el termistor de la muestra.

Las jeringas están graduadas al 1/100 ml. hasta 1 ml. Un muelle de fricción impide al pistón moverse cuando la jeringa está en posición de descanso. El bloque superior tiene un termostato propio a la misma temperatura -- que el bloque inferior, así el aislamiento térmico de la célula de medida está reforzado y la introducción de las jeringas con temperaturas externas influye muy poco en la medida. El bloque superior es atravesado por un cable blindado que lleva en su interior los hilos procedentes de los termistores y también -- este bloque tiene un termómetro de control.

- La platina intermedia -- Está entre los dos bloques y sirve de tapa al -- bloque inferior. Tiene 6 orificios para acomodar las 6 jeringas del bloque superior. Es atravesada por el cable blindado que protege los hilos de termistores; estos parten de la platina y en ella se encaja por medio de un anillo de teflón el vaso de vidrio de la célula de medida, dentro del cual queda la sonda con los termistores. Dentro del vaso hay un poco de disolvente y una camisa de papel de filtro para garantizar la saturación de vapor del disolvente. El -- conjunto de sonda con los termistores y vaso de vidrio constituye la célula de medida.

- El bloque inferior de termostatación de la célula de medida. -- Es de aluminio y está calentado por un regulador de gran sensibilidad que mantiene la --

temperatura estable con oscilaciones de $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$, por hora. El revestimiento interior es aislante. Posee una ventana con lente que asegura una profundidad de campo con visión suficiente para obtener una imagen clara de la célula de medida. Diametralmente opuesto, posee otra ventana que permite el paso de la luz por medio de una bombilla. La camisa de papel filtro ha de estar orientada de tal modo que no obture las ventanas.

La descripción más detallada de las tres partes expuesta la vemos en la figura (2).

2º - El panel de mando y control.- Está compuesto por las siguientes partes según la figura(1).

- 1.- Interruptor
- 2.- Potenciómetro de 10 vueltas selector de temperaturas
- 3.- Pilotos luminosos que nos indican si se ha alcanzado el equilibrio térmico.

3º- El Puente de Medidas.- Consta de:

- 4.- Interruptor
- 5.- Control de sensibilidad
- 6.- Selector de sensibilidad
- 7.- Potenciómetro helicoidal para ajuste del cero
- 8.- Pantalla de lectura de medidas

4º- Registro gráfico.- En él podemos observar gráficamente cuando la gota problema se ha estabilizado térmicamente para realizar la lectura de la medida.

I.2. REALIZACION DE MEDIDAS

Antes de comenzar a utilizar el osmómetro se selecciona la temperatura con el potenciómetro de 10 vueltas (2) y se espera del orden de una hora para conseguir el equilibrio térmico en la célula; la lectura en los termómetros de célula y cabeza móvil así como las señales luminosas de los -

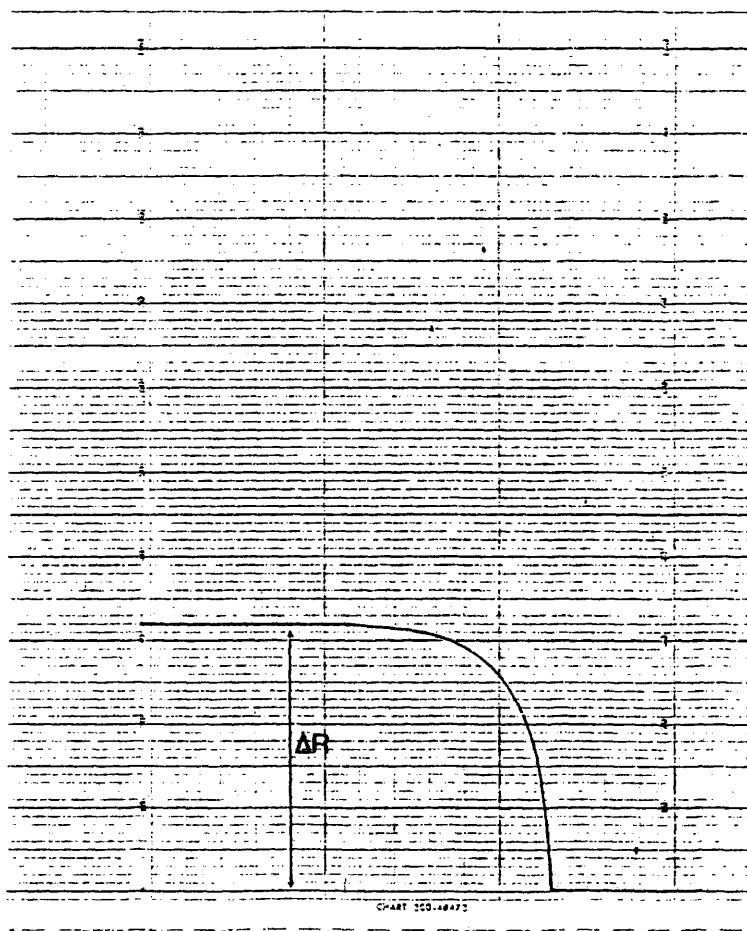


Figura 3

REGISTRO GRAFICO

pilotos nos indicarán que se ha estabilizado térmicamente a la temperatura seleccionada.

Por otra parte, se conecta antes de comenzar la realización de la medidas, el puente de medidas (Puente de Wheastone) para lo cual el interruptor selector (4) se le pone en posición I + II. También se conecta el registro gráfico.

Cuando se ha conseguido la estabilidad térmica en la célula de medida se procede al ajuste del cero situando el control de sensibilidad (5) en la posición 100% y el selector de sensibilidad (6) en posición 128.

A continuación se añade una gota de disolvente en cada termistor porcedentes de las jeringas R y 1 que contiene disolvente (es importante a lo largo de todo el proceso de medidas que las gotas sean del mismo tamaño con el fin de asegurar una buena reproductibilidad de los valores de medida.

Después de unos minutos, la diferencia de temperatura entre los dos termistores se establece en un valor del cero constante.

El ajuste del cero del puente de medida se realiza girando el potenciómetro helicoidal (7) hasta conseguir el cero en la pantalla (8). Simultáneamente en el registro gráfico se debe de observar una recta perfectamente horizontal.

Repetiendo la misma operación, la variación de lectura será menor de 1/2 de división de la escala de la pantalla.

La velocidad con que la aguja vuelve al cero, nos dará una idea del tiempo requerido para realizar cada medida.

Una vez ajustado el cero ya se puede empezar a medir añadiendo una gota de disolvente en el termistor propio del disolvente y una gota de disolución en el termistor de disolución. Se espera unos minutos hasta conseguir el equilibrio cuya consecución la observaremos en el registro gráfico Fig (3) y se procede a la lectura de la medida en la pantalla.

Las primeras medidas son desechables porque al estar previamente una gota de disolvente en el termistor de disolución se produce cierta dilución de la gota de disolución y la adición rápida de varias gotas de disolución para

para que este efecto no ocurra puede proceder a alterar la estabilidad térmica de la célula. Cuando las lecturas son idénticas o muy próximas de diferentes gotas, esas serán válidas. Nosotros hemos promediado 8 lecturas válidas, procedentes de 8 gotas con una desviación standard para ΔR de $\pm 0,2$ correspondiente a una diferencia en la actividad del agua de $\pm 0,001$ (Per Stenius -- 1973).

Las medidas no están influenciadas por las gotas de disolución, que caen dentro de la célula. Estas gotas se mezclan con el disolvente de la base de la célula. Durante una serie de medidas, la concentración del disolvente en la base de la célula no cambia en cantidad apreciable. La alteración resultante en la presión de vapor produce el mismo efecto en los termistores de disolvente y de disolución por lo que las medidas efectuadas permanecen constantes.

II. PREPARACION DE LAS DISOLUCIONES.

Los productos estudiados en la presente memoria fueron el dodecil sulfato sódico, el desoxicolato sódico, el tetradecil sulfato sódico y el cloruro sódico, todos ellos de la casa Merck y de alta pureza p.a. (para análisis

Como sustancia standard de referencia se utilizó el ClNa p.a (para análisis) previamente desecado en una estufa a 120°C para eliminar el agua adsorbida ya que el cloruro sodico es altamente higroscópico.

Se prepararon disoluciones patron de ClNa utilizando de 0,05 molar a 0,5 molar de concentración.

El agua es bidestilada y pasada por resina cambiadora Dowex inmediatamente antes de su uso.

Las disoluciones se hicieron por diferencia de pesada para lo cual se utilizó una balanza monoplato Mettler, modelo H 10 TW con precisión hasta 1 décima de miligramo.

Las cantidades de soluto y disolvente se determinaron del siguiente modo:

- 1^a Peso del erlenmeyer E: P_1
 2^a Peso del erlenmeyer E más el soluto S: P_2
 3^a Peso del erlenmeyer E más el soluto y más el disolvente D P_3

En estas condiciones

$$S = P_2 - P_1$$

$$D = P_3 - P_2$$

La molalidad m del soluto será:

$$m = \frac{S}{D} \cdot \frac{10^3}{M} = \frac{P_2 - P_1}{P_3 - P_2} \cdot \frac{10^3}{M}$$

Donde M es el peso molecular del soluto.

Para la determinación de concentraciones micelares críticas utilizamos pesadas de disolvente del orden de 0,1 kg para que las pesadas de soluto fueran del orden de décimas de gramo y de este modo cometemos un error en el peso de soluto bastante bajo.

III.- CALCULO DE ERRORES.

Al realizar tres pesadas para determinar una concentración, cometemos tres errores de pesada: ϵ_{p1} , ϵ_{p2} y ϵ_{p3} iguales entre si y de valor $\pm 0,0001$ g.

Como

$$S = P_2 - P_1 \quad \text{tendremos} \quad \epsilon_S = \epsilon_{p1} + \epsilon_{p2}$$

y

$$D = P_3 - P_2 \quad \text{siendo} \quad \epsilon_D = \epsilon_{p3} + \epsilon_{p2}$$

Tomando logaritmos neperianos de la expresión de la molalidad an

tes expuesta.

$$\ln m = \ln S + 3 \ln 10 - \ln D - \ln M$$

Diferenciando y suponiendo que M está dado con la suficiente --
precisión:

$$\frac{dm}{m} = \frac{ds}{s} - \frac{dD}{D}$$

Como los errores son acumulativos

$$\frac{\epsilon_m}{m} = \frac{\epsilon_s}{s} + \frac{\epsilon_D}{D}$$

que expresado en errores relativos

$$\epsilon_{\frac{m}{m}} = \epsilon_{\frac{s}{s}} + \epsilon_{\frac{D}{D}}$$

ejemplo

La C.M.C. del dodecil sulfato sódico a 298 K es 2,34g/kg, determinado por medidas de difusión de luz (K. Mysels y L.H. Princen, 1959; y H. V. Tartar y L.M. Lelong, 1956).

Para preparar una disolución aproximada hicimos las siguientes pesadas:

$$P_1 = 50,6342 \text{ g.}, \quad P_2 = 50,8706 \text{ g.}; \quad P_3 = 151,0682 \text{ g.}$$

$$\epsilon_{P_1} = \epsilon_{P_2} = \epsilon_{P_3} = \pm 0,0001 \text{ g.}$$

$$S = 50,8706 - 50,6342 = 0,2364; \quad \epsilon_s = \pm 0,0002$$

$$D = 151,0682 - 50,8706 = 100,1976 \quad \epsilon_D = \pm 0,0002$$

$$\epsilon_{rm} = \frac{0,0002}{0,2364} + \frac{0,0002}{100,1976} \frac{0,0002}{0,2364} = 1^0/00$$

$$\epsilon_{rm} = 1^0/00 \text{ error no significativo}$$

TABLA 1

Calibrado con cloruro sódico (moles/kg disolventes) a 298,15 K

m	ΔR
0,04	17,7
0,06	29,9
0,08	37,0
0,102	44,5
0,123	57,2
0,163	76,4
0,187	87,0
0,206	94,2
0,240	110,0
0,277	127,0
0,346	161,0
0,375	175,4
0,394	192,5
0,432	200,6
0,479	224,0
0,550	252,0

Ajuste por minimos cuadrados

$$\Delta R = - 0,9509 + 466,5 m$$

Donde ΔR está expresado en ohmios

TABLA 2

Calibrado con cloruro sódico (moles/kg disolvente) a 310,15 K

m	ΔR
0,04	20,8
0,06	33,6
0,08	43,8
0,102	56,2
0,128	70,9
0,168	94,5
0,187	104,5
0,206	115,2
0,240	134,0
0,277	155,0
0,346	194,6
0,375	211,6
0,394	221,8
0,432	243,3
0,479	266,0
0,550	308,0

Ajuste por mínimos cuadrados

$$\Delta R = - 0,9862 + 560,75 m$$

Donde ΔR está expresado en ohmios

TABLA 3

Calibrado con cloruro sódico (moles/kg disolvente) a 318,15 K

m	ΔR
0,04	24,2
0,06	36,6
0,08	48,3
0,102	62,6
0,128	103,0
0,187	115,0
0,206	127,6
0,240	148,0
0,277	171,0
0,346	214,0
0,375	237,6
0,394	243,0
0,432	266,5
0,479	298,8
0,550	343,5

Ajuste por mínimos cuadrados

$$\Delta R = -1,023 + 625,02 m$$

Donde ΔR está expresado en ohmios

TABLA 4

Calibrado con cloruro sódico (moles/kg disolvente) a 333,15 K

m	ΔR
0,05	35
0,08	56,2
0,105	74,5
0,129	91,8
0,170	120,0
0,188	133,5
0,210	149,0
0,235	167,0
0,260	185,2
0,279	198,5
0,351	249,6
0,380	270,0
0,398	282,8
0,434	308,2
0,480	341,6
0,549	390,8

Ajuste por mínimos cuadrados

$$\Delta R = - 0,6 + 711,58 m$$

Donde ΔR está expresado en ohmios

TABLA 5

Calibrado con cloruro sódico (moles/kg disolvente) a 363,15 K

m	ΔR
0,050	38,0
0,080	63,0
0,105	81,0
0,129	101,0
0,170	132,0
0,188	148,0
0,210	165,0
0,235	184,0
0,260	203,0
0,279	219,0
0,351	276,0
0,380	299,0
0,398	313,0
0,434	342,0
0,480	378,0
0,549	430,0

Ajuste por mínimos cuadrados

$$\Delta R = - 1,1062 + 786,52 m$$

Donde ΔR está expresado en ohmios

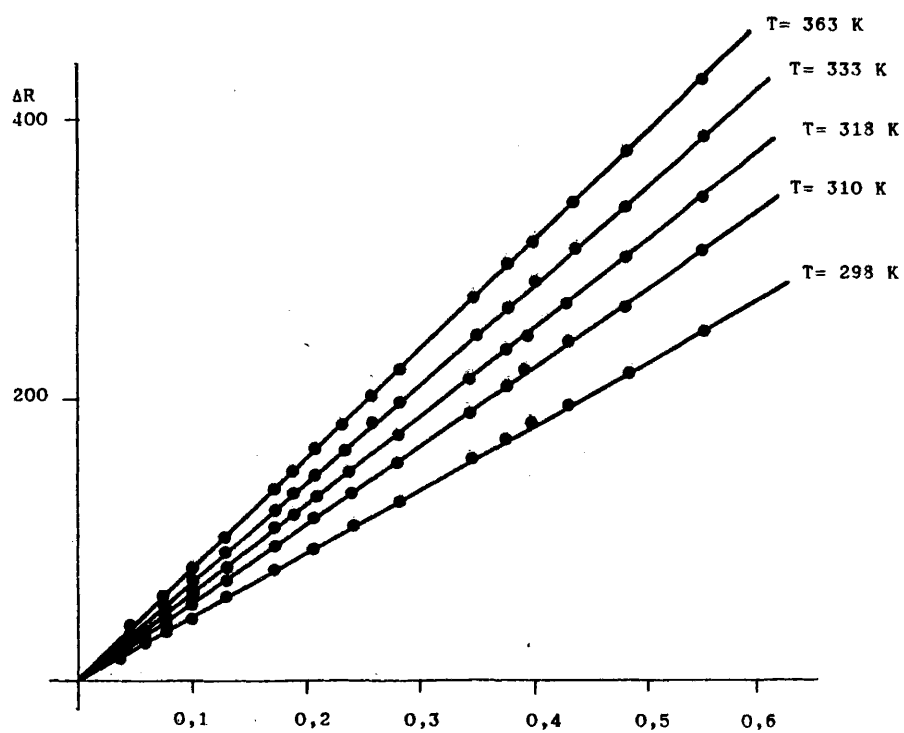


Figura 4

CALIBRADO CON ClNa

TABLA 6

Determinación de la concentración micelar crítica (C.M.C.) para el dodecil sulfato sódico a la temperatura de 298,15 K

$m \cdot 10^3$	ΔR
4,1	5
4,5	5,4
5,6	6,4
6,2	7,1
6,9	8,2
7,7	9,0
8,3	9,4
9,2	9,6
10,0	9,8
11,1	9,8
12,2	10
13,9	10,2
14,8	10,3
15,6	10,4

Donde ΔR viene expresado en ohmios y m en moles/kg disolvente

TABLA 7

Determinación de la concentración micelar crítica (C.M.C.) a la temperatura de 310,15 K

$m \cdot 10^3$	ΔR
4,5	6,1
5,6	7,5
6,2	8,5
7,0	9,4
7,6	10,2
8,0	10,7
8,2	11,2
8,8	11,4
9,5	11,4
10,4	11,7
11,2	11,8
12,5	12,1
14,6	12,4
15,1	12,5

Donde ΔR viene expresado en ohmios y m en moles/kg disolvente

TABLA 8

Determinación de la concentración micelar crítica(C.M.C.) para el dodecil sulfato sódico a la temperatura de 318,15 K

$m \cdot 10^3$	ΔR
4,9	7,4
6,0	9,0
6,9	10,3
7,8	11,7
8,5	12,8
9,0	13,2
9,7	13,3
10,8	13,5
11,5	13,7
12,2	13,8
13,0	14,2
13,9	14,4
14,8	14,7
15,9	15,0

Donde ΔR viene expresado en ohmios y m en moles/kg disolvente

TABLA 9

Determinación de la concentración micelar crítica (C.M.C.) para el dodecil sulfato sódico a la temperatura de 333,15 K

$m \cdot 10^3$	ΔR
5,2	8,8
6,25	10,5
7,4	12,4
8,4	14,0
9,1	14,9
9,3	16,1
10,5	17,0
11,1	17,4
12,0	17,7
13,0	18,0
14,1	18,3
14,8	18,7
15,6	19,0
16,4	19,4

Donde ΔR viene expresado en ohmios y m en moles/kg disolvente

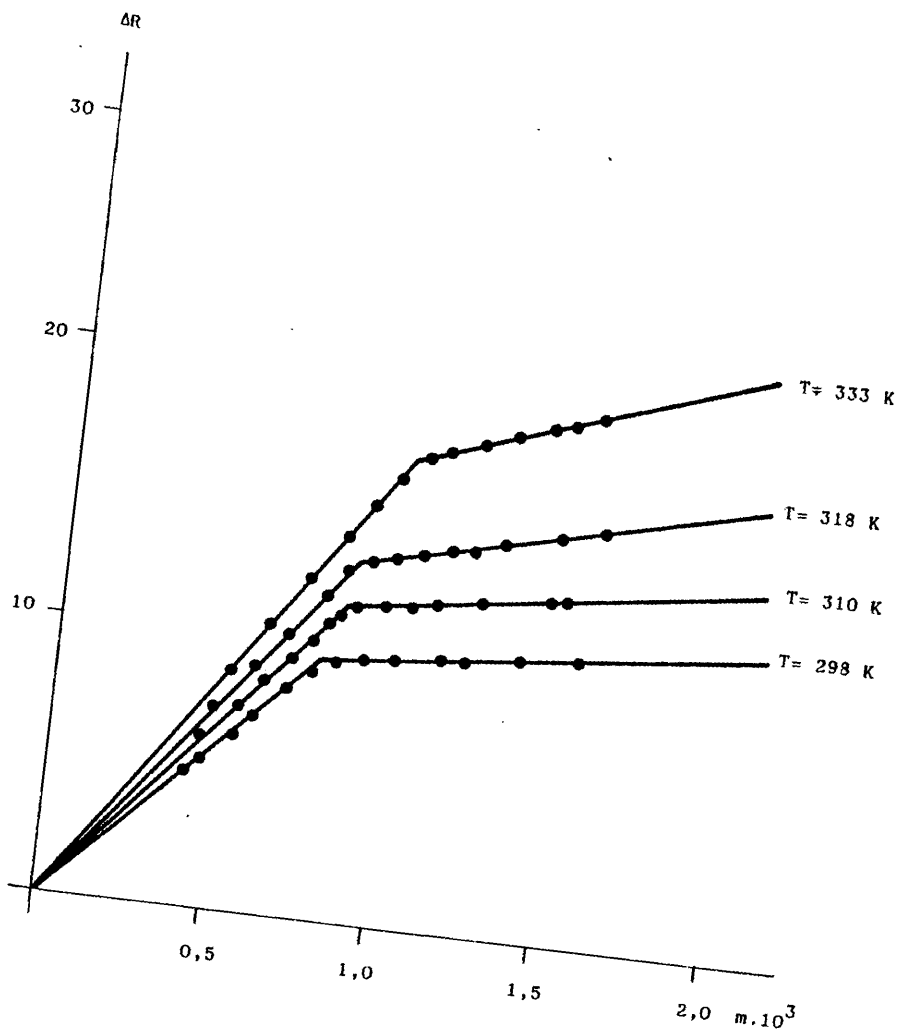


Figura 5 .
DETERMINACION DE CMC, A DIFERENTES TEMPERATURAS

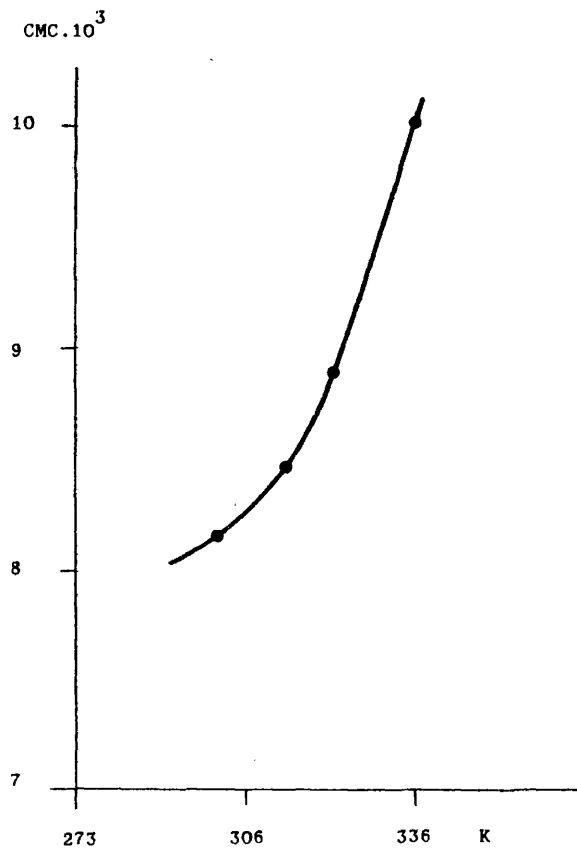


Figura 6
REPRESENTACION DE CMC FRENTE A T

TABLA 10

Desoxicolato sódico

Valores ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 298,15 K

m	ΔR
0,027	8,9
0,051	16,3
0,074	23,6
0,097	29,8
0,123	37,0
0,147	45,0
0,171	49,5
0,198	54,1
0,215	60,5
0,243	68,0
0,261	71,8
0,358	92,5

Donde ΔR viene expresado en ohmios y m en moles/kg de disolvente

TABLA 11

Desoxicolato sódico

Valores ΔR a diferentes molalidades teóricas m a la temperatura de trabajo de 318,15 K

m	ΔR
0,039	20,3
0,075	36,0
0,113	48,7
0,151	62,0
0,183	75,9
0,219	86,5
0,246	94,0
0,268	103,6
0,292	113,6
0,313	121,4
0,373	139,4
0,394	146,0

TABLA 12

Desoxicolato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 333,15 K

m	ΔR
0,039	23,5
0,075	40,6
0,113	59,2
0,151	74,8
0,183	89,0
0,219	105,4
0,246	116,8
0,268	126,8
0,292	137,4
0,313	146,0
0,373	170,0
0,393	179,4

TABLA 13

Desoxicolato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas m a la temperatura de trabajo de 363,15 K

m	ΔR
0,024	23,6
0,050	37,0
0,075	54,5
0,097	64,0
0,123	75,0
0,152	87,5
0,172	98,2
0,198	112,0
0,219	119,0
0,274	144,0
0,313	159,0
0,399	196,0

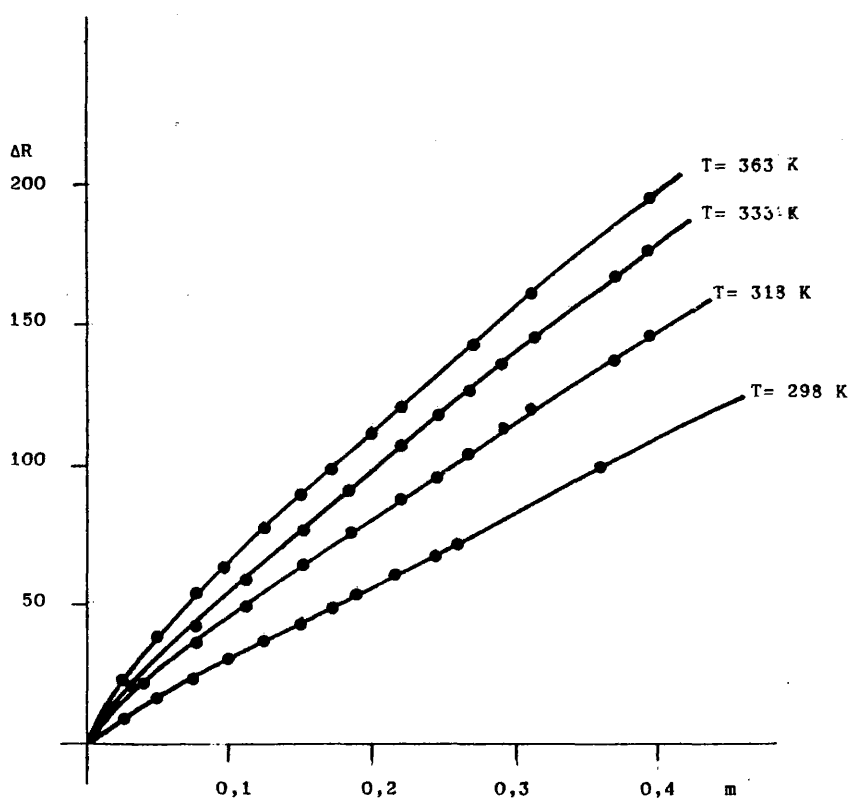


Figura 7
Desoxicolato Sódico

TABLA 14

Dodecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas a la temperatura de trabajo de 298,15 K:

m	ΔR
0,106	41,2
0,212	78,0
0,297	106,5
0,361	126,3
0,421	148,0
0,438	172,0
0,661	226,8
0,799	264,0
0,855	288,0
0,922	324,0
1,090	351,3

TABLA 15

Dodecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 318,15 K.

m	ΔR
0,106	54,6
0,206	103,4
0,272	133,4
0,349	169,0
0,460	217,0
0,532	252,8
0,652	310,3
0,700	330,9
0,794	375,3
0,898	414,6
0,962	424,0
1,011	445,3

TABLA 16

Dodecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 333,15 K.

m	ΔR
0,106	65,0
0,206	117,0
0,272	152,0
0,349	194,2
0,460	255,5
0,532	292,0
0,652	358,0
0,700	381,0
0,794	417,5
0,898	475,2
0,962	514,0
1,011	541,0

TABLA 17

Dodecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 363,15 K.

m	ΔR
0,106	77,8
0,212	139,0
0,297	188,7
0,361	228,8
0,421	268,4
0,488	310,8
0,661	416,0
0,799	509,0
0,855	552,0
0,992	648,0
1,090	707,0

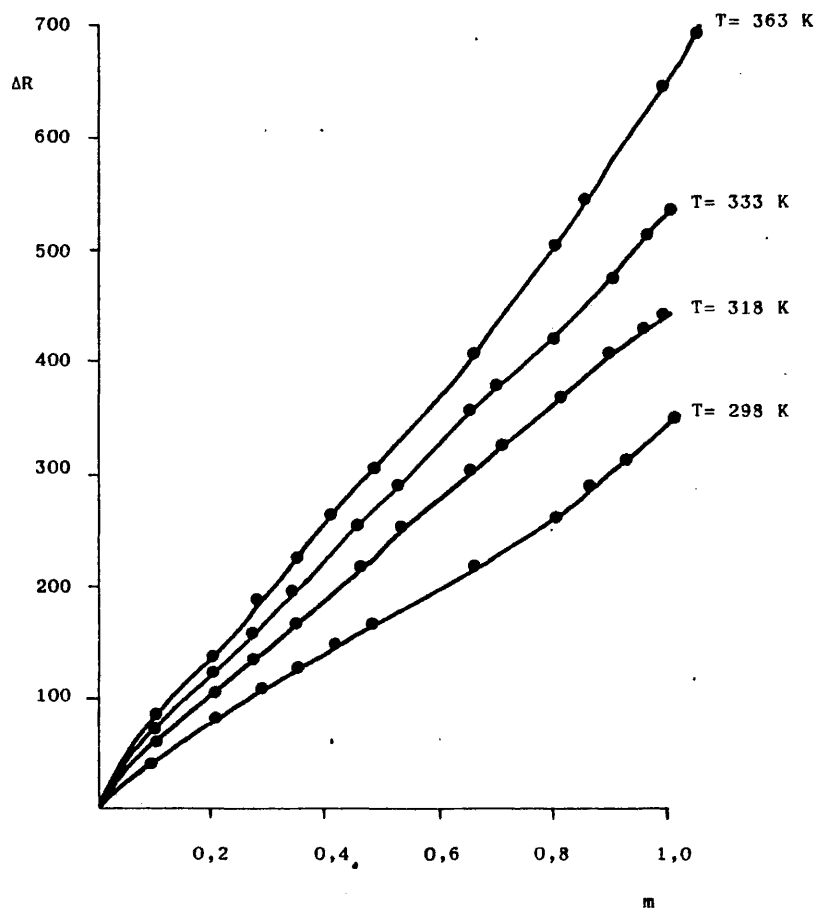


Figura 8
DODECILSULFATO SÓDICO

TABLA 18

Tetradecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 310,15 K

m	ΔR
0,016	2,7
0,031	4,0
0,048	5,1
0,064	6,2
0,079	7,0
0,096	8,3
0,112	9,5
0,127	10,6
0,143	12,0
0,161	13,4
0,176	14,8
0,193	16,0

TABLA 19

Tetradecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 318,15 K.

m	ΔR
0,016	3,8
0,032	6,0
0,047	7,4
0,063	8,8
0,080	10,7
0,095	12,5
0,111	14,5
0,130	16,5
0,144	18,5
0,153	19,8
0,174	21,0
0,193	22,0

TABLA 20

Tetradecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas, m a la temperatura de trabajo de 333,15 K.

m	ΔR
0,016	5,1
0,032	7,0
0,047	9,1
0,063	10,9
0,080	13,0
0,095	15,1
0,111	17,5
0,130	20,0
0,144	22,0
0,153	23,5
0,174	26,0
0,193	28,0



TABLA 21

Tetradecil sulfato sódico

Valores de ΔR a diferentes molalidades teóricas m , a la temperatura de trabajo de 363,15 K.

m	ΔR
0,016	8
0,031	10,6
0,048	13,1
0,064	16,0
0,079	19,15
0,096	21,9
0,112	24,0
0,127	27,4
0,143	29,5
0,161	33,0
0,176	35,5

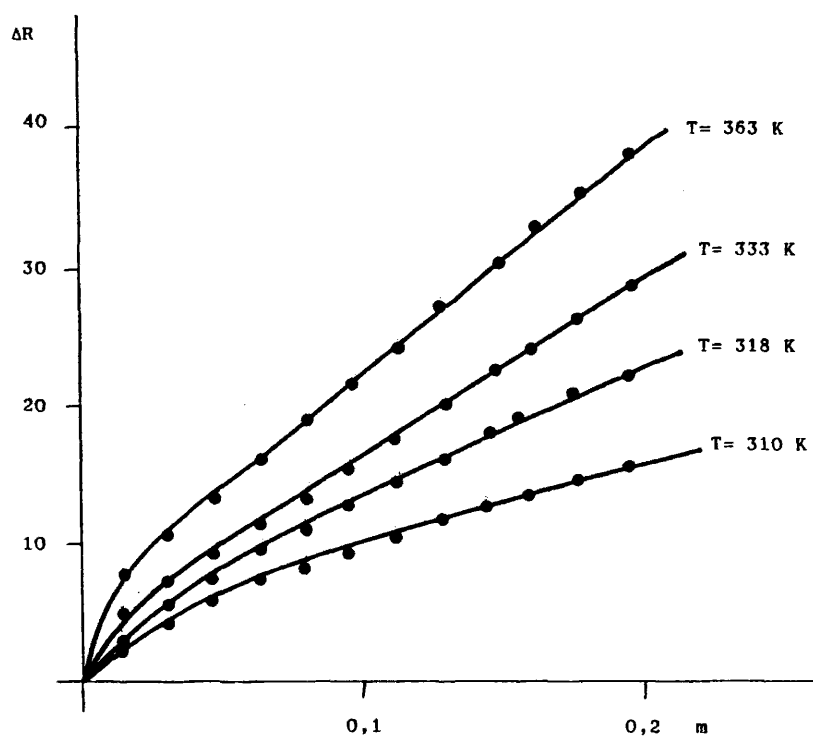


Figura 9

TETRADECILSULFATO SODICO

TABLA 22

Desoxicolato Sódico T = 298,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,027	0,3914	0,0211	4,86	4,86	0,0710	0,9995	0,00003
0,051	0,3625	0,0370	9,18	9,17	0,1208	0,9991	0,00006
0,074	0,3554	0,0526	13,32	13,30	0,1593	0,9987	0,00010
0,097	0,3398	0,0659	17,46	17,43	0,1909	0,9983	0,00015
0,123	0,3307	0,0814	22,14	22,09	0,2206	0,9978	0,00021
0,147	0,3350	0,0985	26,46	26,39	0,2440	0,9974	0,00026
0,171	0,3162	0,1081	30,78	30,69	0,2649	0,9969	0,00033
0,198	0,3139	0,1180	33,84	33,73	0,2789	0,9966	0,00037
0,215	0,3063	0,1317	38,70	38,55	0,3002	0,9961	0,00044
0,243	0,3041	0,1478	43,74	43,55	0,3217	0,9956	0,00053
0,261	0,2998	0,1559	46,98	46,76	0,3352	0,9953	0,00058
0,358	0,2798	0,2003	64,44	64,03	0,3957	0,9936	0,00093

TABLA 25

Desoxicolato sódico T = 318,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,039	0,4164	0,0325	7,02	7,02	0,1212	0,9993	0,00005
0,075	0,3840	0,0576	13,50	13,48	0,2101	0,9987	0,00014
0,113	0,3448	0,0779	20,34	20,30	0,2841	0,9980	0,00025
0,151	0,3285	0,0992	27,18	27,11	0,3417	0,9973	0,00038
0,183	0,3313	0,1214	32,94	32,83	0,3802	0,9967	0,00049
0,219	0,3160	0,1384	39,42	39,27	0,4151	0,9961	0,00062
0,246	0,3057	0,1504	44,28	44,09	0,4370	0,9956	0,00071
0,268	0,3093	0,1658	48,24	48,01	0,4529	0,9952	0,00079
0,292	0,3112	0,1818	52,56	52,29	0,4690	0,9948	0,00087
0,313	0,3103	0,1942	56,34	56,03	0,4823	0,9942	0,00094
0,373	0,2968	0,2214	67,14	66,69	0,5204	0,9933	0,00117
0,394	0,2964	0,2336	70,92	70,42	0,5347	0,9930	0,00128

TABLA 24

Desoxicolato sódico T = 333,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,039	0,4359	0,034	7,02	7,02	0,1406	0,9993	0,00008
0,075	0,3867	0,058	13,50	13,48	0,2378	0,9997	0,00018
0,113	0,3717	0,084	20,34	20,30	0,3154	0,9980	0,00031
0,151	0,3510	0,106	27,18	27,11	0,3747	0,9973	0,00045
0,183	0,3443	0,126	32,94	32,83	0,4150	0,9967	0,00057
0,219	0,3402	0,149	39,42	39,27	0,4539	0,9961	0,00071
0,246	0,3354	0,165	44,28	44,09	0,4805	0,9956	0,00082
0,268	0,3340	0,179	48,24	48,01	0,5011	0,9952	0,00092
0,292	0,3322	0,194	52,56	52,29	0,5231	0,9948	0,00103
0,313	0,3291	0,206	56,34	56,03	0,5421	0,9944	0,00114
0,373	0,3217	0,240	67,14	66,69	0,5943	0,9933	0,00147
0,393	0,3206	0,253	70,92	70,42	0,61106	0,9930	0,00160

TABLA 25

Desoxicolato sódico T = 363,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln v_2$	x_j	$\ln y_1$
0,024	0,6250	0,030	4,32	4,32	0,2717	0,9996	0,00010
0,050	0,4704	0,047	9,00	8,99	0,5008	0,9991	0,00025
0,075	0,4619	0,069	13,50	13,48	0,6698	0,9987	0,00042
0,097	0,4194	0,082	17,46	17,43	0,7860	0,9983	0,00059
0,123	0,3876	0,095	22,14	22,09	0,8934	0,9978	0,00080
0,152	0,3660	0,111	27,36	27,29	0,9858	0,0073	0,00104
0,172	0,3629	0,125	30,96	30,86	1,0381	0,9969	0,00119
0,198	0,3600	0,142	35,64	35,51	1,0976	0,9964	0,00139
0,219	0,3454	0,151	39,42	39,27	1,1415	0,9961	0,00156
0,274	0,3229	0,183	49,32	49,08	1,2501	0,9951	0,00204
0,313	0,3229	0,202	56,34	56,02	1,3238	0,9944	0,00244
0,399	9,3113	0,249	71,82	71,51	1,4287	0,9929	0,00309

TABLA 26

Desoxicolato sódico

Valores de los coeficientes empíricos de la ecuación que relacionan el coeficiente osmótico con la molalidad teórica.
 El grado del polinomio viene expresado por el subíndice del último coeficiente empírico.

T (K)	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	D.E.	C.C.
298	0,4232	- 1,4849	+ 9,0991	- 28,6855	+ 32,7754	0,0037	0,9924
318	0,4760	- 1,7394	+ 6,7236	- 10,8144	+ 5,0547	0,0044	0,9920
333	0,4614	- 2,0412	+ 10,6504	- 25,2715	+ 22,2480	0,0052	0,9825
363	0,7391	- 6,3484	+ 40,674	- 116,4326	+ 119,4873	0,0140	0,9863

Donde D.E. es desviación standard y C.C. es coeficiente de correlación.

TABLA 27

Dodecil sulfato sódico T=298,15° K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^3$	$x_2 \cdot 10^3$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,106	0,4267	0,091	1,91	1,90	0,1005	0,9981	0,00015
0,212	0,3994	0,169	3,82	3,80	0,1695	0,9962	0,00033
0,297	0,3879	0,230	5,35	5,32	0,2087	0,9947	0,00050
0,361	0,3780	0,273	6,50	6,46	0,2315	0,9935	0,00067
0,421	0,3793	0,319	7,58	7,52	0,2492	0,9925	0,00078
0,488	0,3799	0,371	8,78	8,71	0,2661	0,9913	0,00091
0,661	0,3694	0,488	11,90	11,76	0,3031	0,9882	0,00128
0,799	0,3555	0,568	14,38	14,18	0,3312	0,9858	0,00164
0,855	0,3623	0,620	15,39	15,16	0,3427	0,9848	0,00181
0,992	0,3511	0,697	17,86	17,54	0,3690	0,9825	0,00226
1,090	0,3464	0,755	19,62	19,24	0,3832	0,9808	0,00252

TABLA 23

Dodecil sulfato sódico $T = 318,15^{\circ}\text{K}$

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^3$	$x_2 \cdot 10^3$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,106	0,4348	0,089	1,91	1,90	0,1387	0,9981	0,00022
0,206	0,4052	0,167	3,71	3,69	0,2769	0,9963	0,00053
0,272	0,3960	0,215	4,90	4,87	0,3244	0,9951	0,00070
0,349	0,3906	0,272	6,28	6,24	0,3582	0,9938	0,00092
0,460	0,3791	0,349	8,28	8,21	0,3929	0,9918	0,00129
0,532	0,3820	0,406	9,58	9,49	0,4154	0,9905	0,00150
0,652	0,3816	0,498	11,74	11,60	0,4569	0,9884	0,00189
0,700	0,3789	0,530	12,60	12,44	0,4726	0,9876	0,00210
0,794	0,3701	0,602	14,29	14,09	0,5029	0,9859	0,00242
0,898	0,3584	0,665	16,16	15,91	0,5263	0,9841	0,00276
0,962	0,35,36	0,680	17,32	17,02	0,5358	0,9830	0,00301
1,011	0,3532	0,714	18,20	17,87	0,5411	0,9821	0,00319

TABLA 29

Dodecil sulfato sódico T = 333,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^3$	$x_2 \cdot 10^3$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,106	0,4458	0,095	1,91	1,90	0,2307	0,9981	0,00035
0,206	0,4059	0,167	3,71	3,69	0,3509	0,9963	0,00071
0,272	0,3955	0,215	4,90	4,87	0,3983	0,9951	0,00090
0,349	0,3979	0,278	6,28	6,24	0,4376	0,9938	0,00114
0,460	0,3954	0,364	8,28	8,21	0,4823	0,9918	0,00154
0,532	0,3911	0,416	9,58	9,49	0,5095	0,9905	0,00177
0,652	0,3911	0,510	11,74	11,60	0,5527	0,9884	0,00216
0,700	0,3876	0,543	12,60	12,44	0,5683	0,9876	0,00236
0,794	0,3745	0,594	14,29	14,09	0,5934	0,9859	0,00255
0,898	0,3753	0,674	16,16	15,91	0,6121	0,9841	0,00305
0,962	0,3804	0,732	17,32	17,02	0,6232	0,9830	0,00333
1,011	0,3813	0,771	18,20	17,87	0,6283	0,9821	0,00350

TABLA 30

Dodecil sulfato Sódico T = 363,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^3$	$x_2 \cdot 10^3$	$-\ln Y_2$	x_1	$\ln Y_1$
0,106	0,4666	0,099	1,91	1,90	0,2924	0,9981	0,00045
0,212	0,4168	0,177	3,82	3,80	0,4524	0,9962	0,00092
0,297	0,4039	0,240	5,35	5,32	0,5274	0,9947	0,00125
0,361	0,4029	0,291	6,50	6,46	0,5670	0,9935	0,00149
0,421	0,4053	0,341	7,53	7,52	0,5967	0,9925	0,00170
0,488	0,4049	0,395	8,78	8,71	0,6253	0,9913	0,00192
0,661	0,4001	0,529	11,90	11,76	0,6871	0,9882	0,00256
0,799	0,4050	0,647	14,38	14,13	0,7238	0,9858	0,00303
0,855	0,4104	0,702	15,39	15,16	0,7347	0,9848	0,00319
0,992	0,4153	0,824	17,86	17,54	0,7565	0,9825	0,00354
1,090	0,4123	0,899	19,62	19,24	0,7824	0,9808	0,00397

TABLA 31

Dodecil sulfato sódico

Valores de los coeficientes empíricos de la ecuación que se relaciona el coeficiente osmótico con la molalidad teórica.
 El grado del polinomio viene expresado por el subíndice del último coeficiente empírico.

123

T(K)	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	D.E.	C.C.
298	0,4736	- 0,5856	+ 1,2700	- 1,2966	+ 0,4678	-----	0,0028	0,9998
318	0,5312	- 1,2554	+ 3,4984	- 3,9633	+ 1,5402	-----	0,0029	0,9998
333	0,5652	- 1,5729	+ 6,2461	- 11,6836	+ 10,0750	- 3,2332	0,0029	0,9997
363	0,5986	- 1,8223	+ 6,5469	- 11,2441	+ 9,1992	- 2,8671	0,0035	0,9982

Donde D.E. es desviación standard y C.C. es coeficiente de correlación

TABLA 32

Tetradecil sulfato sódico T= 310,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1^*	$\ln \gamma_1$
0,016	0,1488	0,0048	2,88	2,88	0,0747	0,9997	0,000015
0,031	0,1145	0,0071	5,58	5,58	0,1322	0,9994	0,000035
0,048	0,0940	0,0090	8,64	8,63	0,1847	0,9991	0,000075
0,064	0,0864	0,0111	11,52	11,51	0,2232	0,9988	0,000105
0,079	0,0790	0,0125	14,22	14,20	0,2514	0,9986	0,000145
0,096	0,0774	0,0149	17,28	17,25	0,2756	0,9983	0,000185
0,112	0,0756	0,0169	20,16	20,12	0,2926	0,9980	0,000215
0,127	0,0744	0,0189	22,86	22,81	0,3049	0,9977	0,000235
0,143	0,0743	0,0214	25,74	25,67	0,3158	0,9974	0,000265
0,161	0,0753	0,0243	28,98	28,90	0,3271	0,9971	0,000295
0,176	0,0750	0,0264	31,58	31,58	0,3373	0,9968	0,000325
0,193	0,0739	0,0285	34,74	34,62	0,3517	0,9965	0,000365

TABLA 33

Tetradecil sulfato sódico T= 318,15 K

m	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,016	0,1938	0,0061	2,88	2,88	0,1027	0,9997	0,000025
0,032	0,1508	0,0097	5,76	5,76	0,1853	0,9994	0,000060
0,047	0,1270	0,0119	8,46	8,46	0,2469	0,9992	0,000102
0,063	0,1122	0,0141	11,36	11,36	0,2980	0,9989	0,000153
0,080	0,1071	0,0171	14,40	14,38	0,3387	0,9986	0,000205
0,095	0,1054	0,0200	17,10	17,07	0,3655	0,9983	0,000258
0,111	0,1044	0,0232	19,98	19,94	0,3870	0,9980	0,000286
0,130	0,1020	0,0265	23,40	23,35	0,4066	0,9977	0,000329
0,144	0,1026	0,0296	25,92	25,85	0,4194	0,9974	0,000362
0,153	0,1037	0,0317	27,54	27,46	0,4277	0,9973	0,000384
0,174	0,0970	0,0338	31,32	31,22	0,4506	0,9969	0,000454
0,193	0,0876	0,0348	34,74	34,62	0,4793	0,9965	0,000545

TABLA 34

Tetradecil sulfato sódico T= 333,15 K

\bar{m}	ϕ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,016	0,2503	0,0080	2,88	2,88	0,1417	0,9997	0,00003
0,032	0,1669	0,0107	5,76	5,76	0,2561	0,9994	0,00008
0,047	0,1450	0,0136	8,46	8,45	0,3416	0,9991	0,00014
0,063	0,1283	0,0162	11,34	11,33	0,4129	0,9989	0,00021
0,080	0,1195	0,0191	14,40	14,38	0,4698	0,9986	0,00028
0,095	0,1161	0,0221	17,10	17,07	0,5072	0,9983	0,00034
0,111	0,1272	0,0282	19,98	19,94	0,5372	0,9980	0,00040
0,130	0,1113	0,0289	23,40	23,35	0,5641	0,9977	0,00045
0,144	0,1103	0,0318	25,92	25,85	0,5810	0,9974	0,00050
0,153	0,1107	0,0339	27,54	27,46	0,5919	0,9973	0,00053
0,174	0,1074	0,0374	31,32	31,22	0,6208	0,9969	0,00061
0,193	0,1041	0,0402	34,74	31,62	0,6567	0,9965	0,00073

TABLA 35

Tetradecil sulfato sódico T= 363,15 K

m	θ	\bar{m}	$n_2/n_1 \cdot 10^4$	$x_2 \cdot 10^4$	$-\ln \gamma_2$	x_1	$\ln \gamma_1$
0,016	0,3179	0,0102	2,88	2,38	0,1806	0,9997	0,00004
0,031	0,2174	0,0135	5,58	5,58	0,3191	0,9994	0,00010
0,048	0,1735	0,0167	8,64	8,63	0,4439	0,9991	0,00019
0,064	0,1589	0,0203	11,52	11,51	0,5361	0,9988	0,00028
0,079	0,1541	0,0243	14,22	14,20	0,6025	0,9986	0,00037
0,096	0,1450	0,0278	17,28	17,25	0,6594	0,9983	0,00046
0,112	0,1362	0,0305	20,16	20,12	0,6994	0,9980	0,00053
0,127	0,1369	0,0348	22,86	22,81	0,7287	0,9977	0,00060
0,143	0,1311	0,0375	25,74	25,67	0,7553	0,9974	0,00066
0,161	0,1303	0,0420	28,98	28,90	0,7844	0,9971	0,00074
0,176	0,1282	0,0451	31,68	31,58	0,8122	0,9968	0,00081
0,193	0,1258	0,0486	34,74	34,62	0,8520	0,9965	0,00095

TABLA 36

Tetradecil sulfato sódico

Valores de los coeficientes empíricos de la ecuación que relaciona el coeficiente osmótico con la molalidad teórica
 El grado del polinomio viene expresado por el subíndice del último coeficiente empírico.

T(K)	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	D.E.	C.C.
310	+ 0,1807	- 2,5631	+ 19,9734	- 49,3184	0,002634	0,9926
318	+ 0,1767	- 2,0364	+ 16,4144	- 42,2366	0,00246	0,9988
333	+ 0,3042	- 4,8917	+ 40,0526	- 104,9921	0,00943	0,9908
363	+ 0,3868	- 6,2155	+ 49,4582	- 126,8823	0,01114	0,9776

Donde D.E. es desviación standard y C.C. es coeficiente de correlación

IV. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

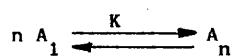
DISCUSION

Muchas moléculas o iones, bajo condiciones experimentales adecuadas (disolvente, temperatura, concentración, aditivos, etc.) forman partículas de mayor peso molecular.

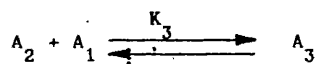
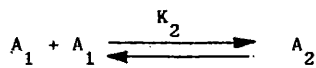
La asociación se define como un proceso de formación de partículas de mayor peso molecular a partir de unidades de menor peso, siendo las uniones que determinan la asociación, uniones de tipo físico (fuerzas de - Vander Waals, interacciones entre dipolos, puentes de hidrógeno, etc.) pero nunca de tipo químico (enlace iónico o covalente) ya que entonces el proceso se denomina polimerización.

Se puede distinguir dos tipos básicos de mecanismos de asociación (Ts'0-Chan, 1964; Ts'0 et al. 1963 ; Mukerjee y Ghosh 1970): el cerrado y el abierto o indefinido.

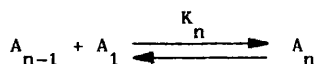
El primero puede expresarse mediante el equilibrio



mientras que el segundo por



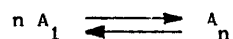
.....



donde A_1, A_2, \dots, A_n designan el monómero, dímero, \dots , n-mero, respectivamente, y K_i las constantes de equilibrio de asociación de los distintos procesos.

Empleando a estos dos tipos básicos de asociación propondremos varios modelos teóricos que nos servirán para explicar los resultados experimentales obtenidos con diferentes detergentes en disolución acuosa por osmometría de presión de vapor (VPO).

Modelo 1. En este modelo se supone que la asociación ocurre según un mecanismo cerrado



es decir, que se forma una única especie asociada compuesta de n moléculas. En este caso la molalidad osmótica calculada, \bar{m}_{calc} , vendrá dada por

$$\bar{m}_{\text{calc}} = m_1 + K m_1^n$$

siendo

$$K = \frac{m_n}{m_1^n}$$

Modelo 2. Este modelo y los siguientes se basan en la suposición de que el mecanismo básico de asociación es del tipo abierto. Aquí supondremos que todas las constantes de equilibrio de asociación son iguales, es decir,

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K$$

La molalidad osmótica calculada será

$$\bar{m}_{\text{calc}} = m_1 \frac{(K m_1)^n - 1}{K m_1 - 1}$$

Modelo 3. En este caso se considera la constante de equilibrio de dimerización independiente, mientras que las otras constantes de equilibrio de asociación son iguales. En este caso,

$$\bar{m}_{\text{calc}} = m_1 \frac{K_2 m_1^2 \left[(K m_1)^{n-1} - 1 \right]}{(K m_1 - 1)}$$

La expresión de la constante de equilibrio vendrá dada por

$$K = K_2 (K_x)^{n-2}$$

Modelo 4. Aquí consideramos que la constante de equilibrio de dimerización es independiente y que las otras constantes de equilibrio de asociación están relacionadas entre si por la expresión

$$K_x = \frac{q}{x}$$

siendo q un parámetro empírico.

La constante total vendría dada por

$$K = K_2 \prod_{x=3}^n \left(\frac{q}{x} \right) = 2K_2 \frac{q^{n-2}}{n!}$$

De esta forma hacemos que las constantes de equilibrio de asociación disminuyan a medida que lo hace el número de especies que se asocian, x, de forma que cuando x tiende a infinito ($x \rightarrow \infty$) se tiene que la constante de equilibrio de asociación tiende a cero ($K \rightarrow 0$). Para este modelo se obtiene que la molalidad osmótica calculada vale

$$\bar{m}_{\text{calc}} = m_1 + 2K_2 \sum_{x=2}^n \left(\frac{q^{x-2}}{x!} \right) m_1^x$$

Modelo 5. Este modelo es semejante al anterior, excepto que - las constantes de equilibrio de asociación, en vez de disminuir al aumentar las especies que se asocian, x , aumentan. Estas constantes de equilibrio de asociación, excepto la de dimerización están relacionadas por la expresión

$$K_x = \frac{q(x-2)}{(x-1)}$$

El producto de las constantes vendrá expresado por

$$K = K_2 \prod_{x=3}^n q \frac{(x-2)}{(x-1)} = K_2 \frac{q^n}{n}$$

Donde $K \rightarrow q$ cuando $x \rightarrow \infty$

El modelo adecuado para explicar el equilibrio de un sistema será aquel que cuya molalidad osmótica calculada, \bar{m}_{calc} , coincida o sea semejante a la osmolalidad \bar{m} determinada experimentalmente.

Para determinar cuál es el modelo que mejor se ajusta a los valores experimentales obtenidos, se procede a minimizar en cada uno de los modelos la función

$$U = \sum_{x=1}^s (\bar{m}_{x, \text{obs}} - \bar{m}_{x, \text{calc}})^2$$

en donde s representa el número de puntos experimentales utilizados. Para minimizar la función U fue necesario utilizar el Computador del Ministerio de Educación y Ciencia y escribir el correspondiente programa en Fortran V. La puesta a punto del programa representó un trabajo de más de un año dado la complejidad de éste, ya que la función $\bar{m}_{x, \text{calc}}$ depen-

de de varias variables. En el Apéndice, al final de esta Memoria, damos - el listado completo del programa que consta de un programa principal y 19 subrutinas.

Si queremos comparar los distintos modelos entre sí, es necesario utilizar la siguiente función (Lietzke y Stoughton 1962)

$$\sigma = \left(\frac{U_{\min}}{s - p} \right)^{1/2}$$

donde el parámetro s tiene el mismo significado que en el caso anterior y p es el número de constantes independientes que se utilizan en cada modelo que vale la unidad para los dos primeros modelos y 2 para los restantes. En las Tablas 37 - 49 se dan los valores del número medio de iones que se asocian, \bar{n} , la constante de dimerización, K_2 , la de multimerización, K , y los parámetros q y σ encontrados para los distintos sistemas estudiados en función de la temperatura.

Tabla 37. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de la constante de equilibrio de dimerización, K_2 , y n -merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 298 K, para el desoxicolato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-1}, q^*$	$\sigma \cdot 10^3$
1	3	-----	1,23	7,52
2	3	-----	1,18	8,22
3	6	2,75	4,83	4,38
4	10	1,98	2,17 *	2,75
5	17	0,77	1,44 *	7,74

*) los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 38. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 318 K para el desoxicolato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-1}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	3	---	1,12	8,12
2	3	---	1,15	10,03
3	4	2,68	3,85	9,15
4	7	1,52	1,72 *	2,23
5	15	0,73	1,37 *	4,27

*) Los valores de q son los señalados con asterisco.

Tabla 39. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de la constante de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 333 K, para el desoxicolato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-1}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	3	---	1,03	14,31
2	3	---	1,09	9,25
3	3	4,17	4,68	8,86
4	6	1,43	1,59 *	2,57
5	10	7,25	1,08 *	7,68

*) los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 40. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} ,

de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 363 K, para el desoxicolato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-1}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	3	---	0,97	6,31
2	3	---	1,07	9,16
3	3	3,95	4,18	5,79
4	4	1,27	1,36 *	2,13
5	10	6,99	1,02 *	7,82

* Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 41. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 298 K, para el dodecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K, 10^{-2} q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	50	----	0,08	7,25
2	55	----	0,12	6,12
3	62	2,51	2,02	4,28
4	65	4,72	1,55 *	1,37
5	62	1,39	1,65 *	2,88

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 42. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 310 K, para el dodecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-2} q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	48	---	0,07	3,68
2	53	---	0,11	7,94
3	60	2,10	2,00	1,40
4	63	4,19	1,73 *	1,23
5	59	0,90	1,59 *	1,33

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 43 . Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de demerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 318 K, para el dodecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-2} q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	47	----	0,06	3,84
2	53	----	0,10	7,88
3	58	1,80	1,89	1,30
4	62	3,95	1,23 *	1,12
5	59	0,31	1,52 *	1,74

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 44 . Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 333 K, para el dodecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-2} q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	42	----	0,04	3,85
2	48	----	0,08	7,97
3	53	1,56	1,75	1,47
4	58	3,48	1,04 *	1,25
5	52	0,63	1,47 *	1,88

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco

Tabla 45. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización K_n , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 363 K, para el dodecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K_n 10^{-2} q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	43	----	0,03	6,01
2	47	----	0,05	4,60
3	51	1,19	0,53	2,11
4	55	2,91	0,71 *	1,38
5	50	0,92	1,35 *	1,75

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 46. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 310 K, para el tetradecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-1}$	$K \cdot 10^{-4}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	116	----	1,13	7,89
2	117	----	1,50	5,15
3	129	2,65	2,01	2,01
4	135	3,00	3,54 *	1,16
5	130	2,17	1,97 *	1,79

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 47. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 318 K, para el tetradecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-4}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	113	----	0,99	9,03
2	117	----	1,30	5,27
3	124	1,75	1,87	3,77
4	133	2,66	3,04 *	1,26
5	127	1,93	2,61 *	2,16

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Tabla 48. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 333 K, para el tetradecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-4}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	112	----	0,83	8,17
2	115	----	1,02	6,25
3	123	2,07	1,60	4,13
4	131	2,36	2,60 [*]	0,75
5	125	1,79	2,39 [*]	2,26

*) Los Valores de q son los señalados con un asterisco

Tabla 49. Valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , de las constantes de equilibrio de dimerización, K_2 , y n-merización, K , y de los parámetros q y σ para los distintos modelos, a 363 para el tetradecilsulfato sódico.

modelo	\bar{n}	$K_2 \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-4}, q^*$	$\pm \sigma \cdot 10^3$
1	108	----	0,60	7,81
2	112	----	0,75	5,66
3	120	1,53	1,55	3,85
4	128	1,97	2,06 [*]	0,97
5	122	1,61	1,73 [*]	2,22

*) Los valores de q son los señalados con un asterisco.

Los valores del número medio de moléculas asociadas, \bar{n} , obtenidas con este método de cálculo se han comparado con los encontrados en la bibliografía (Powny y Addison, 1937; Goddard y Benson, 1957; Mysels y Princen, 1959; Mukerje y Mysels, 1971; Ekwall, Fontell y Sten, 1957; Small, 1968; Carey y Small, 1970).

Como puede verse en la tabla 50, la concordancia es muy aceptable. La comparación en todo el intervalo de temperatura medido no es posible debido a la inexistencia de estos valores en la bibliografía.

En lo que se refiere a las constantes de equilibrio de dimerización y multimerización, tampoco es posible la comparación debido, también a la inexistencia de valores bibliográficos.

De los distintos modelos teóricos de asociación estudiados, -- los resultados obtenidos con el ordenador parecen indicar que el mejor ajusta los datos experimentales es el modelo 4 (mecanismo abierto). Las consecuencias de que sea este mecanismo el que mejor describa los sistemas estudiados es que se va a obtener una distribución en el tamaño de las micelas; es decir, que las micelas son polidispersas en los que se refiere a su tamaño. Un resultado análogo han obtenido Corkill et al. (1969) y Elworthy y Mysels (1966) empleando diferentes técnicas físico químicas.

También hemos verificado que las constantes de equilibrio de asociación y el número medio de moléculas de detergente que se asocian para formar la micela no son magnitudes independientes. Esto puede comprobarse fácilmente observando las figuras 10 - 13, en donde hemos representado para todos los detergentes estudiados la variación de K_n y $\ln K_n$ en función de \bar{n} . En general, la ecuación que representa esta variación es del tipo $K_n = A \exp(B\bar{n})$, en donde A y B son dos constantes que se pueden determinar fácilmente de la ordenada en el origen y la pendiente, -- respectivamente. Sin embargo, al calcularlas nos encontramos que para -- nuestros tres detergentes, las constantes A y B toman los valores de ----

TABLA 50

Compuesto	\bar{n}	método utilizado	TK	Referencia
Dodecilsulfato sódico	62	difusión de luz	298	Mysels y Princen (1959)
	65-55	O V P	298-363	Esta memoria
Tetradecilsulfato sódico	138	Difusión de luz	298	Tartar y Lelong (1957)
	135-128	O V P	310-363	Esta memoria
Dexosicolato sódico	10-4	Espectro de emisión	298	Carey y Small (1970)
	10-4	O V P	298-363	Esta memoria

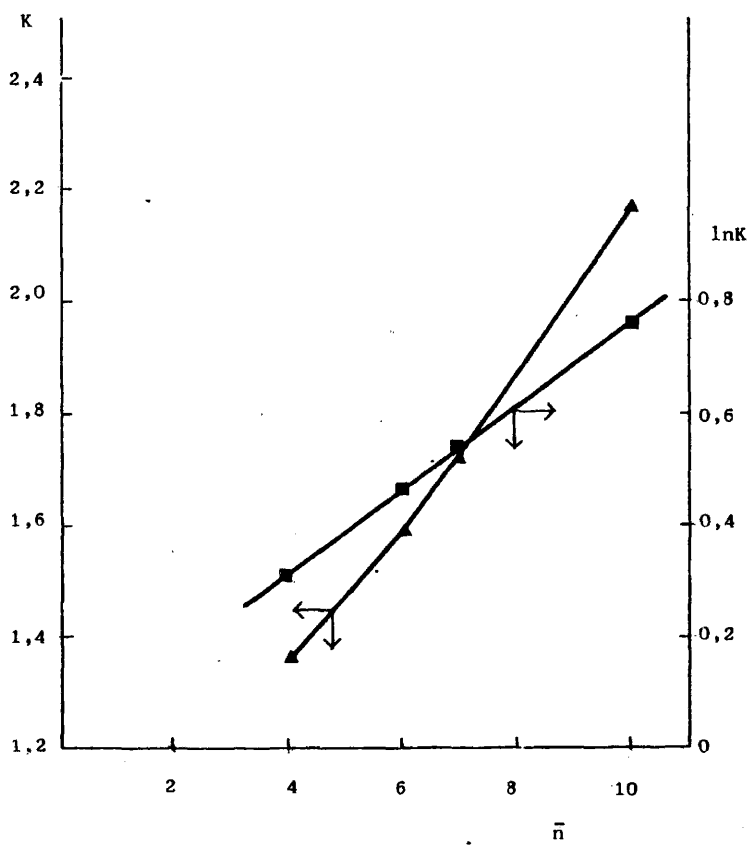


Figura 10

DESOXICOLATO SODICO

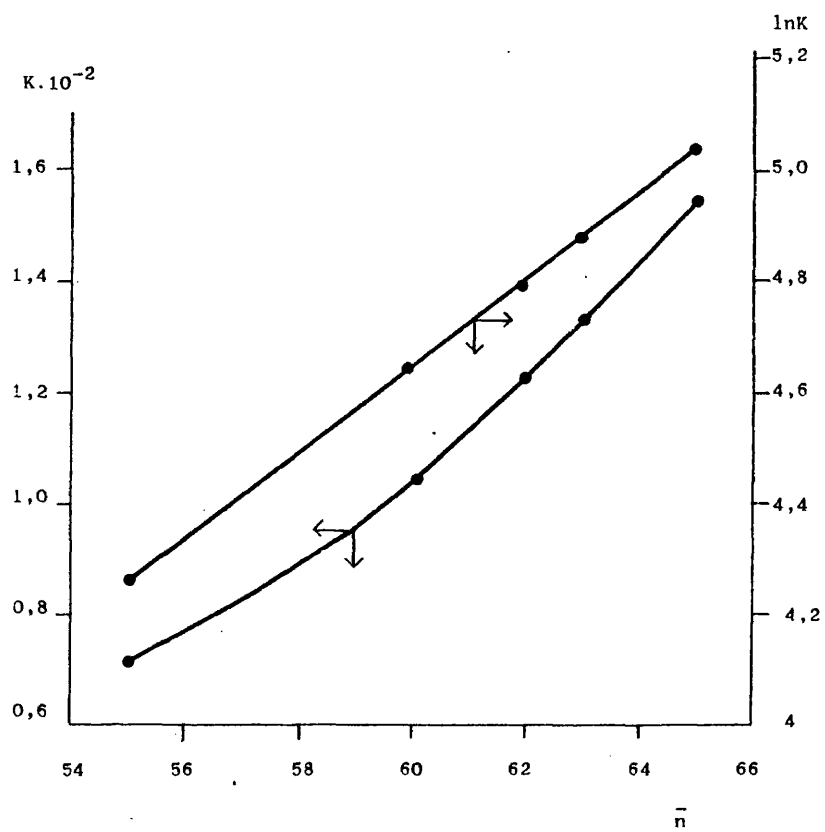


Figura 11

DODECILSULFATO SODICO

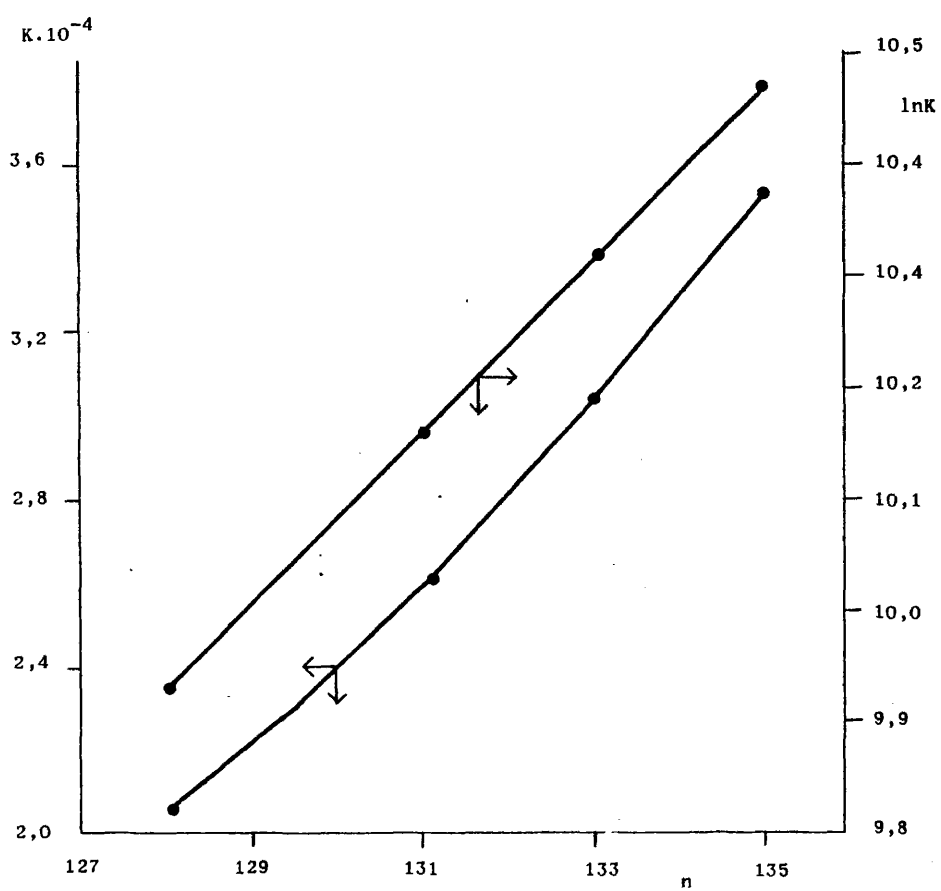


Figura 12

Tetradecilsulfato sódico

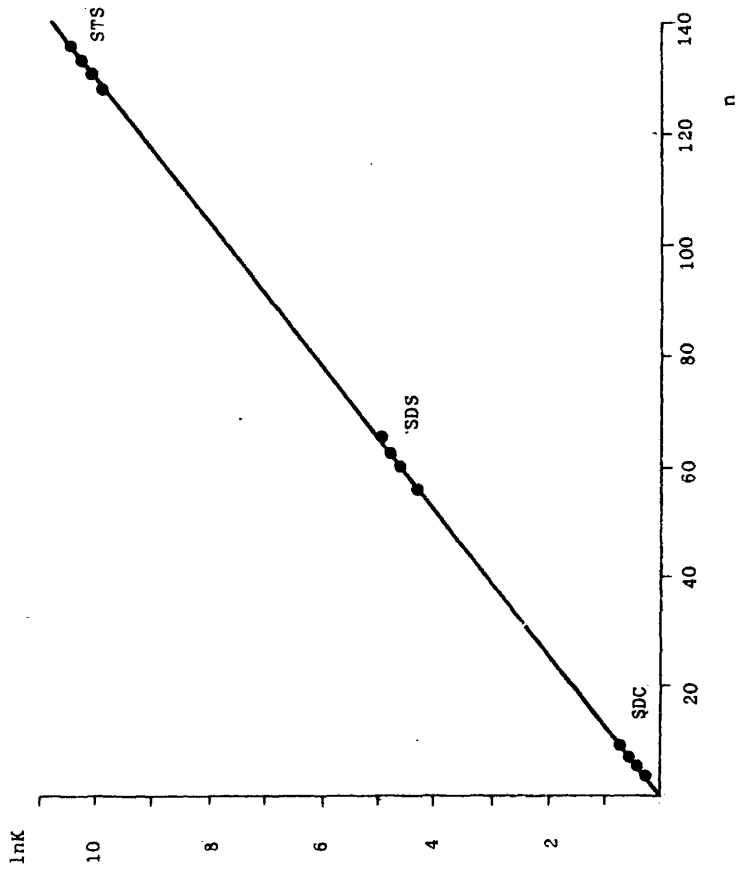


Figura 13

1 y $7.75 \cdot 10^{-2} \pm 0,05 \cdot 10^{-2}$; es decir, siguen una misma ecuación.

En la figura 13 hemos representado, para los tres sistemas estudiados a las distintas temperaturas, la variación del $\ln K_n$ en función de \bar{n} . Como puede verse, los puntos experimentales se alinean muy bien en una misma recta, lo que parece indicar que siguen una misma ley. Este resultado es muy importante porque, en el caso de que se trate de una ley general, es decir que la cumplan todos los detergentes iónicos, se podrá determinar, conociendo uno de los dos parámetros, el otro por interpolación. Por otra parte, las aplicaciones industriales serían inmediatas, ya que sería posible elegir el detergente adecuado para que en unas condiciones experimentales determinadas actúe eficazmente y elimine toda la suciedad del medio, lo que permitiría optimizar el precio del producto, con respecto al de la competencia.

En bibliografía se encuentra con frecuencia valores de \bar{n} para una gran variedad de detergentes, pero no así para las constantes de equilibrio de asociación lo que no nos está permitido como sería deseable, verificar nuestros resultados experimentales.

El incremento de entropía del proceso de asociación, ΔS , puede calcularse representando $\ln K_2$ en función del inverso de la temperatura y teniendo en cuenta las ecuaciones

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

$$\Delta G = -RT \ln K_2$$

En las figuras 14 y 15 puede verse la representación semilogarítmica de la constante de equilibrio de dimerización obtenida con el modelo 4. En la tabla 51 pueden verse los valores obtenidos de la entropía de dimerización y multimerización para el dodecil sulfato sódico, tetradecil sulfato sódico y desoxicolato sódico, a 298 K. Como puede observarse el incremento de entropía es muy pequeño y positivo. Esto se debe a dos con-

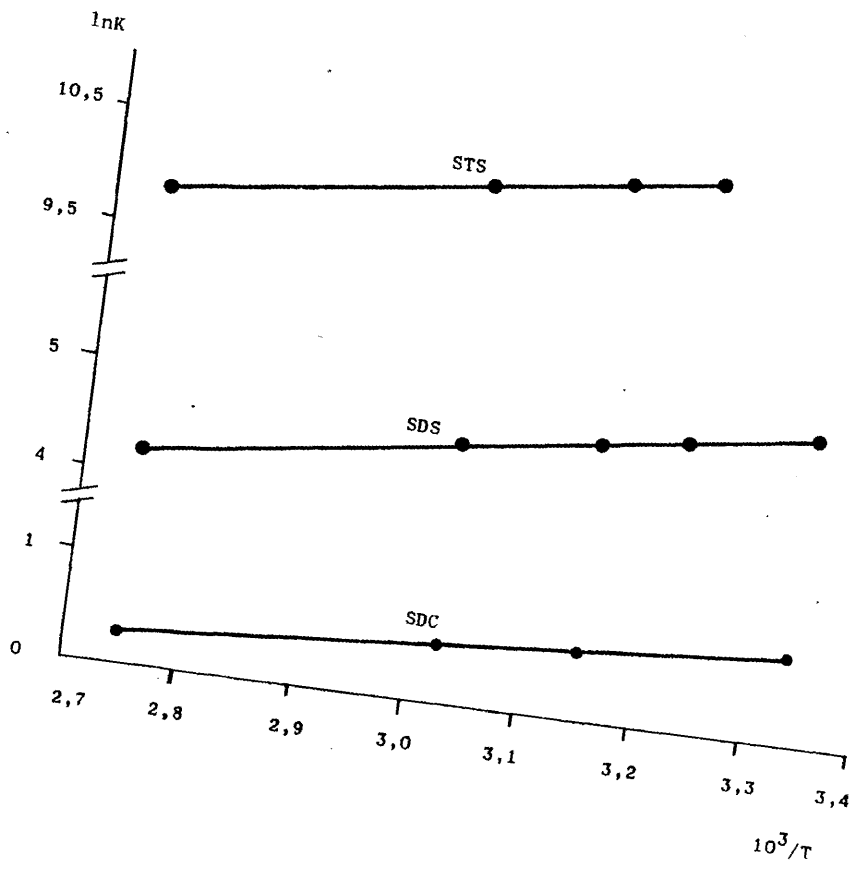


Figura 15

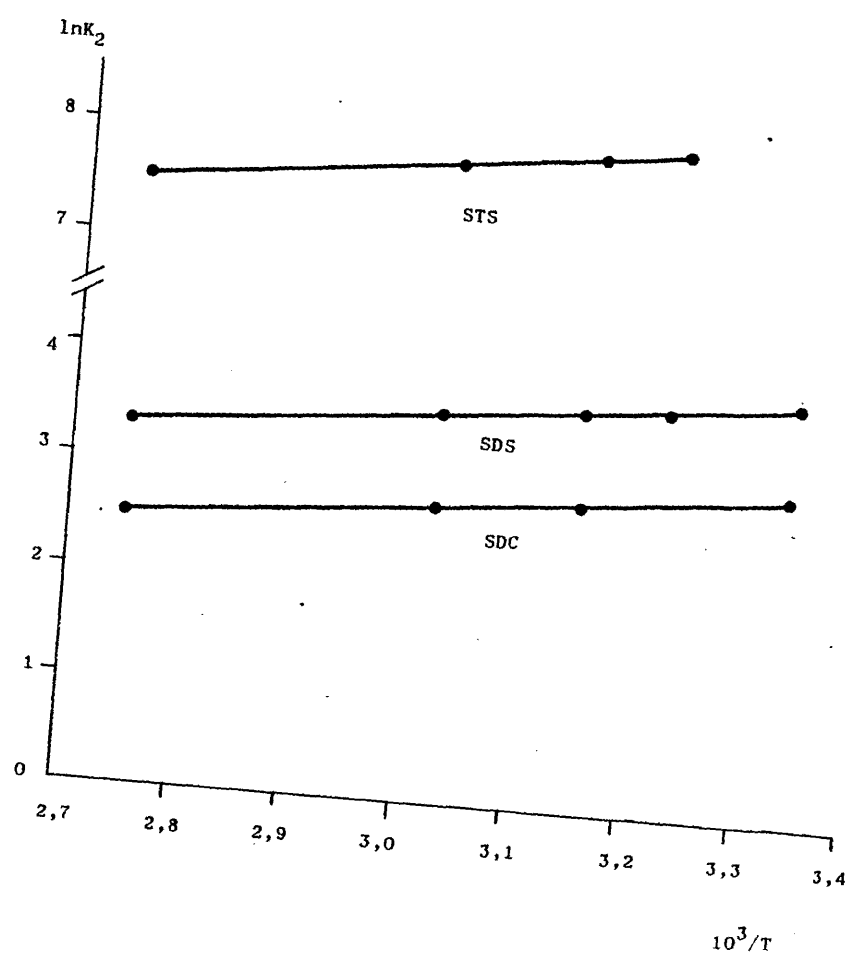


Figura 14

tribuciones, por una parte a la ordenación de las moléculas en el proceso de asociación y por otra parte el aumento de desorden de las moléculas de agua. El balance de estos sistemas indica que a pesar de que se

Tabla 51 Incremento de energía libre de Gibbs, entalpía y - entropía para los tres detergentes estudiados, a 298 K.

Detergente	dimerización			multimerización		
	ΔG kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔS J/molK	ΔG kJ/mol	ΔH kJ/mol	ΔS J/molK
Desoxicolato	- 7,02	-3,71	11,11	- 7,44	-5,16	7,65
Dodecilsulfato	- 9,61	-7,06	8,56	-12,57	-9,32	10,91
Tetradecilsulfato	-20,17	-7,21	43,49	-26,38	-9,30	57,32

produce una ordenación de las moléculas de detergente lo que significaría una disminución de la entropía, el desorden que experimentan las moléculas de agua como consecuencia de la formación de las micelas es mayor, de forma que un efecto compensa al otro. En nuestros sistemas se ve que el factor más importante es el segundo. No obstante, los valores de ΔS son muy pequeños -- (entre 8,56 y 43,49 J/molK; ó 2,05 y 10,39 cal/mol). Resultados análogos se han obtenido por otros autores, F.J. Carrión y J. Rivé (13ª jornada del --- C.E.D. Barcelona 1982) para disoluciones acuosas de laurilamina. Si comparamos el incremento de entropía que se produce entre los procesos de dimerización y multimerización se ve que a medida que aumenta el número de moléculas que se asocian,, ΔS aumenta. Este hecho también apoya el supuesto de que las moléculas de agua intervienen en el cómputo total de la variación de entropía.

También hemos determinado para nuestros sistemas la concentración micelar crítica (CMC) en función de la temperatura. Los resultados obtenidos pueden verse en la Figura 16. Asimismo, se incluyen en esta Figura: resul

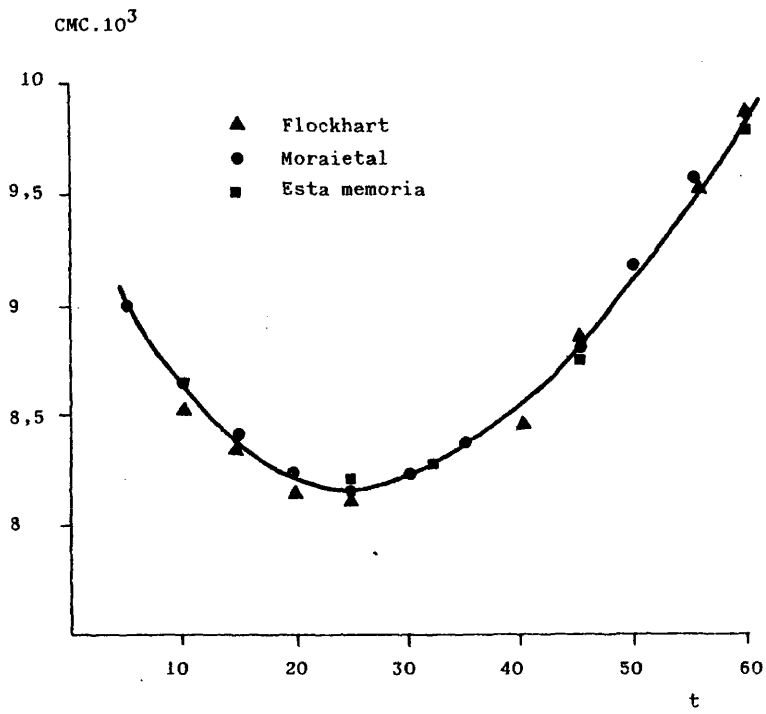


Figura 16

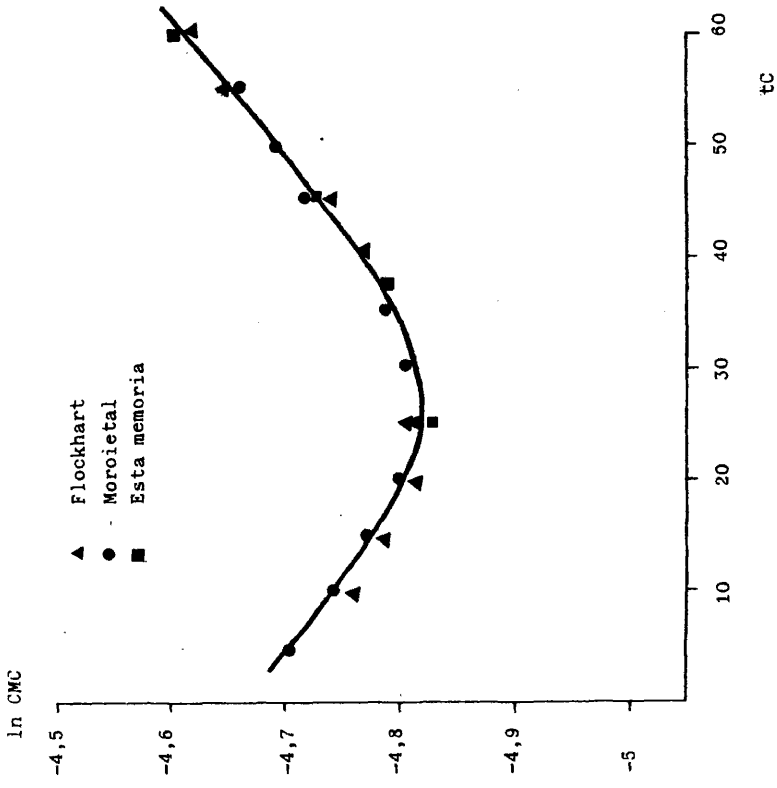


Figura 17

tados obtenidos por otros autores. Si comparamos los resultados, vemos que la osmometría de presión de vapor es capaz de dar valores de la CMC concordantes con los de otras técnicas experimentales.

Como puede verse en la Figura 16 , a medida que la temperatura aumenta la CMC lo hace también pero ligeramente.

Este comportamiento se ha observado también en otros detergentes iónicos Moroi et al (1975), Barry Russell (1972).

Como se observa en la figura 17 , existe una temperatura a la cual la CMC es mínima. Conforme nos alejamos de esta temperatura (T_{ambiente}) la CMC aumenta. Si tenemos en cuenta que para que se formen las micelas es necesario que las moléculas "choquen" entre sí, y que este "choque" tenga una duración mínima, la explicación es muy sencilla. A temperaturas bajas la movilidad de las moléculas de tensioactivo es pequeña (como consecuencia del aumento de viscosidad) con lo que disminuirá el número de choques necesarios para que se forme la micela.

Para aumentar este número de choques es preciso aumentar la concentración de la disolución y, en consecuencia la CMC es elevada. Al ir aumentando la temperatura aumenta la movilidad de las moléculas, y por tanto su número de choques, por lo que la CMC va disminuyendo. Sin embargo, existe una temperatura a la cual la movilidad de las moléculas es tan elevada que, aunque el número de choques es suficiente para que se forme la micela, la duración de las mismas no basta para lograr la estabilización de la micela, no basta para que actúen las fuerzas intermoleculares. El aporte energético producido al aumentar la temperatura desestabiliza las micelas. En consecuencia la CMC aumenta. Existirá una temperatura (mínimo de la curva) en que el número de choques y su duración serían los óptimos para una fácil formación y estabilización de las micelas: la CMC es mínima.

La variación térmica de la concentración micelar crítica nos permite calcular el calor de formación de las micelas, ΔH_m , utilizando la ecuación dada por Shinoda y Hutchinson (1962), donde los valores de K_g son cal-

culados por Moroi et al (1975)

$$\Delta H_m = -RT^2 (1 + K_g) (d \ln CMC / dT)$$

($d \ln CMC / dT$) es muy difícil de calcular en las inmediaciones del mínimo de la representación de $\ln CMC$ frente a T . Por este motivo hemos ajustado los puntos experimentales mediante un polinomio del tipo:

$$\ln CMC = a + b T + c T^2 + \dots$$

Para calcular el valor de ($d \ln CMC / dT$) hemos derivado en la función polinómica y sustituido T por sus valores correspondientes. Operando de esta forma hemos obtenido para ($d \ln CMC / dT$) el valor de $4,86 \cdot 10^{-3}$ que sustituido en la ecuación que nos expresa ΔH_m nos da los siguientes resultados.

T K	ΔH_m (kJ.mol ⁻¹)
298	-5,87
310	-6,24
318	-6,81
333	-7,83

Otro parámetro termodinámico que se ha calculado a partir de los datos obtenidos por osmometría de presión de vapor es el coeficiente de actividad. En efecto, según la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$SdT - Wdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

que a T y presión constante se puede escribir de la forma:

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

siendo el potencial químico $\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \phi_i \ln x_i$ y ϕ_i el coeficiente osmótico del componente i. Derivando el potencial químico y sustituyendo el resultado en la ecuación de Gibbs-Duhem obtenemos que

$$x_1 \ln x_1 d\phi_1 + x_1 \phi_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

que diferenciada con respecto a x_2 y teniendo en cuenta que $dx_1 = -dx_2$, da

$$x_1 \ln x_1 \left(\frac{d\phi_1}{dx_2} \right) + x_2 \left(\frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \right) - \phi_1 + 1 = 0$$

Para disoluciones diluidas $x_1 \rightarrow 1$ y $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$. Esto nos permite escribir la ecuación anterior de la forma

$$(1 - \phi_1) - x_2 \left(\frac{d\phi_1}{dx_2} \right) + x_2 \left(\frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \right) = 0$$

que integrada entre los límites 0 y x_2 permite calcular el coeficiente de actividad del soluto en función del coeficiente osmótico:

$$\ln \gamma_2 = (\phi_1 - 1) + \int_0^{x_2} (\phi_1 - 1) d \ln x_2$$

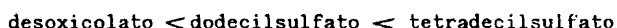
Por otra parte, sabemos que $\phi = 1 + \sum_{i=1}^j a_i m^i$, donde m es la mo

lidad teórica, que se conoce por pesada, y a_i son los coeficientes del polinomio que mejor ajusta la ecuación. Si utilizamos esta relación, se obtiene finalmente que

$$\ln \gamma = \sum_{i=1}^j \left(\frac{i+1}{i} \right) a_i m^i$$

Por lo tanto, utilizando las ecuaciones anteriores es posible calcular los coeficientes de actividad del soluto (detergente) y del disolvente (agua). En las figuras 18 a 23 puede verse el resultado obtenido para los distintos sistemas estudiados en esta Memoria. En todos ellos se observan desviaciones negativas de la ley de Raoult. Conocidos los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 y con la ayuda de la ecuación (48) podemos calcular la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , en el intervalo de temperatura 25-90°C (figuras 30 a 32).

En general, se observa que el valor absoluto de la energía libre de Gibbs de exceso varía de la siguiente manera:



este comportamiento es normal si tenemos en cuenta los grados de asociación de estos tres detergentes a una temperatura dada (vease Tablas 37-49).

En estas Tablas puede observarse que, a temperatura constante, el grado de asociación aumenta del desoxicolato sódico al tetradecil sulfato sódico. Como la energía libre de Gibbs de exceso lo que nos mide es realmente lo que se desvía un sistema de la idealidad, parece claro que cuanto mayor sea el grado de micelización menos idealmente se comportará el detergente.

Por otra parte, como puede observarse en las figuras 30 a 32, la energía libre de Gibbs de exceso para todos los detergentes a las distintas temperaturas medidas son negativas. Este hecho indica que entre el soluto y el disolvente existe una gran compatibilidad, lo cual era de esperar si se tiene en cuenta los resultados obtenidos anteriormente. Además, nos confirma

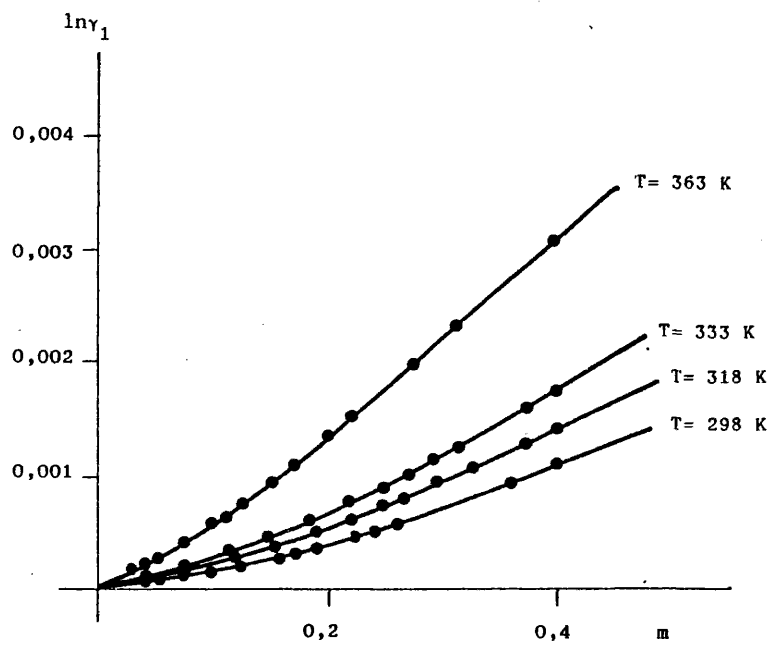


Figura 18

Desoxicolato sódico

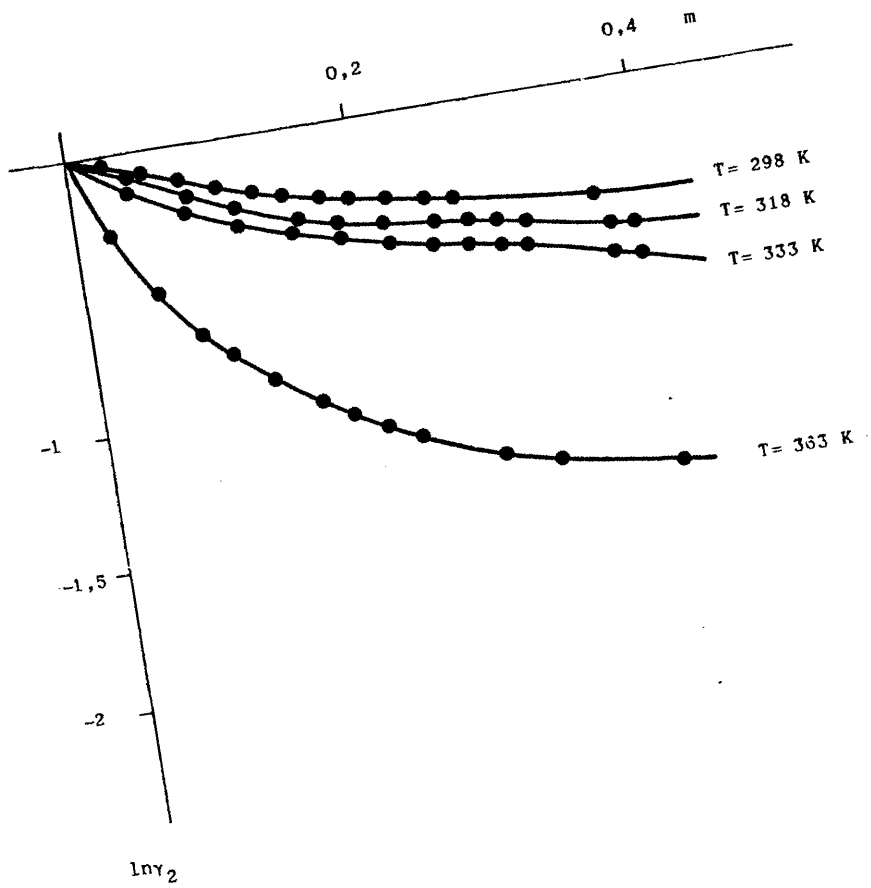


Figura 19
Desoxicolato sódico

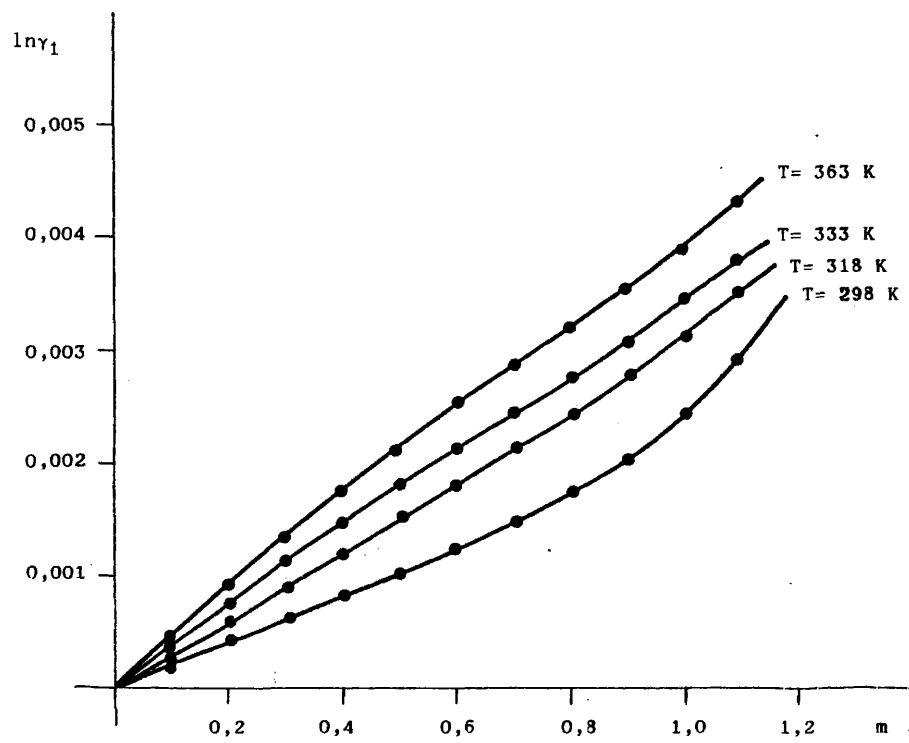


Figura 20
Dodecilsulfato sódico

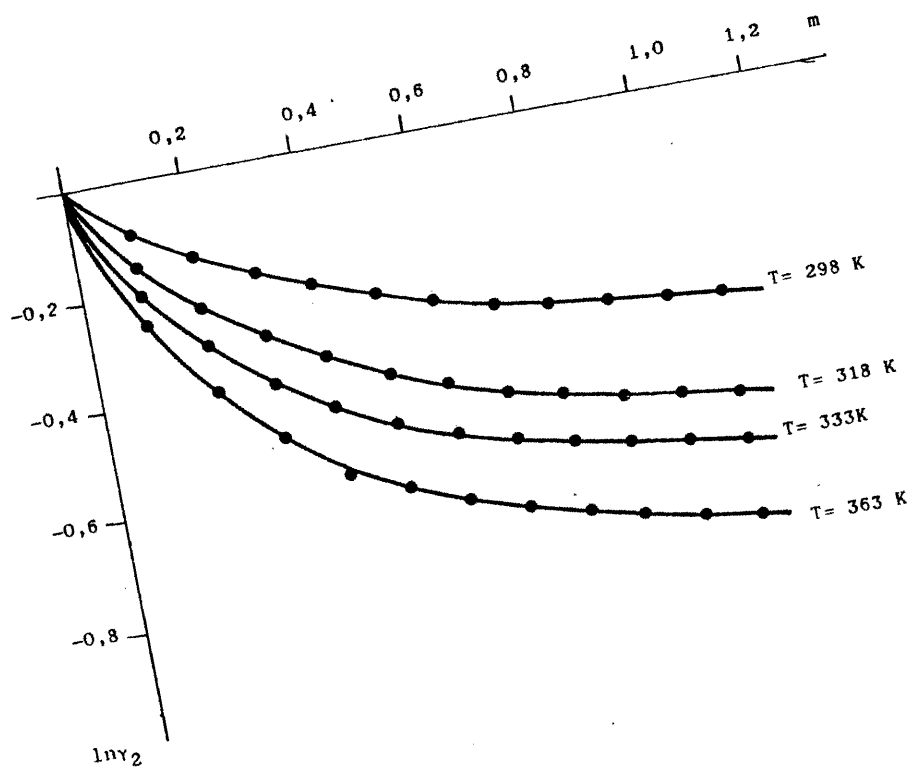


Figura 21
Dodecilsulfato sódico

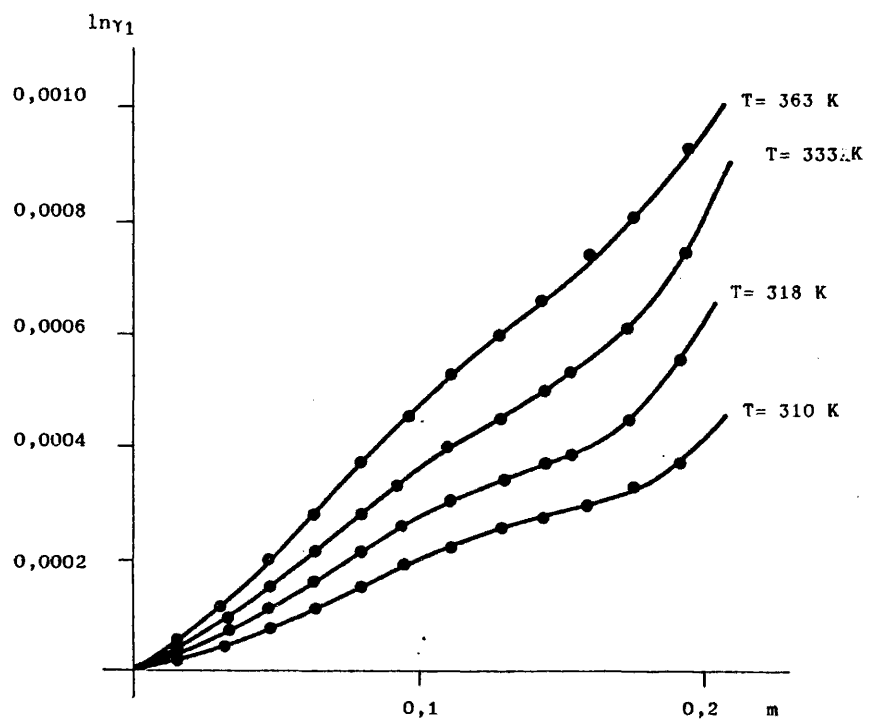


Figura 22
Tetradecilsulfato sódico

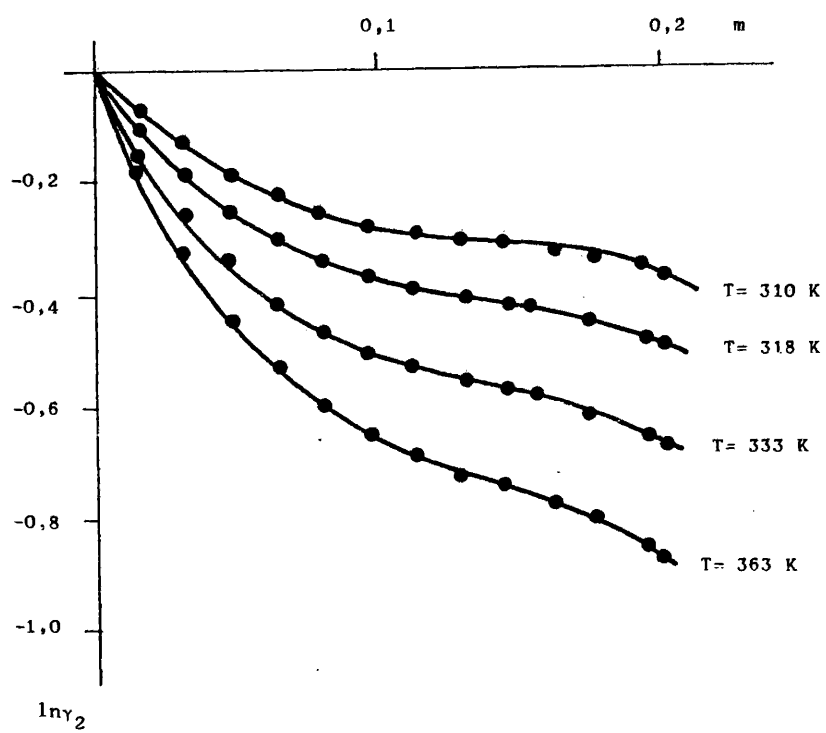


Figura 23

Tetradecilsulfato sódico

que el agua interviene activamente en la formación de las micelas (recuerde se los comentarios hechos sobre el incremento de entropía del proceso de dimerización y multimerización). Esto es lógico si tenemos en cuenta cuál es la configuración de las moléculas de detergente cuando se encuentran formando una micela: la cadena hidrocarbonada está situada hacia el interior de la micela y la porción polar ó iónica hacia fuera, es decir, hacia el medio de dispersión (agua). Son precisamente con estos grupos polares con los que interacciona el agua.

Para calcular cuantitativamente estas interacciones vamos a utilizar el parámetro de interacción soluto-disolvente, χ_{12} . Para calcularlo vamos a utilizar la ecuación dada por Guggenheim y Stokes (1969).

$$G^E = RTx_1x_2\chi_{12} = RTx_1(1-x_1)\chi_{12}$$

a partir de la pendiente de la representación de G^E en función del producto x_1x_2 ó $x_1(1-x_1)$.

Este coeficiente, característico del sistema a una temperatura dada, depende solamente de las interacciones moleculares del sistema; es, pues, posible utilizarlo para evaluar termodinámicamente la calidad de un disolvente frente a un detergente. En efecto, un mal disolvente tiene interacciones débiles con el detergente, lo que se traduce en un valor positivo de χ_{12} . Un buen disolvente, al contrario, presenta una gran afinidad por el detergente y los χ_{12} serán poco positivos o negativos.

Como puede verse en la figura 33, se obtienen siempre valores negativos del parámetro χ_{12} . Esto nos indica que entre el detergente y el agua existe una gran compatibilidad. Si comparamos los valores de χ_{12} obtenidos, a una temperatura constante, vemos que la máxima compatibilidad se produce con el desoxicolato sódico y la mínima con el tetradecil sulfato sódico. Esto era de esperar debido a que el número de monómeros incorporados a las micelas aumenta del desoxicolato sódico al tetradecil sulfato sódico

y, por lo tanto, el número de grupos iónicos de las micelas de este último son más elevados y la interacción detergente-agua es mayor.

Es interesante observar que la extrapolación de las tres rectas que representa la variación del parámetro de interacción χ_{12} en función de la temperatura se cortan en un punto común al valor de $\chi_{12} = 0.5$; en este punto se anula el segundo coeficiente del virial y, por lo tanto el sistema detergente agua se comporta como ideal. A esa temperatura, 175 K, todas las funciones de exceso se anulan también. Hay que señalar, sin embargo, que se trata de un punto hipotético, ya que a esta temperatura el agua está solidificada y las micelas, si es que se forman, esta aisladas.

Conocidos los valores de la energía libre de Gibbs de exceso y su variación con la temperatura podemos calcular también la entalpía y entropía de exceso, ΔH^E y ΔS^E , empleando las relaciones termodinámicas:

$$\Delta S^E = - \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial T} \right)_{p,x}$$

y

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

Los resultados obtenidos pueden verse en las figuras 34 a 47 y son los que podrían esperarse para estos sistemas.

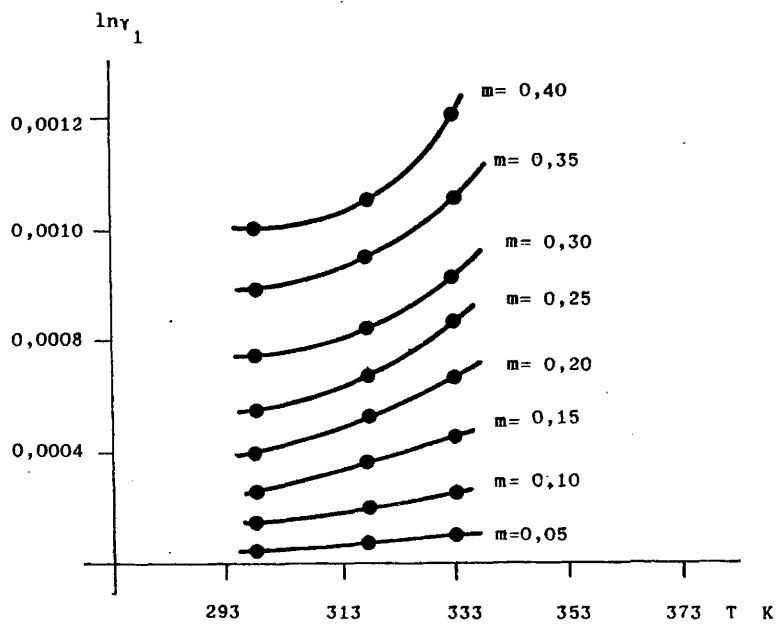


Figura 24

Desoxicolato sódico

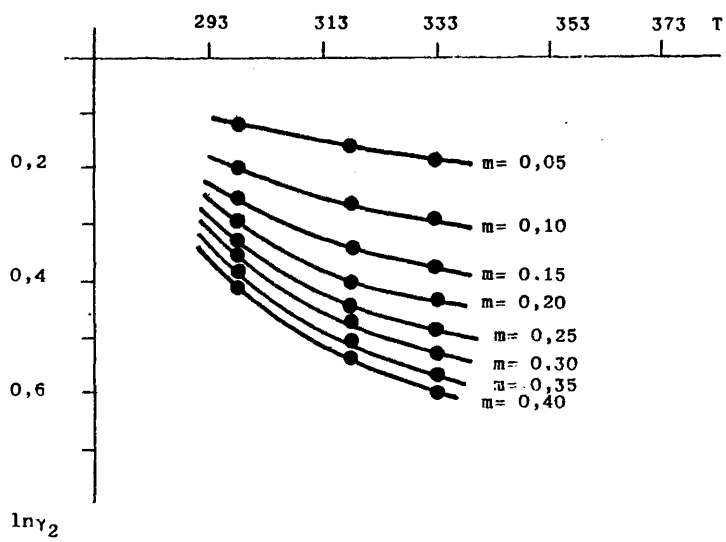


Figura 25
Desoxicolato sódico

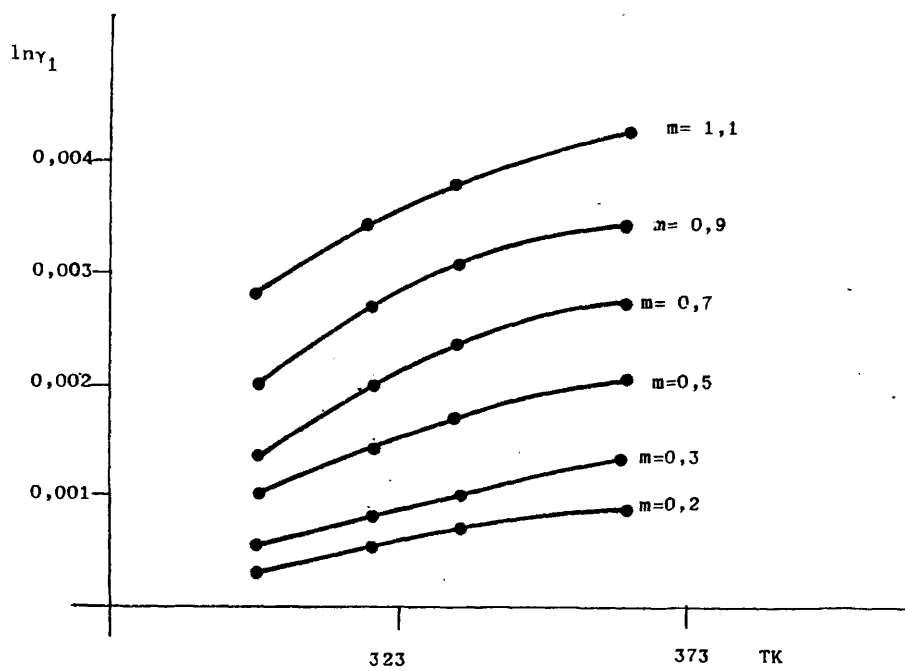


Figura 26
Dodecilsulfato sódico

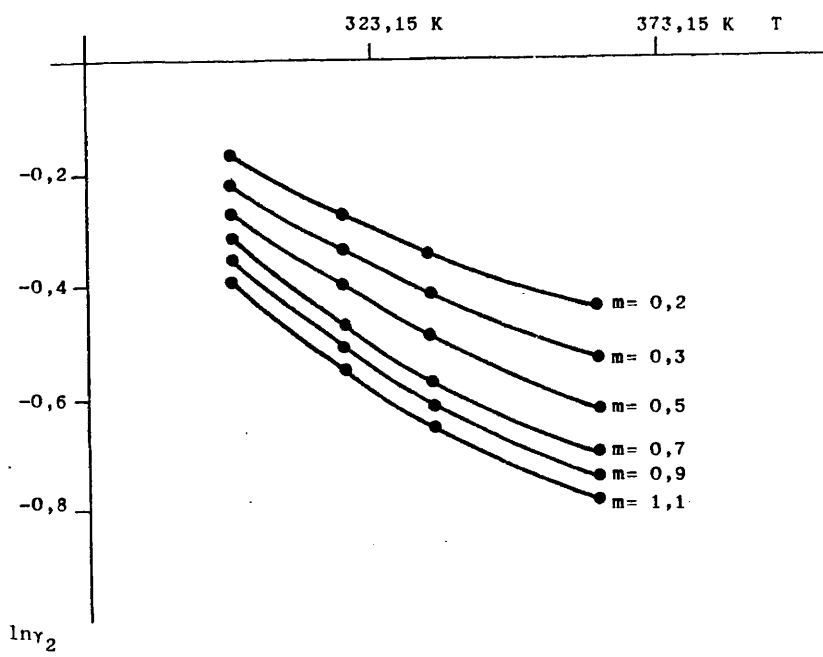


Figura 27
Dodecilsulfato sódico

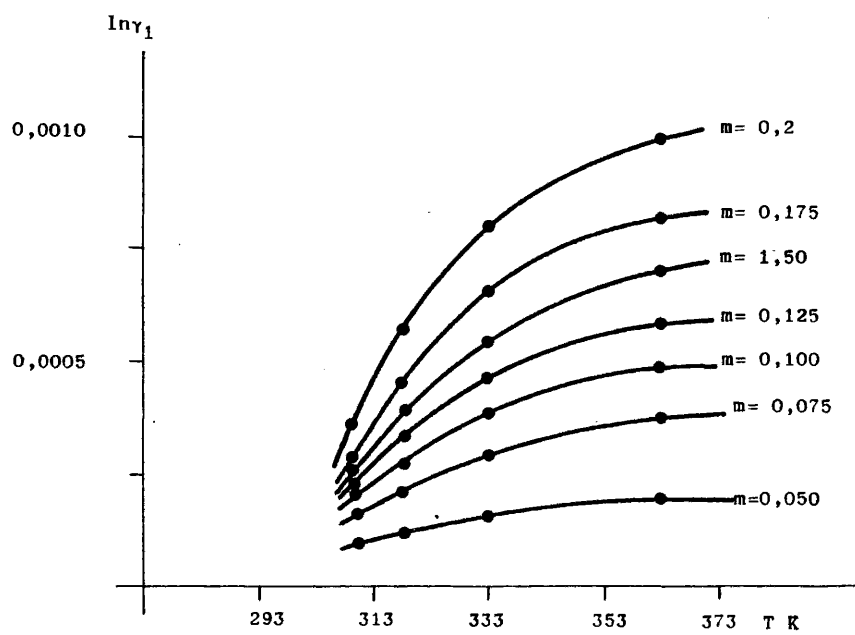


Figura 28

Tetradecilsulfato sódico

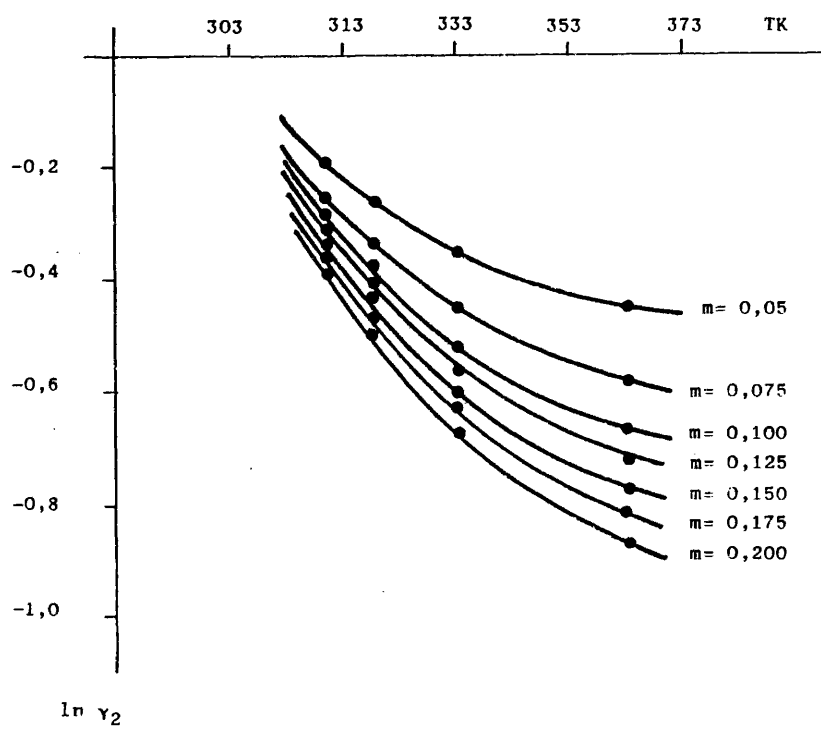


Figura 29
Tetradecilsulfato sódico

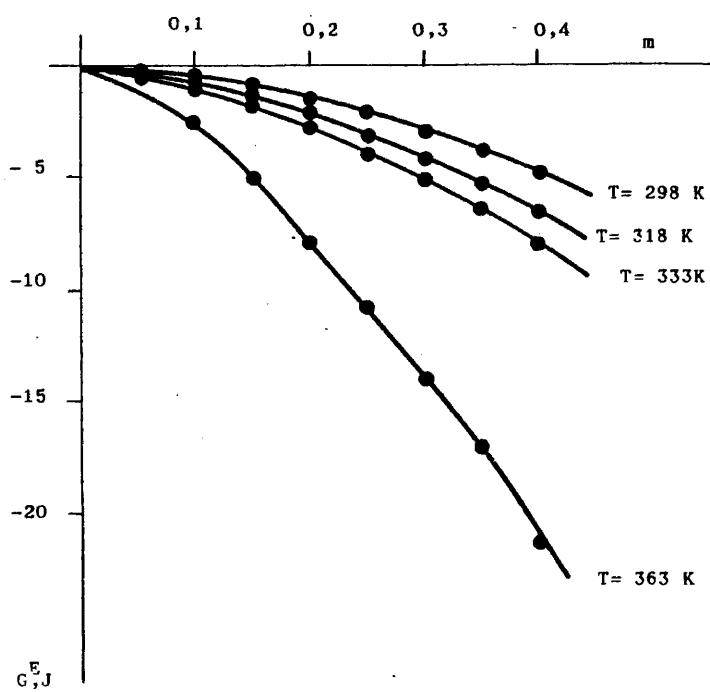


Figura 30
Desoxicolato sódico

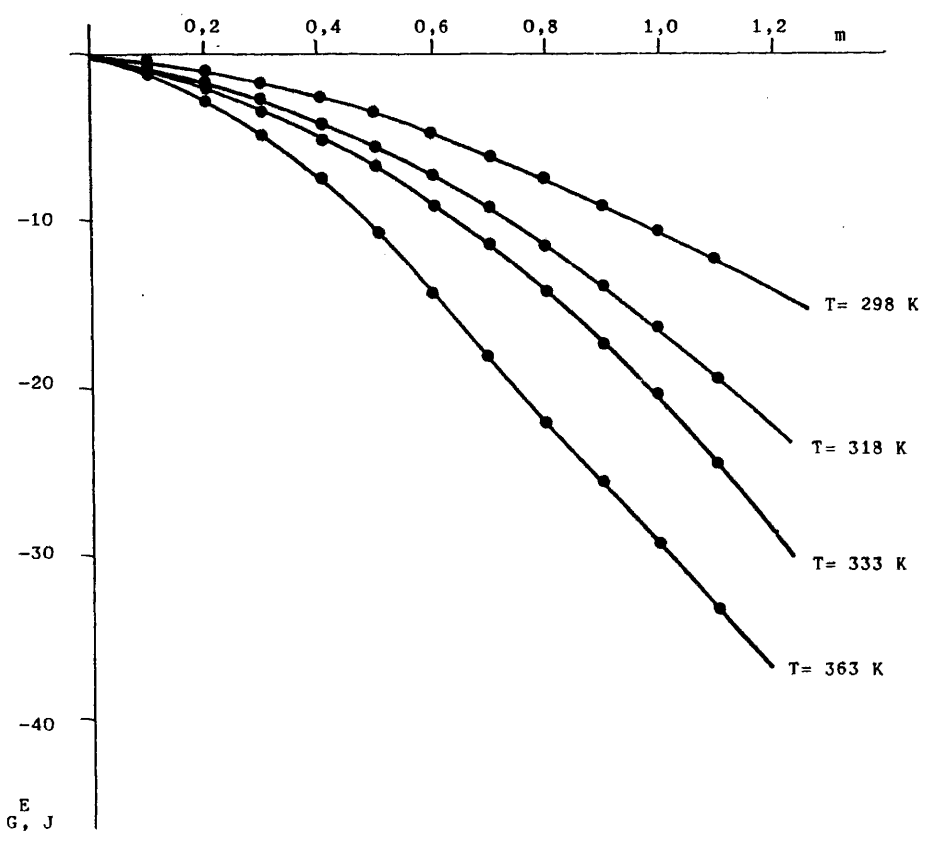


Figura 31
Dodecilsulfato sódico

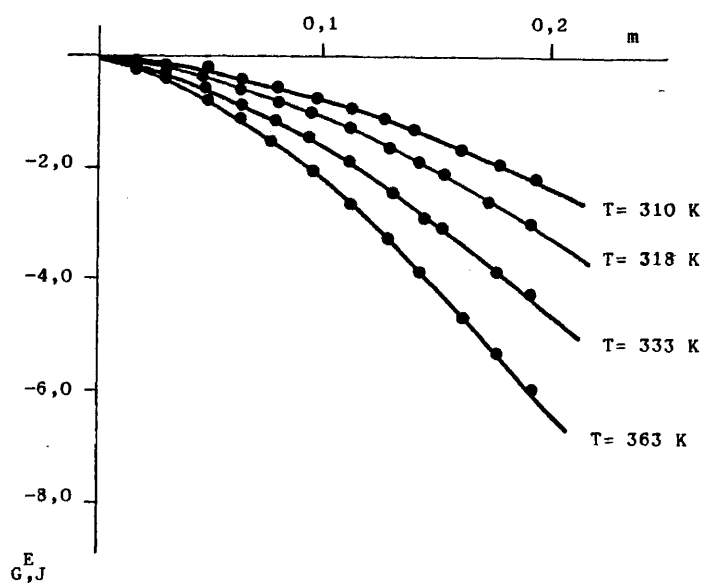


Figura 32
Tetradecilsulfato sódico

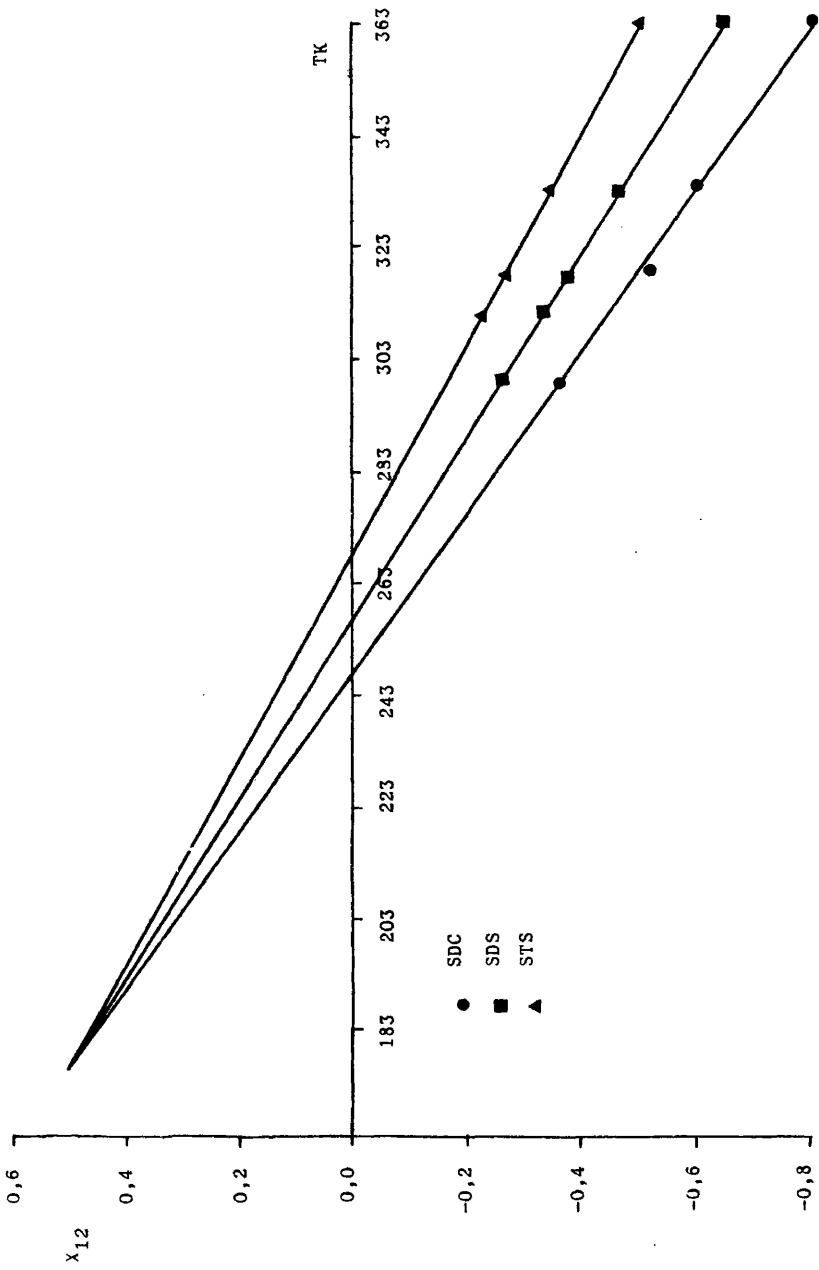


Figura 33

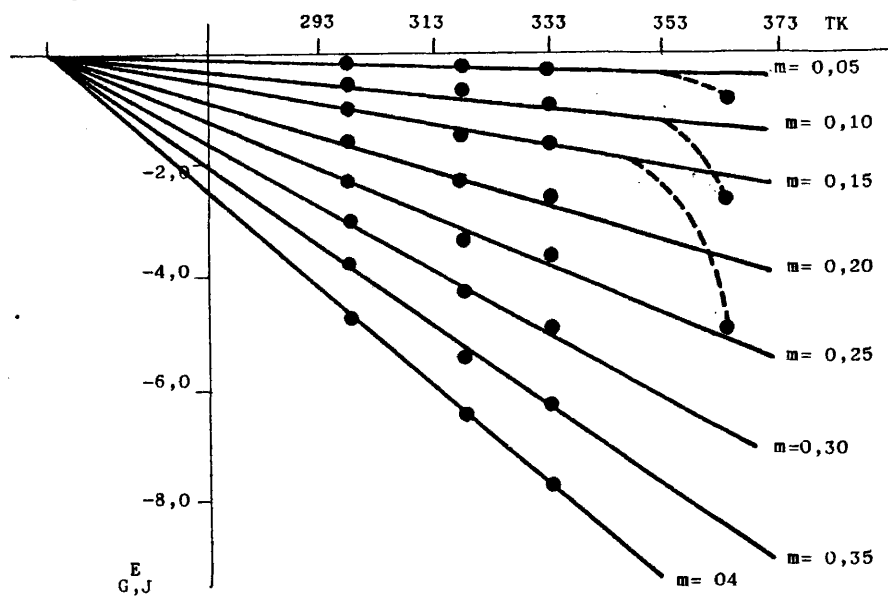


Figura 34
Desoxicolato sódico

177

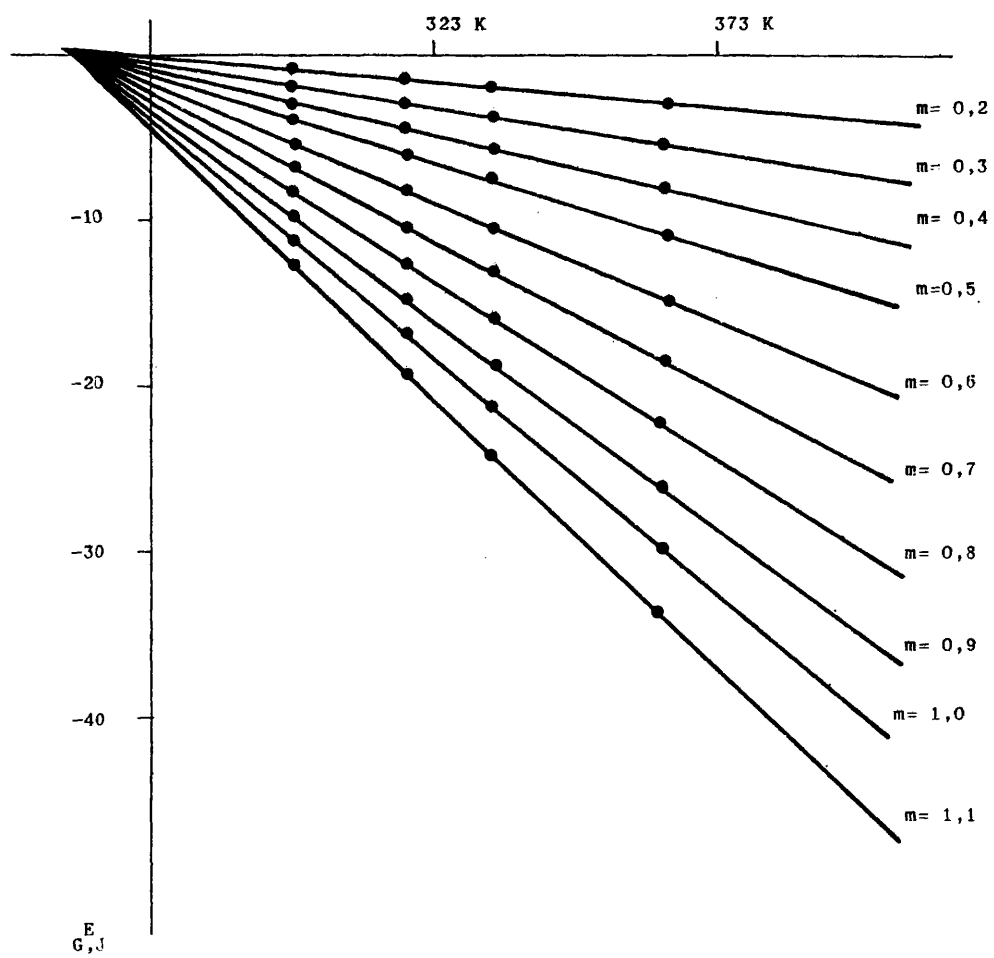


Figura 35
Dodecilsulfato sódico

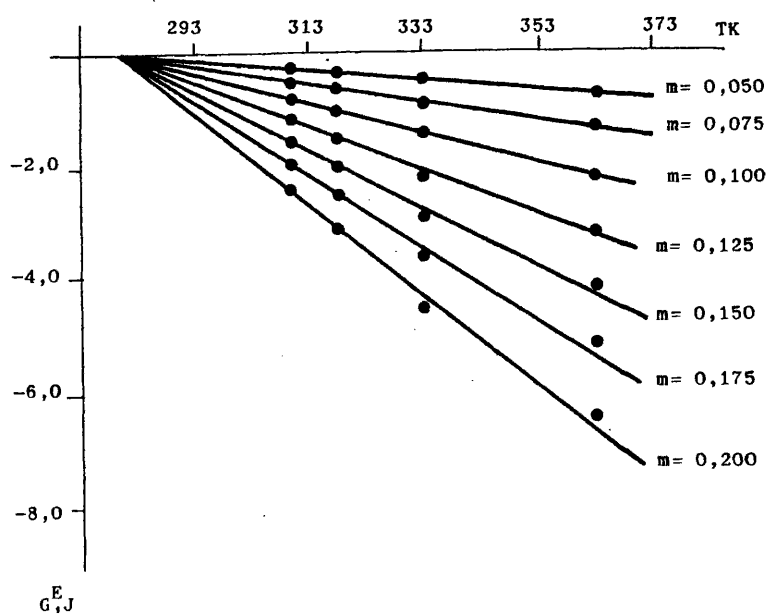


Figura 36
Tetradecilsulfato sódico

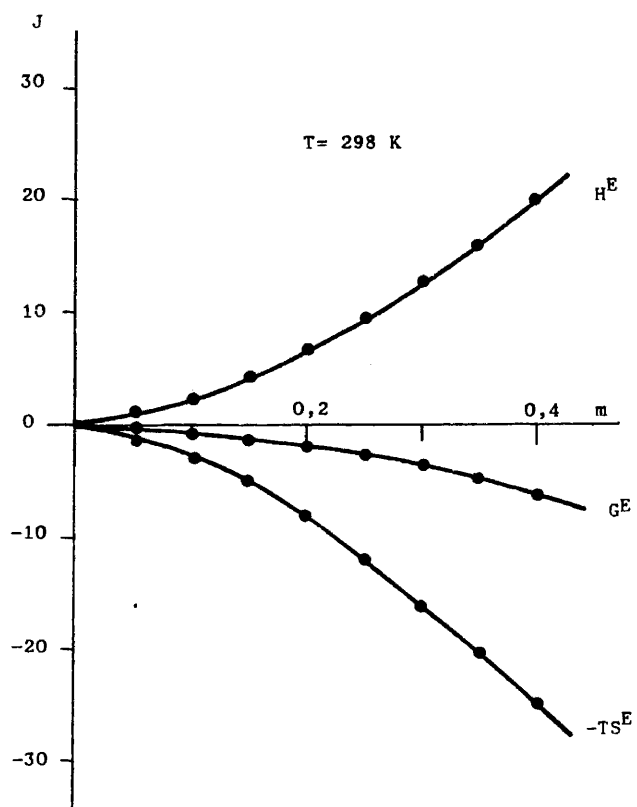


Figura 37
Desoxicolato sódico

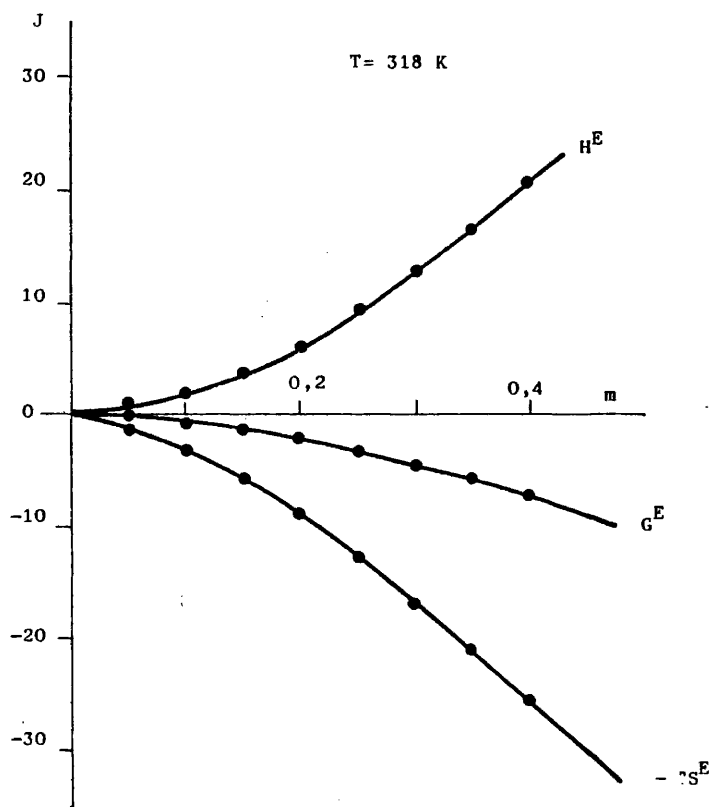


Figura 38

Dodexicolato sódico

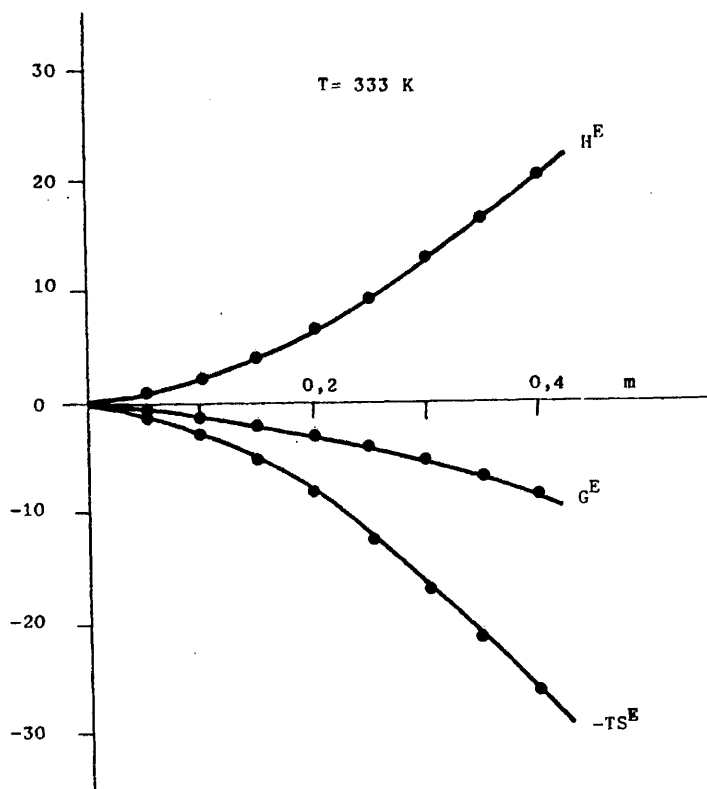


Figura 39

Desoxicolato sódico

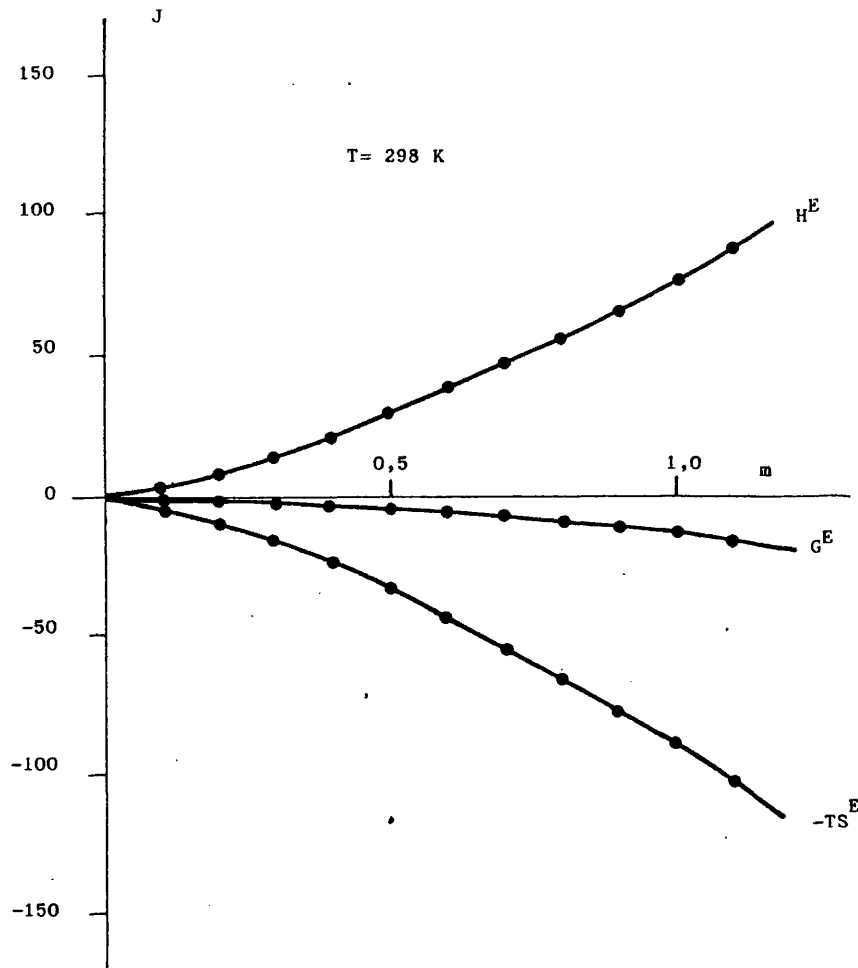


Figura 40
Dodecilsulfato sódico

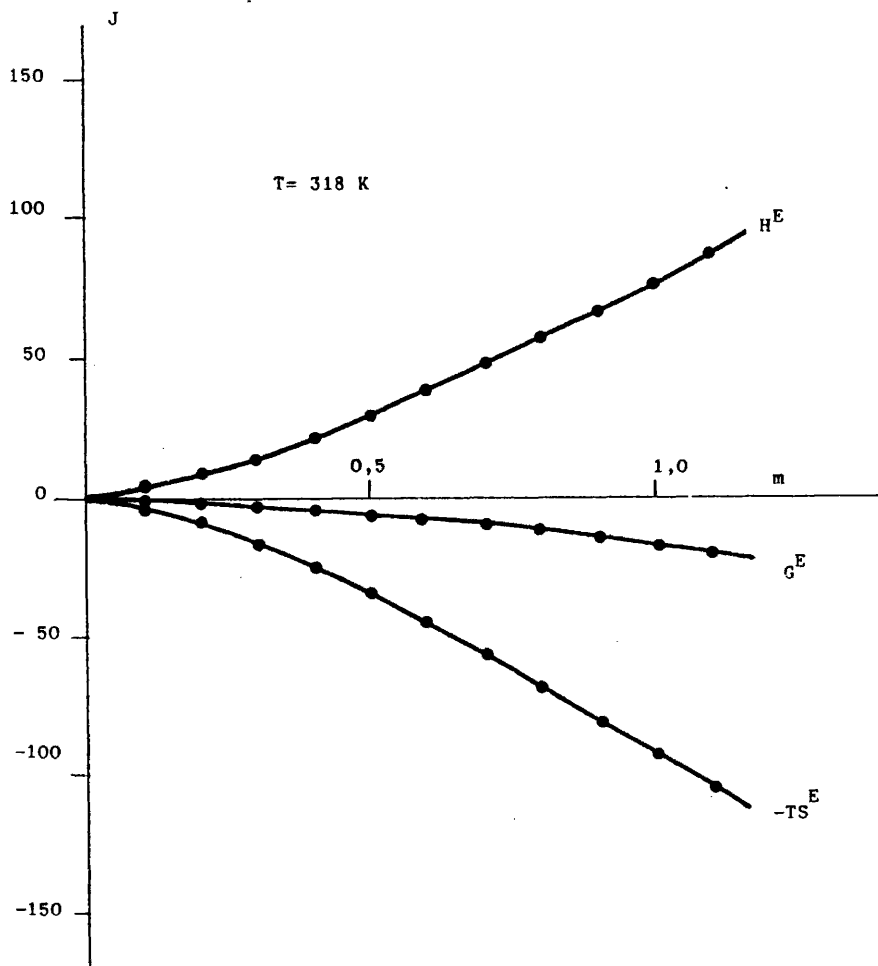


Figura 41
Dodecilsulfato sódico

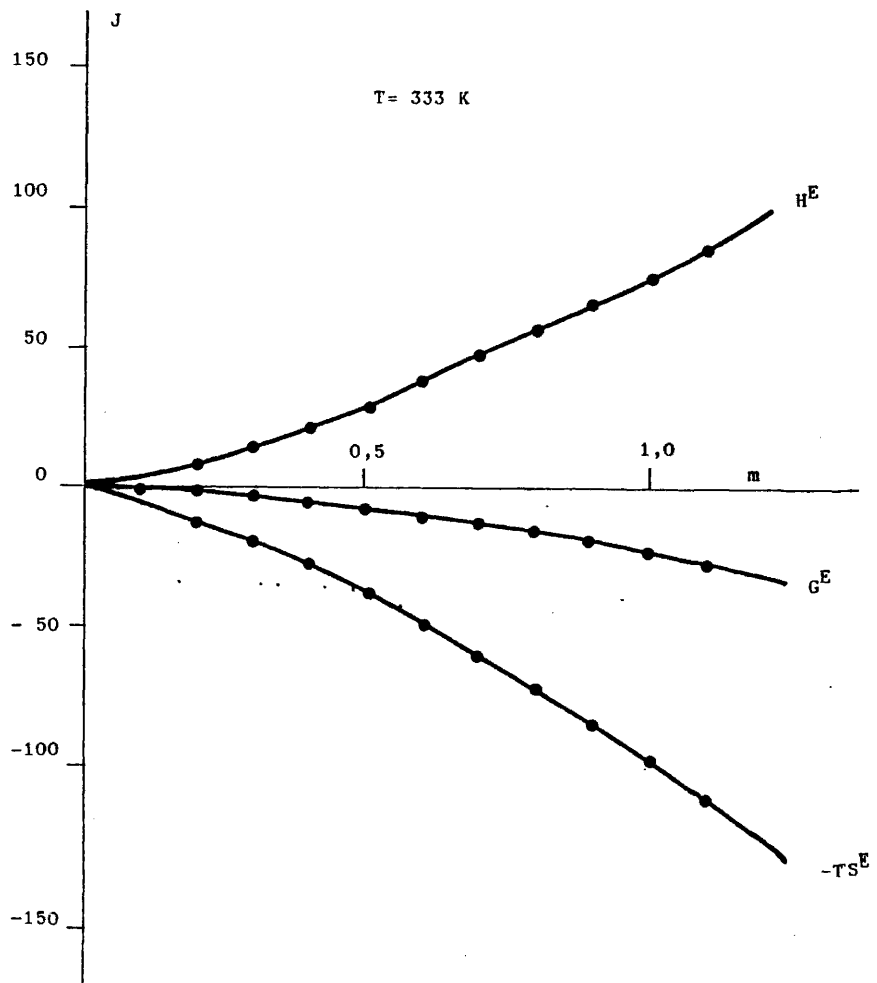
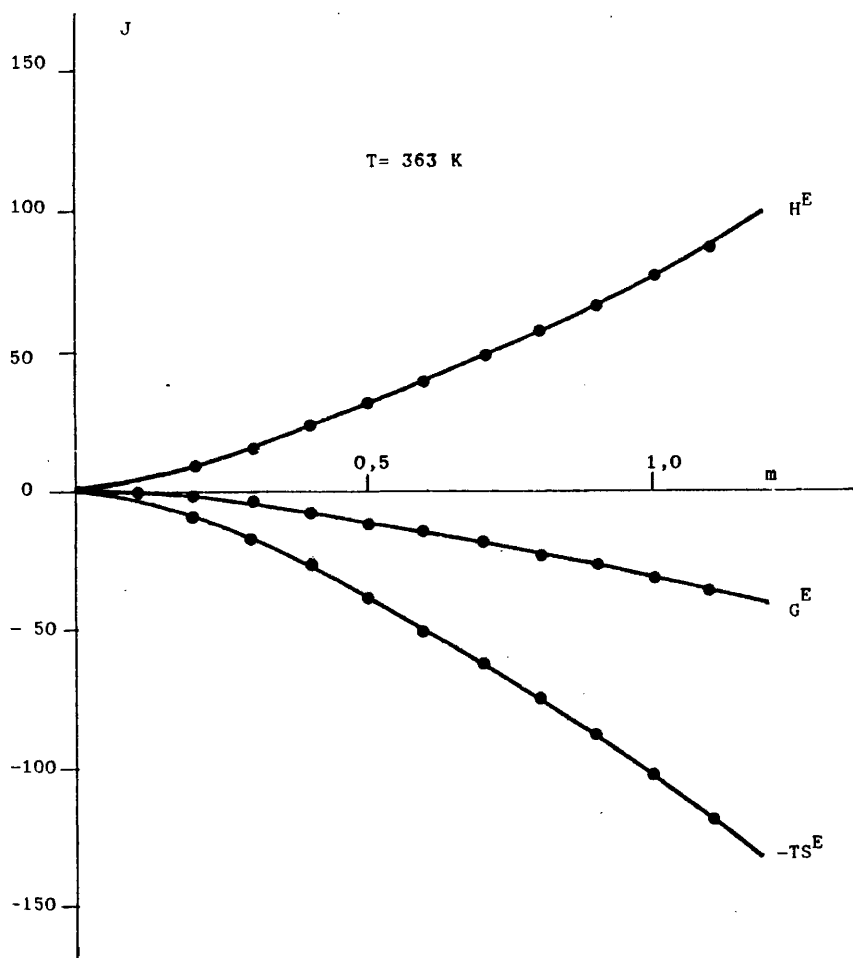


Figura 42
dodecilsulfato sódico



Figura, 43
Dodecil sulfato sódico

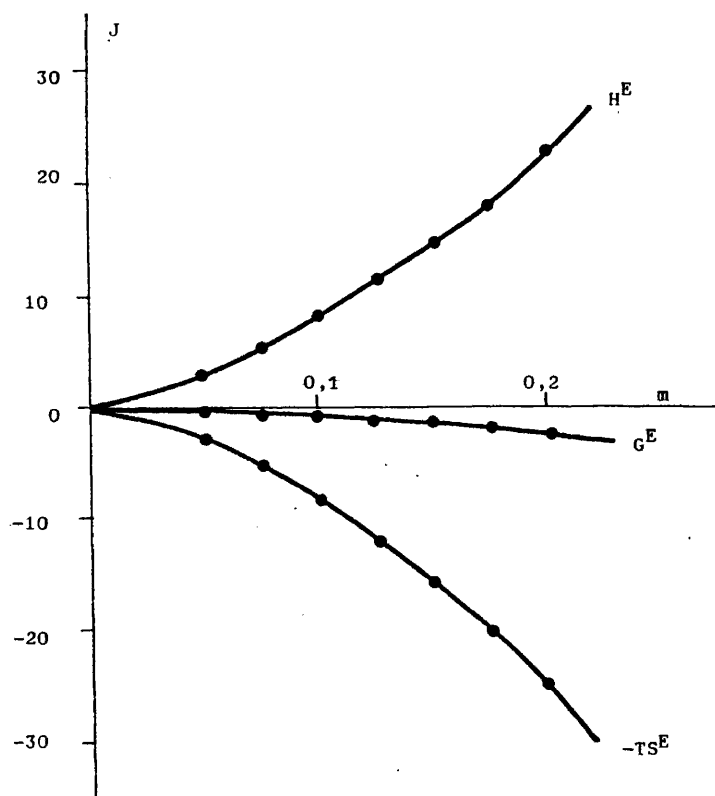


Figura 44
Tetradecilsulfato sódico

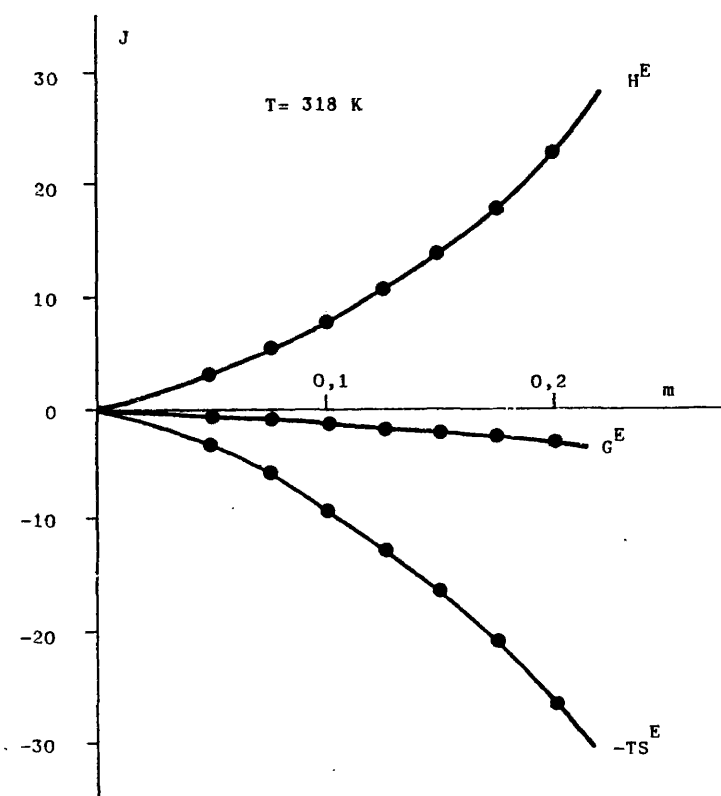


Figura 45
Tetradecilsulfato sódico

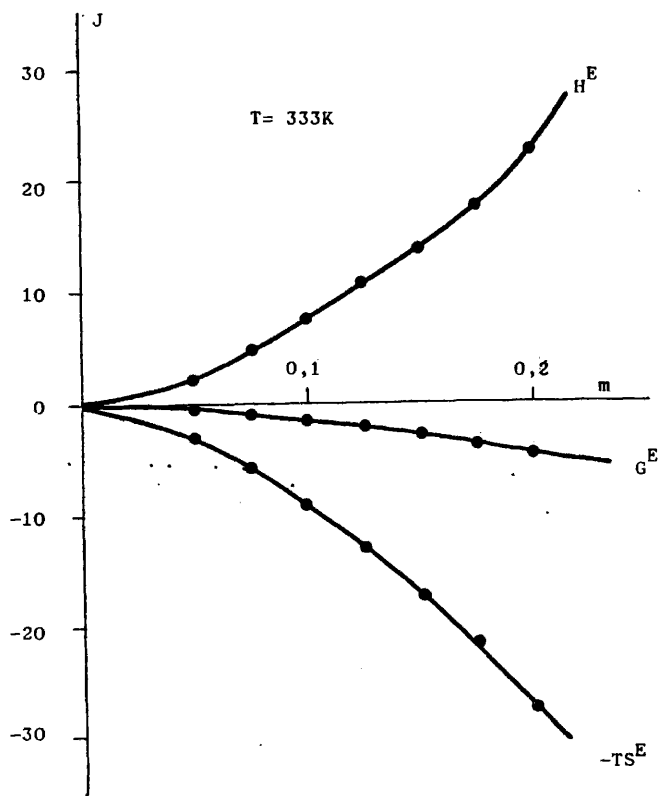


Figura 46
Tetradecilsulfato sódico

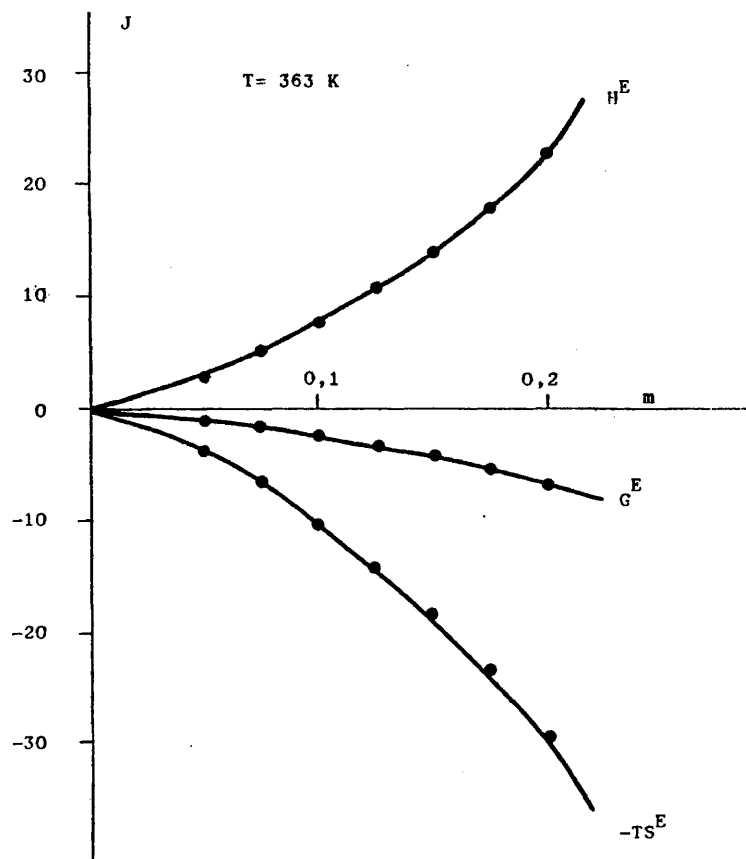


Figura 47

Tetradecilsulfato sódico

11

RESUMEN Y CONCLUSIONES

El objeto de la presente memoria ha sido el estudio del comportamiento físico-químico de disoluciones micelares de los detergentes aniónicos: desoxicolato sódico, dodecilsulfato sódico y tetradecilsulfato sódico a diversas temperaturas.

La técnica de medida utilizada ha sido la conocida como osmometría de presión de vapor (V P O), técnica que nos permite calcular el coeficiente osmótico y a partir del mismo, hemos obtenido la información necesaria para explicar las propiedades de nuestros sistemas micelares. Por otra parte, por medidas directas, hemos determinado la concentración micelar crítica (CMC) a diversas temperaturas para el dodecilsulfato sódico.

Con la ayuda de la ecuación de Gibbs-Duhem, hemos calculado los coeficientes de actividad y la concentración de la especie monomérica, necesarios para el cálculo de las funciones de exceso y las constantes de equilibrio de nuestros sistemas.

Los resultados obtenidos nos han permitido extraer las siguientes conclusiones:

1º.- De los cinco modelos de equilibrio propuestos, el que mejor se ajusta a nuestros resultados experimentales en todos los sistemas estudiados es el modelo número 4, de mecanismo abierto, en el cual la constante de dimerización es independiente y las constantes de multimerización son descendentes a medida que aumenta el número de asociación, siendo su expresión q/n .

2º.- El que sea un mecanismo abierto el que mejor describe el proceso de asociación, implica que las micelas en los tres detergentes aniónicos estudiados son polidispersas.

3º.- Las constantes de dimerización y multimerización y el número de asociación disminuyen con el aumento de temperatura.

4º.- Para todos los sistemas estudiados, la constante de multimerización es independiente de la naturaleza del detergente, estando relacionada con el número de asociación por la ecuación $K = A \exp (Bn)$.

5º.- Tanto en el proceso de dimerización como en el de multimerización, ΔS es positiva e implica que el efecto de desorden del agua al formarse las micelas es superior al efecto de ordenamiento producido en el detergente al formarse las mismas.

6º.- La entropía de multimerización es superior a la entropía de dimerización para el SDS y STS, detergentes análogos, ocurriendo un efecto inverso para el SDC.

7º.- Los valores de la concentración micelar crítica determinados por V P O para el SDS son semejantes a los obtenidos por otras técnicas, así como la entalpía de micelización utilizando la ecuación de Shinoda.

8º.- En todos los sistemas estudiados, la energía libre de Gibbs de exceso, es negativa y aumenta en valor absoluto a medida que aumenta la temperatura y el número de asociación.

9º.- La entropía de exceso es positiva en todos los sistemas estudiados, resultado que está de acuerdo con lo expuesto anteriormente sobre entropía de multimerización.

10.- El parámetro de interacción soluto-disolvente es siempre negativo, siendo su valor absoluto mayor para el SDC y menor para el STS, tomando el valor de 0,5 a la temperatura hipotética de 175 K para los tres detergentes aniónicos.

V I . B I B L I O G R A F I A . -

BIBLIOGRAFIA

- ANACKER E.W. y GHOSE H.M., J. Amer. Chem. Soc. 90,3161 (1968)
- ARANOW R.H. J. Phys. Chem. 67,556 (1963)
- ARANOW R.H. y WITTEN L. J. Phys. Chem. 64,1643, (1960)
- BARRY B.W. y RUSELL G.F.J. J. Col. I. Sci. 40,174 (1972)
- CAREY M.C. y SMALL D. J. Col. I. Sci. 31,382 (1969)
- CAREY M.C. y SMALL D.M. Amer. J. Med. 49,590 (1970)
- CAREY M.C. y SMALL D.M. Arch. Int. Med. 130,506 (1972)
- CARRION F.J. y RIVE J. 12ª Jornada del C.E.D. Barcelona (1982)
- CLIFFORD J. y PETHICA B.A. Trans. Far. Soc. 61,182 (1965)
- CONWAY B.E. Physical Chemistry, Academic Press, New York (1970)
- CORKILL J.M., GOODMAN J. F., HARROLD S.P. y TATE J.R. Trans. Far. Soc. 63,240 (1967).
- CORKILL J.M., GOODMAN J.F. y TATE J.R. Trans. Far. Soc. 60,996 (1964).
- CORKILL J.M., GOODMAN J.F., WALKER T. y WYER J. Proc. Roy. Soc. 312,243 (1969).
- CORKILL J.M. y WALKER T. J. Col. I. Sci. 39,621 (1972)
- DEBYE P. J. Phys. Coll. Chem. 51,18 (1947)
- DEBYE P. y ANACKER E.W. J. Phys. Col. Chem. 55,644 (1951)
- DIAZ M. y ROIG A. Química - Física, Alhambra, Madrid (1980)
- EKWALL P. J. Col. I. Sci. 29,16 (1969)
- EKWALL P., DANIELSSON I. y STENIUS P., Physical Chemistry Series One 7,97 Buttesworths London. Univ. Park Press, Baltimore (1972)
- EKWALL P., FONTELL K. y STEN A. Gas/Liquid and Liquid/ Liquid interface, Proc. 2nd Int. Congr. Surf. Act. (1957)
- EKWALL P., MANDELL L. y FONTELL K. Molec. Crystals. 8,157 (1969)

- EKWALL P. y MANDELL L. *Ac. Chem. Scand.* 22, 699 (1968)
- EKWALL P. y SOLYMON P. *Ac. Chem. Scand.* 29, 1619 (1967)
- ELWORTHY P.H. y FLORENCE A.T. *Kolloid -Z.* 208, 157 (1966)
- ELWORTHY P.H. y MYSELS K.J. *J. Col. I.Sci.* 21,331 (1966)
- EMERSON M.F. y HOLTZER A. *J. Phys. Chem* 69, 3718 (1965)
- EMERSON M.F. y HOLTZER A. *J. Phys. Chem.* 71,3320 (1967)
- ERIKSSON J.C. y GILLBERG *Ac. Chem Scand.* 20,2019 (1966)
- EVANS H.C. *J. Chem Soc. London,* 51,579 (1956)
- FLOCKHART B.D. *J.Col. I. Sci.* 12,557 (1957)
- FLORY P.J. y JERNIGAN R.L. *J. Phys.Chem.* 43,3509 (1965)
- FRANK H.S. *Science* 169,635 (1970)
- GHOSH A.K. y MUKERJEE P. *J. Am. Chem. Soc.* 92,6408 (1970)
- GLEW D. *J. Phys Cehm.* 66, 605 (1962)
- GODDARD E.D. y BENSON G.C. *Can. J. Chem.* 35,986 (1957)
- GODDARD E.D. y BENSON G.C. *Trans. Far. Soc.* 52,409 (1956)
- GUGGENHEIM E. A. y STOKES R. H. *Equilibrium Properties*, Pergamon Press, Oxford (1969)
- HABERLAND M. E. y REYNOLDS J. A. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 70,2313 (1973).
- HELENIUS A. y SIMONS K. *Biochem. Biophys. Ac.* 415,29 (1975)
- HERMAN R.B. *J. Phys Chem.* 76,2754 (1972).
- INONE H. y NAKAGAWA T. *J. Phys. Chem.* 70,1108 (1966)
- KANESHINA S., TANAKA M. TOMIDA T. y MATUURA R. *J. Col. I. Sci.* 48,450 (1974).
- KUSHNER C.M., HUBBARD W. D. y PARKER R.A. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 59,113 (1957)
- LEIBNER J. y JACOBUS J. *J. Phys. Chem.* 81,130 (1977)

- LEWIS G. N. Y RANDALL M. Thermodynamics, Mc. Graw - Hill (1961)
- LIETZKE M.H. y STOUGHTON R.W. J. Phys. Chem. 66,508 (1962)
- LINDMAN B. y EKWALL P. Kolloid-Z 234,115 (1969).
- LINDMAN B., WENNERSTROM H. y FORSEN S. J. Phys Chem. 74,754 (1970)
- MOLINEUX P., RHODES C.T. y SWARBRICK J. Trans. Far. Soc. 61,1043 (1965).
- MOORE W. Química - Física Ed. Urmo Bilbao (1978)
- MOROI Y., MATAMURA K. y MATUURA R. J.Col. I. Sci. 46,111 (1974)
- MOROI Y., NISHIKIDO N., UEHARA H. Y MATUURA R. J.Col. I. Sci. 50,255 (1975).
- MUKERJEE P. Advan. Col. In. Sci. 1,241 (1967)
- MUKERJEE P. J.Phys. Chem. 73,2054 (1969).
- MUKERJEE P. J. Phys. Chem. 76,565 (1972)
- MUKERJEE P. y GHOSH A.K. J. Am. Chem. Soc. 92,6419 (1970).
- MUKERJEE P. y MYSELS K.J. Nat. Stand. Ref.Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S) 36,54 (1971).
- MULLER N. Y BIRKHAHAN R.H. J. Phys. Chem. 71,957 (1967)
- MULLEY B. y METCALF A. J.Col. Sci. 17,523 (1962)
- MYSELS K.J. y PRINCEN L.H.J. J Phys Chem. 63,1696 (1959).
- PHILLIPS J.N. Trans. Far. Soc. 51,561 (1955)
- POLAND D.C. y SHERAGA H.A.J. Phys. Chem. 69,2431 (1965).
- POLAND D.C. y SHERAGA H.A. J.Col. I.Sci. 21,273 (1966)
- POWNWY J. y ADDISON C. Trans. Far. Soc. 33,1943 (1937)
- REID D.S., QUICKENDEN M.A.J. y FRANK F. Nature, 224,1294 (1969)
- REISS-HUDSON F. y LUZZATI V. J Phys. Chem. 68,3504 (1964)
- RODRIGUEZ S. y OFFEN H. J. Phys Chem. 81,471 (1977)
- SCHOTT H. J. Col. I. Sci. 43, 750 (1973)

- SHINODA K. Bull. Chem. Soc. Jap. 26,101 (1953)
- SHINODA K. y HUTCHINSON E. J. Col I. Sci. 66,577 (1962)
- SHINODA K., NAKAGAWA J., TAMAMUSHI B. e ISEMURA T. Some Physico-Chemical Properties of Colloidal Surfactans, Academic Press New York (1963).
- SMALL D.M. Adv. Cehm Ser. p. 31 Washington (1968).
- SMALL D.M. Fed. Proc. 29,1320 (1970)
- SMITH R. y TANDFORD C. J. Mol. Biol. 67,75 (1972).
- STENIUS P. Ac. Chem Scand. 27,3435 (1973)
- STIGTER D. J. Phys. Chem. 68,3603 (1964).
- STIGTER D. J. Phys. Chem. 78,2480 (1974)
- STIGTER D. J. Phys. Chem. 79,1008 (1975)
- STIGTER D. J. Phys. Chem. 71,1015 (1975)
- SWARBRICK J. y DARUWALA J. J. Phys Chem. 73,2627 (1969)
- TANDFORD C. j. Phys. Chem. 76,3020 (1972)
- TANDFORD C. J. Phys Chem. 78,2469 (1974)
- TANDFORD C. The Hidrophobic Efect, Jhon Wiley New York (1973)
- TANDFORD C., NOZAKI Y. y RHODE M.F. J. Phys. Chem. 81,1555 (1977)
- TARTAR H.V. y LELONG A.L.V. J. Phys. Chem. 59,1185 (1956)
- TOKIWA F. y OHKI K. J. Phys. Chem. 71,1343 (1967)
- TS'O P.O.P., INGELORE S.M. y OLSON A.C., J. Amer. Chem Soc. 85,1289 (1963)
- TS'O P.O.P. y CHAN S.I. J. Amer. Chem. Soc. 86,4176 (1964)
- WALRAFEN G.E. Hidrogen Bonded Solvent Systems Taylor and Francis London (1968).
- WISHNIA A. J. Phys Chem. 65,2079 (1963)

VII. A P E N D I C E.

```

RFLT.07L 07L03L.SUSANA
EIT077 FLIP70 10/06-15:02:31-(27.28)
000001 024 2FOR. TN TOP*.S2.TPFS.R7
000002 024 00UBLE PRECISION EX(100).AM1(100)
000003 024 00UBLE PRECISION RES(100)
000004 024 COMMON/EXPER/EX.AM1.NP
000005 024 READ(5,10) NP
000006 024 10 FORMAT(I3)
000007 024 C EX(I) = VALORES DE M OBSERVADA)
000008 024 READ(5,20)((EX(I),PES(I).AM1(I)),I=1.NP)
000009 024 20 FORMAT(3D10.5)
000010 024 CALL MODEL1
000011 024 CALL MODEL2
000012 024 CALL MODEL3
000013 024 CALL MODEL4
000014 024 CALL MODEL5
000015 024 CALL MODEL6
000016 024 END
000017 024 2FOR. TN TOP*.S2.TPFS.R7
000018 024 SUBROUTINE MODEL1
000019 024 INTEGER NMODEL
000020 024 00UBLE PRECISION F.ETA.TOL.STEPMX.EPSMCH
000021 024 00UBLE PRECISION XX( 1 ).H(1).D(1).FL(1)
000022 024 LOGICAL UNITL.CONV.LOCAL
000023 024 EXTERNAL SELEC
000024 024 COMMON/GRADO/NN
000025 024 NMODEL = 1
000026 NEW 024 GO 1 NV = 1 . 50
000027 -01 024 XX(1)=25.
000028 024 F = 0.
000029 024 H(1)=1.0-03
000030 024 ETA =0.2
000031 024 TOL =1.0-03
000032 024 STEPMX=1.00 10
000033 024 EPSMCH=15.0-13
000034 024 IPRINT = -2
000035 024 UNITL =.TRUE.
000036 024 LOCAL = .FALSE.
000037 024 CALL ANMDF(1,1,XX,F,H,SELEC,NMODEL,FL,D,ETA,TOL,STPMX,
000038 024 1EPSMCH,NFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000039 024 IF (CONV) GO TO 2
000040 024 WRITE(6,10) NFTOTL,NITER
000041 024 10 FORMAT(IX,'ERROR EN LA OPTIMIZACION'.2X,I4,'LLAMADAS A FUN1'.2X
000042 024 1,'ITERACIONES')
000043 024 2 WRITE(5,20) NV,XX(1),F
000044 024 20 FORMAT(IX,'MODELO 1.GRADO DE ASOCIACION ='.I7,2X,'K ='.D12.4,2
000045 024 1 'VALOR DE LA FUNCION U ='.D12.4)
000046 024 1 CONTINUE
000047 024 RETURN
000048 024 END
000049 024 2FOR. TN TOP*.S2.TPFS.R7
000050 024 SUBROUTINE MODEL2
000051 024 00UBLE PRECISION F.ETA.TOL.STEPMX.EPSMCH
000052 024 00UBLE PRECISION XX( 1 ).H(1).D(1).FL(1)
000053 024 LOGICAL UNITL.CONV.LOCAL
000054 024 INTEGER NMODEL
000055 024 EXTERNAL SELEC
000056 024 COMMON/GRADO/NN
000057 024 NMODEL = 2
000058 -01 024 F = 0.
000059 024 H(1)=1.0-03
000060 024 ETA =0.2
000061 024 TOL =1.0-03

```

```

000062      024      STEPXX=1.00 10
000063      024      EPSMCH=16.0-13
000064      024      IPRINT = -2
000065      024      UNITL =.TRUE.
000066      024      LOCAL =.FALSE.
000067      024      CALL QNMDF(1,1,XX,F,H,SELEC,NMODEL,FL,D,ETA,TOL,STEPXX,
000068      024      1EPSMCH,MFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000069      024      IF (CONV) GO TO 2
000070      024      WRITE(5,10) MFTOTL,NITER
000071      024      10 FORMAT(IX,'ERROR EN LA OPTIMIZACION',2X,I4,'LLAMADAS A FUN1',2X,I4
000072      024      1,'ITERACIONES')
000073      024      2 WRITE(5,20) NN,XX(1),F
000074      024      20 FORMAT(IX,'MODELO 2,GRADO DE ASOCIACION =',I7,2X,'K =',D12.4,2X,
000075      024      1 'VALOR DE LA FUNCION U =',D12.4)
000076      024      1 CONTINUE
000077      024      RETURN
000078      024      END
000079      024      2FOR, TN TPF4,S2,TPF4,RF
000080      024      SUBROUTINE MODEL2
000081      024      DOUBLE PRECISION F,ETA,TOL,STEPXX,EPSCMH
000082      024      DOUBLE PRECISION XX(2),H(2),D(2),EL(1)
000083      024      LOGICAL UNITL,CONV,LOCAL
000084      024      INTEGER NMODEL
000085      024      EXTERNAL SELE
000086      024      COMMON/GRADO/NN
000087      024      NMODEL = 3
000088      024      DO 1 NN = 50 , 100
000089      027      DO 1 NN = 40 , 175
000090      024      XX(2)=25.
000091      024      F = 0.
000092      024      H(1)=1.0-03
000093      024      H(2)= 1.0-03
000094      024      ETA =0.2
000095      024      TOL =1.0-03
000096      024      STEPXX=1.00 10
000097      024      EPSMCH=16.0-13
000098      024      IPRINT = -2
000099      024      UNITL =.TRUE.
000100      024      LOCAL =.FALSE.
000101      024      CALL QNMDF(2,1,XX,F,H,SELEC,NMODEL,EL,D,ETA,TOL,STEPXX,
000102      024      1EPSMCH,MFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000103      024      IF (CONV) GO TO 2
000104      024      WRITE(5,10) MFTOTL,NITER
000105      024      10 FORMAT(IX,'ERROR EN LA OPTIMIZACION',2X,I4,'LLAMADAS A FUN1',2X,I4
000106      024      1,'ITERACIONES')
000107      024      2 WRITE(5,20) NN,XX(1),XX(2),F
000108      024      20 FORMAT(IX,'MODELO 3 ,GRADO DE ASOCIACION = ',I7,2X,'K2 = ',
000109      024      1D12.4,2X,'K = ',D12.4,2X,'VALOR DE LA FUNCION U = ',D12.4)
000110      024      1 CONTINUE
000111      024      RETURN
000112      024      END
000113      024      2FOR, TN TPF4,S2,TPF4,RF
000114      024      SUBROUTINE MODEL4
000115      024      DOUBLE PRECISION F,ETA,TOL,STEPXX,EPSCMH
000116      024      DOUBLE PRECISION XX(2),H(2),D(2),EL(1)
000117      024      LOGICAL UNITL,CONV,LOCAL
000118      024      INTEGER NMODEL
000119      024      EXTERNAL SELE
000120      024      COMMON/GRADO/NN
000121      024      NMODEL=4
000122      024      DO 1 NN = 50 , 170
000123      027      DO 1 NN = 40 , 175
000124      024      XX(2)=25.

```

III

```

000125      024      F = 0.
000126      024      H(1)=1.0-03
000127      024      H(2)= 1.0-03
000128      024      ETA =0.2
000129      024      TOL =1.0-03
000130      024      STEPMX=1.00 10
000131      024      EPSMCH=16.0-13
000132      024      IPRINT = -2
000133      024      UNITL =.TRUE.
000134      024      LOCAL =.FALSE.
000135      024      CALL QMMDIF(2,1,XY,F,H,SELEC,NMODEL,EL,D,ETA,TOL,STPMX,
000136      024      1EPSMCH,NFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000137      024      IF (CONV) GO TO 2
000138      024      WRITE(6,10) NFTOTL,NITER
000139      024      10 FORMAT(1X,'ERROR EN LA OPTIMIZACION',2X,I4,' LLLAMADAS A FUN1',2X
000140      024      1,' ITERACIONES')
000141      024      2 WRITE(6,20) NN,XY(1),XX(2),F
000142      024      20 FORMAT(1X,'MODELO # ,GRADO DE ASOCIACION = ',I',2X,'K2 = ',
000143      024      10I2.4,2X,'K = ',0I2.4,2X,'VALOR DE LA FUNCION U = ',D12.4)
000144      024      1 CONTINUE
000145      024      RETURN
000146      024      END
000147      024      3FOR, TN TPF*,S2,TPF*,R5
000148      024      SUBROUTINE MODEL5
000149      024      DOUBLE PRECISION F,ETA,TOL,STPMX,EPSMCH
000150      024      DOUBLE PRECISION XX(2),H(2),D(2),EL(1)
000151      024      LOGICAL UNITL,CONV,LOCAL
000152      024      INTEGER NMODEL
000153      024      EXTERNAL SELE
000154      024      COMMON/BRADO/NN
000155      024      NMODEFI = 5
000156      024      DO 1 NM = 50 , 100
000157      027      DO 1 HM = 40 , 175
000158      024      XY(2)=25.
000159      024      F = 0.
000160      024      H(1)=1.0-03
000161      024      H(2)= 1.0-03
000162      024      ETA =0.2
000163      024      TOL =1.0-03
000164      024      STEPMX=1.00 10
000165      024      EPSMCH=16.0-13
000166      024      IPRINT = -2
000167      024      UNITL =.TRUE.
000168      024      LOCAL =.FALSE.
000169      024      CALL QMMDIF(2,1,XY,F,H,SELEC,NMODEL,EL,D,ETA,TOL,STPMX,
000170      024      1EPSMCH,NFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000171      024      IF (CONV) GO TO 2
000172      024      WRITE(6,10) NFTOTL,NITER
000173      024      10 FORMAT(1X,'ERROR EN LA OPTIMIZACION',2X,I4,' LLLAMADAS A FUN1',2
000174      024      1,' ITERACIONES')
000175      024      2 WRITE(6,20) NN,XX(1),XX(2),F
000176      024      20 FORMAT(1X,'MODELO # ,GRADO DE ASOCIACION = ',I',2X,'K2 = ',
000177      024      10I2.4,2X,'K = ',0I2.4,2X,'VALOR DE LA FUNCION U = ',D12.4)
000178      024      1 CONTINUE
000179      024      RETURN
000180      024      END
000181      024      3FOR, TN TPF*,S2,TPF*,R7
000182      024      SUBROUTINE MODEL7
000183      024      DOUBLE PRECISION F,ETA,TOL,STPMX,EPSMCH
000184      024      DOUBLE PRECISION XX(2),H(2),D(2),EL(1)
000185      024      LOGICAL UNITL,CONV,LOCAL
000186      024      INTEGER NMODEL
000187      024      EXTERNAL SELE

```

IV

```

000188 024 COMMON/CRADO/NN
000189 024 NMODEL = 6
000190 024 CO 1 NN = 50 . 100
000191 027 CO 1 NN = 40 . 175
000192 024 XX(2)=25.
000193 024 F = 0.
000194 024 H(1)=1.0-03
000195 024 H(2)=1.0-03
000196 024 ETA =0.2
000197 024 TOL =1.0-03
000198 024 STEPMX=1.00 10
000199 024 EPSMCH=15.0-13
000200 024 IPRINT = -2
000201 024 LOCAL = .FALSE.
000202 024 UNITL = .TRUE.
000203 024 CALL MMODIF(2,1,XX,F,H,SELEC,NMODEL,EL,D,ETA,TOL,STPMX,
000204 024 JEPSMCH,NFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000205 024 IF (CONV) GO TO 2
000206 024 WRITE(5,10) NFTOTL,NITER
000207 024 10 FORMAT(1X,'ERROR EN LA OPTIMIZACION',2X,I4,' LLAMADAS A FUN1',2X,I4
000208 024 1.' ITERACIONES')
000209 024 2 WRITE(6,20) NN,XX(1),XX(2),F
000210 024 20 FORMAT(1X,'MODELO 6 . GRADO DE ASOCIACION = ',I7,2X,' K2 = ',
000211 024 10I12.4,2X,' K = ',0I12.4,2X,' VALOR DE LA FUNCION U = ',0I12.4)
000212 024 1 CONTINUE
000213 024 RETURN
000214 024 END
000215 024 3FOR, TN TPF4, S2, TPF4, R0
000216 024 SUBROUTINE SELEC(NMODEL,N,XCON,PVUELT)
000217 024 DOUBLE PRECISION XCON,PVUELT,FWN
000218 024 GO TO (1,2,3,4,5,6),NMODEL
000219 024 1 CALL FUN1(N,XCON,FWN)
000220 024 PVUELT=FWN
000221 024 RETURN
000222 024 2 CALL FUN2(N,XCON,FWN)
000223 024 PVUELT=FWN
000224 024 RETURN
000225 024 3 CALL FUN3(N,XCON,FWN)
000226 024 PVUELT=FWN
000227 024 RETURN
000228 024 4 CALL FUN4(N,XCON,FWN)
000229 024 PVUELT=FWN
000230 024 RETURN
000231 024 5 CALL FUN5(N,XCON,FWN)
000232 024 PVUELT=FWN
000233 024 RETURN
000234 024 6 CALL FUN6(N,XCON,FWN)
000235 024 PVUELT=FWN
000236 024 RETURN
000237 024 END
000238 024 3FOR, TN TPF4, S2, TPF4, R0
000239 024 SUBROUTINE FUN1(N,XX,FVAL)
000240 024 COMMON/EXPER/EX,AM1,NP
000241 024 COMMON/CRADO/NN
000242 024 DOUBLE PRECISION FX(100),AM1(100),XX(N)
000243 024 DOUBLE PRECISION CALN,SUM,FVAL
000244 024 SUM = 0.
000245 024 DO J =1,NP
000246 024 CALN=AM1(J)+XX(J)+(AM1(J)+NN)
000247 024 SUM = SUM + (EX(J)-CALN)**2
000248 024 FVAL = SUM
000249 024 RETURN
000250 024 END

```

```

000251 024 2FOR TN TPF$,S2,TPF$,R10
000252 024 SUBROUTINE FUN2(N,XX,FVAL)
000253 024 COMMON/EXPER/EX,AM1,NP
000254 024 COMMON/GRADO/NN
000255 024 DOUBLE PRECISION FX(100),AM1(100),XX(N)
000256 024 DOUBLE PRECISION CALM,SUM,FVAL
000257 024 SUM = 0.
000258 024 DO 1 I=1,NP
000259 024 CALM=AM1(I)+(((XX(I)+AM1(I)**NN)-1)/((XX(I)+AM1(I))-1)
000260 024 1 SUM = SUM + (EX(I)-CALM)**2
000261 024 FVAL = SUM
000262 024 RETURN
000263 024 END
000264 024 2FOR TN TPF$,S2,TPF$,R11
000265 024 SUBROUTINE FUN3(N,XX,FVAL)
000266 024 COMMON/EXPER/EX,AM1,NP
000267 024 COMMON/GRADO/NN
000268 024 DOUBLE PRECISION FX(100),AM1(100),XX(N)
000269 024 DOUBLE PRECISION CALM,SUM,FVAL
000270 024 SUM = 0.
000271 024 DO 1 I=1,NP
000272 024 CALM=AM1(I)+((XX(I)+(AM1(I)**2))*((XX(I)+AM1(I)**(NN-1))-1)/
000273 024 1((XX(I)+AM1(I))-1)
000274 024 1 SUM = SUM + (EX(I)-CALM)**2
000275 024 FVAL = SUM
000276 024 RETURN
000277 024 END
000278 024 2FOR TN TPF$,S2,TPF$,R12
000279 024 SUBROUTINE FUN4(N,XX,FVAL)
000280 024 COMMON/EXPER/EX,AM1,NP
000281 024 COMMON/GRADO/NN
000282 024 DOUBLE PRECISION FX(100),AM1(100),XX(N)
000283 024 DOUBLE PRECISION CALM,SUM,FVAL,SUM0
000284 024 INTEGER FACTO
000285 024 SUM = 0.
000286 024 DO 1 I=1,NP
000287 024 SUM0 = 0.
000288 024 DO 2 J=2,NN
000289 024 FACTO = 1
000290 024 DO 3 II=1,J
000291 024 FACTO=FACTO*II
000292 024 7 CONTINUE
000293 024 SUM0=SUM0+(XX(2)**(J-2))*((AM1(I)**J)/FACTO
000294 024 2 CONTINUE
000295 024 CALM=AM1(I)+2*XX(I)*SUM0
000296 024 1 SUM = SUM + (EX(I)-CALM)**2
000297 024 FVAL = SUM
000298 024 RETURN
000299 024 END
000300 024 2FOR TN TPF$,S2,TPF$,R13
000301 024 SUBROUTINE FUN5(N,XX,FVAL)
000302 024 COMMON/EXPER/EX,AM1,NP
000303 024 COMMON/GRADO/NN
000304 024 DOUBLE PRECISION FX(100),AM1(100),XX(N)
000305 024 DOUBLE PRECISION CALM,SUM,FVAL,SUM0
000306 024 SUM = 0.
000307 024 DO 1 I=1,NP
000308 024 SUM0 = 0.
000309 024 DO 2 J=2,NN
000310 024 SUM0=SUM0+((AM1(I)**J)*(XX(2)**(J-2)))/(J-1)
000311 024 2 CONTINUE
000312 024 CALM=AM1(I)+XX(I)*SUM0
000313 024 1 SUM = SUM + (EX(I)-CALM)**2

```

VI

```

000314      024      FVAL = SUM
000315      024      RETURN
000316      024      END
000317      024      3FOR,YN TPF1,S2,TPF1,R14
000318      024      SUBROUTINE FUNSI4,XY,FVAL)
000319      024      COMMON/EXPER/EX,AM1,NP
000320      024      COMMON/GRADO/NN
000321      024      DOUBLE PRECISION EX(100),AM1(100),XY(N)
000322      024      DOUBLE PRECISION CALM,SUM,FVAL,SUMS
000323      024      INTEGER FACTO
000324      024      SUM = 0.
000325      024      DO 1 I=1,NP
000326      024      Sums= 0.
000327      024      DO 2 J=3,NN
000328      024      JJ=J-2
000329      024      FACTO = 1
000330      024      DO 3 II=1,JJ
000331      024      FACTO=FACTO*II
000332      024      3 CONTINUE
000333      024      Sums=Sums+(AM1(II)**J)*(XY(II)**(J-2))/FACTO
000334      024      2 CONTINUE
000335      024      CALM=AM1(II)+XX(1)*(AM1(II)**2)+SUMS
000336      024      1 SUM = SUM + (EX(I)-CALM)**2
000337      024      FVAL = SUM
000338      024      RETURN
000339      024      END
000340      024      3FOR,YN TPF1,S2,TPF1,R15
000341      024      SUBROUTINE QNMDIF(N,NLDM,Y,F,H,SELEC,NMODEL,EL,D,FTA,TOL,
000342      024      1STEPX,EPMSCH,NFTOTL,NITER,IPRINT,UNITL,LOCAL,CONV)
000343      024      IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
000344      024      DOUBLE PRECISION F, ETA, TOL, STEPX, EPMSCH
000345      024      INTEGER N, NLDM, NFTOTL, NITER, IPRINT
000346      024      DOUBLE PRECISION X(N), H(N), D(N), EL(NLDM)
000347      024      LOGICAL UNITL, CONV, LOCAL, SUCCES, FINAL
000348      024      INTEGER NMODEL
000349      024      EXTERNAL SELEC
000350      024      COMMON/GRADO/NN
000351      024      DOUBLE PRECISION OLOG(30), G(30), Y(30), P(30), PP(30)
000352      024      IF (.NOT.UNITL) GO TO 30
000353      024      DO 10 I = 1, N
000354      024      O(I) = 1.000
000355      024      IF (M.FG. 1) GO TO 30
000356      024      J = N*(N - 1)/2
000357      024      DO 20 I = 1, J
000358      024      EL(I) = 0.000
000359      024      20 IF (TOL .LT. EPMSCH) TOL = EPMSCH
000360      024      TOLRT = TOL*(2.000/3.000)
000361      024      RTFS = DSORT(EPMSCH)
000362      024      EPSS0 = EPMSCH**2
000363      024      CONV = .TRUE.
000364      024      FINAL = .FALSE.
000365      024      FM = F
000366      024      DM = DFL0AT(N)
000367      024      BOUNCK = 0.0100/(DSORT(DN)*EPMSCH)
000368      024      ALPHA = 1.000
000369      024      NYX0F = 0
000370      024      NYXIT = 1
000371      024      CALL SELEC(NMODEL,N,X,FNEW)
000372      024      NFTOTL = 1
000373      024      CALL APPROX(N,O,X,G,H,PP,SELEC,NMODEL,FNEW,NFTOTL)
000374      024      NMAX = 0.000
000375      024      DO 40 I = 1, N
000376      024      U = OAPS(H(I))

```

VII

```

000377      024      IF (M .GT. HMAX) HMAX = U
000378      024      40 P(I) = 0.000
000379      024      ALFAMN = HMAX*(2.000/3.000)
000380      024      NITER = 0
000381      024      50 OLDF = FNEW
000382      024      DO 50 I = 1, N
000383      024      OLDS(I) = G(I)
000384      024      60 Y(I) = X(I)
000385      024      P(I) = - OLDS(I)
000386      024      IF (M .EQ. 1) GO TO 90
000387      024      IR = J
000388      024      DO 70 I = 2, N
000389      024      SUM = - OLDS(I)
000390      024      IT = I - 1
000391      024      DO 70 K = 1, IT
000392      024      SUM = SUM - P(K)*EL(IR)
000393      024      70 IR = IR + 1
000394      024      P(I) = SUM
000395      024      80 CONTINUE
000396      024      90 P(N) = P(N)/D(N)
000397      024      IF (M .EQ. 1) GO TO 120
000398      024      DO 110 I = 2, N
000399      024      IN = N + 1 - I
000400      024      IR = IR - 1
000401      024      IS = IR
000402      024      IT = IN + 1
000403      024      SUM = P(IN)/D(IN)
000404      024      DO 100 K=IT,N
000405      024      KNEN=IT-K
000406      024      SUM = SUM - P(KN)*EL(IS)
000407      024      100 IS = IS + 2 - KN
000408      024      P(IN) = SUM
000409      024      110 CONTINUE
000410      024      120 SUM = 0.000
000411      024      GTP = 0.000
000412      024      GNY = 0.000
000413      024      DO 130 I = 1, N
000414      024      SUM = SUM + P(I)**2
000415      024      GTP = GTP + OLDS(I)*P(I)
000416      024      130 GNY = GNY + G(I)**2
000417      024      PNORM = DSORT(GNY) + EPS0
000418      024      IF (PNORM .LE. (5.000*RTEPS)) GO TO 280
000419      024      GNY = DSORT(GNY) + EPS0
000420      024      FDTF = DABS(FNEW - FN)
000421      024      ALPHA = - 2.000*FDTF/GTP
000422      024      IF (ALPHA .GT. 1.000) .OR. FDTF .LT. RTEPS) ALPHA = 1.000
000423      024      T = RTEPS/PNORM
000424      024      SFTSD = DFL0AT(1 - NTYPE)*ALFAMN/PNORM
000425      024      CALL L'NSCHIN,'ELEC,NMODEL,RTEPS,T,ETA,SFTSD,STEPMX/PNORM
000426      024      1P,V,FNEW,ALPHA,GTP,NFTOTL,SUCCESS)
000427      024      NITER = NITER + 1
000428      024      IF (SUCCESS) GO TO 140
000429      024      IF (NTYPE .EQ. 1) GO TO 270
000430      024      NTYPE = 1
000431      024      CALL APPROXIN,2,X,G,H,PP,SELEC,NMODEL,FNEW,NFTOTL)
000432      024      GO TO 50
000433      024      140 IF (IPRINT .LE. 1) GO TO 150
000434      024      IF (MODT .EQ. 1) CALL OUTPT(M, NLODM, Y, G, H, P, OLDF,
000435      024      1ALPHA, D, FL, NITER, NFTOTL, FINAL)
000436      024      MODT = MODT + 1
000437      024      IF (MODT .GT. IPRINT) MODT = 1
000438      024      150 IF (NTYPE .EQ. 1) .AND. ALPHA .GT. ALFAMN/PNORM) NTYPE = 0
000439      024      CALL APPROXIN,NTYPE,X,G,H,PP,SELEC,NMODEL,FNEW,NFTOTL)

```

VIII

```

000440 024      GNMSS = 0.000
000441 024      DO 150 I = 1, N
000442 024      150  GNMSS = GNMSS + G(I)**2
000443 024      IF (GNMSS .GT. HMAX .OR. NTYPE .NE. 0) GO TO 180
000444 024      NTYPE = 1
000445 024      CALL APPROXGIN,Z,X,G,H,PP,SFLEC,NMODEL,FNEW,NFTOTL)
000446 024      GNMSS = 0.000
000447 024      DO 170 I = 1, N
000448 024      170  GNMSS = GNMSS + G(I)**2
000449 024      180  STP1 = 0.000
000450 024      DO 190 I = 1, N
000451 024      190  STP1 = STP1 + G(I)*P(I)
000452 024      V = ALPHA*(STP1 - STP)
000453 024      IF (V .LE. 0.000) GO TO 250
000454 024      V = DSQRT(V)
000455 024      DO 200 I = 1, N
000456 024      200  P(I) = (G(I) - OLDG(I))/V
000457 024      CALL CIMDCHIN,NLOIM,D,EL,1.000,P,IFAIL)
000458 024      IF (IFAIL .NE. 0) GO TO 270
000459 024      V = DABS(STP)
000460 024      V=DSQRT(V)
000461 024      DO 210 I = 1, N
000462 024      210  OLDG(I) = - OLDG(I)/V
000463 024      CALL UPCHOLIN,NLOIM,EPSCMCH,D,EL,OLDG)
000464 024      BL = D(I)
000465 024      IF (M .EQ. 1) GO TO 230
000466 024      DO 220 I = 2, N
000467 024      220  IF (P(I) .GT. EL) BL = D(I)
000468 024      CONTINUE
000469 024      230  BL = BL/BOUNDK
000470 024      DO 240 I = 1, N
000471 024      240  IF (P(I) .LT. EL) D(I) = BL
000472 024      CONTINUE
000473 024  C CHECK OVERBALL CONVERGENCE CRITERIA
000474 024      250  SUM = 0.000
000475 024      DO 260 I = 1, N
000476 024      260  SUM = SUM + X(I)**2
000477 024  C CHECK WHETHER NORM OF GRADIENT IS SUFFICIENTLY SMALL, AND
000478 024  C LAST STEP TAKEN WAS SUFFICIENTLY SMALL
000479 024      IF (GNMSS .LT. TOLRT .AND.
000480 024      1*ALPHA**2*NORM .LT. DSQRT(EPSCMCH*SUM) + TOL) GO TO 280
000481 024      IF (OLDG .GT. FNEW) GO TO 50
000482 024      CONV = .FALSE.
000483 024      270  IF (.NOT. LOCAL) GO TO 490
000484 024      U = ALFAMN
000485 024      FM10 = 10.000*EPSCMCH*DABS(FNEW)
000486 024      290  DO 300 I = 1, N
000487 024      300  Y(I) = X(I) + U
000488 024      CALL SELECINMODEL,N,Y,V)
000489 024      NFTOTL = NFTOTL + 1
000490 024      IF (DABS(V - OLDG) .GE. FM10) GO TO 310
000491 024      U = 10.000*U
000492 024      GO TO 290
000493 024      310  P(I) = U
000494 024      IF (M .EQ. 1) GO TO 330
000495 024      DO 320 I = 2, N
000496 024      320  P(I) = - P(I - 1)
000497 024      IF (M0DIN, 2) .EQ. 1) P(IN) = 0.000
000498 024      330  U = DSQRT(ALFAMN)
000499 024      DO 470 J = 1, 2
000500 024      FM10 = FM10*DABS(V)
000501 024      IF (J .EQ. 2) GO TO 390
000502 024      DO 340 I = 1, N

```

IX

```

000503      024      340      OLDG(I) = Y(I) + U*P(I)
000504      024      CALL SELEC(NMODEL,N,OLDG,OLDF)
000505      024      NFTOTL = NFTOTL + 1
000506      024      GTP = OLDF - V
000507      024      IF (DABS(GTP) .GE. FM10) GO TO 350
000508      024      U = 10.000*U
000509      024      GO TO 270
000510      024      350      RTP = - DABS(GTP/U) - 1.000
000511      024      ALPHA = U
000512      024      IF (OLDF .LE. V) GO TO 370
000513      024      V = OLDF
000514      024      DO 360 I = 1,N
000515      024      Y(I) = OLDG(I)
000516      024      360      P(I) = - P(I)
000517      024      370      SUM = 0.000
000518      024      DO 380 I = 1, N
000519      024      380      SUM = SUM + P(I)**2
000520      024      PNORM = DSQRT(SUM)
000521      024      PNORM1 = PNORM + EPSMCH
000522      024      SFTEND = 0.000
000523      024      TT=RTEPS/PNORM1
000524      024      CALL LINSCHIN,SELEC,NMODEL,RTEPS,TT,EPSCMCH,SFTEND,STEPHX/
000525      024      2*PNORM,P,Y,V,ALPHA,GTP,NFTOTL,SUCCESS)
000526      024      GO TO 470
000527      024      390      DO 400 I = 1, N
000528      024      P(I) = X(I) - Y(I)
000529      024      400      Y(I) = X(I)
000530      024      IF (V .LT. FNEW) GO TO 430
000531      024      SUM = 0.000
000532      024      DO 410 I = 1, N
000533      024      410      SUM = SUM + P(I)**2
000534      024      PNORM = DSQRT(SUM)
000535      024      PNORM1 = PNORM + EPSMCH
000536      024      U = HMAX/PNORM1
000537      024      DO 420 I = 1, N
000538      024      420      OLDG(I) = X(I) + U*P(I)
000539      024      CALL SELEC(NMODEL,N,OLDG,OLDF)
000540      024      NFTOTL = NFTOTL + 1
000541      024      GTP = - DABS((OLDF - FNEW)/U)
000542      024      GO TO 440
000543      024      430      GTP = (V - FNEW)**3.000/3.000
000544      024      440      ALPHA = 1.000
000545      024      IF (V .GE. FNEW .AND. OLDF .LE. FNEW) GO TO 450
000546      024      DO 450 I = 1, N
000547      024      450      P(I) = - P(I)
000548      024      460      V = FNEW
000549      024      SFTEND = 0.000
000550      024      TT = RTEPS/PNORM1
000551      024      CALL LINSCHIN,SELEC,NMODEL,RTEPS,TT,EPSCMCH,SFTEND,STEPHX/
000552      024      2*PNORM,P,Y,V,ALPHA,GTP,NFTOTL,SUCCESS)
000553      024      470      CONTINUE
000554      024      NITER = NITER + 1
000555      024      IF (V .GE. FNEW) GO TO 490
000556      024      FNEW = V
000557      024      SUM = 0.000
000558      024      DO 480 I = 1, N
000559      024      480      X(I) = Y(I)
000560      024      490      SUM = SUM + Y(I)**2
000561      024      IF (ALPHA*PNORM .LT. DSQRT(EPSCMCH*SUM) + TOL .AND. CONV)
000562      024      GO TO 490
000563      024      CONV = .TRUE.
000564      024      CALL APPROX(N+1,X,G,H,P,SELEC,NMODEL,FNEW,NFTOTL)
000565      024      GO TO 50

```

X

```
000565 024 490 F = FNEW
000566 024 IF (IPRINT .LT. 0) RETURN
000568 024 FINAL = .TRUE.
000569 024 IF (.CONV) PRINT F10
000570 024 510 FORMAT(1H0,'THE TEST FOR CONVERGENCE HAS BEEN SATISFIED')
000571 024 IF (.NOT.CONV) PRINT 520
000572 024 520 FORMAT(1H0,'CONVTEST HAS FAILED TO SATISFY THE CONVERGENCE TEST')
000573 024 CALL OUTPT(N, NLDIM, X, G, H, P, FNEW, ALPHA, D,
000574 024 ITER, NITER, NFTOTL, FINAL)
000575 024 RETURN
000576 024 END
000577 024 8FOR,IN TPF,S2,TPF,R15
000578 024 SUBROUTINE APPROX (N,NTYPE,X,G,H,PP,SELEC,NMODEL,FNEW,NFTOTL)
000579 024 IMPLICIT REAL*8 (A - H, O - Z)
000580 024 DIMENSION X(N), G(N), H(N), PP(N)
000581 024 COMMON/GRADO/NN
000582 024 IF (NTYPE .EQ. 2) GO TO 20
000583 024 DO 10 J=1,N
000584 024 Y=X(J)
000585 024 X(J)=Y+H(J)
000586 024 CALL SELEC(NMODEL,N,X,Z)
000587 024 PP(J) = ?
000588 024 10 X(J) = Y
000589 024 NFTOTL = NFTOTL + N
000590 024 20 IF (NTYPE .EQ. 0) GO TO 40
000591 024 DO 30 J = 1, N
000592 024 Y = X(J)
000593 024 X(J) = Y - H(J)
000594 024 CALL SELEC(NMODEL,N,X,Z)
000595 024 G(J) = 0.5DD*(PP(J) - Z)/H(J)
000596 024 30 X(J) = Y
000597 024 NFTOTL = NFTOTL + N
000598 024 GO TO 60
000599 024 40 DO 50 J = 1, N
000600 024 50 G(J) = (PP(J) - FNEW)/H(J)
000601 024 60 RETURN
000602 024 END
000603 024 8FOR,IN TPF,S2,TPF,R17
000604 024 SUBROUTINE OUTPT(N, NLDIM, X, G, H, P, FNEW, ALPHA, D, EL,
000605 024 ITER, NITER, NITER, FINAL)
000606 024 IMPLICIT REAL*8 (A - H, O - Z)
000607 024 DIMENSION X(N), G(N), FL(NLDIM), P(N), G(N), H(N)
000608 024 LOGICAL FINAL
000609 024 IF (.FINAL) GO TO 70
000610 024 PRINT 900, NITER, FNEW
000611 024 PRINT 901
000612 024 DO 10 I = 1, N
000613 024 10 PRINT 902, I, X(I), G(I), P(I), H(I)
000614 024 PRINT 903, ALPHA, NFTOTL
000615 024 PRINT 904
000616 024 PRINT 905, (D(I), I = 1, N)
000617 024 IF (.EQ. 1) RETURN
000618 024 PRINT 906
000619 024 K2 = 0
000620 024 NM1 = N - 1
000621 024 DO 20 I = 1, NM1
000622 024 K1 = K2 + 1
000623 024 V2 = V2 + I
000624 024 20 PRINT 905, (EL(J), J = K1, K2)
000625 024 RETURN
000626 024 900 FORMAT(1H0,'AT ITERATION', I5, 'THE FUNCTION VALUE IS', D2F,15)
000627 024 901 FORMAT(1H0,'CURRENT SOLUTION GRADIENT',
000628 024 'DIRECTION OF SEARCH DIFFERENCE INTERVAL')
```

XI

```

000629      024      902  FORMAT (1P, I5, '025.15')
000630      024      903  FORMAT(1H0,'LINEAR SEARCH STEP', 025.15,5X,
000631      024      1'NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS AT END OF ITERATION', I9)
000632      024      904  FORMAT(1H0,'CHOLESKY FACTORS OF APPROXIMATE HESSIAN'//,
000633      024      11H,'ELEMENTS OF TRIAGONAL MATRIX')
000634      024      905  FORMAT(14, '5075.15')
000635      024      906  FORMAT(1H0,'LOWER TRIANGULAR FACTOR')
000636      024      70  PRINT 907, NITER, FNEW
000637      024      907  FORMAT(1H0,'/'FINAL ITERATION',I6,5X,'FUNCTION VALUE',025.15)
000638      024      PRINT 908
000639      024      909  FORMAT(1H0,'FINAL SOLUTION GRADIENT')
000640      024      DO 40 I = 1, N
000641      024      PRINT 902, I, X(I), G(I)
000642      024      PRINT 909, NBTOTL
000643      024      909  FORMAT(1H0,'NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS', I9)
000644      024      PRINT 904
000645      024      PRINT 905, (G(I), I = 1, N)
000646      024      IF (N .EQ. 1) RETURN
000647      024      PRINT 906
000648      024      K2 = 0
000649      024      NM1 = N - 1
000650      024      DO 50 I = 1, NM1
000651      024      V1 = V2 + 1
000652      024      K2 = K2 + I
000653      024      50  PRINT 905, (EL(J), J = K1, K2)
000654      024      RETURN
000655      024      END
000656      024      3FOR, FN TPF, S2, TPF, R18
000657      024      SUBROUTINE LINSCH (N,SELEC,NNODFL,EPS,T,ETA,SFTEND,STEPMX,
000658      024      2P,Y,F,ALPHA,STP,NUMF,SUCCESS)
000659      024      COMMON/GRADO/NN
000660      024      IMPLICIT REAL*8 (A - H, O - Z)
000661      024      LOGICAL SUCCESS
000662      024      DOUBLE PRECISION X(N), P(N)
000663      024      DOUBLE PRECISION Z(30)
000664      024      SUCCESS = .FALSE.
000665      024      NLIN = 0
000666      024      V = 0.000
000667      024      W = 0.000
000668      024      XMIN = 0.000
000669      024      FA = F
000670      024      FV = F
000671      024      FW = F
000672      024      FMIN = F
000673      024      FOLD = F
000674      024      D = ALPHA
000675      024      TOL = T
000676      024      T2 = 2.000*TOL
000677      024      A = 0.000
000678      024      B = STEPMX + EPS*DABS(STEPMX) + T
000679      024      F = 9
000680      024      SCXBD = STEPMX
000681      024      NPOUT = 0
000682      024      R1 = 9
000683      024      A1 = A
000684      024      STEBT1 = - 1.00 - 4*STP
000685      024      STEBT2 = - ETA*STP
000686      024      ALPHA = 0.000
000687      024      IF (D .LE. 0.000 .OR. STP .GE. 0.000) GO TO 500
000688      024      100  IF (D .LT. SCXBD) GO TO 110
000689      024      D = SCXBD
000690      024      SCXBD = (SCXBD - TOL)/(1.000 + EPS)
000691      024      110  U = 0

```

XII

```

000692      024      IF (DABS(I0) .GE. TOL) GO TO 130
000693      024      U = DSIGN (TOL, I)
000694      130      R = YMIN + U
000695      024      DO 150 I = 1, N
000696      024      150      Z(I) = X(I) + P*(T)
000697      024      CALL SELECNMODEL(N,Z,FU)
000698      024      NUMF = NUMF + 1
000699      024      NLIN = NLIN + 1
000700      024      IF (FU .GT. FMIN) GO TO 190
000701      024      IF (U .LT. 0.0001) GO TO 160
000702      024      A = 0.0001
000703      024      FA = FMIN
000704      024      GO TO 170
000705      024      160      B = 0.0001
000706      024      170      V = W
000707      024      FV = FW
000708      024      W = 0.0001
000709      024      FW = FMIN
000710      024      FMIN = FU
000711      024      XMIN = XMIN + U
000712      024      A = A - U
000713      024      B = B - U
000714      024      V = V - U
000715      024      W = W - U
000716      024      SCX9D = SCX9D - U
000717      024      TOL = EPS*DABS(XMIN) + T
000718      024      T2 = 2.000*TOL
000719      024      GO TO 230
000720      024      180      IF (U .GT. 0.0001) GO TO 190
000721      024      A = U
000722      024      FA = FU
000723      024      GO TO 200
000724      024      190      B = U
000725      024      200      IF (FU .GT. FW .AND. W .NE. 0.0001) GO TO 210
000726      024      V = W
000727      024      FV = FW
000728      024      W = U
000729      024      FW = FU
000730      024      GO TO 220
000731      024      210      IF (FU .GT. FV .AND. V .NE. 0.0001 .AND. V .NE. W) GO TO 220
000732      024      V = U
000733      024      FV = FU
000734      024      220      U = 0.0001
000735      024      230      XM = 0.500*(A + B)
000736      024      IF (DABS(XM) .LE. (T2 - 0.500*(B - A))) GO TO 500
000737      024      IF ((XMIN + B) .LE. SFT9D) GO TO 500
000738      024      IF ((FA - FMIN) .LE. (DABS(A)*GTSTP) .AND. FMIN .LT. FOLD) GO TO
000739      024      1500
000740      024      S = 0.0001
000741      024      Q = 0.0001
000742      024      R = 0.0001
000743      024      IF (DABS(E) .LE. TOL) GO TO 300
000744      024      IF (NLIN .GT. 1) GO TO 250
000745      024      Q = 2.000*(FW - FMIN - W*GTP)
000746      024      IF (XMIN .EQ. 0.0001) GO TO 240
000747      024      S = 2.000*(FMIN - FW) + W*GTP)*W
000748      024      GO TO 260
000749      024      240      S = GTP*W*W
000750      024      GO TO 260
000751      024      250      R = W*(FV - FMIN)
000752      024      Q = W*(FW - FMIN)
000753      024      S = R*W - Q*V
000754      024      Z = 2.000*(Q - P)

```

XIII

```

000755      024 250 IF (Q .LE. 0.000) GO TO 270
000756      024      S = - S
000757      024      GO TO 260
000758      024 270 Q = - Q
000759      024 280 R = F
000760      024      IF (D .NE. 01 .OR. 9 .LE. SCXB0) E = 0
000761      024 300 A1 = A
000762      024      B1 = B
000763      024      IF (XMIN .NE. 0.000) GO TO 310
000764      024      D = XM
000765      024      GO TO 350
000766      024 310 IF (R .LE. SCXB0) GO TO 320
000767      024      D = -4.000*A
000768      024      GO TO 360
000769      024 320 D1 = A
000770      024      D2 = B
000771      024      IF (DABS(D2) .GT. TOL .AND. (W .LE. 0.000 .OR. DABS(D1) .LE. T
000772      024 150 TO 330
000773      024      U = D1
000774      024      D1 = D2
000775      024      D2 = U
000776      024 330 U = - D1/D2
000777      024      IF (U .LT. 1.000) GO TO 340
000778      024      FACT = 5.000*(Q.100 + 1.000/U)/11.000
000779      024      GO TO 350
000780      024 340 FACT = 0.500*DSQRT(U)
000781      024 350 D = D2*FACT
000782      024 360 IF (D .LE. 0.000) GO TO 370
000783      024      B1 = D
000784      024      GO TO 390
000785      024 370 A1 = 0
000786      024 380 IF (CABS(S).GE.DABS(D.500*Q*Q).OR.(S.LE.(Q+A1)).
000787      024 ) OR.(S.GE.(Q+B1))) GO TO 390
000788      024      D = S/Q
000789      024      IF ((Q-A1).GE.T2.AND.(B-D1).GE.T2) GO TO 100
000790      024      D = DSIGN(TOL,XM)
000791      024      GO TO 100
000792      024 390 NPCHT = NPCHT + 1
000793      024      IF (XM.LE.0.000) GO TO 400
000794      024      E = 0
000795      024      GO TO 100
000796      024 400 E = A
000797      024      GO TO 100
000798      024 500 SUCCESS = .FALSE.
000799      024      IF (XMIN + B.LE.SCTBND) RETURN
000800      024      IF (FOLD - FMIN.LE.STEST1*XMIN) GO TO 520
000801      024      ALPHA = XMIN
000802      024      IF (SCX90.LE.0.000) ALPHA = STEPMX
000803      024      DO 510 I = 1,N
000804      024 510 Y(I) = X(I) + ALPHA*P(I)
000805      024      F = FMIN
000806      024      SUCCESS = .TRUE.
000807      024      RETURN
000808      024 520 XMIN = XMIN*0.500
000809      024      IF (XMIN.LE.T) RETURN
000810      024      DO 530 I = 1,N
000811      024 530 Z(I) = X(I) + XMIN*P(I)
000812      024      CALL SELEC(N,MODEL,N+Z,FMIN)
000813      024      NUMF = NUMF + 1
000814      024      GO TO 500
000815      024      END
000816      024 2FOR,TV,TD,ST,TP,RS,R1?
000817      024      SUBROUTINE UPCHOL(N,NLDIM,PPSMCH,D,FL,Z)

```

XIV

```

000818 024      IMPLICIT REAL*8 (A - H, O - Z)
000819 024      DIMENSION Z(N), D(N), EL(NLDIM)
000820 024      DIMENSION P(30)
000821 024      J = 1
000822 024      P(1) = Z(1)
000823 024      GAMMA = P(1)**2/D(1)
000824 024      IF (N .EQ. 1) GO TO 30
000825 024      DO 20 I=2,N
000826 024      K = I - 1
000827 024      T = Z(I)
000828 024      DO 10 IB = 1, K
000829 024      I = T - P(IB)*EL(I)
000830 024      J = J + 1
000831 024      P(I) = T
000832 024      GAMMA = GAMMA + T*T/D(I)
000833 024      20 CONTINUE
000834 024      30 GAMMA = 1.000 - GAMMA
000835 024      IF (GAMMA .GT. EPSMCH) GO TO 50
000836 024      IF (- GAMMA .GT. EPSMCH) GO TO 40
000837 024      GAMMA = EPSMCH
000838 024      GO TO 50
000839 024      40 GAMMA = - GAMMA
000840 024      50 K = J + N + N
000841 024      DO 70 JJ = 1, N
000842 024      J = N + 1 - JJ
000843 024      PJ = P(J)
000844 024      DJ = D(J)
000845 024      T = PJ/DJ
000846 024      Z(J) = PJ
000847 024      BETA = - T/GAMMA
000848 024      G = GAMMA + PJ*T
000849 024      DIJ = DJ*GAMMA/G
000850 024      GAMMA = G
000851 024      K = K - J - 1
000852 024      IB = K
000853 024      IF (J .EQ. N) GO TO 70
000854 024      JP1 = J + 1
000855 024      DO 70 IS = JP1, N
000856 024      T = EL(IS)
000857 024      EL(IS) = T + BETA*Z(IB)
000858 024      Z(IS) = Z(IS) + PJ*T
000859 024      50 TG = TG + IS - 1
000860 024      70 CONTINUE
000861 024      RETURN
000862 024      END
000863 024      3FOR, *N TPF, S2, TPF, R20
000864 024      SUBROUTINE CIMDCH(N, NLDIM, D, EL, ALPHA, Z, IFAIL)
000865 024      IMPLICIT REAL*8 (A - H, O - Z)
000866 024      DIMENSION D(N), Z(N), EL(NLDIM)
000867 024      DATA RMAX/1.0075/
000868 024      A = ALPHA
000869 024      K = 0
000870 024      IFAIL = 1
000871 024      DO 100 I = 1, N
000872 024      P1 = Z(I)
000873 024      DI = D(I)
000874 024      T = A*P1
000875 024      DI(I) = DI + T*P1
000876 024      DP = D(I)
000877 024      IF (DP .GE. 1.000160 TO 17
000878 024      IF (DP .LT. 0.00000201 .GT. (RMAX*DP)) RETURN
000879 024      10 GAMMA = DP/DP
000880 024      BETA = T/DP

```

```

000881 024      K = K + I
000882 024      J = K
000883 024      A = A + GAMMA
000884 024      IF (I .EQ. N) GO TO 100
000885 024      IP1 = I + 1
000886 024      IF (GAMMA .GT. 0.2500) GO TO 30
000887 024      DO 20 IS = IP1, N
000888 024      T = FL(IS)
000889 024      FL(IS) = T + GAMMA + BETA * Z(IS)
000890 024      Z(IS) = Z(IS) - P1 * T
000891 024      20  J = J + IS - 1
000892 024      GO TO 100
000893 024      30  DO 40 IS = IP1, N
000894 024      T = FL(IS)
000895 024      Z(IS) = Z(IS) - P1 * T
000896 024      W = Z(IS)
000897 024      EL(IS) = BETA * W + T
000898 024      40  J = J + IS - 1
000899 024      100 CONTINUE
000900 024      IFAIL = 0
000901 024      RETURN
000902 024      END
000903 024  EMAP,N

```

END ELT.

PFIM

