BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Zaragoza

Contribución experimental y teórica al estudio de las propiedades termodinámicas de las mezclas binarias entre compuestos orgánicos

Nicolás Riesco Fernández

Tesis de Doctorado

Facultad de Ciencias

Director: Dr. D. Juan Antonio González López

2003

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Departamento de Termodinámica y Física Aplicada

Programa de Doctorado en Termodinámica

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

CONTRIBUCIÓN EXPERIMENTAL Y TEÓRICA AL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS MEZCLAS BINARIAS ENTRE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Valladolid por:

D. NICOLÁS RIESCO FERNÁNDEZ

Septiembre 2003

Grupo Especializado en la Termodinámica de los Equilibrios entre Fases

Departamento de
Termodinámica y Física Aplicada
Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid
España

G. E. T. E. F.

D. JUAN ANTONIO GONZÁLEZ LÓPEZ, Profesor Titular de Universidad del área de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid.

CERTIFICO:

Que la presente memoria **"Contribución Experimental y Teórica al Estudio de las Propiedades Termodinámicas de las Mezclas Binarias entre Compuestos Orgánicos"** ha sido realizada bajo mi dirección por D. Nicolás Riesco Fernández en el Departamento de Termodinámica y Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Termodinámica.

Y para que conste, y en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado en Valladolid el 7 de Septiembre de 2003.

Fdo. Juan Antonio GONZÁLEZ LÓPEZ

Índice general

Certificado I

Índice general III

Prólogo IX

Introducción XI

I Parte Experimental 1

1. Microcalorímetro Calvet 3

1.1. Descripción . . . 5

1.2. Ecuaciones . . . 9

1.2.1. Hipótesis . . . 9

1.2.2. Ecuación de Tian-Calvet en su Forma Diferencial . . . 10

1.2.3. Ecuación de Tian-Calvet de un Calorímetro en Régimen Estacionario . . . 10

1.2.4. Ecuación de Tian-Calvet en su Forma Integral . . . 11

1.2.5. Ecuación de Tian-Calvet de un Calorímetro Integrador . . . 11

1.2.6. Montaje Diferencial de un Calorímetro Calvet . . . 11

1.3. Configuración Experimental . . . 13

1.3.1. Sistema Monitor de la Temperatura . . . 13

1.3.2. Sistema de Control de la Temperatura . . . 14

1.3.3. Sistema de Calibración . . . 19

1.3.4. Sistema de Medición . . . 23

1.3.5. Sistema de Mezcla . . . 24

1.4. Protocolos de Calibración y Medición . . . 26

1.4.1. Protocolo de Calibración . . . 26

1.4.2. Protocolo de Medición . . . 27

1.5. Estimación de Errores . . . 29

1.5.1. Determinación de la Potencia de Calibración . . . 29

1.5.2. Determinación de la Integral del Voltaje Seebeck . . . 30

1.5.3. Determinación de la Constante de Calibración . . . 32

1.5.4. Determinación de la Entalpía de Exceso . . . 33

1.6. Calibración . . . 33

1.6.1. Método Estático . . . 33

1.6.2. Método Dinámico . . . 34

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

1.7. Sistema Test . . . 35
1.7.1. Estándares Recomendados por la IUPAC . . . 35
1.7.2. Elección del Sistema Test . . . 35
1.7.3. Resultados Experimentales . . . 35
1.7.4. Comparación . . . 37
1.7.5. Comentarios . . . 37
1.8. Conclusiones . . . 39

2. Celda Óptica de Flujo **43**
2.1. Equilibrio Líquido-Líquido . . . 44
2.1.1. Curva de Coexistencia . . . 44
2.1.2. Determinación Teórica . . . 45
2.1.3. Curvas Binodal y Espinodal . . . 47
2.1.4. Dependencia con la Temperatura, la Presión y la Composición . . . 48
2.1.5. Determinación del Punto Crítico . . . 50
2.2. Celda Óptica de Flujo . . . 51
2.2.1. Sistema de Adquisición de Datos . . . 52
2.2.2. Sistema de Bombeo . . . 53
2.2.3. Precalentador . . . 54
2.2.4. Celda Óptica . . . 55
2.2.5. Trampa . . . 68
2.2.6. Control de la Presión . . . 69
2.2.7. Protocolo de Medición . . . 69
2.2.8. Resultados Experimentales . . . 72
2.3. Conclusiones . . . 79

3. Densímetro Anton Paar DMA-602 **81**
3.1. Ecuaciones . . . 84
3.2. Descripción del Equipo Experimental . . . 86
3.3. Protocolo de Medición y Estimación de Errores . . . 87
3.4. Calibración y Sistema Test . . . 88

4. Mezclas Amina Terciaria + *n*-Alcano **91**
4.1. Volúmenes de Exceso . . . 92
4.1.1. Bibliografía . . . 92
4.1.2. Líquidos Utilizados . . . 95
4.1.3. Sistemas Medidos . . . 95
4.1.4. Gráficas . . . 95
4.1.5. Tablas . . . 112
4.1.6. Comparación con la Bibliografía . . . 117
4.2. Entalpías de Exceso . . . 119
4.2.1. Bibliografía . . . 119
4.2.2. Líquidos Utilizados . . . 122
4.2.3. Gráficas . . . 122
4.2.4. Tablas . . . 124
4.2.5. Comparación con la Bibliografía . . . 124
4.3. Conclusiones . . . 125

II Parte Téorica **127**

5. Modelo de Flory **129**
5.1. Líquidos Puros . . . 130
5.1.1. Hipótesis . . . 130
5.1.2. Función de Partición de Flory . . . 131
5.1.3. Magnitudes Características . . . 132
5.1.4. Ecuación de Estado de Flory . . . 132
5.2. Mezclas . . . 133
5.2.1. Definiciones . . . 133
5.2.2. Hipótesis. Reglas de Mezcla . . . 133
5.2.3. Magnitudes Características . . . 135
5.3. Parámetros Característicos de un Líquido Puro . . . 136
5.3.1. Coeficientes Térmicos . . . 136
5.3.2. Aproximación $\bar{p} \approx 0$ . . . 136
5.3.3. Precisión del Procedimiento . . . 136
5.4. Determinación de la Fracción de Segmentos . . . 137
5.5. Determinación de la Fracción de Contactos . . . 137
5.6. Determinación de la Entalpía de Exceso . . . 138
5.7. Determinación del Volumen de Exceso . . . 138
5.8. Determinación de la Entalpía de Exceso a Alta Dilución . . . 138
5.9. Estudio de la Hipótesis de Mezcla al Azar . . . 139
5.9.1. Interpretación de χ_{12} . . . 139
5.9.2. Expresión Analítica de χ_{12} en función de H_m^E . . . 140
5.9.3. Expresión Analítica de χ_{12} en función de V_m^E . . . 141
5.10. Conclusiones . . . 141

6. H_m^E en la Aproximación Cero de DISQUAC **143**
6.1. Esbozo del Modelo de Cuasired de Guggenheim . . . 146
6.1.1. Hipótesis Fundamentales . . . 146
6.1.2. Aproximación Cuasiquímica . . . 147
6.2. Aproximación Cero del Modelo DISQUAC . . . 148
6.2.1. Definiciones . . . 149
6.2.2. Hipótesis Fundamentales . . . 150
6.2.3. Contribución Cuasiquímica . . . 151
6.2.4. Contribución Dispersiva . . . 153
6.2.5. Correlación de la Entalpía de Exceso . . . 154
6.3. Conclusiones . . . 156

III Análisis **157**

7. Mezclas Amina Terciaria + n-Alcano **159**
7.1. Resultados Experimentales . . . 162
7.1.1. Entalpías de Exceso . . . 164
7.1.2. Volúmenes de Exceso . . . 165
7.2. Modelo de Flory . . . 167
7.2.1. Parámetros de los Componentes . . . 167
7.2.2. Ajuste a las Entalpías de Exceso . . . 168
7.2.3. Entalpías de Exceso . . . 170

7.2.4. Volúmenes de Exceso 174
7.2.5. Ajuste a los Volúmenes de Exceso 179
7.2.6. Contribuciones Interaccional y de la Ecuación de Estado . 187
7.2.7. Hipótesis de Mezcla al Azar 189
7.3. Aproximación Cero del Modelo *DISQUAC* 199
7.3.1. Parámetros de los Componentes 199
7.3.2. Ajuste a las Entalpías de Exceso 199
7.3.3. Entalpías de Exceso 202
7.4. Conclusiones 206

IV Conclusiones **207**

Apéndices **215**

A. Teoría sobre la Estimación de Errores **217**
A.1. Exactitud y Precisión 217
A.2. Error de una Medida Directa 218
A.3. Error de una Medida Derivada 218
A.4. Media Ponderada 219
A.4.1. Media Ponderada por Errores Estadísticos 219
A.4.2. Media Ponderada por Errores No-Estadísticos 220
A.5. Composición de una Mezcla por Pesada 220

B. Estimaciones y Correcciones Varias **223**
B.1. Estimación de la Densidad de una mezcla 223
B.2. Corrección de la Pesada por efecto del empuje 223
B.3. Corrección de la H_m^E por Evaporación 225

C. Breviario de la Termodinámica de Mezclas **231**
C.1. Fundamentos de la Termodinámica 231
C.1.1. Definiciones 231
C.1.2. Descripción Matemática de los Estados de Equilibrio . . . 232
C.1.3. Descripción Matemática de los Procesos Termodinámicos 233
C.1.4. Descripción Matemática de los Procesos Cuasiestáticos de un Sistema Monofásico 233
C.1.5. Descripción Matemática de los Procesos Cuasiestáticos de un Sistema Multifásico 234
C.2. Resultados y Definiciones Varias 235
C.2.1. Coeficientes Térmicos y Coeficientes Energéticos 235
C.2.2. Gas Ideal 236
C.2.3. Reglas de Mezcla. Mezcla Ideal 236
C.2.4. Mezcla Ideal de Gases Ideales 237
C.2.5. Magnitudes Molares Parciales 239
C.2.6. Magnitudes de Exceso 243
C.2.7. Actividad y Coeficiente de Actividad 245
C.2.8. Equilibrio entre Fases a T y p Constantes 246
C.2.9. Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad 247

BIBLIOTECA VIRTUAL

D. Exponentes Críticos **249**
D.1. El Punto Crítico 249
D.2. Los Exponentes Críticos 250
D.3. La Teoría de Renormalización de Grupos 251

E. Correlaciones Redlich-Kister **253**
E.1. Ecuaciones 253
E.2. El test-F 254

F. Aparatos para la Medida de H^E, ELL y V^E **255**
F.1. Medida de Entalpías de Exceso 255
F.2. Medida de Equilibrios Líquido-Líquido 256
F.3. Medida de Volúmenes de Exceso 257

G. Programas Informáticos **261**
G.1. Calorímetro Tian-Calvet 261
G.1.1. TM.vee 261
G.1.2. Calvet.vee 263
G.1.3. Calibración Estática 264
G.1.4. Calibración Dinámica 266
G.1.5. Medición de un Calor de Mezcla 268
G.2. Celda Óptica de Flujo 269
G.2.1. PPPM.vee 269
G.2.2. Determinación de la Temperatura del Cambio de Fase . . 270

Bibliografía **273**

Índice de figuras **285**

Índice de cuadros **293**

Prólogo

Agradecimientos

Sirva este párrafo para dar testimonio de mi agradacemiento al *Departamento de Ingeniería Química* de la Universidad de Valladolid por haberme permitido utilizar su densímetro Anton Paar. Es algo que no olvidaré, entre otras razones porque supuso mi primera incursión en el mundo experimental.

I am deeply indebted to three people at the Chemical Engineering and Chemical Technology Department at Imperial College: Professor W. A. Wakeham, Professor J. -P. M. Trusler and Dr. A. Fenghour.

My sincere thanks go to:

- Professor W. A. Wakeham -whom forwarded my request for a stay to Professor J. -P. M. Trusler and Dr. A. Fenghour.
- Professor J. -P. M. Trusler -for his guidance during my stay and patience with my English. His advice at a lab made me a better scientist.
- Dr. A. Fenghour -for being so helpful and a good friend.

Además, me gustaría presentar mis agradecimientos a tres de las personas que han hecho posible esta tesis doctoral:

- Al inconmensurable Cobos por todos sus infatigables esfuerzos, por su paciencia durante nuestras discusiones científicas y por haberme dado a conocer el principio de la máxima entropía y las obras de E. T. Jaynes y E. A. Guggenheim.
- A Isaías por entender y ayudarme cuando quise ir a Inglaterra y por ser el duro jefe del 1 % en el laboratorio.
- Y a Juan Antonio, mi director de tesis, le quiero agradecer, a parte de todas sus ideas y comentarios, su insistencia y el no haberme permitido descansar hasta que todos los puntos de esta tesis fueran expresados de la forma más clara posible. Por cierto, espero no olvidarme de ese sorpresivo sentido de humor del que hace gala.

Al resto de mis amigos y a mi familia, solamente quiero decirles que merecen mucho más de lo que hasta el día de hoy han recibido de mi. Ahora que esta tesis doctoral dejará de robar tiempo a mi vida privada, no dudéis que vais a saber cuanto os quiero.

Soporte Económico

La realización de esta tesis doctoral ha recibido soporte económico por parte de:

- ***El Ministerio de Educación, Cultura y Deporte***, concediendo una Beca del Programa Sectorial de Formación del Profesorado Universitario y Personal Investigador. *Subprograma de formación del profesorado universitario.* "Promoción General del Conocimiento".

- ***El Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Valladolid*** que financió las asistencias a los siguientes cursos:

  - *Thermodynamics 2001. Thermodynamics and Statistical Mechanics with Industrial Applications.* Del 4 al 6 de abril de 2001, en Bristol (Reino Unido).
  - 17^{th} *IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics.* Del 28 de julio al 2 de agosto de 2002, en Rostock (Alemania)

  Así como una ayuda para la finalización de la tesis doctoral de enero a junio de 2003.

- ***GETEF.*** Esta tesis doctoral también ha recibido soporte económico a través de la financiación de los siguientes proyectos de investigación del *GETEF*:

  - *Estudio experimental y predicción de las propiedades calorimétricas, de transporte y de los equilibrios entre fases en sutancias de interés industrial y medioambiental. Mezclas de polietilenglicoles con disolventes orgánicos.* Proyecto *PPQ2001–1664*. Financiado por el Programa Nacional *I+D+I* del Ministerio de Ciencia y Tecnología.
  - *Determinación experimental de propiedades termodinámicas de exceso de sistemas formados por alcoholes y aminas. Aplicaciones industriales.* Proyecto *VA 039/01*. Financiado por la Junta de Castilla y León, y la Unión Europea (*FSE*).
  - *Estudio del comportamiento termodinámico de posibles compuestos oxigenados utilizables como antidetonantes en las gasolinas sin plomo.* Proyecto *PB97–0488*. Financiado por la Secretaría de Estado de Universidades, Investigación y Desarrollo del entonces Ministerio de Educación y Cultura.
  - *Estudio de mezclas que contienen hidroxiéteres con vista a la posible modelización de nuevas gasolinas de diseño que reduzcan contaminación ambiental.* Proyecto *VA54/98*. Financiado por Financiado por la Junta de Castilla y León.

Introducción

El Grupo Especializado en la Termodinámica del Equilibrio entre Fases (*GETEF*), fundado en el año 1994, desarrolla sus tareas de investigación y docentes en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid. Son miembros o han pertenecido al mismo:

- los profesores:
  - Dr. José Carlos Cobos
  - Dr. Isaías García de la Fuente
  - Dr. Juan Antonio González
- los doctores:
  - Dr. Juan María Fernández Martínez
  - Dr. Francisco Javier Carmona del Rio
- los estudiantes de doctorado:
  - D. Francisco Javier Arroyo Maestu
  - D. Nicolás Riesco Fernández
  - D. Rubén Martínez Díez
  - D^a. Susana Villa Vallejo
- los licenciados:
  - D. Andrés Serna Gutiérrez
  - D. Miguel Ángel Rubio Hernández
  - D. Tomás Romero Albillos
  - D^a. María Aboy Cebrián
  - D. Ismael Mozo Ruíz

Líneas de Investigación

La actividad investigadora del *GETEF* viene definida por una *línea general* que da nombre al grupo y seis *líneas específicas* que desarrollan esta línea general.

1. ***Línea General:***

   Estudio Termodinámico de los Equilibrios entre Fases que aparecen en las Mezclas de Gases, Líquidos y Sólidos

   Entre los proyectos llevados a cabo dentro de esta línea general de investigación destacan los siguientes:

   a) Montaje y puesta a punto de un microcalorímetro *Tian-Calvet*

   b) Montaje y puesta a punto de un densímetro *Anton Paar DMA-602*

   c) Montaje y puesta a punto de un dispositivo experimental para la determinación de las curvas de equilibrio líquido-líquido y sólido-líquido mediante la observación del fenómeno de opalescencia crítica.

2. ***Líneas Específicas:***

   a) *Estudio experimental de mezclas asociadas.* Específicamente:
   - Calibración de un *micro-DSC*. Determinación de la Cp^E de las mezclas alcoholes + hidrocarburos
   - Estudio termodinámico de las mezclas alcóhol + alcano
   - Estudio termodinámico de las mezclas alcóhol + éter
   - Estudio termodinámico de las mezclas alcóhol + amina
   - Estudio termodinámico de las mezclas hidroxiéter + hidrocarburos
   - Estudio termodinámico de las mezclas hidroxiéter + alcoholes
   - Estudio termodinámico de las mezclas hidroxiéter + éter

   b) *Estudio experimental de mezclas con interacciones dipolares puras.* Específicamente:
   - Determinación de las Cp^E de mezclas éteres + n-alcano
   - Estudio termodinámico de las mezclas cetona + éter
   - Estudio termodinámico de las mezclas carbonatos de alquilo + disolventes orgánicos
   - Estudio termodinámico de las mezclas anhídridos de alquilo + disolventes orgánicos

   c) *Estudio experimental y teórico de mezclas cuya capacidad de exceso a presión constante presenta un doble mínimo en su dependencia con la concentración.* Específicamente:
   - Obtención de la ecuación exacta de la capacidad calorífica de exceso para diversas teorías fundamentales de mezclas

   d) *Estudio teórico de modelos de contribución de grupos funcionales.* Específicamente:
   - Aplicación sistemática del modelo *DISQUAC* para justificar todo tipo de mezclas y equilibrios entre fases

- Aplicación del modelo *DISQUAC* (una teoría física que no utiliza constantes de asociación ni solvatación) para justificar las propiedades termodinámicas de mezclas asociadas (alcoholes + hidrocarburos y tetraclorometano...)
- Aplicación de modelos de contribución de grupos para predecir el equilibrio líquido-vapor y funciones de exceso de mezclas líquidas multicomponente

e) *Estudio teórico de modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar.*

- Aplicación del modelo de Flory para justificar las propiedades termodinámicas de las mezclas de tipo molécula polar + hidrocarburo y molécula polar + molécula polar

f) *Estudio teórico de los modelos de asociación.* Específicamente:

- Aplicación del modelo *ERAS* para justificar las propiedades termodinámicas de las mezclas asociadas

La capacidad investigadora y docente del *GETEF* no se ha limitado a las mencionadas líneas específicas, ejemplos de estos proyectos no incluidos en el esquema anterior son:

- Análisis matemático a priori de la ecuación de Wilson
- Puesta a punto y calibración de un *DSC-111 SETARAM*. Determinación del equilibrio sólido-líquido de mezclas que pueden formar complejos en fase condensada.
- Calibración y medida de la densidad a alta presión y temperatura de líquidos puros y mezclas, mediante un densímetro de tubo vibrante tipo R. H. Wood
- Desarrollo de una cubierta de calor latente para invernaderos en la región de Castilla y León
- Estudio termodinámico de las unidades estructurales básicas de polímeros (oligómeros) en disolución
- Determinación de exponentes críticos a partir de curvas de coexistencia de equilibrio líquido-líquido
- Estudio de la influencia del término combinatorial en la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas con componentes de cadena muy larga
- Estudio experimental y modelización de las transiciones de fase de primer orden sólido-sólido en mezclas de alcoholes con diferentes disolventes orgánicos
- Estudio de mezclas líquidas de interés biológico (ácidos carboxílicos)

Aparatos de Investigación

El *GETEF* dispone de los siguientes equipos para desarrollar sus tareas de investigación:

- *Microcalorímetro Tian-Calvet estándar.* Con una ganancia estática del orden de 65 $\mu V/mW$ y un umbral de detección que en las actuales circunstancias es del orden de 2 μW, es un calorímetro de muy altas prestaciones que habitualmente se utiliza en la medida de entalpías de exceso. Ha sido dotado de un sistema de captación automatizada de datos mediante una tarjeta *GPIB* y el entorno de programación *VEE* de *Agilent* en un *Windows 98*.

- *Equipo para la determinación del Equilibrio Líquido-Líquido.* Basado en el método de la opalescencia crítica, consiste en una célula de vidrio donde se insertan las mezclas, que se termostatan mediante un baño *GRANT LCT 6–40*, lo que permite variar su temperatura de forma controlada. Se utiliza como termómetro una sonda estándar de platino *Pt-1000*, calibrada por medio de un termómetro de cuarzo *Hewlett-Packard 2804A*. Se tiene intención de automatizar el proceso de medida incorporando un fotodiodo cuya señal sea recogida por un ordenadador.

- *Densímetro Anton Paar DMA-602.* Utilizado junto con un frecuencímetro *Philips PM 6669* y un baño termostático *GRANT W38* para la medida de densidades y volúmenes de exceso, alcanza en las circunstancias actuales una resolución relativa en densidad $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 6\,10^{-6}$ y una exactitud en los volúmenes de exceso de $\pm(0{,}01|V_m^E|_{\text{máx}} + 0{,}005\,cm^3/mol)$. Ha sido dotado de un sistema de captación automatizada de datos mediante una tarjeta QP Computer, compatible con el estándar *IEEE-488* y programa en *GW-BASIC*.

- *Otros aparatos.* Una columna de rectificación de 100 platos teóricos dedicada a mejorar la pureza de los compuestos utilizados, un refractómetro de Abbe para medir su índice de refracción, una balanza *HR-202* fabricada por *A&D* Instruments, estabilizadores de corriente...

Colaboración con Otros Grupos de Investigación

El *GETEF* mantiene colaboraciones estables con varias Universidades y Centros de Investigación españoles y extranjeros, entre los que destacan:

- ***Centros Españoles***

  - Dr. M. A. Villamañán y colaboradores. Laboratorio de Termodinámica. Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomécanica. E.T.S. de Ingenieros Industriales. Universidad de Valladolid.
  - Dr. F. Mato, Dra. M. J. Cocero y colaboradores. Dr. A. Cartón y colaboradores. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Valladolid.
  - Dr. R. Bravo y colaboradores. Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela.

- Dr. A. Lainez. Dr. J. A. R. Renuncio y colaboradores. Dr. R. G. Rubio y colaboradores. Departamento de Química-Física I. Universidad Complutense de Madrid.
- Dr. S. Otín y colaboradores. Departamento de Química-Física y Química Orgánica. Universidad de Zaragoza.

- ***Centros Extranjeros***

  - Prof. J. -P. E. Grolier, A. H. Roux, G. Roux-Desgranges, Prof. J. R. Quint y J. Y. Coxam. Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique (*URA/CNRS 434*). Université Blaise-Pascal. Clermont-Ferrand (Francia).
  - Dr. H. V. Kehiaian. Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes. Université Paris VII (*LA 34, CNRS*). París (Francia).
  - Prof. E. Wilhelm. Institut für Physikalische Chemie. Universität Wien. Viena (Austria).
  - Prof. U. Domańska. Department of Chemistry. Physical Chemistry Division. Faculty of Chemistry. Warsaw University of Technology. Varsovia (Polonia).
  - Prof. S. W. Campbell. Department of Chemical Engineering. University of South Florida. Tampa, Florida (USA).
  - Prof. J. -P. M. Trusler y Dr. A. Fenghour. Chemical Engineering and Chemical Technology Department. Imperial College. Londres (UK).

Han existido otras colaboraciones más esporádicas con personas, como la Dra. Magda Sampaio de la Universidad de Lisboa (Portugal), o el Dr. A. Ait-Kaci de la Universidad Houari Boumediene, Dar el Beida (Argelia).

La Presente Tesis Doctoral

La presente tesis doctoral contribuye a la extensa labor científica del *GETEF* tanto en su línea general de investigación como en varias de sus líneas específicas. Esta contribución ha sido dividida en dos partes: una parte experimental y una parte teórica.

Contribución Experimental

Dentro de la parte experimental destacan las siguientes contribuciones, las cuales han sido incluidas en esta memoria doctoral:

- *Automatización de un sistema de adquisición de datos para un microcalorímetro Tian-Calvet.* Este proyecto es continuación de uno de los proyectos desarrollados bajo la línea general de investigación del *GETEF*. Como parte del mismo, no sólo se ha puesto a punto un sistema de adquisición de datos informatizado, también ha sido puesto a punto un sistema de control y monitorización de la temperatura basado en un controlador *PID*, se ha evaluado el uso de jeringuillas de plástico como sistema de inyección y se han propuesto algunas futuras mejoras al montaje. Encontrará la memoria de este proyecto en el capítulo (1).

- *Diseño, construcción y puesta a punto de un prototipo para la medida de equilibrios líquido-líquido sobre una mezcla en flujo.* Este proyecto es continuación de otro de los proyectos desarrollados bajo la línea general de investigación del *GETEF*. El prototipo puesto a punto ha confirmado la viabilidad de este tipo de medidas y su diseño, las ventajas de esta técnica: control automatizado de la concentración, la presión y la temperatura. Este control es muy rápido y versátil gracias a las reducidas dimensiones que se han logrado para este prototipo. Encontrará la memoria de este proyecto en el capítulo (2).

- *Medida de las mezclas amina terciaria + alcano lineal.* Se ha medido con un densímetro *Anton Paar DMA-602* los volúmenes de exceso de las mezclas trietilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano, tri-*n*-propilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano o *n*-hexadecano, y tri-*n*-butilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano; y con un calorímetro *Tian-Calvet*, la entalpía de exceso de la mezcla trietilamina + *n*-hexadecano. Las medidas de esta entalpía ya se encontraban en la literatura científica, sin embargo se deseaba confirmar que eran erróneas. Estas medidas contribuyen a la línea específica de investigación del *GETEF* dedicada al estudio experimental de las mezclas con interacciones dipolares puras y serán utilizadas dentro de la contribución teórica de esta tesis. En el capítulo (4) encontrará estas medidas y en el capítulo (7), su análisis.

Contribución Teórica

Dentro de la parte teórica destacan las siguientes contribuciones, las cuales han sido incluidas en esta memoria doctoral:

- *Estudio del modelo de Flory.* Este estudio ha permitido: esclarecer el conjunto de hipótesis sobre las que se construye el modelo de Flory, determinar las consecuencias de la aproximación $\bar{p} \approx 0$ en el cálculo de las magnitudes características de los líquidos puros, refinar el procedimiento de cálculo de las entalpías y los volúmenes de exceso en las colas de dilución, introducir una interpretación del parámetro χ_{12} que permite evaluar la hipótesis de mezcla al azar y finalmente, derivar un conjunto de expresiones analíticas que permiten el cálculo del parámetro χ_{12} a partir de una medida cualquiera de la entalpía o del volumen de exceso. Este proyecto se enmarca dentro de la línea específica dedicada al estudio teórico de los modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar. Encontrará la memoria de este estudio en el capítulo (5).

- *Estudio de las hipótesis fundamentales del modelo DISQUAC.* Se han estudiado las hipótesis del modelo de cuasired de *Guggemheim* y las modificaciones introducidas en el modelo *DISQUAC* para introducir los conceptos de grupo funcional y superficie de interacción. Se han estudiado las hipótesis tanto para la contribución dispersiva (*mezcla al azar*) como para la contribución cuasiquímica (*aproximación cuasiquímica*). Por todo ello, este estudio contribuye tanto a la línea específica de investigación del *GETEF* dedicada al estudio de los modelos de contribución de grupos

como a la línea dedicada al estudio de los modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar. Puede encontrar este estudio en el capítulo (6).

- *Análisis de las mezclas amina terciaria + alcano lineal.* Haciendo uso de los resultados experimentales obtenidos y publicados, del modelo de Flory y de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* se analizan las mezclas amina terciaria + alcano lineal en términos de dos contribuciones: una contribución interaccional y una contribución estructural. Se confirma la validez, tanto del momento dipolar efectivo para caracterizar la intensidad de las interacciones amina-amina, como de la hipótesis de mezcla al azar para describir las propiedades de sus mezclas con alcanos. Este análisis contribuye esencialmente a la línea específica de investigación del *GETEF* dedicada al estudio de los modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar. Puede encontrar este estudio en el capítulo (7).

Otras Contribuciones

Aparte de las contribuciones mencionadas arriba se han incluido un conjunto de apéndices a los que se hace continua referencia a lo largo de la presente tesis, estos son:

- *Teoría sobre la Estimación de Errores.* Dedicado a las técnicas de estimación de errores, este apéndice es fundamental en el diseño de técnicas experimentales y ha sido utilizado en los capítulos (1), (2) y (3).
- *Estimaciones y Correcciones Varias.* Donde se exponen algunas de las estimaciones utilizadas en los capítulos (1) y (3).
- *Breviario de la Termodinámica de Mezclas*
- *Los Exponentes Críticos y la Teoría de Renormalización de Grupos.* Donde se introducen alguna de las ecuaciones utilizadas en el estudio de los equilibrios líquido-líquido, capítulo (2).
- *Correlaciones Redlich-Kister.* Donde se detalla el procedimiento de correlación y selección de los coeficientes Redlich-Kister, utilizado en el capítulo (4).
- *Aparatos para la Medida de Entalpías de Exceso, Equilibrios Líquido-Líquido y Volúmenes de Exceso.* Breve revisión de las diferentes técnicas para la medida de entalpías de exceso, equilibrios líquido-líquido y volúmenes de exceso.
- *Descripción de los Programas Informáticos Desarrollados.* Donde se describe el uso de los programas desarrollados para la adquisición y proceso de datos en los capítulos (1) y (2).

Parte I

Parte Experimental

Capítulo 1

Microcalorímetro Calvet

El historial de medición de entalpías de exceso del *GETEF* se encuentra estrechamente unido a un calorímetro Calvet puesto a punto por el Dr. J. C. Cobos. A continuación encontrará una lista de las referencias donde aparecen publicadas. Salvo que se indique lo contrario, han sido medidos a presión atmosférica y 298,15 K:

- Metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol y 1-nonanol + 2,5-dioxahexano [1]
- 2-metoxietanol, 2-butoxietanol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, 2- (2-etoxietoxi) etanol y 2- (2-butoxietoxi) etanol + 1-butanol [2]
- 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 2-heptanona, 4-heptanona, 2-octanona, 2-nonanona y 5-nonanona + di-n-butil éter [3]
- 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 2-heptanona, 4-heptanona, 2-octanona, 2-nonanona y 5-nonanona + 2,5-dioxahexano [3]
- 2-heptanona, 4-heptanona, 2-nonanona y 5-nonanona + 3, 6, 9-trioxaundecano [3]
- 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, 2- (2-etoxietoxi) etanol y 2- (2-butoxietoxi) etanol + di-n-butil éter [4]
- Dietil carbonato + n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-tetradecano, ciclohexano, metil ciclohexano, benceno, tolueno y tetraclorometano [5]
- Dimetil carbonato + n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, ciclohexano, metil-ciclohexano, benceno, tolueno y tetraclorometano [6]
- Anhidrido butírico + n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano y n-tetradecano [7]
- Anhidrido heptanoico + n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano y n-tetradecano [8]
- 2-butoxietanol + n-heptano, n-octano, n-decano, n-dodecano y n-tetradecano [9]

- 2-pentanona, 3-pentanona, 2-heptanona, 4-heptanona, 2-nonanona y 5-nonanona + 1-clorohexadecano [10]
- 2-metoxietanol + 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, 2- (2-etoxietoxi) etanol y 2- (2-butoxietoxi) etanol [11]
- 3, 6, 9-trioxaundecano + 1-propano, 1-butanol, 1-pentanol, 1-heptanol y 1-nonanol [12]
- 1-nonanol + *n*-dodecano y *n*-tetradecano [13]
- 1-hexanol + 3, 6, 9-trioxaundecano [13]
- 2- (2-butoxyetoxi) etanol + *n*-heptano [13]

En el año 1975, el grupo de Termodinámica del Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid comenzó a trabajar en el estudio termodinámico de mezclas de líquidos orgánicos. Todas las medidas experimentales se realizaron en laboratorios franceses (Marsella y Clermont-Ferrand), con los inconvenientes que todo desplazamiento a Universidades lejanas lleva implícito. Existía, por tanto, la necesidad de disponer en el laboratorio de Termodinámica de un conjunto mínimo de aparatos que permitiesen, con suficiente precisión, la medida de alguna de la propiedades de exceso más importantes para poder estudiar el comportamiento de mezclas orgánicas.

Con tal fin, en el año 1978, y como consecuencia de la colaboración que mantenía el grupo de Termodinámica con la Profa. Dra. M. I. Paz-Andrade, de la Universidad de Santiago de Compostela, se inició en dicha Universidad la construcción de un microcalorímetro Tian-Calvet, que permitiese la medida de H_m^E, C_p^E, así como de otra gran variedad de medidas microcalorimétricas. La profesora Paz-Andrade realizó parte de su Tesis doctoral con el Prof. E. Calvet, Catedrático de la Facultad de Ciencias de Marsella y director del Instituto de Microcalorimétric et Thermogénese del C.N.R.S., por lo que disponía de experiencia más que suficiente para poder llevar a cabo dicho cometido. A principios del año 1978 se concluyó la construcción del microcalorímetro, el cual fue trasladado al laboratorio de Termodinámica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid. A partir de ese momento, se encargó al hoy Dr. Cobos la puesta a punto y calibración de dicho aparato. Los detalles de la puesta a punto y calibración pueden encontrarse en su trabajo de Licenciatura [14].

El presente capítulo es continuación de este trabajo y otros posteriores, y fue resultado de la necesidad de informatizar el sistema de adquisición de datos. Además de llevar a cabo este objetivo, se pusieron a punto un sistema de monitorización de la temperatura, un nuevo sistema de control de la misma basado en un algoritmo *PID* y un sistema de calibración. Se confirmó también la viabilidad de usar jeringuillas de plástico como sistema de inyección. Se midió como sistema test la entalpía de exceso del sistema ciclohexano + *n*-hexano. El *n*-hexano es un líquido tan volátil que permitió evaluar la bondad de una corrección que debe aplicarse a la entalpía de exceso por efecto de la evaporación.

Los apartados que encontrará a continuación, se disponen de la siguiente manera: Se comienza describiendo el calorímetro Calvet con el que se ha trabajado. Seguidamente, se introduce la formulación matemática que permite interpretar su comportamiento, se describe cada uno de los aparatos utilizados junto con él y se establecen los protocolos de calibración y medición. Se continúa con la

estimación de errores, se exponen los resultados de las calibraciones llevadas a cabo, así como de las medidas de entalpía de exceso del sistema test, y se termina comentando algunas modificaciones que podrían mejorar el montaje expuesto.

La casi totalidad de los datos relativos a este calorímetro han sido extraídos de la meticulosa descripción que aparece en la tesis doctoral de Cobos [15].

El modelo matemático expuesto en este capítulo, aunque simplificado, permite entender el comportamiento de un calorímetro Calvet, introducir los conceptos *régimen estacionario*, *línea base* y *montaje diferencial*, y poner de manifiesto las hipótesis asumidas con cada uno de ellos.

Con el fin de simplificar la descripción de los aparatos utilizados junto con el Calvet, estos han sido agrupadas en sistemas: el sistema monitor de la temperatura, el sistema de control de la temperatura, el sistema de calibración, el sistema de medición y el sistema de mezcla.

Por último, comentar que se han establecido dos protocolos de calibración, uno dinámico y otro estático, siendo la calibración estática el método con el que se han obtenido resultados más exactos.

1.1. Descripción

El calorímetro utilizado en esta tesis doctoral es un calorímetro Calvet. En concreto, y siguiendo la nomenclatura introducida en el apéndice (F.1) dedicado a las diferentes técnicas de medida de las entalpías de exceso, se trata de un calorímetro *de conducción* y de *inyección directa*.

En la figura (1.1) se muestra un corte transversal de este calorímetro, lo que facilita situar cada una de las piezas que a continuación se detallan, de afuera a dentro:

Carcasa El conjunto del calorímetro está contenido en un cilindro exterior de chapa de hierro, con unas ruedas que facilitan su desplazamiento.

Capa de lana de vidrio Esta capa actúa como aislante térmico.

Resistencias calefactoras Son dos resistencias de unos 120 Ω aproximadamente cada una, enrolladas helicoidalmente en sentidos opuestos en torno del termostato de recintos múltiples. Este par de resistencias van al exterior a través de dos cables coaxiales etiquetados como *calefacción directa* y *calefacción controlada*.

Resistencia termométrica de platino Es una resistencia de platino tipo *SP 683 (DIN 43760)* de la Sociedad Española de Metales Preciosos, cuya resistencia es de 100 Ω a 273,15 K y de 138,5 Ω a 373,15 K. Se encuentra situada entre el termostato de recintos múltiples y la capa de lana de vidrio. El sistema de control de temperatura utiliza esta resistencia.

Termostato de recintos múltiples Está formado por un primer recinto interno de aluminio de 3 *cm* de espesor. Rodeando a esta primera capa se disponen de 5 a 10 recintos concéntricos de aluminio separados por una capa de amianto de unos milímetros de espesor, que actúa como aislante térmico. Este recinto multicapas tiene la finalidad de distribuir cualquier perturbación térmica que provenga del exterior.

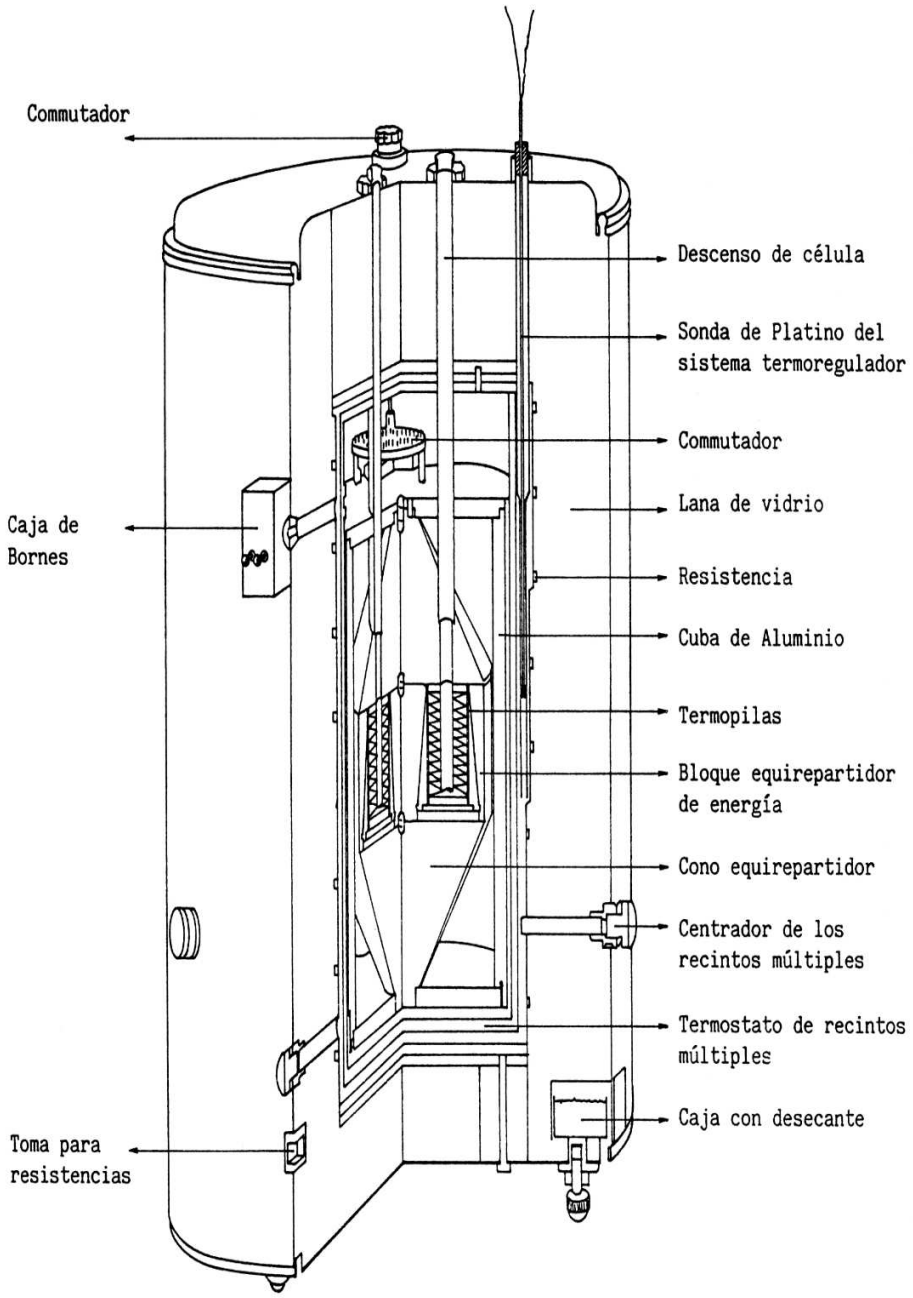


Figura 1.1: Corte transversal de un calorímetro Calvet.

Troncoconos equipartidores Los únicos puntos de contacto entre el termostato de recintos múltiples y el interior del calorímetro son las bases menores de un par de troncoconos de aluminio. Con ello se pretende que toda perturbación térmica que haya podido atravesar el termostato de recintos múltiples, solamente pueda alcanzar el interior del calorímetro a través de estos troncoconos.

Lentes térmicas Situadas en las bases mayores del par de troncoconos se encuentran dos piezas en forma de lente de acero, que es una mal conductor en comparación con el aluminio. Estas lentes de acero tienen la forma adecuada para funcionar como colimadores de las perturbaciones térmicas que han alcanzado las bases menores de los troncoconos. De esta forma se logra que toda perturbación que haya alcanzado el interior del calorímetro sea distribuida uniformemente sobre las bases mayores de los troncoconos.

Cilindro principal Entre las bases mayores de los troncoconos se sitúa un cilindro de aluminio. Este cilindro contiene el par de elementos calorimétricos.

Elementos calorimétricos La figura (1.2) muestra las partes de un elemento calorimétrico. Un elemento calorimétrico consta de un recinto interno, unas galletas de termopares y un recinto externo.

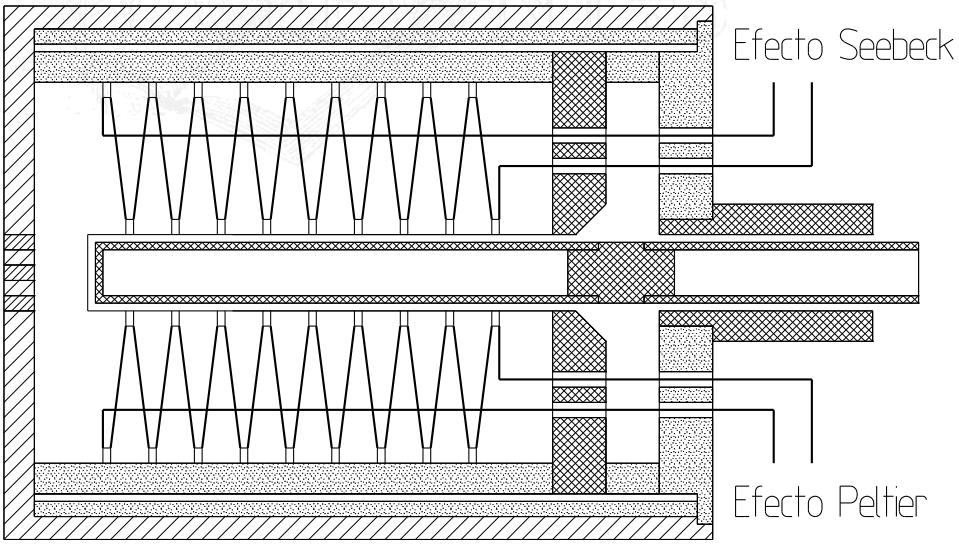


Figura 1.2: Elemento microcalorimétrico.

El *recinto interno* es un cilindro delgado formado por una lámina de plata y una capa de mica de 0,01 mm de espesor. La lámina de plata estará en contacto directo con la celda donde se produce el efecto térmico a medir, mientras que la lámina de mica estará en contacto con la galleta de termopares. Una capa tan fina de mica aisla eléctrica pero no térmicamente. De esta forma se garantiza que las galletas de termopares no entren en cortocircuito. El recinto interno está preparado para contener una celda

cilíndrica de $16{,}65 \pm 0{,}05\ mm$ de diámetro y $82{,}0 \pm 0{,}5\ mm$ de altura. Sin embargo las galletas de termopares solamente alcanzan una altura de $70\,mm$, quedando el resto reservado a los sistemas de aislamiento térmico que siempre poseen las celdas en su parte superior.

El *recinto externo* rodea las galletas de termopares y permanece en contacto directo con el cilindro principal que lo mantiene a temperatura constante.

Las *galletas de termopares* están formadas por un conjunto de termopares regularmente distribuidos que ligan los recintos interno y externo. Cuando se produzca un efecto térmico en el recinto interno, la diferencia de temperaturas con el recinto externo dará a lugar, por *efecto Seebeck*, a una fuerza electromotriz entre los extremos de los termopares. Este fenómeno durará hasta que la temperatura de ambos recintos se iguale por conducción térmica a través de los termopares. El número de estos y sus dimensiones están calculados para obtener la máxima sensibilidad, así como la menor inercia posible.

Las galletas de termopares están formadas por 496 termopares agrupados en dos series, una serie de 372, denominada *termopila detectora* y una serie de 124, denominada *termopila compensadora*. Existe un conmutador en la parte superior del calorímetro que permite medir el efecto térmico usando 124, 372 o 496 termopares. Este conmutador tiene seis posiciones, en sentido contrario a las agujas del reloj son: 0 termopares, 124 termopares, 0 termopares, 372 termopares, 0 termopares y 496 termopares. La razón que llevó a dividir los termopares en dos conjuntos fue la posibilidad de medir capacidades caloríficas, para lo cual es necesario usar una parte de los termopares como *células Peltier*. El calorímetro cuenta con dos salidas etiquetadas como *efecto Seebeck* y *efecto Peltier*. La salida etiquetada como efecto Peltier está conectada *únicamente* a uno de los conjuntos de termopares del *elemento calorimétrico laboratorio*. En cualquier caso, en la presente tesis no se han medido capacidades caloríficas y siempre se han usado los 496 termopares.

Los termopares de este calorímetro son de *cromel-constantán*, permiten alcanzar temperaturas de trabajo de $473\,K$ y tienen un poder termoeléctrico de $67\ 10^{-6}\ V/K$. El cromel es una aleación $90Ni - 10Cr$ y el constantán $57Cu - 43Ni$. En el cuadro (1.1) encontrará un resumen de sus características básicas.

Cuadro 1.1: Características básicas de los termopares en el calorímetro Calvet

No. Termopares	Sensibilidad $\mu V/mW$	Resistencia base Ω
124	15	11
372	45	33
496	60	44

Montaje diferencial Un calorímetro Calvet consta de dos elementos calorimétricos como el descrito anteriormente, denominados *elemento calo-*

rimétrico laboratorio y *elemento calorimétrico referencia*. Ambos se encuentran conectados en oposición, esto es, las salidas de sus galletas de termopares están conectadas de tal forma que cualquier perturbación térmica detectada en el elemento calorimétrico referencia se resta de la salida detectada en el elemento calorimétrico laboratorio. Este tipo de montaje se denomina *montaje diferencial* y logra eliminar la mayoria de las perturbaciones térmicas que llegan al calorímetro. Téngase en cuenta, además, que los *troncoconos equipartidores* distribuyen uniformemente las perturbaciones térmicas sobre ambos elementos calorimétricos.

Salidas Los siguientes elementos son visibles en el exterior del calorímetro:

- una cable coaxial etiquetado como salida Seebeck
- una cable coaxial etiquetado como salida Peltier
- una cable coaxial etiquetado como calefacción directa
- una cable coaxial etiquetado como calefacción controlada
- un conmutador que permite seleccionar la sensibilidad del calorímetro
- los cuatro hilos de la resistencia termométrica de platino
- el acceso al elemento calorimétrico laboratorio
- el acceso al elemento calorimétrico referencia

1.2. Ecuaciones

A continuación se introduce un modelo matemático simplificado que da cuenta del funcionamiento del calorímetro Calvet. El lector interesado en estudios más profundos puede acudir a las siguientes referencias [16–25].

1.2.1. Hipótesis

Se asume que las siguientes hipótesis son válidas en un calorímetro Calvet:

Uniformidad térmica La temperaturas en los recintos interno y externo son uniformes en todo momento. T_i designa la temperatura en el recinto interno y T_e la temperatura en el recinto externo.

Ley de Fourier El flujo de calor entre el recinto interno y externo sigue la *ley de Fourier*. La ecuación (1.1) expresa la ley de Fourier en su forma diferencial y permite calcular el flujo térmico instantáneo entre dos secciones de área A, separadas una distancia dx y con una diferencia de temperaturas dT. k es una constante denominada *conductividad térmica*.

$$\frac{dQ_x}{dt} = -kA\frac{dT}{dx} \tag{1.1}$$

La ecuación (1.2) es resultado de aplicar la ley de Fourier a la descripción del flujo térmico entre los recintos interno y externo. Donde p es una constante de proporcionalidad denominada *coeficiente de transferencia térmica* que da cuenta de la linealidad del proceso.

$$\frac{dQ}{dt} = p(T_i - T_e) \tag{1.2}$$

Capacidad calorífica del recinto interno La ecuación (1.3) expresa el calor necesario para elevar la temperatura del recinto interno. Puesto que se asume que la temperatura del recinto externo T_e es constante, con el fin de simplificar la notación, se escribirá dT en vez dT_i.

$$dQ = C_p dT \tag{1.3}$$

Efecto Seebeck La diferencia de temperaturas entre los recintos interno y externo se mide por medio de las galletas de termopares. La ecuación (1.4) formula el efecto Seebeck y permite evaluar la fuerza electromotriz V generada por esta diferencia de temperaturas. e es la fuerza electromotriz generada por cada termopar y n es el número de termopares.

$$V = n\, e\, (T_i - T_e) \tag{1.4}$$

1.2.2. Ecuación de Tian-Calvet en su Forma Diferencial

La ecuación (1.5) es la ecuación que gobierna la evolución de la temperatura en el recinto interno de un elemento microcalorímetrico en un calorímetro Calvet. Se deriva tras en cuenta el siguiente balance de energías:

$\frac{dQ}{dt}$ Designa la potencia térmica que se desea medir y que es disipada en el recinto interno.

$\frac{dQ'}{dt}$ Designa la potencia térmica generada por efecto Peltier. En esta tesis este término ha sido siempre nulo. El calorímetro Calvet ha trabajado con su máxima sensibilidad y ninguno de los 496 termopares ha sido utilizado como termopares compensadores.

$p(T_i - T_e)$ Es el flujo térmico entre los recintos interno y externo.

$C_p \frac{dT}{dt}$ Es la potencia térmica necesaria para elevar la temperatura del recinto interno. Téngase en cuenta que $dT = dT_i - dT_e = dT_i$ ya que se asume que la temperatura en el recinto externo es constante.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ'}{dt} + p(T_i - T_e) + C_p \frac{dT}{dt} \tag{1.5}$$

La ecuación (1.6) formula la expresión anterior en función de la fuerza electromotriz V generada por las galletas de termopares. Donde C se conoce como la ***constante de calibrado del calorímetro*** y engloba las constantes que aparecen en la ley de Fourier y en el efecto Seebeck. Y C' es otra constante que engloba la capacidad calorífica y las constantes que aparecen en la formulación del efecto Seebeck.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ'}{dt} + C\, V + C' \frac{dV}{dt} \tag{1.6}$$

1.2.3. Ecuación de Tian-Calvet de un Calorímetro en Régimen Estacionario

Uno de los métodos de calibrado propuestos en esta tesis doctoral consiste en suministrar una potencia constante al recinto interno de manera que el calorímetro alcance el régimen estacionario. En estas condiciones los términos $\frac{dT}{dt}$

y $\frac{dV}{dt}$ son nulos y las ecuaciones del apartado anterior (1.2.2) se reducen a:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ'}{dt} + p(T_i - T_e) \tag{1.7}$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ'}{dt} + C \tag{1.8}$$

1.2.4. Ecuación de Tian-Calvet en su Forma Integral

La siguiente ecuación se deriva de integrar en el intervalo de tiempo (t_1, t_2) las expresiones de Tian-Calvet expuestas en el apartado (1.2.2). Se ha supuesto que C y C' permanecen constantes durante el intervalo de integración.

$$Q = Q' + C \int_{t_1}^{t_2} V \, dt + C'(V_2 - V_1) \tag{1.9}$$

1.2.5. Ecuación de Tian-Calvet de un Calorímetro Integrador

Para evitar la evaluación de la constante C', el intervalo de integración de la ecuación (1.9) se escoge de forma que $V_2 = V_1$. Esto se conoce como ***recuperación de la línea base***. En estas condiciones la citada ecuación se reduce a la siguiente.

$$Q = Q' + C \int_{t_1}^{t_2} V \, dt \tag{1.10}$$

1.2.6. Montaje Diferencial de un Calorímetro Calvet

Las ecuaciones expuestas hasta ahora se refieren a un único elemento calorimétrico. Sin embargo el calorímetro Calvet cuenta con un montaje diferencial, esto es, dos elementos calorimétricos, referencia y laboratorio, montados en oposición. En lo que sigue se expondrán las ecuaciones aplicables a un *montaje diferencial*. El subíndice L hará referencia a las propiedades medidas en el elemento calorimétrico laboratorio, y el subíndice R a las medidas en el elemento calorimétrico referencia.

Ecuación de Tian-Calvet en su Forma Diferencial para un Montaje Diferencial

Restando las ecuaciones resultado de aplicar la ecuación de Tian-Calvet (1.6) a los elementos calorimétricos laboratorio y referencia, se obtiene la ecuación (1.11), que describe el comportamiento de la fuerza electromotriz resultante de montar en oposición dos elementos calorimétricos no necesariamente idénticos.

$$\frac{dQ_L}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{dQ'_L}{dt} + (C_L \, V_L - C_R \, V_R) + \left(C'_L \frac{dV_L}{dt} - C'_R \frac{dV_R}{dt} \right) \tag{1.11}$$

Donde se ha tenido en cuenta que el efecto Peltier se produce únicamente en el elemento calorímetrico laboratorio.

Bajo las hipótesis $C_L \approx C \approx C_R$ y $C'_L \approx C' \approx C'_R$, esto es, suponiendo que las galletas de termopares y la capacidad calorífica del recinto interno en ambos elementos calorimétricos son similares, esta expresión general se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{d(Q_L - Q_R)}{dt} &= \frac{dQ'_L}{dt} + C\,(V_L - V_R) + C'\frac{d(V_L - V_R)}{dt} \\ \frac{d(Q_L - Q_R)}{dt} &= \frac{dQ'_L}{dt} + C\,V + C'\frac{dV}{dt} \end{aligned} \tag{1.12}$$

Donde $V = V_L - V_R$ es la fuerza electromotriz medida en un *montaje diferencial*.

Ecuación de Tian-Calvet de un Calorímetro en Régimen Estacionario y Montaje Diferencial

Las ecuaciones del apartado anterior se simplifican en condiciones de régimen estacionario, ya que el término $\frac{dV}{dt}$ es nulo.

$$\frac{dQ_L}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{dQ'_L}{dt} + (C_L\,V_L - C_R\,V_R) \tag{1.13}$$

Bajo unas hipótesis ligeramente menos restrictivas, $C_L \approx C \approx C_R$, esto es, suponiendo que las galletas de termopares de ambos elementos calorimétricos son similares, esta expresión general se reduce a:

$$\frac{d(Q_L - Q_R)}{dt} = \frac{dQ'_L}{dt} + C\,V \tag{1.14}$$

Ecuación de Tian-Calvet en su Forma Integral para un Montaje Diferencial

La siguiente ecuación se deriva de integrar en el intervalo de tiempo (t_1, t_2) la expresiones de Tian-Calvet para un montaje diferencial, ecuación (1.11).

$$Q_L - Q_R = Q'_L + \int_{t_1}^{t_2} (C_L\,V_L - C_R\,V_R)\,dt + (C'_L\,(V_{L,2} - V_{L,1}) - C'_R\,(V_{R,2} - V_{R,1})) \tag{1.15}$$

Nuevamente, cuando las galletas de termopares y la capacidad calorífica del recinto interno en ambos elementos calorimétricos son similares, se tiene:

$$Q_L - Q_R = Q'_L + C\int_{t_1}^{t_2} V\,dt + C'(V_2 - V_1) \tag{1.16}$$

Ecuación de Tian-Calvet de un Calorímetro Integrador y un Montaje Diferencial

Finalmente, se consigue simplificar las expresiones anteriores escogiendo un intervalo de integración (t_1, t_2) adecuado; esto es, garantizando la recuperación de la *línea base del calorímetro*.

$$Q_L - Q_R = Q'_L + \int_{t_1}^{t_2} (C_L\,V_L - C_R\,V_R)\,dt \tag{1.17}$$

Bajo unas hipótesis ligeramente menos restrictivas, esto es, cuando las galletas de termopares de ambos elementos calorimétricos son similares, se tiene:

$$Q_L - Q_R = Q'_L + C \int_{t_1}^{t_2} V dt \tag{1.18}$$

1.3. Configuración Experimental

1.3.1. Sistema Monitor de la Temperatura

La primera etapa en el proyecto de informatizar la adquisición de datos del calorímetro Calvet consistió en el desarrollo de un sistema que permitiera monitorizar su temperatura durante largos periodos de tiempo. Típicamente la medida de un sistema de entalpías de exceso lleva una semana durante la cual es necesario garantizar la estabilidad de la temperatura.

BIBLIOTECA VIRTUAL

Descripción del Equipo

Equipo Termométrico Para la medida de la temperatura en el calorímetro Calvet se hizo uso de un termómetro digital de precisión *F250 MkII* de Automatic Systems Laboratories $A\Sigma\Lambda$. Este aparato hace uso de un *puente de corriente alterna* con el que puede alcanzar una exactitud de $\pm 4\, m\Omega$ en la medida de resistencias y de $\pm 10\, mK$ en la medida de temperaturas con una Pt100 ideal o $\pm 20\, mK$ con una Pt100 calibrada. Además dispone de un interfaz GP-IB (IEEE-488.1).

Este termómetro digital fue suministrado junto con dos sondas Pt100, de las cuales, se utilizó en el canal A la que tiene por referencia 21043/1.

En la presente tesis, cuando la calidad de la *tierra eléctrica* no lo impidió, se llegó a alcanzar una estabilidad dentro de $\pm 1\, mK$.

Equipo Informático Se ha hecho uso de un ordenador *HP Vectra Series 500* (Model: 525.MCx.5/133) (Prod: D4416A #ABE) (s/n: FR64977300) que dispone de una tarjeta GP-IB del mismo suministrador. Además se cuenta con la licencia de uso del software HP VEE, actualmente Agilent VEE, que permite el desarrollo de programas para el control de instrumentación científica.

Software Desarrollado Haciendo uso del software Agilent VEE se ha desarrollado el programa *TM.vee v1.1*, cuyo manejo está descrito en el apéndice (G) y en pocas palabras, se encarga de registrar en un fichero de texto la temperatura medida por el termómetro F250MkII y el instante en que se midió.

Configuración

Todo el manejo del termómetro digital se lleva a cabo a través del programa *TM.vee v1.1*. Este programa identifica internamente al citado termómetro como *F250MKII (@704)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 4. En el momento en que se solicita iniciar el registro de la temperatura, el programa resetea el termómetro digital y lo

configura para mostrar en el display la temperatura medida en el canal A, en Kelvin y con tres dígitos decimales. Una vez hecho esto, inicia el registro de la temperatura activando el modo de operación *serial pool*.

El lector puede encontrar un mayor detalle de lo aquí expuesto en la completa documentación interna del programa *TM.vee v1.1*.

Comentarios

El termómetro digital del precisión F250MkII es especialmente sensible a la calidad de la *tierra eléctrica*, ya que se electriza con relativa facilidad a través de sus sondas de temperatura y una vez electrizado su estabilidad llega a reducirse en un orden de magnitud.

Cabe también comentar que la implementación del protocolo IEEE-488.1 de este aparato deja bastante que desear y no resulta justificable que un equipo moderno como este no implemente el protocolo IEEE-488.2.

BIBLIOTECA VIRTUAL

1.3.2. Sistema de Control de la Temperatura

Una vez puesto a punto un sistema para la monitorización de la temperatura, el siguiente objetivo consistió en evaluar la estabilidad de la temperatura en el Calvet.

Desgraciadamente el paso del tiempo había deteriorado el sistema de control introducido por Cobos en su trabajo de Licenciatura [14] y, pese a los sucesivos arreglos, no fue posible su recuperación. Para su substitución se optó por diseñar un nuevo sistema de control que hiciera uso de un algoritmo PID de control.

A continuación se describen los sistemas de aire acondicionado y de control de la temperatura, tanto el sistema antiguo como el nuevo.

Aire Acondicionado

Se trata de un equipo de la marca *Daikin*, modelo *FTY35FV1B* que da servicio a un laboratorio de unos $70\,m^3$ aproximadamente. Ha sido configurado con una temperatura objetivo $20\,^0C$, o $21\,^0C$ si la temperatura en el exterior es inferior a $0\,^0C$. El control de la ventilación y de los modos calentamiento-enfriamiento se configuró como automático. También fueron retirados los filtros de la ventilación del equipo de forma que no pudieran perjudicar al rendimiento del mismo.

Anterior Sistema de Control

El anterior sistema de control se componía de las siguientes partes:

un par de resistencias calefactoras Denominadas *resistencia calefactora directa* y *resistencia calefactora controlada*, estas resistencias son parte de Calvet y han sido descritas en la sección (1.1) dedicada a la descripción de las partes de un Calvet.

una resistencia termométrica de platino También ha sido descrita en la sección (1.1). Se trata de una resistencia de cuatro hilos. Sin embargo, será utilizada en una configuración de *dos* hilos.

una fuente de tensión Se trata del modelo *PR-654* de la marca *TRIO*. Puede funcionar como una fuente de voltaje continua, voltaje máximo 35 V, o como una fuente de corriente continua, corriente máxima 3 A. Se encuentra conectada a la resistencia calefactora directa.

un sistema electrónico de control de la temperatura Consiste en un circuito electrónico que mediante amplificadores operacionales implementaba un algoritmo proporcional. La potencia de calentamiento se determinaba al comparar la resistencia del termómetro de platino con una resistencia interna formada por tres potenciómetros. Estos tres potenciómetros permitían variar la resistencia interna con tres grados de sensibilidad. Un transformador interno de 50 V de corriente continua era la pieza que suministra potencia a todo el equipo, lo que determinaba que el máximo voltaje aplicable a la resistencia calefactora fuera 50 V. Este aparato electrónico contaba además con un display analógico que permitía ver el voltaje de calentamiento en todo momento.

Tal como se anunció en la introducción de este apartado, este sistema electrónico envejeció y tras repetidas reparaciones no pudo ser recuperado.

un estabilizador de corriente Debido a la sensibilidad a los picos de tensión del sistema de control de la temperatura es necesario el uso de un estabilizador de corriente. Todos los equipos, no sólo los del sistema de control de temperatura, fueron conectados a un estabilizador de tensión de la marca *BOAR S.A.* (modelo 1000HST) que proporciona una estabilidad mejor que ±1 %.

Inicialmente se ensayó mantener la *resistencia calefactora directa* desconectada y la *resistencia calefactora controlada* conectada con el sistema electrónico de control de la temperatura. Con esta configuración la temperatura del Calvet se mantenía relativamente estable de lunes a jueves, pero de viernes a lunes se observó una caída de 0,15 K. Téngase en cuenta que la calefacción de la Facultad de Ciencias no se encuentra en funcionamiento los fines de semana ni las festividades.

A continuación se ensayó poner en uso la *resistencia calefactora directa*. Con este fin, se configuró la fuente de tensión para suministrar un voltaje de 20 V. Esta configuración logró que la temperatura del Calvet variase menos que ±0,006 K en una semana, lo que permitió iniciar la calibración y tomar las primeras medidas de entalpía de exceso. No fue posible continuar con las mediciones ya que el display analógico del sistema de control comenzó a mostrar constantes y muy irregulares oscilaciones en la potencia de calentamiento. Este hecho se manifestó en que la temperatura del Calvet comenzó a derivar constantemente.

Vale la pena comentar el siguiente hecho. Este sistema de control de la temperatura resultaba especialmente sensible a la ventilación del aire acondicionado. Aunque se añadió una toma a tierra en contacto con la carcasa del transformador interno del sistema de control, las mejoras solamente fueron apreciables cuando se tomaron medidas para evitar que la ventilación incidiese directamente sobre los equipos.

Nuevo Sistema de Control

El deterioro del antiguo sistema de control de la temperatura obligó al diseño de un nuevo controlador. Este prescinde del uso de la resistencia calefactora directa y centra toda su acción sobre la resistencia calefactora controlada. A continuación se listan los elementos que conforman este sistema de control:

controlador PID Se trata de un *controlador PID modelo 2416/CP* fabricado por *Eurotherm* y dotado de un módulo lógico configurado en funciones de calentamiento. Este controlador se encuentra conectado directamente con la resistencia termométrica de platino en el Calvet y con un relé de estado sólido a través de su módulo lógico.

relé de estado sólido Se trata de un relé de estado sólido modelo *D1D07* fabricado por *Crydom*. Es activado con un voltaje de entrada dentro del rango $3{,}5-32 V dc$. Y es capaz de controlar una carga de corriente continua de hasta $100 V$ y $7 A$. Para su correcto funcionamiento es necesario respetar la polaridad de sus terminales. Este relé de estado sólido hace de puente entre el controlador PID y la fuente de tensión conectada a la resistencia calefactora. Permite el flujo de corriente entre ambos cada vez que recibe una señal desde el controlador *PID*.

resistencia calefactora controlada Esta resistencia es parte de Calvet y ha sido descrita en la sección (1.1).

resistencia termométrica de platino También ha sido descrita en la sección (1.1). Se trata de una resistencia de cuatro hilos. Sin embargo, el controlador PID hace uso de ella en una configuración de *tres* hilos.

fuente de tensión Se trata del modelo *PR-654* de la marca *TRIO*. Puede funcionar como una fuente de voltaje continua, voltaje máximo $35\,V$, o como una fuente de corriente continua, corriente máxima $3\ A$. Fue configurada como fuente de voltaje a $34{,}5\,V$.

El lector puede acudir a la figura (1.3), mostrada a continuación, para comprender como interaccionan estas partes.

El controlador PID de Eurotherm fue configurado con los siguientes parámetros:

SetPoint (SP) $= 24{,}85\,^0C$ Temperatura objetivo.

Proportional band (Pb) $= 0{,}1\,K$ Banda proporcional del algoritmo *PID*. Un algoritmo proporcional de control define la estrategia de calentamiento como sigue: Se suspende toda potencia de calentamiento cuando la temperatura experimental es mayor que la temperatura objetivo. Cuando la diferencia entre las temperaturas experimental y objetivo es inferior al valor de la banda proporcional, la potencia de calentamiento se calcula como una proporción a esta diferencia. Finalmente, cuando la temperatura experimental se diferencia de la temperatura objetivo más de lo establecido por la banda proporcional, la potencia de calentamiento es del $100\,\%$.

Integral time (ti) = off Contribución integral del algoritmo *PID* desactivada. Idealmente un algoritmo de control proporcional alcanza un régimen

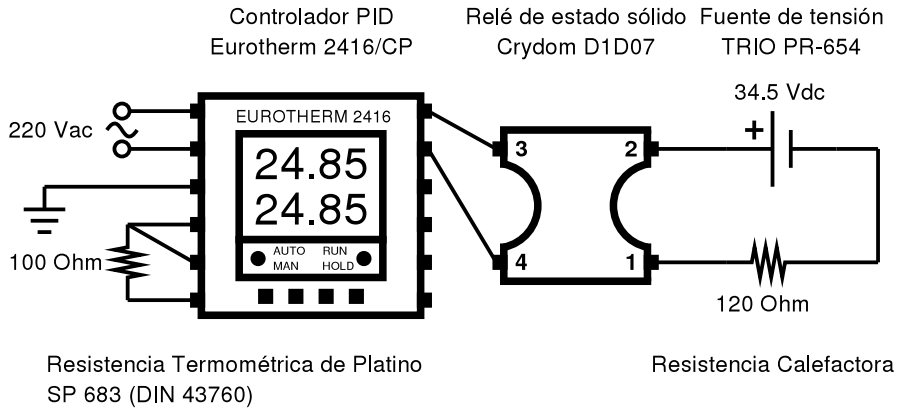


Figura 1.3: Nuevo sistema de control de la temperatura del Calvet.

estacionario en el que la diferencia entre la temperatura objetivo y la temperatura experimental se mantiene constante. El parámetro integral refina el algoritmo proporcional y puede ser interpretado como el periodo de tiempo necesario para calcular la potencia extra requerida para que la temperatura experimental alcance definitivamente la temperatura objetivo. Nótese que un tiempo integral infinito equivaldría a eliminar la contribución integral del algoritmo PID y en cambio, valores muy pequeños del parámetro integral podrían hacer inestable el control de la temperatura.

Derivative time (td) = off Contribución de la derivada del algoritmo *PID* desactivada. El parámetro derivativo introduce un nuevo refinamiento que pretende compensar las perturbaciones y evitar que la temperatura experimental se dispare por encima o por debajo de la temperatura objetivo tras haberse programado una rampa de temperatura. Habitualmente se suele tomar como una estimación inicial de este parámetro, $\frac{1}{6}$ del valor del parámetro integral. Sin embargo, en un sistema con una gran inercia térmica como el calorímetro Calvet es preferible prescindir de su uso. Téngase en cuenta que un valor nulo del parámetro diferencial equivale a eliminar su contribución al algoritmo PID y en cambio, un gran valor acentúa su efecto.

Manual reset (rES) = 0,0 Reset manual. Define la potencia de calentamiento que debe ser suministrada cuando la temperatura experimental alcance la temperatura objetivo. Esta modificación del algoritmo PID tiene en cierto modo funciones similares a las del parámetro integral con la diferencia de que esta potencia extra debe ser determinada por el usuario.

Cutback High (Hcb) = auto Intervalo de corte superior. Parámetro introducido por *Eurotherm* para prevenir que la temperatura experimental se dispare por encima de la temperatura objetivo.

Cutback Low (Lcb) = auto Intervalo de corte inferior. Parámetro introducido por *Eurotherm* para prevenir que la temperatura experimental se dispare por debajo de la temperatura objetivo.

Heat Cycle Time (Cyc.H) = $10\,s$ Intervalo de tiempo tras el cual la estrategia de calentamiento es recalculada.

Gran parte de la discusión sobre el algoritmo de control *PID* ha sido extraída de la documentación disponible en el sitio web de Eurotherm, entre la que destaca el *application note* escrito por Carr [26].

La siguiente ecuación expresa de forma simplifica la formulación matemática del algoritmo PID clásico. Donde siguiendo la nomenclatura de Eurotherm: PV representa la temperatura experimental; SP, la temperatura objetivo y OP, la potencia de calentamiento.

$$OP = -\frac{100}{Pb}\left((PV - SP) + \frac{1}{ti}\int (PV - SP)dt + td\frac{d(PV - SP)}{dt}\right) \quad (1.19)$$

A la hora de escoger los parámetros de configuración del algoritmo PID se decidió prescindir de los parámetros integral y diferencial por la razones siguientes: El recinto multicapas dota al Calvet de una gran inercia térmica, de manera que la exclusión del término diferencial es obligada. En cambio, el término integral fue omitido por razones de tiempo, ya que es posible emular su función sin más que modificar la temperatura objetivo SP.

Con esta configuración el sistema de control logró una estabilidad de la temperatura mejor que $\pm 0{,}005\,K$ durante un semana. Aunque mejorable, ha resultado ser una estabilidad más que suficiente.

Por último cabría proponer para un futuro las mejoras siguientes:

Sustitución de la fuente de tensión La fuente de tensión conectada a la resistencia calefactora debiera ser sustituida por otra que alcanzase los $50\,V$. No obstante, es necesario destacar que la actual fuente de tensión ha resultado especialmente estable a diferencia del transformador interno del antiguo sistema de control. No debe olvidarse este hecho, pues de nada sirve un controlador PID si luego no es posible controlar la potencia de calentamiento con cierta estabilidad.

Cambio de la posición de la resistencia termométrica Actualmente la resistencia de platino se encuentra en el Calvet entre la capa de lana de vidrio y el recinto multicapas. La temperatura en esta posición no coincide, en general, con la del interior del Calvet. Una posible solución sería taladrar el Calvet por su eje de simetría e introducir en su interior la resistencia termométrica previniendo en lo posible estropear el aislamiento térmico del interior del Calvet.

Reajuste de los parámetros PID Este proceso requeriría de un largo periodo de tiempo de trabajo. Primeramente se debería permitir al sistema de control *PID* alcanzar el régimen estacionario utilizando únicamente la contribución proporcional. Probablemente, un sistema con una inercia térmica tan grande como la del Calvet, requiera de al menos dos o tres semanas para lograrlo. Una vez alcanzado el régimen estacionario se procedería a disminuir el parámetro proporcional Pb. Esto resulta un proceso muy lento, ya que tras cada cambio en los parámetros PID, el Calvet puede tardar hasta una semana en recuperar el régimen estacionario. Una vez encontrado un valor tan pequeño de la banda proporcional, $Pb = B$, que la temperatura comienzase a oscilar, se determinaría su periodo de oscilación

T. Bajo estas condiciones y siguiendo el método Ziegler-Nichols, debería asignarse al parámetro proporcional el valor $Pb = 2{,}2B$ y al parámetro integral el valor $ti = 0{,}8T$. El controlador PID 2416 está limitado a un valor máximo del parámetro integral de 999,9 minutos. Si el periodo de oscilación T es mayor que veinte horas y cincuenta minutos, debería eliminarse la contribución integral.

1.3.3. Sistema de Calibración

Una vez que los sistemas de monitorización y control de la temperatura fueron puestos a punto, el siguiente paso consistió en diseñar un procedimiento de calibración de la *constante del Calvet*. Dos métodos de calibración fueron ensayados:

Un método estático de calibración que hace uso de la ecuación (1.14) que describe el comportamiento del Calvet en régimen estacionario y que permite determinar la constante de Calvet como un cociente de dos potencias: la potencia térmica suministrada para alcanzar el régimen estacionario y la potencia generada por efecto Seebeck.

Un método dinámico de calibración que hace uso de la ecuación (1.18) que describe el comportamiento del Calvet funcionando como un integrador y que permite calcular la constante del Calvet como el cociente de dos integrales: la integral de la potencia térmica suministrada y la integral de la potencia generada por efecto Seebeck. El intervalo de integración se escoge de forma que se satisfaga la hipótesis de recuperación de la línea base.

Ambos procedimientos de calibración son similares y pudieron implementarse con el mismo equipo. Este se compone esencialmente de tres módulos, uno encargado de suministrar al elemento calorímetrico laboratorio una potencia térmica durante un periodo de tiempo controlado, otro encargado de monitorizar esta potencia de entrada al Calvet y otro más, encargado de monitorizar la potencia de salida generada por efecto Seebeck.

Descripción del Equipo

El módulo encargado del suministro de la potencia térmica en la calibración consta de:

Un par de celdas de calibración Se trata de dos celdas metálicas fabricadas por el Dr. José Carlos Cobos. El diseño de estas celdas fue clave a la hora de establecer el procedimiento de calibración. Cobos discute en sus tesis [15] el efecto de la geometría de las resistencias en el interior de las celdas de calibración. No son satisfactorias aquellas celdas en las que la potencia térmica se libere de forma puntual. El diseño de Cobos consta de un cilindro de acero inoxidable, cerrado por su base y que posee un tapón roscado de teflón en su parte superior. Su interior contiene otro cilindro hueco de acero inoxidable y alrededor del mismo se encuentra enrollada una resistencia de hilo de magnanina (la variación de la resistencia de la magnanina con la temperatura es despreciable). En la actualidad, solamente una de las dos celdas de calibración continúa en funcionamiento.

En concreto la que posee aproximadamente una resistencia de $390\,\Omega$. Este celda será colocada en el *elemento calorimétrico laboratorio*, mientras que la otra celda será utilizada en el *elemento calorimétrico referencia*.

Una fuente de corriente Se trata de una referencia estándar, de corriente y voltaje continuo fabricada por *Yokogawa*, modelo *YEW Type 2553*. Su exactitud es mejor que el 0,02 % y en la escala de $100\,mA$ puede alcanzar al menos los $9\,V$. Cuenta con un interfaz GP-IB (IEEE-488.1) que permite el control remoto del aparato. Un programa de ordenador controla la potencia que este instrumento suministra a la celda de calibración situada en el elemento calorimétrico laboratorio, así como el intervalo de tiempo durante el que esta potencia es suministrada.

El módulo encargado de monitorizar la potencia térmica suministrada durante la calibración consta de los siguientes multímetros:

Multímetro Philips PM2534 Monitoriza el voltaje aplicado sobre la resistencia de la celda de calibración. Dispone de un interfaz GP-IB (IEEE-488) (IEC-625/1) que permite la configuración y el control remotos. En la escala $30\,V$ la impedancia de entrada de este multímetro es al menos $10\,M\Omega$ y los valores de sus medidas tienen 7 dígitos, una precisión de $0{,}01\,mV$ y una exactitud en un año de $0{,}015\,\% + 0{,}51\,mV$.

Multímetro Fluke 8842A Monitoriza la corriente suministrada sobre la resistencia de la celda de calibración. Dispone de un interfaz GP-IB (IEEE-488.1) que permite la configuración y el control remotos. La caída de voltaje a través del multímetro fue determinada de forma experimental, tal como se describe en la figura (4–5) de su manual de instrucciones. En la escala $200\,mA$, con la resistencia de la celda de calibración, un voltaje $9{,}7775\,V$ y una corriente $24{,}931\,mA$, la caída de voltaje fue de $18\,mV$. Los valores de las medidas de este multímetro en la escala $200\,mA$ tienen 5 1/2 dígitos, una precisión de $1\,\mu A$ y una exactitud en un año de 0,05 %.

El módulo encargado de monitorizar la potencia generada por efecto Seebeck así como el sistema informático que controla todos estos módulos será descrito en el apartado (1.3.4), dedicado al sistema de medición. A continuación se procederá a discutir tanto la configuración de los módulos de suministro de la potencia térmica y de su monitorización, como los razonamientos que conducen a dicha configuración.

Configuración

La fuente de tensión *YEW* es configurada y controlada de forma remota. Acerca de su configuración, simplemente comentar que se configura para trabajar como una fuente de corriente en la escala de $100\,mA$. Más detalles, en la documentación interna del programa *Calvet.vee v1.3*.

La decisión de utilizar el multímetro de Philips para medir voltajes y el de Fluke para medir corrientes es resultado de estimar la exactitud y la precisión de todas las combinaciones posibles que permiten monitorizar el suministro de $1\,W$ durante $180\,s$ a la celda de calibración. Este calor es del mismo orden de magnitud que los $-209\,J$ producidos al mezclar $4{,}9\,cm^3$ de *di-n-propilamina* con $5{,}1 cm^3$ de *n-pentanol* (datos estimados usando los publicados en el artículo [27]).

La *exactitud* con la que se determina la potencia ha sido calculada por medio de la ecuación (1.20), mientras que su *precisión* ha sido calculada por medio de la ecuación (1.21). Ambas ecuaciones se derivan de lo expuesto en el apéndice (A), dedicado a la teoría sobre la estimación de errores. El cuadro (1.2) resume los resultados de estas estimaciones para la configuración óptima, esto es, el multímetro de Philips midiendo en la escala de $30\,V$ y el multímetro de Fluke midiendo en la escala de $200\,mA$.

$$\sigma(P) = \sqrt{I^2\sigma^2(V) + V^2\sigma^2(I)} \tag{1.20}$$

$$\Delta P = I\,\Delta V + V\,\Delta I \tag{1.21}$$

En cuanto al *error sistemático*, cabe comentar lo siguiente: Los multímetros utilizados, aunque de excepcional calidad, no dejan de ser instrumentos reales. Cuando se usan en la medida de voltajes presentan una impedancia de entrada y cuando se usan en la medida de corrientes, una caída de voltaje. Este hecho impide la determinación simultánea de la corriente que atraviesa una resistencia y de la diferencia de potencial entre sus extremos. La figura (1.4) muestra el esquema de dos circuitos, en uno de ellas se mide de forma exacta la diferencia de potencial, mientras que en el otro, se mide de forma exacta la corriente.

Cuando se mide la diferencia de potencial de forma exacta se introduce un error sistemático en la medida de la corriente, ya que al amperímetro llega tanto la corriente desde la resistencia como una pequeña cantidad derivada a través del voltímetro. La ecuación (1.22) permite estimar este error sistemático. Donde I_v es la corriente que se deriva a través del voltímetro y queda determinado por medio de su *impedancia de entrada* R_v.

$$\left.\begin{array}{lcl} P_{medido} & = & V\,I \\ P_{real} & = & V(I - I_v) \\ I_v & = & V/R_v \end{array}\right\} \Rightarrow \delta P = -\frac{V^2}{R_v} \tag{1.22}$$

Cuando se mide la corriente de forma exacta se introduce un error sistemático en la medida de la diferencia de potencial, ya que el voltímetro mide tanto la caída de potencial debida a la resistencia como la debida al propio amperímetro. La ecuación (1.23) permite estimar este error sistemático. Donde V_A es la *caída de potencial a través del amperímetro.*

$$\left.\begin{array}{lcl} P_{medido} & = & V\,I \\ P_{real} & = & (V - V_A)I \end{array}\right\} \Rightarrow \delta P = -V_A\,I \tag{1.23}$$

Usando los datos característicos de los multímetros y las ecuaciones (1.23) y (1.23), se sigue que:

Cuadro 1.2: Exactitud y precisión de las medidas de la potencia de calibración

Exactitud			Precisión		
$\sigma(V)/mV$	$\sigma(I)/mA$	$\sigma(P)/mW$	$\Delta V/mV$	$\Delta I/mA$	$\Delta P/mW$
5	0,04	1,3	0,01	0,001	0,031

Calculado para un voltaje $30\,V$ y una corriente $76{,}73\,mA$

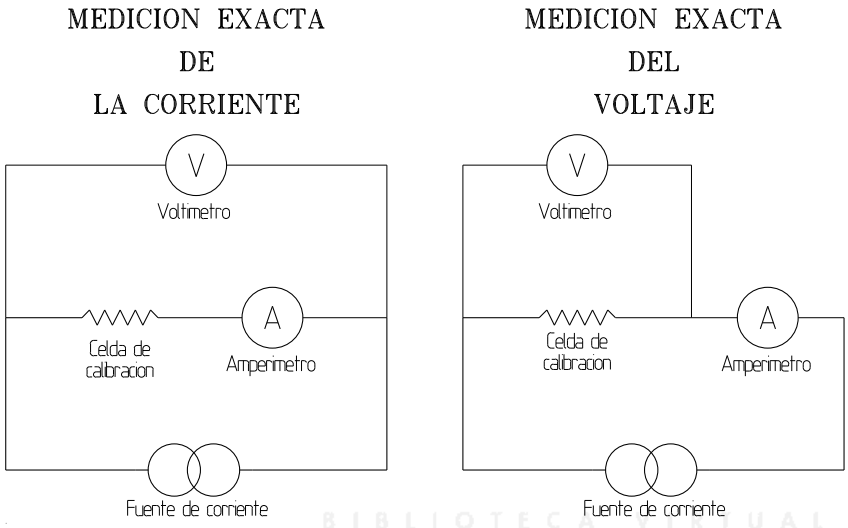


Figura 1.4: Circuitos eléctricos para la determinación de la potencia disipada por la celda de calibración.

- Midiendo el voltaje de forma exacta, el error sistemático en la medida de la potencia es menor que $10\,\mu W$.
- Midiendo la corriente de forma exacta, el error sistemático en la medida de la potencia es del orden de $450\,\mu W$.

Conclusión:
Para medir la potencia disipada en un resistencia, la configuración óptima es aquella en la que se mide directamente la caída de potencial en sus extremos.

Comentarios

Por último resaltar varios puntos que han sido vitales durante el diseño de este equipo de calibración:

- La estimación de errores ha permitido discernir la configuración óptima del sistema de calibración y descartar otras que hubieran supuesto una gran pérdida de tiempo.
- El programa informático desarrollado es un *programa multihilo*, es decir, un programa que permite la ejecución de forma independiente de la subrutina que controla la potencia de calibración y de la subrutina que monitoriza dicha potencia. Ello evita que dichas subrutinas interfieran en sus acciones, lo que provocaría la pérdida de medidas.
- Una futura mejora sería sustituir el equipo informático por un ordenador más potente. Los multímetros utilizados para la calibración son capaces de suministrar medidas a un ritmo mayor que el actual. Este ritmo viene determinado por la velocidad limitada con la que ordenador registra las medidas.

1.3.4. Sistema de Medición

El sistema de calibración consta de un módulo dedicado al suministro de la potencia de calibración, otro de monitorización de la mencionada potencia, un módulo de monitorización de la potencia generada por efecto Seebeck y un sistema informático que maneja todos estos módulos. El sistema de medición solamente requiere del módulo de monitorización de la potencia generada por efecto Seebeck y del sistema informático de control. A continuación se describen estos últimos.

Descripción del Equipo

Un segundo multímetro *Philips PM2534* monitoriza la potencia generada en el Calvet por efecto Seebeck. Dispone de un interfaz GP-IB (IEEE-488) (IEC-625/1) que permite su configuración y control remotos. En la escala de $300\,mV$ la impedancia de entrada de este multímetro es al menos $10\,M\Omega$. Cuando la velocidad de medición es 1 (la más lenta y precisa), los valores de sus medidas tienen 7 dígitos, una precisión de $0{,}1\,\mu V$ y una exactitud en un año de $0{,}012\,\% + 5{,}1\,\mu V$. Cuando la velocidad de medición es 2, los valores de sus medidas tienen 6 dígitos, la precisión es $1\,\mu V$ pero la exactitud en un año sigue siendo de $0{,}012\,\% + 5{,}1\,\mu V$. En el caso de las medidas con 7 dígitos, es necesario calibrar el voltaje a circuito abierto (voltaje *NULL*) a fin de obtener la mencionada exactitud.

Para el control remoto de los instrumentos y la adquisición de datos, fue desarrollado el programa *Calvet.vee v1.3* usando el entorno de programación *VEE* de *Agilent*. El manejo de este programa será descrito en el apéndice (G). No obstante, el lector ávido de detalles puede acudir a su exhaustiva documentación interna.

Configuración

El programa *Calvet.vee v1.3* permite configurar la velocidad con la que el multímetro *Philips PM2534* toma medidas del voltaje generado en el Calvet por efecto Seebeck. Inicialmente se utilizó la velocidad 1 (la más lenta y precisa), hasta que se observó que con esta velocidad el multímetro rechazaba las medidas en las que se había producido un cambio brusco del voltaje. Este hecho resulta del todo insatisfactorio y el multímetro no permite su desactivación. Por esta razón se introdujo en el programa *Calvet.vee v1.3* la posibilidad de cambiar la velocidad de toma de medidas. Se encontró que utilizando la velocidad 2, la sensibilidad del multímetro a cambios bruscos era menor. Se recomienda el uso de la velocidad 2, salvo para la medida de calores de mezcla excepcionalmente pequeños. En caso de usar la velocidad 1, el propio programa *Calvet.vee v1.3* informará al usuario de los pasos necesarios para calibrar el voltaje *NULL*.

Para que el programa *Calvet.vee v1.3* funcione correctamente deben configurarse adecuadamente los interfaces GP-IB de los instrumentos. Este programa identifica el multímetro Philips PM2534 que mide el voltaje aplicado a la celda de calibración como *PM2534_ old (@703)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 3. Se identifica el multímetro Fluke 8842A que mide la corriente que atraviesa la celda de calibración como *Fluke8842A (@701)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 1. Se identifica la

referencia estándar de corriente continua YEW Type 2553, que genera la corriente de calibración, como *YEW2553 (@708)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 8. Y por último, se identifica el multímetro Philips PM2534 que mide el voltaje generado en el Calvet por efecto Seebeck como *PM2534_ new (@702)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 2.

En cuanto al método de toma de datos, comentar simplemente que no se ha optado por un *serial pool*. Se ha preferido crear un programa con tres hilos de ejecución, uno asociado con el módulo que suministra la potencia de calibración, otro con el módulo que monitoriza esta potencia de calibración y un tercero que monitoriza la potencia generada en el Calvet por efecto Seebeck. Cada hilo se encarga de solicitar una acción al instrumento correspondiente y de esperar por sus resultados sin interferir con el resto de los módulos. Esta es la mejor estrategia para un ordenador no muy potente como el utilizado.

BIBLIOTECA VIRTUAL

Comentarios

Para un futuro se proponen las siguientes mejoras:

- Utilizar un ordenador más potente que permita registrar las medidas de los multímetros con una velocidad mayor. Con el equipo actual y con el fin de maximizar esta velocidad ha sido necesario prescindir de ciertas opciones a la hora de representar gráficamente en tiempo real las medidas obtenidas.

- Sustitución del multímetro que mide el voltaje generado en el Calvet por efecto Seebeck por uno que permita evitar el rechazo de medidas debido a cambios bruscos de voltaje. Esta mejora solamente sería necesaria en caso de requerir integrar la señal del Calvet con una precisión mayor.

- El programa *Calvet.vee v1.3* calcula los parámetros de una regresión lineal con las 100 y con las 1000 últimas medidas, lo que permite al usuario determinar cuando el Calvet ha recuperado la línea base. Sería interesante modificar el programa para que el usuario escogiese con cuantas medidas se calcula esta regresión lineal.

1.3.5. Sistema de Mezcla

Una vez que los sistemas de calibración y medición fueron puestos a punto se procedió a establecer el sistema de mezcla. Si bien este sistema de mezcla ya había sido establecido por el Dr. Cobos en su memoria doctoral [15], a iniciativa del Dr. García de la Fuente se ensayó el uso de jeringuillas de plástico. A diferencia de las jeringuillas de vidrio, las jeringuillas de plástico mantienen la posición de su émbolo y hacen que el uso de silicona sea innecesario. Además de todo esto, se logró determinar la causa por la cual en algunas ocasiones se desbordaba la celda de mezcla.

Descripción del Equipo

La figura (1.5) muestra las partes del sistema de mezcla. Estas son:

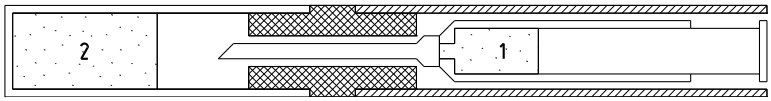


Figura 1.5: Sistema de mezcla.

Celdas de vidrio esmerilado Son de forma cilíndrica, cerradas por su base y se ajustan perfectamente al recinto interno de los elementos calorimétricos del Calvet. Están diseñadas para contener un volumen de mezcla de aproximadamente 10 cm^3.

Tapones de teflón Las celdas de vidrio están cerradas en su parte superior por un tapón de teflón que se ajusta estrechamente a su boca. Este tapón de teflón ha sido taladrado por su eje para permitir el paso de una aguja metálica de inyección. Se pudo comprobar que todos los tapones de teflón taladrados con una broca de menos de 2 mm de diámetro se desbordaban en el momento de la inyección. Este desbordamiento es probablemente debido a la condensación de los vapores de la mezcla en las paredes del agujero.

Jeringuillas de plástico Son jeringuillas estériles *Discardit II (PP+PE)* de 5 ml, fabricadas por *Becton-Dickinson*, libres de *PVC*. Se comprobó que el émbolo de estás jeringuillas mantiene en todo momento su posición. De esta forma se evita el goteo por caída del émbolo. No obstante, sería conveniente conseguir unas jeringuillas con una boca más estrecha, ya que si el líquido a inyectar es muy volátil, como por ejemplo el hexano, una boca tan grande permite su evaporación gradual. Este hecho pudo ser comprobado comparando jeringas de vidrio de cono ancho y cono estrecho.

Caña de plástico Es una caña hueca de plástico de unos 50 cm de longitud. En uno de sus extremos es posible sujetar con cinta aislante el conjunto formado por jeringuilla y celda de vidrio. Esto permite introducir el mencionado conjunto en el interior del Calvet. La caña es hueca, porque de esta forma una segunda caña maciza puede ser introducida para empujar el émbolo de la jeringuilla.

Configuración

La forma de acoplar todas estas piezas es la siguiente. Primeramente, se cierra la celda de vidrio con el tapón de teflón y se sella lateralmente con cinta aislante. A continuación, se inyecta el primero de los líquidos, generalmente el líquido menos denso, a través de un agujero taladrado en el tapón de teflón y con otro pedazo de cinta aislante se sella dicho agujero. Seguidamente, se recoge en la jeringuilla el segundo de los líquidos a mezclar, prestando especial atención a que la aguja metálica quede completamente seca. Una vez preparada la jeringuilla, se retira el sello sobre el tapón de teflón y se introduce la aguja con la jeringuilla. Finalmente ayudados de un soporte y usando una nueva porción de cinta aislante el conjunto de celda y jeringuilla es sujetado a la caña de plástico. El lector puede encontrar más detalles sobre este procedimiento, en este mismo capítulo, en el apartado (1.4.2) dedicado al protocolo de medición.

Comentarios

A continuación se recogen las principales conclusiones que se extraen de la evaluación de las modificaciones llevadas a cabo en el sistema de mezcla:

- Este método de mezcla, aunque mejorable, ha demostrado satisfacer los requisitos para los que fue pensado. Permitiendo, incluso, la medida de las entalpías de exceso de sistemas tan volátiles como el n-hexano + ciclohexano.
- Se ha probado la viabilidad de las jeringuillas de plástico como sistema de mezcla. Se evita de esta forma el engorroso uso de la silicona. No obstante, sería deseable encontrar jeringuillas de plástico de cono estrecho.
- Se ha evitado el desbordamiento de las celdas de mezcla haciendo el agujero en los tapones de teflón de unos 2 mm de diámetro.
- Al medir las entalpías de exceso del n-hexano con el ciclohexano, se observó que debido a la gran volatilidad del n-hexano, aparecían grandes errores de medida en la siguientes circunstancias:
  - Cuando el primer líquido en la celda de vidrio es el n-hexano.
  - Cuando la jeringuilla es de cono ancho y se ha llenado al máximo con n-hexano.

1.4. Protocolos de Calibración y Medición

Tan importante como describir todos y cada uno de los instrumentos involucrados en la obtención de una medida es detallar todas y cada una de las acciones que con ellos se llevan a cabo. Esto es lo que se denomina protocolo de medición. A continuación se detallan, el ***protocolo de calibración***, esto es, el conjunto de acciones a realizar con el fin de estimar la *constante del Calvet*, y el ***protocolo de medición***, conjunto de acciones a realizar para medir el calor de mezcla de dos disolventes orgánicos.

En todo lo que sigue, se asume que el Calvet ha alcanzado la temperatura deseada y que esta no cambia a lo largo del experimento. Es buena idea, y no consume mucho tiempo, poner en marcha al final del día el sistema de monitorización de la temperatura y así confirmar que esta no ha cambiado, y en caso de que hubiera cambiado, tomar las medidas adecuadas.

1.4.1. Protocolo de Calibración

1. ***Inicio del programa Calvet.vee v1.3***. Este debe ser ejecutado desde el entorno de programación VEE desarrollado por Agilent.
2. ***Configuración del programa Calvet.vee v1.3***. Automáticamente, tras arrancar este programa se dará opción al usuario de modificar varios parámetros de configuración. Entre ellos, el más importante es el que determina la velocidad de medición del multímetro. La velocidad más lenta pero a su vez la más precisa es 1. Ya se comentó en el apartado (1.3.4), dedicado al sistema de medición, que la velocidad 1 solamente es útil para la

medición de calores de mezcla muy pequeños, ya que cuando el multímetro detecta un cambio brusco del potencial medido, el valor es rechazado. Por esta razón, en la configuración por defecto se ha definido que la velocidad de medida sea 2.

3. ***Inicio del registro del voltaje generado por efecto Seebeck***. El programa *Calvet.vee v1.3* configurará el multímetro de forma remota y en caso se haberse seleccionado la velocidad de medida 1, se informará al usuario de los pasos necesarios para calibrar su voltaje *NULL*.

4. ***Recuperación de la línea base***. El programa de medida y calibración *Calvet.vee v1.3* ayuda a determinar la línea base del Calvet. El módulo que monitoriza la potencia generada por efecto Seebeck aparte de registrar en un archivo las medidas de esta potencia, además calcula los parámetros de una regresión lineal con las 100 y las 1000 últimas medidas. La pendiente de esta regresión lineal B y su desviación estándar σ permiten estimar si se ha recuperado la línea base. En esta tesis doctoral se ha tomado como *criterio de recuperación de la línea base* que la regresión lineal con las últimas 100 medidas satisfaga las siguientes condiciones:

$$|B_{100}| \leq 10^{-9}\, V/s \tag{1.24}$$
$$|\sigma_{100}| \leq 0{,}8\, 10^{-6}\, V \tag{1.25}$$

5. ***Configuración de los parámetros del calibración***. Antes de iniciar la calibración hay que configurar cuál va a ser la corriente de calibración, el tipo de calibración, estática o dinámica, y en caso de calibración dinámica el tiempo que va a durar.

6. ***Inicio de la calibración***. El programa *Calvet.vee v1.3* configurará de forma remota los multímetros y la referencia estándar de corriente, e iniciará la calibración.

7. ***Recuperación de la línea base***. Si se seleccionó una calibración dinámica, al cabo del tiempo especificado en la configuración cesará el suministro de la corriente y el Calvet evolucionará hasta recuperar la línea base. Nuevamente el criterio que determina esta recuperación viene dado por las condiciones (1.24) y (1.25). Una vez recuperada la línea base debe finalizarse el programa.

8. ***Alcance del régimen estacionario***. Si se seleccionó una calibración estática, el suministro de la corriente a las celdas de calibración se mantendrá constante para que el Calvet alcance un régimen estacionario. Nuevamente el criterio que determina el alcance del régimen estacionario viene dado por las condiciones (1.24) y (1.25). Una vez satisfechas estas condiciones debe finalizarse el programa.

1.4.2. Protocolo de Medición

1. ***Preparación de la celda referencia***. Debido al montaje diferencial del Calvet es necesario introducir en el elemento calorimétrico referencia una celda de capacidad calorífica similar a la que se vaya a introducir en el

elemento calorimétrico laboratorio. En la presente tesis doctoral la celda referencia es preparada como sigue. Primeramente, se cierra la celda de vidrio con el tapón de teflón y se sella lateralmente con cinta aislante. A continuación, a través de un agujero taladrado en el tapón de teflón se inyectan 5 ml de cada uno de los dos componentes de la mezcla y con otro pedazo de cinta aislante se sella dicho agujero. Finalmente ayudados de un soporte y usando una nueva porción de cinta aislante, el conjunto de celda y jeringa es sujetado a la caña de plástico e introducido en el recinto interior del elemento calorimétrico referencia. Esta celda referencia se mantiene todo el tiempo que dure la medida de las entalpías de exceso de un mismo sistema. Al principio de cada día se ha tomado la precaución de extraer la celda referencia para comprobar si habían aparecido fugas. Esto último sólo es probable que suceda si la mezcla es muy volátil.

2. ***Inicio del programa Calvet.vee v1.3***. Téngase en cuenta lo comentado para el protocolo de calibración en este punto.

3. ***Configuración del programa Calvet.vee v1.3***. Téngase en cuenta lo comentado para el protocolo de calibración en este punto.

4. ***Preparación y pesada de los componentes de la mezcla***. El procedimiento de preparación de la mezcla debe permitir la determinación de su composición y cantidad. Ambos datos serán obtenidos a partir de las pesadas de la celda de mezcla sin ningún componente, con el primero de los componentes y con la mezcla resultante. Seguidamente se detalla este protocolo de preparación y pesada de la mezcla:

   a) *Estimación de los volúmenes a mezclar.* Debe estimarse el volumen de cada uno de los componentes a mezclar a fin de obtener un volumen de total de 10 cm^3.

   b) *Pesada de la celda de mezcla vacía.* La forma de realizar esta pesada es como sigue. Se cierra con el tapón de teflón la celda de mezcla. Se sella con cinta aislante la unión lateral entre celda y tapón. Y se recorta un pequeño pedazo de cinta aislante que permita sellar el agujero en el tapón de teflón. Todo ello se dispone en un pequeño soporte de pyrex que facilita la pesada en el interior de la balanza.

   c) *Pesada de la celda con el primer componente.* Se retira el pequeño pedazo de cinta aislante que sella el agujero del tapón de teflón y se introduce el primer componente en el interior de la celda. Rápidamente se vuelve a sellar el agujero y se repite la pesada.

   Siempre que sea posible, el líquido menos denso debe ser el primero en ser introducido en la celda. Inyectando en segundo lugar el líquido más denso se favorece la mezcla por efecto gravitatorio. Esto no siempre es posible, por ejemplo, durante la medición de las entalpías de exceso del n-hexano con el ciclohexano, nunca fue posible que el n-hexano fuera el primer líquido introducido.

   d) *Se recoge en el jeringuilla el segundo componente.* Es muy importante evitar que la jeringuilla una vez cargada comience a gotear. Por ello, antes de proseguir, la aguja metálica de inyección debe ser limpiada con la ayuda de papel secante. Una vez limpia, se retira nuevamente

el pedazo de cinta aislante que sella el tapón de teflón y se introduje la jeringuilla, previniendo en todo momento que la jeringuilla empiece a gotear. *IMPORTANTE*: Debe conservarse hasta la siguiente pesada el pedazo de cinta aislante utilizado para sellar el agujero del tapón de teflón.

e) *Introducción de la celda en Calvet.* Ayudado de un soporte y de cinta aislante se une la celda y la jeringuilla a la caña de plástico. Con cuidado, se desliza el conjunto en el rencito interno del elemento calorimétrico laboratorio.

f) *Pesada de la celda con la mezcla.* Tras haber medido el calor de mezcla se extrae la celda del interior del Calvet. Se retira la caña de plástico y la jeringuilla. Y rápidamente se sella el agujero del tapón de teflón con el pedazo de cinta aislante que previamente había sido usado. Finalmente se repite la pesada de la celda en el soporte de pyrex.

5. ***Inicio del registro del voltaje generado por efecto Seebeck***. Téngase en cuenta lo comentado para el protocolo de calibración en este punto.

6. ***Recuperación de la línea base inicial***. Téngase en cuenta lo comentado para el protocolo de calibración en este punto.

7. ***Inicio de la mezcla***. Una vez recuperada la línea base se procede con el *achuche* (en honor al Dr. Cobos) o inyección del segundo componente en la celda de mezcla. Para ello, ayudados de un caña maciza que se introduce en el interior de la caña de plástico, se empuja suavemente el émbolo de la jeringuilla. Si este proceso se lleva a cabo de manera excesivamente brusca, parte de la mezcla puede escaparse hacia al exterior de la celda. Esto último se manifiesta en que la línea base se recupera de forma más lenta de lo habitual, y por efecto de la evaporación, lo hace en torno a un valor diferente al inicial.

8. ***Recuperación de la línea base final***. Téngase en cuenta lo comentado para el protocolo de calibración en este punto.

1.5. Estimación de Errores

A continuación, se procederá a estimar los errores tanto en la determinación de la *constante del Calvet* como en la *medición de entalpías de exceso*. En el apéndice (A) puede encontrar los procedimientos seguidos y ecuaciones matemáticas aplicadas en la estimación de errores, así como los resultados de su aplicación a la determinación por pesada de la composición de una mezcla.

1.5.1. Determinación de la Potencia de Calibración

Los equipos utilizados para calibrar el Calvet fueron descritos en el apartado (1.3.3). La potencia de calibración es generada por una fuente de corriente *YEW Type 2553*. En la escala de $100\,mA$, este fuente es capaz de alcanzar al menos $9\,V$. La resistencia de la celda de calibración es aproximadamente $390\,\Omega$. De

todo ello se deriva, que el sistema que monitoriza la potencia de calibración no medirá corrientes y voltajes superiores a $25\,mA$ y $10\,V$ respectivamente.

$$\begin{aligned} I_{cal} &< 25\,mA \quad (1.26)\\ V_{cal} &< 10\,V \quad (1.27)\end{aligned}$$

Un multímetro *Philips PM 2534* monitoriza el voltaje de calibración. En la escala de $30\,V$, su exactitud es $0{,}015\,\% + 0{,}51\,mV$. Por lo tanto se desea alcanzar una *exactitud en la medición del voltaje de calibración* de $\pm 2\,mV$.

$$\begin{aligned} 0{,}015\,\% + 0{,}51mV < \tfrac{0{,}015}{100} 10\,V + 0{,}51\,mV = 2{,}01\,mV\\ \Delta(V_{cal}) = \pm 2\,mV \quad (1.28)\end{aligned}$$

Y un multímetro *Fluke 8842A* monitoriza la corriente de calibración. En la escala de $200\,mA$, su exactitud es $0{,}05\,\%$. Por lo tanto se desea alcanzar una *exactitud en la medición de la corriente de calibración* de $\pm 0{,}013\,mA$.

$$\begin{aligned} 0{,}05\,\% < \tfrac{0{,}05}{100} 25mA = 0{,}0125mA\\ \Delta(I_{cal}) = \pm 0{,}013mA \quad (1.29)\end{aligned}$$

La *exactitud en la medición de la potencia de calibración*, como magnitud derivada de las medidas de voltaje y corriente, se obtiene tras aplicar la ecuación (A.4), resultando $\pm 0{,}18\,mW$.

$$\begin{aligned} P &= V \times I\\ \Delta(P_{cal}) &= \pm 0{,}18\,mW \quad (1.30)\end{aligned}$$

1.5.2. Determinación de la Integral del Voltaje Seebeck

El voltaje generado por efecto Seebeck en el Calvet fue monitorizado por un multímetro *Philips PM 2534*. En la escala de $300\,mV$, y tanto para la velocidad de medición 1 como para la 2, su exactitud es de $0{,}012\,\% + 5{,}1\,\mu V$. La magnitud de este voltaje Seebeck depende de la sensibilidad del Calvet. Este hecho ya fue discutido en el apartado (1.1) donde se incluyó un listado con las diferentes posibilidades, cuadro (1.3).

La máxima sensibilidad teórica del Calvet es $60\,\mu V/mW$, de dónde se infiere que el voltaje Seebeck generado durante la calibración no superará los $20\,mV$. El cuadro (1.3) muestra algunos de los valores esperados para diferentes corrientes de calibración. Bajo estas condiciones, se desea alcanzar una *exactitud en la medición del voltaje Seebeck* de $\pm 8\,\mu V$.

$$\begin{aligned} 0{,}012\,\% + 5{,}1\,\mu V < \tfrac{0{,}012}{100} 20mV + 5{,}1\,\mu V = 7{,}5\,\mu V\\ \Delta(V_{Seebeck}) = \pm 8\,\mu V \quad (1.31)\end{aligned}$$

Sin embargo, durante la medición de calores de mezcla se espera conseguir voltajes Seebeck mayores. En el cuadro (1.4) encontrará la estimación de los mismos en el supuesto de que un volumen de mezcla de $10\,cm^3$ liberase calor uniformemente en un intervalo de $180\,s$. Todo ello justifica el hecho de haber suspuesto que el voltaje generado por efecto Seebeck no superaría los $100\,mV$.

Cuadro 1.3: Estimación del voltaje Seebeck generado en el Calvet durante un proceso de calibración

Corriente calibración (mA)	Voltaje calibración (V)	Potencia calibración (mW)	Voltaje Seebeck (mV)
1	0,4	0,4	0,0
5	2,0	9,8	0,6
10	3,9	39,0	2,3
15	5,9	87,8	5,3
20	7,8	156,0	9,4
25	9,8	243,8	14,6
30	11,7	351,0	21,1

Los cálculos son para una sensibilidad de $60\mu\,V/mW$ y una resistencia de calibración de $390\,\Omega$

BIBLIOTECA VIRTUAL

Bajo estas condiciones, se desea alcanzar una *exactitud en la medición del voltaje Seebeck* de $\pm 17\,\mu V$.

$$0{,}012\,\% + 5{,}1\,\mu V < \tfrac{0{,}012}{100} 100mV + 5{,}1\,\mu V = 17{,}1\,\mu V$$
$$\Delta(V_{Seebeck}) = \pm 17\,\mu V \tag{1.32}$$

Cuadro 1.4: Estimación del voltaje Seebeck generado en el Calvet por una serie de mezclas

Mezcla	x_1	H_m^E (J/mol)	Q_{mezcla} (J)	P_{mezcla} (W)	$V_{Seebeck}$ (mV)
di-*n*-propilamina + 1-pentanol	0,4275	−2498	−206	−1,15	−69
1-clorobutano + 2-metilpropan-1-ol	0,3924	1551	159	0,88	53
benceno + ciclohexano	0,5186	800,12	81	0,45	27
trietilamina + *n*-hexadecano	0,4	320	14	0,08	5

Los datos de entalpía de exceso han sido extraídos de las referencias [27–30]
Los cálculos son para una sensibilidad de $60\mu\,V/mW$ y un tiempo de mezcla de $180\,s$

Resta un último comentario acerca del *voltaje de la línea base*. A todas las medidas del voltaje Seebeck se les ha restado el voltaje medido en la línea base. Puesto que ambos voltajes han sido medidos por el mismo multímetro y en las mismas condiciones, esta operación de sustracción no acarrea ningún error adicional.

1.5.3. Determinación de la Constante de Calibración

El apartado (1.4.1) describe dos posibles métodos de calibración: estático, donde se suministra una potencia constante de calibración para que el Calvet alcance el régimen estacionario, y dinámico, donde la potencia de calibración se suministra durante un pequeño intervalo de tiempo. El método dinámico ha resultado ser el menos satisfactorio. El equipo informático no es capaz de registrar con la suficiente velocidad las medidas de todos los multímetros, lo que ha dado origen a grandes errores en los cálculos de las integrales correspondientes.

Método Estático

La calibración estática determina la constante del Calvet C como un cociente entre la potencia de calibración P y el voltaje Seebeck $V_{Seebeck}$ alcanzado en el régimen estacionario. Fue estimado en los apartados previos que el error de la potencia de calibración es inferior a $\pm 0{,}18 mW$ y que el error del voltaje Seebeck es inferior a $\pm 8\,\mu V$. La siguiente ecuación estima una cota superior del ***error de la constante del Calvet en una calibración estática***. En el apartado (1.6) podrá encontrar tanto los resultados de la calibración del Calvet como el cálculo de sus errores.

$$\begin{aligned} \%(C) &= \%(P) + \%(V_{Seebeck}) \\ \%(C) &< \frac{0{,}18 mW}{P} + \frac{8\mu V}{V_{Seebeck}} \end{aligned} \tag{1.33}$$

Método Dinámico

La calibración dinámica determina la constante del Calvet C como un cociente entre el calor de calibración $Q = \int P\,dt$ y la integral del voltaje generado por efecto Seebeck $W_{Seebeck} = \int V_{Seebeck}\,dt$. La forma que se ha escogido para evaluar estas integrales y su error es la siguiente.

Supóngase que se han medido los siguientes puntos (F_1, t_1), (F_2, t_2) ... (F_N, t_N) de una magnitud F que se desea integrar en el intervalo de tiempo $[t_1, t_N]$. Se calcula una cota inferior de esta integral por medio de la expresión $\text{mín}\{F_2, F_1\}(t_2 - t_1) + \text{mín}\{F_3, F_2\}(t_3 - t_2) + \cdots + \text{mín}\{F_N, F_{N-1}\}(t_N - t_{N-1})$ y una cota superior por medio de la expresión $\text{máx}\{F_2, F_1\}(t_2 - t_1) + \text{máx}\{F_3, F_2\}(t_3 - t_2) + \cdots + \text{máx}\{F_N, F_{N-1}\}(t_N - t_{N-1})$. Se asumirá que el valor de la integral vendrá dado por la semisuma de ambas cotas y el error por la diferencia entre esta semisuma y una de las cotas.

El error asociado a esta forma de integración será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia entre la cota superior e inferior, lo que equivale a decir que será mayor cuanto mayor sea la pendiente de la curva que dibujan los datos experimentales.

Los resultados de estas integraciones junto con la siguiente ecuación permiten evaluar el ***error de la constante del Calvet en una calibración dinámica***. En el apartado (1.6) podrá encontrar tanto los resultados de la calibración del Calvet como el cálculo de sus errores.

$$\begin{aligned} \%(C) &= \%(Q) + \%(W_{Seebeck}) \\ \%(C) &< \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta W_{Seebeck}}{W_{Seebeck}} \end{aligned} \tag{1.34}$$

1.5.4. Determinación de la Entalpía de Exceso

La entalpía de exceso de una mezcla se determina con un Calvet a partir de la constante del Calvet C, la integral del voltaje Seebeck $W_{Seebeck} = \int V_{Seebeck}\, dt$ y la cantidad de materia de la mezcla en moles n, por medio de la expresión $H_m^E = C\, W_{Seebeck}/n$.

En el apartado anterior se ha comentado cómo determinar los errores de la constante del Calvet C y de la integral del voltaje Seebeck $W_{Seebeck}$. En el apéndice (A) se determinó que el error relativo de n es del $\pm 0{,}017\,\%$. Todo ello junto con la siguiente ecuación permite determinar el error de una medida de la entalpía de exceso.

$$\begin{aligned} \%(H_m^E) &= \%(C) + \%(W_{Seebeck}) + \%(n) \\ \%(H_m^E) &< \%(C) + \frac{\Delta W_{Seebeck}}{W_{Seebeck}} + 0{,}017\,\% \end{aligned} \tag{1.35}$$

Por último hacer dos comentarios. El primero, destacar la necesidad del cálculo del error de cada medida de entalpía de exceso, sobre todo en las colas de dilución donde los calores de mezcla pueden ser extraordinariamente pequeños. Y el segundo, indicar que la mayor contribución al error de la entalpía de exceso tiene su origen en la integración del voltaje Seebeck. Puede comprobar esta última afirmación en el apartado (1.7) dedicado al sistema test.

1.6. Calibración

Encontrará en este apartado los resultados de las calibraciones estática y dinámica. Si bien, los resultados de ambos tipos de calibración son consistentes entre sí, la estimación del error en el método dinámico es más de 30 veces mayor que en el estático. Por esta razón, se tomará como constante del Calvet la resultante de la calibración estática.

1.6.1. Método Estático

En el cuadro (1.5) aparecen los resultados de todas las calibraciones llevadas a cabo por el método estático. El rango de corrientes de calibración fue desde $1\,mA$ hasta $25\,mA$, de 5 en $5\,mA$. Por limitaciones en la fuente de corriente no es posible alcanzar ni superar los $30\,mA$. Los errores de las calibraciones a $1\,mA$ y $5\,mA$ son tan grandes que sus resultados han sido descartados. Puede observar en el mencionado cuadro que la principal fuente de error tiene su origen en la determinación de la potencia de calibración. Si desea realizar calibraciones para corrientes inferiores a $10\,mA$, se debería sustituir el multímetro *Fluke 8842A* utilizado para medir la corriente de calibración por otro que pudiera trabajar en una escala más adecuada que los $200\,mA$.

Para resumir la información que se deriva de todas estas medidas se ha calculado la media ponderada utilizando las ecuaciones (A.10) y (A.11).

$$C = 17{,}20 \pm 0{,}02\, mW/mV \tag{1.36}$$

Cuadro 1.5: Resultados de la calibración estática

I_{cal} (mA)	$V_{Seebeck}$ (V)	$\Delta V/V$ (%)	P_{cal} (mW)	$\Delta P/P$ (%)	C ($\frac{mW}{mV}$)	$\Delta C/C$ (%)	ΔC ($\frac{mW}{mV}$)
1	0,0199	4	0,39	46	20	50	10
5	0,5676	0,14	9,78	1,8	17,2	2	0,3
10	2,2725	0,04	39,17	0,5	17,24	0,5	0,09
10	2,2742	0,04	39,17	0,5	17,22	0,5	0,09
10	2,2747	0,04	39,13	0,5	17,20	0,5	0,09
10	2,2732	0,04	39,19	0,5	17,24	0,5	0,09
15	5,1160	0,02	88,11	0,2	17,22	0,2	0,04
15	5,1223	0,02	88,09	0,2	17,20	0,2	0,04
15	5,1192	0,02	88,09	0,2	17,21	0,2	0,04
20	9,0947	0,009	156,63	0,1	17,22	0,12	0,02
20	9,1069	0,009	156,60	0,1	17,20	0,12	0,02
20	9,1023	0,009	156,62	0,1	17,21	0,12	0,02
25	14,2476	0,006	244,69	0,07	17,17	0,08	0,014

1.6.2. Método Dinámico

En el cuadro (1.6) aparecen los resultados de todas las calibraciones llevadas a cabo por el método dinámico. Fueron utilizadas corrientes de calibración de $15\,mA$ y $20\,mA$. Los intervalos de tiempo fueron de $180\,s$ y $600\,s$. Los resultados del calibrado dinámico son consistentes con los del estático, pero su error es más de 30 veces superior. La integraciones requeridas en este método de calibración son la principal fuente de error. Una solución a ensayar en el futuro sería sustituir el ordenador que controla el sistema de adquisición de datos por uno más potente que permitiese registrar las medidas de los multímetros a mayor velocidad.

Cuadro 1.6: Resultados de la calibración dinámica

I_{cal} (mA)	$W_{Seebeck}$ (Vs)	$\Delta W/W$ (%)	Q_{cal} (J)	$\Delta Q/Q$ (%)	C ($\frac{mW}{mV}$)	$\Delta C/C$ (%)	ΔC ($\frac{mW}{mV}$)
Tiempo de calibración = 180 s							
15	0,92	3	15,7	4	17,1	8	1,3
15	0,92	3	15,7	4	17,1	8	1,3
20	1,62	4	28,2	4	17,4	8	1,4
20	1,62	4	28,3	5	17,5	9	1,5
Tiempo de calibración = 600 s							
15	3,07	2	53,2	1,3	17,3	4	0,6
15	3,07	2	53,2	1,3	17,3	4	0,6
20	5,45	2	94,3	1,4	17,3	4	0,6
20	5,45	2	94,3	1,4	17,3	4	0,6

Para resumir la información que se deriva de todas estas medidas se ha calculado la media ponderada utilizando las ecuaciones (A.10) y (A.11). Sin embargo, este valor no será utilizado como constante del Calvet.

$$C_{dinamico} = 17{,}30 \pm 0{,}7\, mW/mV \tag{1.37}$$

1.7. Sistema Test

En esta sección se expondrán brevemente los sistemas test propuestos por la *IUPAC*. Se discutirán los pros y contras del sistema test elegido en el presente trabajo. Los resultados obtenidos se presentarán, tanto en forma numérica como gráfica. Serán ajustados a una correlación Redlich-Kister siguiendo lo expuesto en el apéndice (E). Por último, la comparación con las medidas de Marsh [31]. Todo lo anterior permitirá no sólo justificar la exactitud de la presente técnica, sino también averiguar cúales son sus límites.

1.7.1. Estándares en Microcalorimetría Isoterma Recomendados por la IUPAC

Ha sido publicado recientemente por la *IUPAC* un informe técnico, titulado *'Standards in isothermal microcalorimetry'*, referencia [32], donde se discuten los principios de la microcalorimetría isoterma y se proponen como estándar una terminología y unos sistemas de calibración y test.

En particular, para el caso de mezclas entre líquidos orgánicos se cita como referencias: el libro de Marsh [33, Sect.9, Enthalpy, pp.219–319] y un *review* de Sabbah [34]. Y se reconoce que las siguientes mezclas orgánicas han sido utilizadas como sistemas test en la medición de entalpías de exceso:

- *(ciclohexano + hexano)* Mezcla endotérmica.
- *(1,4-dioxano + tetraclorometano)* Mezcla exotérmica.
- *(metanol + agua)* Mezcla endotérmica y exotérmica.
- *(etanol + agua)* Mezcla endotérmica y exotérmica.

Sin embargo, por razones de seguridad y salud se desaconseja el uso del dioxano, el tetraclorometano y el metanol. Y se destaca el sistema *(etanol + agua)*, ya que se dispone de datos exactos en un amplio rango de temperaturas (de 298 a 548 K) y presiones (de 0,4 a 15 MPa). Es una mezcla exotérmica a 298 K y endotérmica por encima de 333 K.

1.7.2. Elección del Sistema Test

De entre los sistemas propuestos por la *IUPAC*, se ha elegido como test el sistema ciclohexano + n-hexano a 298,15 K y presión atmosférica. Esta es una mezcla endotérmica de unos 220 J/mol en el máximo. Dos fueron principalmente los motivos de su elección. Se pretendía probar la validez de la técnica para la medición de una entalpía de exceso pequeña, similar a los 300 J/mol del sistema trietilamina + n-hexadecano que se deseaba medir a continuación. Por otro lado, al trabajar con un componente tan volátil como el n-hexano, se puede verificar tanto la validez de la corrección por evaporación como el sistema de inyección y mezcla.

1.7.3. Resultados Experimentales

Los líquidos componentes fueron suministrados por *Fluka* y secados en tamiz molecular, *Molecular Sieve UOP Type 4A*, también de *Fluka*, referencia 69838.

No se llevó a cabo ningún otro procedimiento de purificación adicional. Puede consultar los detalles de pureza en el cuadro (1.7).

Cuadro 1.7: Pureza de los líquidos del sistema test

Líquido	Fabricante	Referencia	Botella	Pureza
Ciclohexano	Fluka	28932	2,5 litros	Puriss P.A. ACS > 99,5 % (G.C.)
n-hexano	Fluka	52765	1 litros	Puriss P.A. ACS > 99,5 % (G.C.)

En el siguiente cuadro (1.8) aparecen los resultados experimentales del sistema test ciclohexano + *n*-hexano. En el mencionado cuadro también encontrará la estimación del error en la entalpía de exceso y el porcentaje de la misma que ha sido calculado a partir de la corrección de vapor.

Cuadro 1.8: Entalpías molares de exceso del ciclohexano + *n*-hexano a 298,15 K y presión atmosférica

x_1	H_m^E (J/mol)	ΔH_m^E (J/mol)	$\%(H_m^E)$	Corrección de Vapor
0,1488	82,6	±0,5	±0,4 %	20 %
0,1984	108,0	±3	±3 %	21 %
0,2560	137,3	±0,4	±0,6 %	18 %
0,3617	182,6	±0,4	±0,8 %	13 %
0,4481	208,7	±0,4	±0,9 %	7 %
0,5060	216,5	±0,4	±0,9 %	3 %
0,5589	217,9	±0,3	±0,7 %	4 %
0,6028	218,8	±0,3	±0,7 %	3 %
0,6455	215,6	±0,3	±0,7 %	3 %
0,7573	184,7	±0,4	±0,8 %	3 %
0,8456	133,8	±0,4	±0,6 %	2 %
0,8931	101,4	±1,9	±2 %	2 %

El *n*-hexano es un líquido muy volátil, hecho que se pone de manifiesto en la corrección por vaporización. Su contribución a la entalpía de exceso varía de un 21 % en la región más importante a un 2 %. Sería posible disminuir esta contribución si el *n*-hexano fuera el primer líquido en ser introducido en la celda de mezcla. Sin embargo esto no es posible, porque las fugas durante la recuperación inicial de la línea base son tan importantes que ninguna de las medidas realizadas de esta forma dio resultados reproducibles.

Una dificultad adicional debida a la gran volatilidad de *n*-hexano es la necesidad de utilizar jeringuillas de cono estrecho. Se pudo comprobar que cuando un jeringuilla de cono ancho era cargada al completo, aunque no se detectase goteo alguno, al cabo de un tiempo por efecto de la evaporación del *n*-hexano aparecían burbujas en su boca.

Acerca del error de integración, destacar que de todas las medidas realizadas con el multímetro *Philips PM2534* a velocidad 1, solamente dos de ellas,

las medidas para concentraciones de mezcla $x_1 = 0{,}1984$ y $x_1 = 0{,}8931$, dieron resultados aprovechables. Puede observar también en el cuadro anterior (1.8), que la estimación del error para estas medidas es del $\pm 3\,\%$ y del $\pm 2\,\%$ respectivamente, mientras que para los puntos medidos a velocidad 2 nunca se superó el $\pm 1\,\%$.

En el siguiente cuadro (1.9) encontrará los resultados de ajustar a una correlación Redlich-Kister, ecuación (E.1), las medidas de entalpía de exceso del sistema test. Han sido utilizados dos coeficientes para conseguir una desviación estándar de $2\,J/mol$. El máximo de este sistema es $219{,}9\,J/mol$, de donde se deriva que la correlación es mejor que el $0{,}9\,\%$. Estos resultados si bien son buenos, no demuestran la gran exactitud que puede alcanzar esta técnica experimental. Con un sistema menos volátil como la mezcla trietilamina + n-hexadecano se logró una correlación mejor que el $0{,}4\,\%$.

Cuadro 1.9: Correlación Relich-Kister del sistema ciclohexano + n-hexano a $298{,}15\,K$ y presión atmosférica

					Extremo	
A_0 (J/mol)	A_1 (J/mol)	$\sigma(A_0)$ (J/mol)	$\sigma(A_1)$ (J/mol)	σ_{corr} (J/mol)	x_1	H_m^E (J/mol)
859	273	3	8	2	0,5742	219,9

1.7.4. Comparación

En la figura (1.6) encontrará la representación gráfica de las medidas de la entalpía de exceso del sistema test ($\bullet$), su correlación Redlich-Kister ($-$) y las entalpías de exceso medidas por Marsh [31] ($+$).

El extremo en la correlación Redlich-Kister obtenida por Marsh se encuentra en ($x_1 = 0{,}5761$, $H_m^E = 221{,}02\,J/mol$), mientras que en el presente trabajo se encuentra en ($x_1 = 0{,}5742$, $H_m^E = 219{,}9\,J/mol$), lo que constituye una diferencia de $1{,}12\,J/mol$, es decir, del $0{,}5\,\%$. Como era de esperar por causa de la evaporación, las medidas en el presente trabajo se encuentran por debajo de las de Marsh, y en general, cuanto mayor es la contribución de la corrección por evaporación, mayor es la diferencia.

1.7.5. Comentarios

- Se ha logrado correlacionar las medidas del sistema test con una desviación estándar del $0{,}9\,\%$. Lo cual es un excelente resultado, aunque fácilmente superable con mezclas menos volátiles. Así, para el sistema (trietilamina + n-hexadecano) se ha logrado un desviación estándar del $0{,}4\,\%$.

- Las medidas del presente trabajo concuerdan con las obtenidas por Marsh [31], tanto en la posición de los extremos, $x_1 = 0{,}5761$ en el caso de Marsh y $x_1 = 0{,}5742$ en este trabajo, como en la medida de la entalpía de exceso, $H_m^E = 221{,}02\,J/mol$ en el caso de Marsh y $H_m^E = 219{,}9\,J/mol$ en este trabajo. Lo que supone una diferencia del $0{,}5\,\%$.

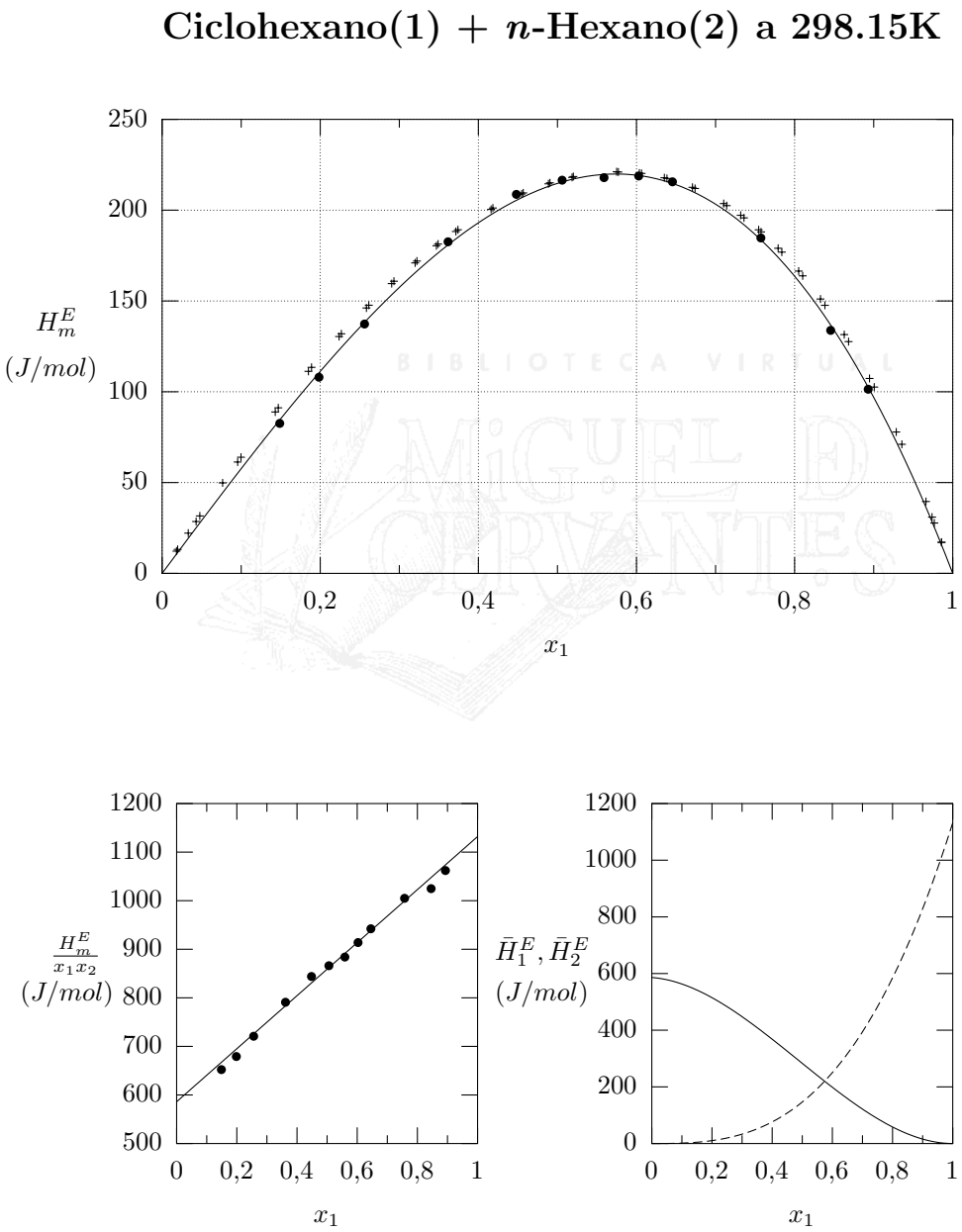


Figura 1.6: Entalpía de exceso del ciclohexano (1) + n-hexano (2) a 298.15K. Los puntos rellenos (•) son las medidas del presente trabajo. La línea continua (−) es su correlación Redlich-Kister. Y las cruces (+) son las medidas de Marsh. En la parte inferior se han representado la función de exceso reducida y las entalpías molares parciales

- La contribución de la corrección de vapor a la medida de la entalpía de exceso llega a ser del 21 %, lo que hace del sistema ciclohexano + n-hexano un mal sistema test de esta técnica experimental, ya que no pone de manifiesto toda la exactitud que se puede alcanzar.
- Para medir entalpías de exceso con líquidos tan volátiles como el n-hexano es necesario rediseñar la celda mezcla, a fin de minimizar la contribución por efecto de la evaporación, y utilizar jeringuillas de cono estrecho, a fin de evitar las fugas cuando son cargadas con una gran cantidad de un líquido muy volátil.

1.8. Conclusiones

Seguidamente se expondrán una serie de conclusiones sobre cada uno de los objetivos propuestos al principio de este capítulo, terminando con la proposición de algunas mejoras para el futuro:

1. ***Sistema de Adquisición de Datos***
   - Se ha puesto a punto un sistema de adquisición de datos informatizado para un calorímetro Calvet.
   - Se ha puesto a punto un sistema de calibración estático.
   - Se ha puesto a punto un sistema de calibración dinámico. Sin embargo la exactitud de este método de calibración es 35 veces peor que la del método estático.
   - Se ha evaluado su validez midiendo la entalpía de exceso del sistema ciclohexano + n-hexano a 298,15 K y presión atmosférica, logrando una desviación estándar del 0,9 % y una corcondancia con los resultados de Marsh [31], recomendados por la *IUPAC*. Este es un hecho reseñable, ya que ha permitido evaluar a su vez la validez de la corrección por efecto de la vaporización. Con un líquido tan volátil como el n-hexano, la contribución de esta corrección a la medida de la entalpía de exceso varía entre el 2 % y el 21 %.
   - Se han evaluado todas las contribuciones al error de este sistema de adquisición de datos. Lo que a su vez ha permitido lo siguiente:
     - encontrar aquella configuración experimental que minimiza estos errores.
     - encontrar la necesidad de que el programa de calibración cree tres hilos de ejecución: uno de control de la potencia de calibración, otro de monitorización de dicha potencia y un tercero de monitorización del voltaje Seebeck generado en el Calvet. Este programa multihilo permitió disminuir el error de integración. No obstante, sería posible mejorarlos aún más utilizando un ordenador más potente que pudiera registrar medidas a mayor velocidad.
     - encontrar que la velocidad de medición más adecuada para el multímetro *Philips PM2534* es la 2. Este multímetro a velocidad 1 no es capaz de registrar cambios bruscos de la señal, hecho que se manifiesta en el error de integración.

2. ***Sistema de Mezcla***

   - Se ha verificado la validez del uso de jeringuillas de plástico como sistema de inyección.
   - Se ha resuelto el problema de rebosamiento que aparecía en algunas celdas de mezcla, encontrándose que cuando el agujero del tapón de teflón era menor de $2\,mm$ de diámetro, la celda de mezcla era susceptible de sufrir este inconveniente.
   - Se ha evaluado la validez del sistema de mezcla e inyección para líquidos tan volátiles como el n-hexano, permitiendo concluir que:
     - si el primer líquido introducido en la celda de mezcla es el n-hexano, los resultados de la medida no son reproducibles.
     - si se desea cargar al completo una jeringuilla con n-hexano es necesario que esta sea de cono estrecho.

3. ***Sistema de Control de la Temperatura***

   - Se evaluó la estabilidad del antiguo sistema de control de la temperatura, siendo mejor que $\pm 0{,}006\,K$ en una semana. Sin embargo, este sistema dejó de funcionar.
   - Se puso a punto un nuevo sistema de control de la temperatura, basado en un controlador *PID*, logrando un estabilidad mejor que $\pm 0{,}005\,K$ en una semana.

4. ***Sistema de Monitorización de la Temperatura***

   Se puso a punto un sistema de monitorización de la temperatura que permite registrar de continuo la temperatura del Calvet.

5. ***Futuras Mejoras***

   a) ***Sistema de Monitorización de la Temperatura*** El termómetro digital *F250MkII* es muy sensible a la calidad de la tierra eléctrica. Aunque podría tomarse alguna medida al respecto, esto no es esencial.

   b) ***Sistema de Control de la Temperatura***

   - Actualmente la resistencia de platino que utiliza el sistema de control de temperatura se encuentra en el exterior del recinto de capas múltiples. El Calvet es un equipo con gran inercia térmica, razón por la que sería conveniente mover esta resistencia de platino a su interior. Esto sería posible taladrando el eje del calorímetro, aunque debiera hacerse de tal forma que las fugas térmica sean mínimas.
   - Actualmente la resistencia calefactora se alimenta de una fuente de tensión que llega hasta los $35V$. Convendría sustituirla por una que llegue hasta los $50V$, aunque eso si, es muy importante que siga siendo estable y no se vea perturbada por el ruido de la tierra eléctrica. Este hecho era clave con el anterior sistema de control de la temperatura.

- Ajuste fino de los parámetros PID del controlador de temperatura. Para los detalles, consulte el apartado (1.3.2).

c) ***Sistema de Calibración***

El método de calibración dinámico no es muy exacto debido al error de integración. Para disminuir este error es necesario registrar las medidas a mayor velocidad. Actualmente este límite no se encuentra en los multímetros sino en el programa de adquisición de datos. Probablemente, un ordenador más potente resolvería este problema.

d) ***Sistema de Medición***

La principal contribución al error de medición, en la configuración actual, es debida a la integración de la señal. En este caso, la forma de reducir el error de integración se encuentra en el multímetro. Sería interesante evitar el rechazo de medidas cada vez que se detecta un cambio brusco en la señal.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 2

Celda Óptica de Flujo para la Medición del Equilibrio Líquido-Líquido

La medida del equilibrio líquido-líquido (*ELL*) tiene ya una larga tradición en el seno del *GETEF* [35–40]. El método utilizado para la determinación de la temperatura de transición es el basado en el fenómeno de la opalescencia crítica. El primer dispositivo experimental, desarrollado por el Dr. Juan Antonio González López, se puso a punto durante los años 1990–1991. Fundamentalmente se trataba de un pequeño recipiente (*vaso*) por el que circula agua, previamente termostatizada en un baño, y en el que se coloca la celda que contiene la mezcla a estudiar. Como es bien sabido, esta celda debe de ser de pequeña altura para minimizar los efectos de gravedad. La celda se ilumina con un intenso haz de luz, con objeto de observar la opalescencia crítica. El vaso donde se ubica la celda posee dos bocas, una primera que permite introducir la celda, y una segunda por la que se introduce el termómetro con el que se determina la temperatura de transición. Más tarde se ha dotado al vaso de una camisa exterior donde se puede hacer el vacío. Ello minimiza las pérdidas de calor por radiación y conducción, y facilita un mayor control de la temperatura. Este procedimiento permite medir la temperatura de transición en un rango de 0 a 90 ^0C.

Los sistemas medidos mediante este dispositivo, hasta ahora, han sido:

- dimetil carbonato + decano, + dodecano, + tetradecano o + hexadecano [35]
- 2-metoxietanol + pentano, + hexano, + octano, + decano, + ciclohexano [36], + dodecano [37], + heptano, + metilciclohexano o + 2,2,4-trimetilpentano [38]
- 2-etoxietanol + dodecano, + tetradecano o + hexadecano [37]
- 2- (2-metoxietoxietanol) + metilciclohexano [38]
- 2- (2-etoxietoxietanol) + hexano, + heptano, + octano, + decano, + dodecano, + hexadecano [39] o + 2,2,4-trimetilpentano [38]

- anhídrido acético + hexano, + heptano, + octano, + decano, + ciclohexano, o + metilciclohexano [40]

Como continuación del esfuerzo investigador del *GETEF* en este campo y durante una estancia de un año en el *Chemical Engineering and Chemical Technology Department* del *Imperial College* en Londres se diseñó, construyó y puso a punto un prototipo para la medición en flujo de los equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor. Los principales objetivos de este proyecto eran:

- Probar la viabilidad y precisión de estas mediciones sobre una mezcla en flujo.
- Desarrollar un dispositivo capaz de variar rápidamente la temperatura (hasta 10 $K/minuto$), lo que a su vez permitiría dibujar la curva de coexistencia de forma aproximada en un breve intervalo de tiempo.
- Control informatizado de las tres variables termodinámicas: temperatura, presión y composición.

Un dispositivo como el desarrollado en este proyecto no sólo destaca por su gran versatilidad y facilidad de manejo sino también por la precisión de sus resultados. Desgraciadamente, para este prototipo, se contó con un único equipo de bombeo, lo que obligaba a la preparación previa de las mezclas. De haber contado con dos bombas de precisión, la composición de las mezclas habría sido controlada a través de los flujos suministrados por ambas.

2.1. Equilibrio Líquido-Líquido

Entre los apéndices que acompañan a la presente tesis doctoral encontrará información relativa a los equilibrios líquido-líquido. En la sección (C.2.8) del apéndice dedicado a la termodinámica de mezclas, se introduce el problema del *equilibrio entre fases a presión y temperatura constantes*, así como la conocida *regla de las fases* y el *teorema de Duhem*. En la sección (C.2.7) del mismo apéndice, se define el concepto de *actividad*, que será utilizado en las discusiones que sigan.

También ha sido incluida una breve introducción a los *exponentes críticos* en el apéndice (D). Las mediciones de un equilibrio líquido-líquido son particularmente adecuadas para la determinación de los exponentes críticos, ya que este tipo de equilibrios se caracterizan por una longitud de correlación relativamente grande, alcanzando valores de $10^2 nm$.

Finalmente, puede encontrar en el apéndice (F.2), una clasificación comparativa de los métodos de medición del equilibrio líquido-líquido. El prototipo aquí desarrollado utiliza el *método turbidimétrico*.

Más información sobre este tema se encuentra en el excelente libro de Novák, Matouš y Pick [41]. Muchos de los ejemplos expuestos a continuación han sido extraídos de este libro.

2.1.1. Curva de Coexistencia

Considérese un sistema termodinámico formado por dos fases en equilibrio, de una mezcla binaria, a temperatura y presión constantes. Dicho sistema

está descrito por las variables: temperatura, T; presión, p y la composición en ambas fases, x' y x''. Para diferenciar ambas fases, se toma el criterio de que $x'' > x'$.

De la *regla de las fases* se deriva que únicamente dos de estas variables son independientes. Es decir, que el conjunto de valores T, p y x', para los cuales un sistema como el descrito se encuentra en equilibrio, dibujan una superficie en un espacio tridimensional. Esta superficie se conoce como ***curva de coexistencia***.

Lo habitual es fijar la presión y representar la temperatura, T, frente a la composición, x'. Puede encontrar varios ejemplos en la figura (2.1). La forma de esta curva de coexistencia permite clasificar los equilibrios líquido-líquido como:

UCST. Sistemas que presentan una *temperatura de solución crítica superior* (*Upper Critical Solution Temperature*). Por encima de esta temperatura, la mezcla es miscible para todo el rango de concentraciones. Este es el caso más común. Figura (2.1a).

LCST. Sistemas que presentan una *temperatura de solución crítica inferior*, (*Lower Critical Solution Temperature*). Por debajo de esta temperatura, la mezcla es miscible para todo el rango de concentraciones. Este es el caso de algunas mezclas de amina y agua, por ejemplo tri-*n*-etilamina + agua. Figura (2.1b).

UCST y LCST cerrado. Sistemas que presentan unas temperaturas de solución crítica superior e inferior. La región de inmiscibilidad es una región cerrada. Es habitual utilizar el término *loop* a la hora de referirse a esta región. Este tipo de equilibrios se da en mezclas de sustancias de polaridad media con agua. Algunos ejemplos: nicotina + agua, tetrahidrofurano + agua, glicerina + benziletilamina ... Figura (2.1c).

UCST y LCST abierto. Sistemas con unas temperaturas de solución crítica superior e inferior. En este caso las regiones de inmiscibilidad se encuentran por encima del *LCST* y por debajo del *UCST*. Se ha encontrado este comportamiento en mezclas de azufre con hidrocarburos aromáticos. Figura (2.1d).

2.1.2. Determinación Teórica

La determinación teórica de las curvas de coexistencia está fundamentada en la minimización de la energía de Gibbs. Un sistema termodinámico, sujeto a las ligaduras T, p y n_k constantes, se encuentra en equilibrio si la energía de Gibbs ha alcanzando un mínimo. De imponer esta condición se derivan resultados tan importantes como la *regla de la fases*, el *teorema de Duhem* y la *condición de suficiencia*, ecuación (C.127). Esta última puede re-escribirse en términos de la actividad:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i}\right) > 0 \tag{2.1}$$

Minimización de la Energía de Gibbs

El procedimiento más directo para la determinación de la curva de coexistencia sería representar la energía de Gibbs a una temperatura T y presión p

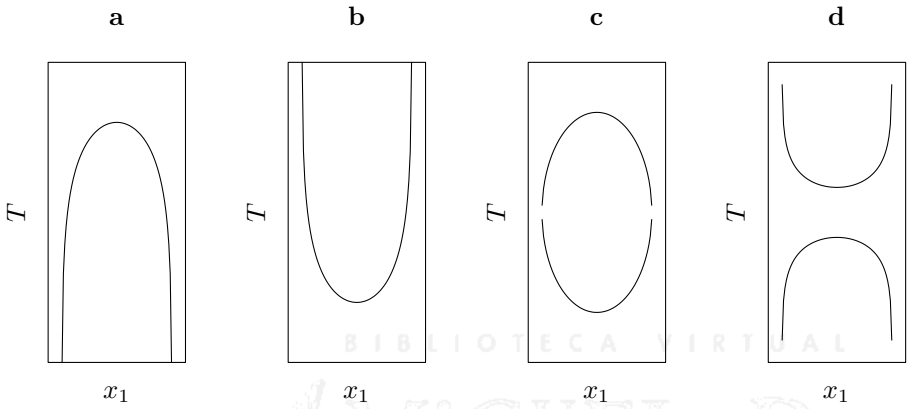


Figura 2.1: Clasificación de los equilibrios líquido-líquido según la forma de la curva de coexistencia.

dadas, y localizar su mínimo. Por ejemplo, considérese la figura (2.2), dónde han sido representadas la energía de Gibbs molar dividida por RT y el logaritmo neperiano de la actividad a_i, de un sistema que presenta una región de inmiscibilidad. En los rangos de concentraciones $(0, x')$ y $(x'', 1)$ el sistema es monofásico. En cambio, en el rango (x', x'') el sistema es bifásico.

Para comprender este hecho, téngase en cuenta la siguiente relación, derivada del carácter extensivo de la energía de Gibbs, dónde z representa la fracción molar de una de las fases, $n'/(n' + n'')$:

$$G(T, p, x', x'') = z\, G(t, p, x') + (1 - z)\, G(t, p, x'') \tag{2.2}$$

Es decir, la energía de Gibbs de un sistema bifásico toma valores en la recta que va desde la energía de Gibbs de una de las fases, $G(T, p, x')$, hasta la energía de Gibbs de la otra, $G(T, p, x'')$. Cuando la energía de Gibbs de un sistema monofásico dibuja un doble mínimo, la cuerda tangente a dicha curva toma siempre valores inferiores. Es decir, un sistema bifásico, cuyas fases vinieran determinadas por los puntos de tangencia x' y x'', tendría una energía de Gibbs menor que la del correspondiente sistema monofásico. De modo que para minimizar la energía de Gibbs en el rango de concentraciones (x', x'') es necesario que el sistema sea bifásico.

Los puntos x' y x'' medidos a diferentes presiones, p, y temperaturas, T, dibujan la *curva de coexistencia*.

Condición Necesaria. Teorema de Duhem

Alternativamente, es posible dibujar la curva de coexistencia resolviendo el sistema de ecuaciones planteado por el teorema de Duhem. Sus soluciones garantizan que la energía de Gibbs del sistema alcanza un valor extremo. Es

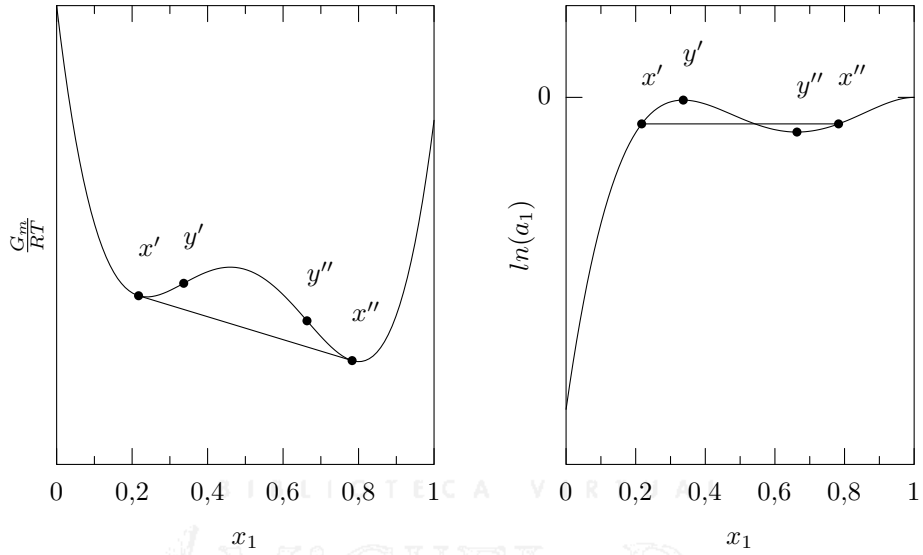


Figura 2.2: Energía de Gibbs y actividad a_i a T y P constantes de un sistema inmiscible.

necesario verificar no sólo que estos extremos son realmente un mínimo, sino también que este mínimo es un mínimo absoluto, y no simplemente un mínimo relativo.

Condición Suficiente

Para confirmar que las soluciones del teorema de Duhem se corresponden con un mínimo, ya sea absoluto o relativo, basta aplicar la condición de suficiencia, ecuación (C.127). Esta ecuación es en apariencia contradictoria. Si la actividad a_i fuera una función monótona creciente de la concentración, el equilibrio líquido-líquido no podría darse, ya que la actividad a_i no tomaría dos veces el mismo valor tal como afirma el teorema de Duhem. En la figura (2.3) se han representado la energía de Gibbs molar dividido por RT y el logaritmo neperiano de la actividad a_i de un sistema así.

Esta paradoja se resuelve teniendo en cuenta que la citada desigualdad es aplicable únicamente a sistemas monofásicos, es decir, por definición miscibles. Mientras que para sistemas multifásicos sólo es válida en la región de miscibilidad.

2.1.3. Curvas Binodal y Espinodal

El problema de la determinación de la curva de coexistencia es algo más complicado que localizar el mínimo absoluto de la energía de Gibbs. La única condición que impone la termodinámica para que un sistema se encuentre en equilibrio a T, p y n_k constantes es que la energía de Gibbs del sistema sea un mínimo, ecuación (C.24). Este mínimo puede ser absoluto, en cuyo caso se hablará de un ***equilibrio estable***; o simplemente relativo, ***equilibrio metaestable***.

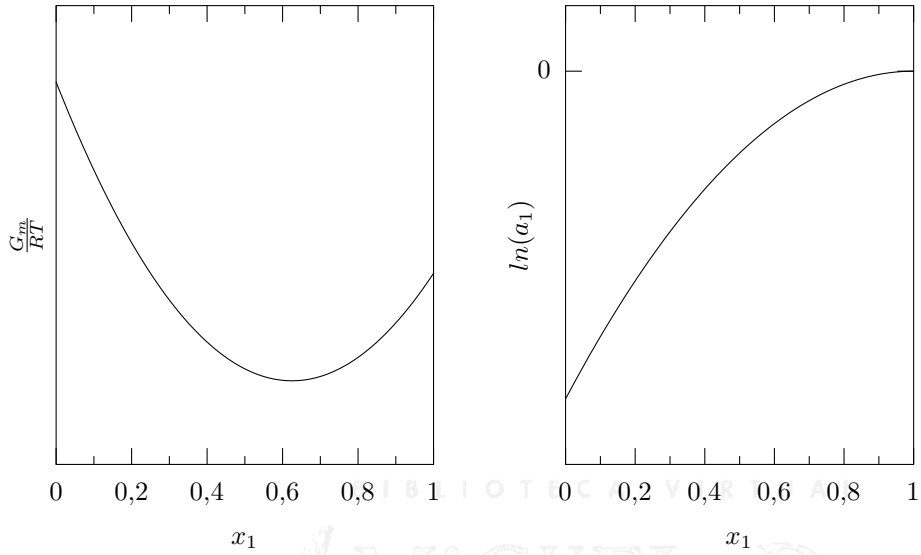


Figura 2.3: Energía de Gibbs y actividad a_i a T y P constantes de un sistema miscible.

Considérese de nuevo la figura (2.2). En los rangos de concentración $(0, x')$ y $(x'', 1)$ el sistema monofásico minimiza absolutamente la energía de Gibbs. En el rango de concentración (y', y'') la actividad no verifica la condición de suficiencia de mínimo, ecuación (C.127). Es decir, en este rango de concentración los estados del sistema monofásico son inestables. Necesariamente el sistema es un sistema bifásico. Por último, en los rangos de concentración (x', y') y (y'', x''), el sistema monofásico verifica la condición de suficiencia. Es decir, el sistema monofásico minimiza la energía de Gibbs, si bien este mínimo no es absoluto, es un estado metaestable. El estado estable en estos rangos de concentración corresponderá al del sistema bifásico.

Debe garantizarse la agitación de la mezcla, a fin de evitar que estos estados metaestables perturben la determinación de la curva de coexistencia. De aquí también se deriva el siguiente criterio para la medida de la temperatura de equilibrio, siempre se procederá desde la región monofásica hacia la bifásica.

La curva que dibujan los estados estables x' y x'', se conoce como ***curva binodal***. Mientras que la curva dibujada por los estados y' y y'', para los cuales se verifica la ecuación (2.3), se denomina ***curva espinodal***. En la figura (2.4) encontrará un ejemplo de ambas curvas.

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i}\right) = 0 \tag{2.3}$$

2.1.4. Dependencia con la Temperatura, la Presión y la Composición

Se pretende a continuación encontrar las expresiones que describen el efecto, sobre la curva de coexistencia, de cambios en la temperatura, presión y compo-

Curvas Binodal y Spidonal en un Equilibrio Líquido-Líquido

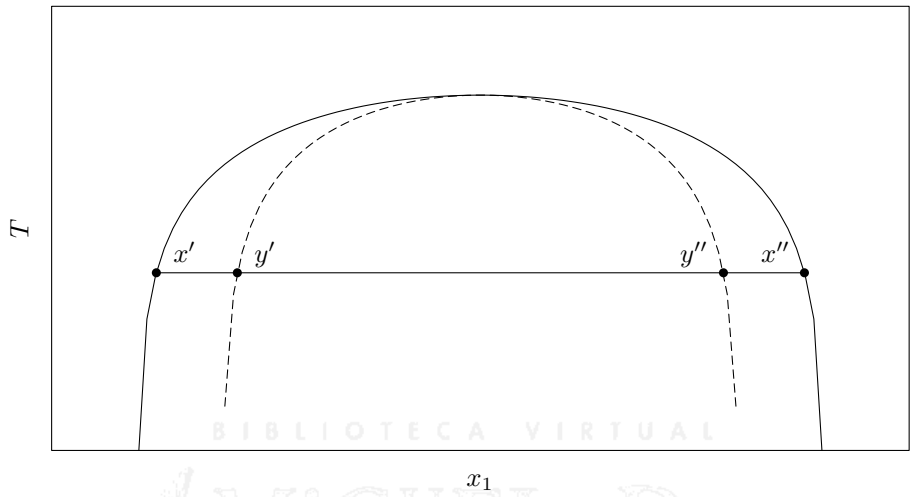


Figura 2.4: Ejemplo de las curvas binodal y espinodal.

sición. Ya fue mencionado en los apartados anteriores que cualquier punto de la curva de coexistencia verifica el teorema de Duhem:

$$\ln a_i' = \ln a_i'' \tag{2.4}$$

$$d\ln a_i' = d\ln a_i'' \tag{2.5}$$

Dependencia con la Temperatura

De la definición de entalpía en su forma diferencial, ecuación (C.11), y de la relación de Legendre entre la entalpía y la energía de Gibbs, ecuaciones (C.2) y (C.4), se deriva:

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial T}\right)_{p,x_j} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \tag{2.6}$$

Dependencia con la Presión

De la definición de energía de Gibbs en su forma diferencial, ecuación (C.13), se deriva:

$$\left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial p}\right)_{T,x_j} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \tag{2.7}$$

Dependencia con la Composición

Las siguientes relaciones se derivan de las relaciones expuestas en el apartado (C.2.5) dedicado a las magnitudes molares parciales:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1}\right)_{T,p,x_2} = x_2\left(\frac{\partial^2 G_m^E/RT}{\partial x_1^2}\right)_{T,p,x_2} \tag{2.8}$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_1}\right)_{T,p,x_2} = -x_1\left(\frac{\partial^2 G_m^E/RT}{\partial x_1^2}\right)_{T,p,x_2} \tag{2.9}$$

Ecuación de Desplazamiento sobre la Curva de Coexistencia

Combinando las relaciones anteriores se obtienen las ecuaciones que describen un desplazamiento infinitesimal sobre la superficie de coexistencia:

$$\begin{aligned} dx_1' &= \frac{1}{(x_1''-x_1')\left(\frac{\partial^2 {G'}_m^E/RT}{\partial x_1^2}\right)_{T,p,x_2}}\left(\frac{-({H''}_m^E - {H'}_m^E) + (x_1''-x_1')\frac{\partial {H'}_m^E}{\partial x_1}}{RT^2}\right)dT + \\ &+ \frac{1}{(x_1''-x_1')\left(\frac{\partial^2 {G'}_m^E/RT}{\partial x_1^2}\right)_{T,p,x_2}}\left(\frac{+({V''}_m^E - {V'}_m^E) - (x_1''-x_1')\frac{\partial {V'}_m^E}{\partial x_1}}{RT}\right)dp \end{aligned} \tag{2.10}$$

$$\begin{aligned} dx_1'' &= \frac{1}{(x_1''-x_1')\left(\frac{\partial^2 {G''}_m^E/RT}{\partial x_1^2}\right)_{T,p,x_2}}\left(\frac{-({H''}_m^E - {H'}_m^E) + (x_1''-x_1')\frac{\partial {H''}_m^E}{\partial x_1}}{RT^2}\right)dT + \\ &+ \frac{1}{(x_1''-x_1')\left(\frac{\partial^2 {G''}_m^E/RT}{\partial x_1^2}\right)_{T,p,x_2}}\left(\frac{+({V''}_m^E - {V'}_m^E) - (x_1''-x_1')\frac{\partial {V''}_m^E}{\partial x_1}}{RT}\right)dp \end{aligned} \tag{2.11}$$

2.1.5. Determinación del Punto Crítico

La dificultad del cálculo del punto crítico estriba en el hecho de que su determinación no depende de un único dato experimental, sino más bien del comportamiento en su región asintótica. A continuación se proponen dos procedimientos de correlación: uno puramente experimental y otro derivado de la teoría de renormalización de grupos.

Correlación de los Datos Experimentales

Es habitual correlacionar los puntos de una curva de coexistencia por medio de la siguiente ecuación [42–44]:

$$T = T_c + k|y - y_c|^m \tag{2.12}$$

Dónde:

$$y = \frac{\gamma x}{1 + x(\gamma - 1)} \tag{2.13}$$

$$y_c = \frac{\gamma x_c}{1 + x_c(\gamma - 1)} \tag{2.14}$$

Teoría de Renormalización de Grupos

El apéndice (D) está dedicado a los exponentes críticos y a la teoría de renormalización de grupos. Allí podrá encontrar las definiciones de *punto crítico* y *exponente crítico*. El concepto de exponente crítico surge de estudiar la región asintótica a un punto crítico. La teoría clásica falla a la hora de predecir estos exponentes, lo que obliga a introducir nuevas modelos como el *modelo de Ising* y la *teoría de renormalización de grupos*.

La teoría de renormalización de grupos obtiene las expresiones (D.16) y (D.17), las cuales describen la composición de las fases conjugadas en el entorno de un punto crítico. Si bien es posible utilizar estas expresiones para correlacionar la temperatura y la composición, es necesario conocer para cada temperatura la composición de las dos fases conjugadas.

Stryjek y Luczszyk [45] combinaron ambas expresiones para obtener la ecuación (2.15) que permite correlacionar la temperatura y la composición sin necesidad de conocer para cada temperatura la composición de las fases conjugadas.

$$x = x_c + x_c A_1 \tau + x_c A_2 \tau^{1-\alpha} + \frac{1}{2} f B_0 \tau^{\beta} + \frac{1}{2} f B_0 B_1 \tau^{\beta+\Delta_1} + \frac{1}{2} f B_0 B_2 \tau^{\beta+2\Delta_1} + \cdots \tag{2.15}$$

Dónde α es el exponente crítico de la capacidad calorífica a presión y composición contantes C_{p,x_i}; β, el correspondiente al parámetro de orden; Δ_1 es 0,5; y f vale 1 para $x > x_c$ y -1 para $x < x_c$.

2.2. Celda Óptica de Flujo

En este apartado se describe el prototipo desarrollado en el presente trabajo para la medición de equilibrios líquido-líquido. Es un dispositivo que utiliza el método turbidimétrico descrito en la sección (F.2) y que fue diseñado para satisfacer los siguientes requisitos:

- Utilizar un sistema de flujo. Es decir, la mezcla debe fluir a través del sistema de medición. Lo que permite no sólo fijar la presión de medición de forma sencilla, sino que, en caso de disponer de dos bombas, también permite controlar la composición de la mezcla.
- Flujos de 1 a 100 ml/h (de 0,28 a 28 $\mu l/s$)
- Alcanzar rampas de temperatura de hasta 10 $^0C/minuto$.
- Soportar temperaturas de hasta 200 ^0C.
- Soportar presiones de hasta 1000 psi (70 bar).

En la figura (2.5), encontrará un esquema con las partes que componen este prototipo. De izquierda a derecha: el *sistema de bombeo*, el *precalentador* (que eleva la temperatura de la mezcla antes de alcanzar la celda de medición), la *celda de medición* propiamente dicha, la *trampa* (que se encarga de recoger la mezcla, pero al mismo tiempo, de fijar la presión del sistema), el *transductor de presión* y los *cilindros de nitrógeno* (la presión del sistema se fija por medio de nitrógeno).

La parte más importante de este dispositivo es la celda de medición que, en adelante, será denominada ***celda óptica de flujo***, o simplemente la *celda*.

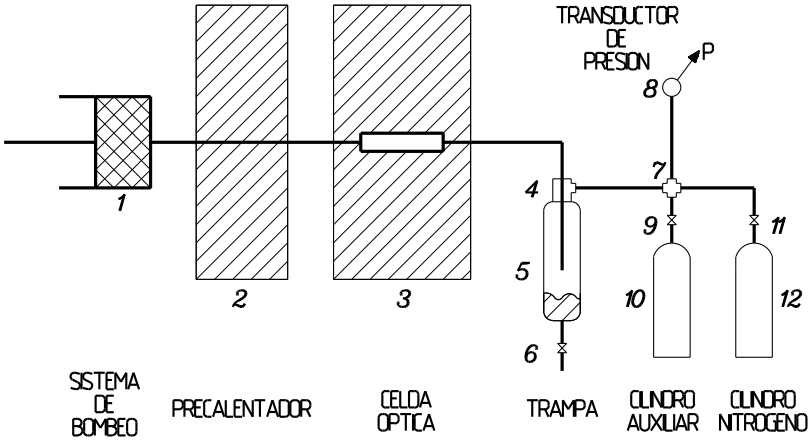


Figura 2.5: Dispositivo experimental para la medición del equilibrio líquido-líquido de una mezcla en flujo.

Incluye dos resistencias de platino, dos cartuchos calefactores, un sistema de refrigeración y un sistema óptico encargado de iluminar la mezcla y de registrar la intensidad de luz que logra atravesarla. El control de temperatura es llevado a cabo por medio de un *controlador PID modelo 2416/CP* fabricado por *Eurotherm*.

Cada una de estas partes será descrita en las siguientes secciones, tanto en lo que se refiere a los fundamentos de su *diseño*, como a los detalles de su *construcción*. Se procederá estableciendo el *protocolo de medición* y se finalizará con las medidas de la curva de coexistencia del sistema *tetrahidrofurano + agua* a diferentes presiones.

2.2.1. Sistema de Adquisición de Datos

El sistema de adquisición de datos se encontraba centralizado en un ***ordenador HP Brio BA410***, dispuesto con una tarjeta *HP 82350A PCI GP-IB*, dos puertos COM y una licencia de uso del software *HP VEE* (actualmente *Agilent VEE*) que permite el desarrollo de programas para el control de instrumentación científica. En dicho entorno, se desarrolló el programa *PPPM.vee* encargado de las siguientes funciones:

- control del *precalentador*, no sólo registrando su temperatura, sino también definiendo la estrategia de calentamiento.
- registro de las medidas del *transductor de presión*.
- registro de la *temperatura* en la celda óptica.
- registro del *voltaje del fotodiodo* que mide la luz que atraviesa la celda óptica.

La mayor parte de estas medidas se obtenían por medio de una ***unidad de adquisición de datos HP 34970A***, dotada con un módulo multiplexor *HP*

34901A de 20 canales. Este modulo permite la medición de corrientes y voltajes (tanto de corriente alterna como continua), resistencias (a dos y cuatro hilos), periodos, frecuencias y temperaturas en resistencias de platino, termopares y termístores. Para la medida con termopares dispone de una referencia interna, cuya exactitud típica es de $0{,}8\,^0C$. Es capaz de registrar hasta 60 canales por segundo. Este equipo es muy versátil y su precio no es prohibitivo.

La unidad *HP 34970A* se comunica con el ordenador a través de un interfaz *GP-IB*. El programa *PPPM.vee* identifica a este instrumento como *(hp34970a @ 709)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 9.

El módulo multiplexor *HP 34901A*, con el que fue dotado esta unidad *HP 34970A*, fue utilizado para medir la resistencia de una de las sondas de platino, el voltaje generado en el fotodiodo y la temperatura del termopar que forma parte del precalentador. El programa *PPPM.vee* está configurado para que los canales del módulo multiplexor *HP 34901A* utilizados sean los siguientes: el canal 106 para la sonda de platino, el canal 107 para el fotodiodo y el canal 108 para el termopar. No obstante, se ha dotado al programa *PPPM.vee*, de un menú de configuración, que permite especificar qué canales han de ser utilizados.

El precalentador hace uso de un fuente de tensión ***Thurlby Thandar TSX 3510P Programmable DC Power Supply***, también conectada al ordenador por medio de un interfaz *GP-IB*. El programa *PPPM.vee* lo identifica internamente como *(thtsx3510p @ 702)*, lo que quiere decir que debe encontrarse conectado al interfaz *GPIB7* y escuchando en la dirección 2.

Por último, el ***transductor de presión*** se encuentra conectado a un *display Model 710* de *Paroscientific*, el cuál, a su vez, se conecta al ordenador por medio de un interfaz *RS 232*.

2.2.2. Sistema de Bombeo

Para este prototipo se contó una vieja bomba peristáltica *Gilson Pump Model 302*. Esta bomba permite trabajar en diferentes rangos de temperatura, presión y flujo sin más que cambiar la *cabeza de bombeo*. Se dispuso de dos cabezas del tipo *SC5*, es decir, cabezas de acero inoxidable con un pistón autocentrable estándar (*Standard Self Centering Piston*), capaces de soportar hasta 600 *bar* y de suministrar flujos de 0,010 a $5\,ml/minuto$. Desgraciadamente, debido a su edad, el rendimiento de las mismas dejaba que desear. A lo largo del proyecto una de ellas se estropeó de forma irreversible y la otra tuvo que ser reparada.

Para futuros prototipos se ha planeado el uso de *dos bombas* y de un *mezclador* que permitan controlar la composición de la mezcla a través de los flujos de bombeo. No se ensayó esta opción inicialmente, ya que no está justificado el gasto de tal cantidad de dinero para un prototipo. No obstante, ahora que ha probado su validez, esta va a ser una de la siguientes modificaciones a poner en práctica.

La mayor parte de las conducciones son tubos de acero inoxidable de un 1/16 de pulgada de diámetro exterior. En ciertos tramos, fue necesario el uso de un diámetro exterior de 1/8 de pulgada. La ventaja de usar tubos de $1/16''$ es su relativa flexibilidad y facilidad de corte. Este tipo de conducción soporta sin dificultad el requisito de presión de 60 *bar*.

2.2.3. Precalentador

El sistema de bombeo hace fluir una mezcla hacia la celda óptica. Esta cuenta con un sistema de control que mantiene al conjunto a la temperatura deseada. Para facilitar que la mezcla adquiera la temperatura de la celda, se estimó que era necesario precalentarla antes de alcanzar la celda óptica, donde termina por adquirir la temperatura objetivo. Se denominará ***precalentador*** a la pieza encargada de este fin.

La técnica de precalentamiento, aunque de lo más rudimentaria, ha probado ser muy eficaz. Se calienta por *efecto Joule*, aprovechando que el tubo que conduce la mezcla es de acero inoxidable. A continuación se exponen las piezas y los detalles de este sistema de precalentamiento:

Fuente de Tensión

Se utilizó una fuente programable de tensión continua, de la marca *Thurlyby Thandar*, modelo *TSX3510P*, capaz de suministrar $35V$ y $10A$. Se conectaron sus bornes a un tramo del tubo de acero inoxidable que une la bomba peristáltica con la celda óptica.

La potencia que suministra esta fuente es controlada desde el programa *PPPM.vee*. Ya se comentó en el apartado (2.2.1), dedicado al sistema de adquisición de datos, que la conexión al equipo informático se lleva a cabo a través del interfaz *GP-IB*. El algoritmo de control es un algoritmo proporcional implementado como parte del programa *PPPM.vee*.

Funda de PTFE

Se pudo comprobar que el rendimiento del precalentador mejoró espectacularmente tras haber cubierto el tramo de tubo entre los bornes de la fuente tensión con una funda de *PTFE*. En estas condiciones el sistema de precalentamiento puede alcanzar los $180\,^0C$ con una estabilidad mejor que $\pm 0{,}2\,^0C$.

Termopar

Para conocer la temperatura en el precalentador se hizo uso de un termopar de *tipo K*. Consistía en dos cables con una funda de *PTFE* unidos en la punta por una soldadura.

Cinta Kapton

El termopar se mantuvo unido al tubo de acero inoxidable por medio de *cinta Kapton*, capaz de soportar $180\,^0C$.

Sistema de Control de Temperatura

La temperatura es controlada desde el programa *PPPM.vee*. Con este fin, fue implementado un *algoritmo proporcional* que puede ser configurado incluso durante el transcurso de una medición. Entre otras opciones se ha permitido cambiar la *intensidad máxima* que puede suministrar la fuente de tensión, el *ancho de banda* o *parámetro proporcional*, y la *diferencia de temperatura* entre el precalentador y la celda óptica. Por defecto, los valores de estos parámetros son: una intensidad máxima de $10\,A$, un ancho de banda de $10\,^0C$ y una diferencia de

temperatura entre el precalentador y la celda de -10^0C (el signo menos significa que la temperatura del precalentador es inferior a la de la celda). Con esta configuración, es posible alcanzar una temperatura de $180\,^0C$ y una estabilidad mejor que $\pm 0{,}2\,^0C$.

Brevemente, el algoritmo proporcional, aquí implementado, consta de los siguientes pasos:

1. *Lectura de los parámetros de configuración*: intensidad máxima $I_{\text{máx}}$, ancho de banda T_b y diferencia de temperatura ΔT.
2. *Lectura de la temperatura actual* en el precalentador T y en la celda T'.
3. *Cálculo de la temperatura objetivo* T_o. Simplemente, $T_o = T' + \Delta T$.
4. *Cálculo de la potencia máxima.* Puesto que el algoritmo va a ser proporcional en la potencia liberada, es necesario calcular la potencia máxima. En realidad, basta con calcular $k = I^2_{\text{máx}}$, ya que la potencia es proporcional al cuadrado de la intensidad.
5. *Determinación de la corriente de calentamiento.* Un algoritmo proporcional establece que:
   - Si $T > T_o$ entonces $I = 0$. Es decir, si la temperatura del precalentador es superior a la temperatura objetivo, se detiene el paso de corriente eléctrica.
   - Si $T < (T_o - T_b)$ entonces $I = I_{\text{máx}}$. Es decir, si la temperatura del precalentador está por debajo de la banda definida por el parámetro proporcional T_b, entonces se hace pasar el máximo de corriente eléctrica.
   - Si $(T_o - T_b) < T < T_o$ entonces $I = \sqrt{k\frac{T_o - T}{T_b}}$. Es decir, si la temperatura del precalentador se encuentra en la banda proporcional, entonces la potencia de calentamiento es proporcional a la diferencia entre la temperatura del precalentador T y la temperatura objetivo T_o.

2.2.4. Celda Óptica

Cuerpo Central

Esta es la principal pieza del equipo. Fue diseñada desde cero y construida en *acero inoxidable* 316 en los talleres del propio departamento en Londres. Su tamaño, sin incluir la parte óptica y los tubos es de sólo $28 \times 35 \times 34\,mm^3$, un logro que ha permitido minimizar su inercia térmica.

La figura (2.6) muestra el *cuerpo central* de la celda óptica. Lateralmente y designado en la figura como *E/S*, se encuentran unas roscas especialmente diseñadas para recibir una conexión abocardada, modelo *15–2AM1* de la compañía *HiP* (High Pressure Equipment Company). Esta conexión está fabricada en acero inoxidable 316, se monta sobre un tubo de $1/16''$ y es capaz de soportar hasta $15000\,psi$, es decir aproximadamente $1000\,bar$. Estas serán las conexiones por donde entre y salga la mezcla.

Igualmente, a ambos laterales y designado como *R*, puede localizar las *cavidades de refrigeración.* Fueron pensadas para recibir un flujo de agua constante

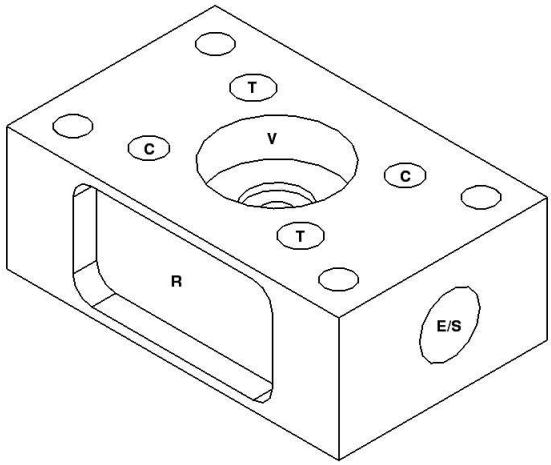


Figura 2.6: Cuerpo central de la celda óptica de flujo.

que acelerase la refrigeración la celda óptica. No obstante, en la puesta a punto inicial no se hizo uso de ellas, ya que la velocidad de enfriamiento sin esta refrigeración ya era de por sí aceptable.

Las cavidades designadas como C tienen un diámetro de 3,2 mm, ajustado para recibir un par de *cartuchos calefactores*. Las cavidades designadas como T tienen un diámetro de 3,6 mm, ajustado para recibir un par de resistencias de platino. Durante la fase de construcción en los talleres se tuvo que verificar, sobre todo en el caso de las resistencias de platino con una cubierta cerámica, que estos diámetros fueran suficientemente holgados.

La cavidad designada como V, que se encuentra tanto en la parte superior como en la inferior que no se ve en la figura (2.6), está pensaba para recibir una *ventana de zafiro* de 12 mm de diámetro y 4 mm de espesor. También es visible en la figura, un pequeña hendidura, dispuesta para recibir una junta tórica de *vitón* que garantizaba el sello de presión entre la ventana de zafiro y el cuerpo central. El suministrador garantizó que una ventana de zafiro de estas dimensiones soporta presiones de 70 bar.

Tanto superior como inferiormente se disponen dos *tapas*, del mismo tamaño que el cuerpo central, pero de 6 mm de espesor, que sujetan las ventanas de zafiro. Para evitar el contacto directo entre el metal y el zafiro, se ha hecho uso de otra junta tórica. Las tapas se mantienen unidas gracias a cuatro tornillos $M3$ de cabeza hexagonal con sus correspondientes tuercas. Las cavidades de los tornillo son aquellas que aparecen en la figura (2.6) sin ninguna letra asociada. El espesor de la tapas ha sido calculado para soportar 70 bar.

Lateralmente, también se disponen un par de *tapas* de 3 mm de espesor que cierran las cavidades de refrigeración. Se encuentran sujetas a las tapas superior e inferior por medio de cuatro tornillos $M3$ de cabeza hexagonal. Además cuentan con un par de tubos de $1/8''$ soldados a cada una de ellas, a fin de permitir la entrada y salida de un flujo de agua.

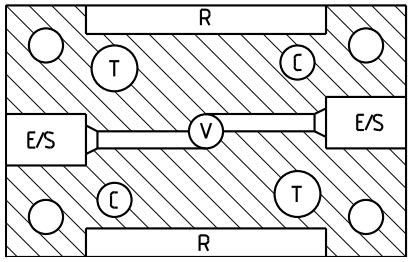


Figura 2.7: Sección del cuerpo central de la celda óptica de flujo.

En la figura (2.7) puede apreciar una sección transversal del cuerpo central. Esta figura permite ver la forma en que se comunican los conductos de entrada y salida con el *recinto interno*. Se ha designado como *recinto interno* a la cavidad donde la mezcla se hace visible a través de las ventanas de zafiro. Su diámetro es de 3 mm y su altura de 5 mm. Nótese que los conductos se han dispuesto evitando que la mezcla fluyese directamente del conducto de entrada al de salida.

Por último, resta hacer los siguientes comentarios acerca del cuerpo óptico:

- fue rodeado por una *esponja de goma de silicona* de 25 mm de espesor. Este aislante no sólo reduce las fugas térmicas, sino que también protege al experimentador de entrar en contacto directo con el cuerpo óptico, que puede alcanzar los 200 ^0C.
- fue conectado a la *tierra eléctrica* como medida de protección. Téngase en cuenta que el precalentador hace uso de una fuente de tensión, cuyos bornes se conectan directamente al tubo de acero inoxidable. A parte, también protege contra un eventual fallo de los cartuchos calefactores, los cuales están conectados en serie a una tensión alterna de 240 V.

Sistemas de Medición y Control de Temperatura

Como ***sondas de temperatura*** se utilizaron dos resistencias de platino *Pt100*, suministradas por *Minco Products Incorporated*, modelo *S204PD*, estándares *IEC 751* y *DIN 43760*. Cuentan con una cubierta cerámica y sus dimensiones son: 3,43 mm de diámetro y 10,2 mm de longitud. Permiten medir temperaturas hasta los 550 ^0C. Una de las sondas fue conectada al controlador *PID* de *Eurotherm* usando una configuración de *3 hilos*, mientras que la otra sonda fue conectada a la *unidad de adquisición de datos HP 34970A* con una configuración de *4 hilos*.

Las sondas has sido calibradas por el fabricante a la ecuación modificada de Callendar-Van Dusen, ecuaciones (2.16) y (2.17).

$$t(^0C) \in [-200, 0] \quad \Rightarrow \quad R_t = R_0\left(1 + At + Bt^2 + Ct^3(t-100)\right) \tag{2.16}$$

$$t(^0C) \in [0, 550] \quad \Rightarrow \quad R_t = R_0\left(1 + At + Bt^2\right) \tag{2.17}$$

Donde R_O es 100Ω, A es 3,9083 10^{-3}, B es $-5{,}775\ 10^{-7}$ y C es 4,183 10^{-12}. Puesto que en este prototipo la temperatura nunca será inferior a los 0 ^0C, se

Cuadro 2.1: Estimaciones sobre el sistema de refrigeración

ΔT	0	20	40	60	80	(K)
$\dot{q}$	0	-18	-35	-53	-70	(W)
$\dot{V}_{agua}$	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	(ml/s)
$\dot{T}$	0	-8	-16	-24	-32	(K/minuto)

ha utilizado la siguiente ecuación para traducir las medidas de resistencia en medidas de temperatura:

$$t(^0C) = \frac{-A + \sqrt{A^2 - 4B\left(1 - \frac{R_t}{R_0}\right)}}{2B} \tag{2.18}$$

El grupo de investigación en Londres cuenta con un equipo que permite calibrar esta clase de resistencias a la *ITS-90*. Para el presente prototipo no fue posible, pero para la versión definitiva, se mejorará la exactitud de las medidas en la temperatura realizando este calibrado. Se ha tomado la precaución de conservar todas medidas de resistencia, para el caso en que el nuevo calibrado mejorase la exactitud de las medidas en temperatura.

Entre los requisitos de diseño citados al principio del apartado (2.2) se encontraba alcanzar ***rampas de temperatura*** de hasta $10^0C/minuto$. Considerando el volumen de la celda sin los cuerpos ópticos, $28 \times 35 \times 34\, mm^3 = 33{,}32 cm^3$, la densidad y la capacidad calorífica del acero inoxidable, $8\, g/cm^3$ y $0{,}5\, JK^{-1}g^{-1}$ respectivamente, es posible estimar la potencia necesaria para cumplir este requisito. Aproximadamente, $22W$. A continuación se comprobará que los sistemas de refrigeración y calefacción propuestos son capaces de servir esta potencia.

El ***sistema de refrigeración*** está basado en un flujo continuo de agua a temperatura ambiente en contacto con dos de los laterales de la celda óptica. El flujo térmico generado de esta forma esta gobernado por la *ley de Fourier*, cuya ecuación (1.1) ya ha sido expuesta en el capítulo (1) dedicado al Calvet. Teniendo en cuenta que el área de contacto con el flujo de agua es $A = 21 \times 11\ mm^2 = 2{,}31 cm^2$, la distancia entre las superficies de contacto es $\Delta x = 17/2\, mm$ y la conductividad térmica del acero inoxidable es aproximadamente $k = 16{,}2\, WK^{-1}m^{-1}$, la siguiente expresión hace posible estimar el flujo térmico extraído por las ***dos*** cavidades de refrigeración:

$$\dot{q} = -2 \times 16{,}2 \times 2{,}31 \times \frac{T - 20\,^0C}{17/2}\, 10^{-1} W/^0C \tag{2.19}$$

Donde se ha supuesto que la temperatura del flujo de agua es de $20\,^0C$ y T es la temperatura en el interior de la celda óptica.

En el cuadro (2.1) aparecen las estimaciones resultantes de la ecuación anterior, donde ΔT es la diferencia de temperatura entre la celda y el flujo de agua, $\dot{q}$ es la potencia extraída por este sistema de refrigeración, $\dot{V}_{agua}$ es el flujo de agua necesario y $\dot{T}$ es la rampa de temperatura generada. Obsérvese, que el flujo de agua es independiente de la diferencia de temperatura con la celda, lo cual es razonable, puesto que cuanto menor es esta diferencia, menor es el flujo térmico de refrigeración y por tanto, menor la cantidad de agua que se calienta.

Como ***sistema calefactor*** han sido utilizados dos cartuchos *Firerod* de $25W$ a $120V$, suministrados por *Watlow Limited*, referencia *C1E14*. Su longitud, $32\,mm$, y su diámetro, $3{,}10\,mm$, se ajustan perfectamente a las dimensiones de sus cavidades en la celda óptica.

Las sondas de temperatura, el sistema de refrigeración y el sistema calefactor permiten un control total y eficaz de la temperatura en la celda óptica. Ya se ha comentado que el sistema de refrigeración no fue utilizado en este prototipo. En cambio, el sistema calefactor fue manejado desde un ***controlador PID***, modelo *2416/CP*, fabricado por *Eurotherm* y dotado de un módulo *triac*, que ha sido utilizado para suministrar $240\,V$ a los cartuchos calefactores. Los cartuchos calefactores han sido dispuestos en serie, de modo que la tensión aplicada a cada cartucho fuese $120\,V$. Por último, recordar que una de las resistencias de platino fue conectada a este controlador con una configuración de 3 hilos.

Puesto que la potencia total de calefacción $50\,W$ es excesiva, se tomó la decisión de configurar el controlador para limitarla al $30\,\%$ de su capacidad. El cuadro (2.2) muestra los parámetros de configuración del controlador *PID*. Fueron obtenidos por medio de una opción de *ajuste automático* disponible en este controlador.

Cuadro 2.2: Parámetros de configuración del controlador *PID*

Parámetro proporcional	(XP)	$3{,}4\,^0C$
Parámetro integral	(TI)	$140\,s$
Parámetro derivativo	(TD)	$23\,s$
Parámetro High Cutback	(HB)	$0{,}0\,^0C$
Parámetro Low Cutback	(LB)	$0{,}0\,^0C$

Cuerpos Ópticos

La figura (2.8) muestra uno de los dos *cuerpos ópticos* que se atornillan a las tapas superior e inferior del cuerpo central. Consta de tres piezas: pie, tubo fino y cabeza. El *pie* se encarga de fijar el cuerpo óptico a las tapas por medio de cuatro tornillos $M2$. El *tubo fino* es un tubo suministrado por *Oxford Instruments (Cryospares)* de acero inoxidable de $6{,}35\,mm$ de diámetro exterior, $0{,}15\,mm$ de espesor y cortado con una longitud de $30\,mm$. La finalidad de este tubo fino es minimizar las fugas térmicas desde el cuerpo central. Por último, la cabeza tiene una rosca interior $M8$ preparada para recibir el resto de conexiones que la unen con el fotodiodo o con el diodo *LED* (*Light Emitter Diode*).

Inicialmente, se pensó en unir el pie, el tubo fino y la cabeza por medio de una soldadura. Resultó extremadamente dificultoso, por lo que se decidió utilizar un pegamento para metales (*resina stycast* y *catalizador No. 9*).

Colimadores, Fibra Óptica, LED y Fotodiodo

Para conducir la luz entre el *LED*, los cuerpos ópticos y el fotodiodo, se ha hecho uso de dos cables de *fibra óptica* y se han construido dos colimadores. De esta forma, la luz emitida en el *LED* es recogida por uno de los cables de fibra óptica y llevada hasta uno de los colimadores, el cual transforma esta luz puntual en una haz de rayos paralelos. Este haz de rayos paralelos ilumina

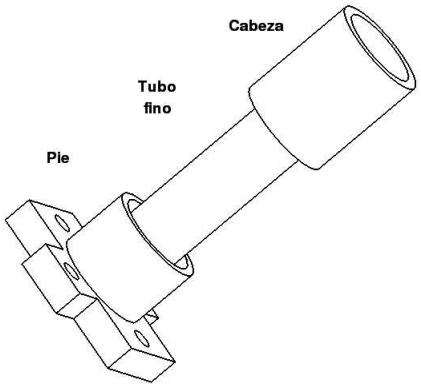


Figura 2.8: Cuerpo óptico de la celda óptica de flujo.

uniformemente la mezcla, que en ese momento atraviesa el recinto interno en el cuerpo central. La parte del haz que logra alcanzar el otro colimador es concentrada sobre el cable de fibra óptica, el cual se encarga, finalmente, de conducirla hasta el fotodiodo.

Los cables de ***fibra óptica***, el ***LED*** y el ***fotodiodo*** son parte de un kit suministrado por *Farnell*, referencias *595–548*, *179–126* y *179–130* respectivamente. Los diámetros de núcleo y de revestimiento de la fibra óptica son $200/250\mu m$ y los conectores son tipo *FSMA*.

La figura (2.9) muestra una sección del ***colimador***. La parte etiquetada como *FSMA*, que cuenta con una rosca externa de $1/4 - 36UNS - 2B$, ha sido diseñada para recibir uno de los conectores del cable de fibra óptica, mientras que el otro extremo ha sido dotado de una rosca externa $M8$ para su conexión con el *cuerpo óptico*. En el interior se ha situado una lente plano-convexa de $6mm$ de diámetro y otros $6mm$ de distancia focal. Fue suministrada por *LINOS Photonics Limited*, referencia 312008.

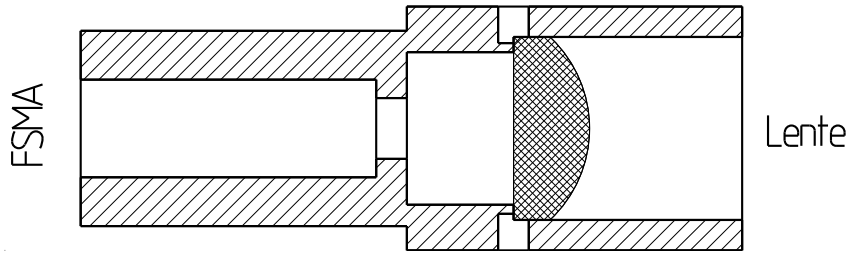


Figura 2.9: Sección del colimador.

Para fijar la lente plano-convexa al interior del colimador, se han practicado

orificios de un 1 mm de diámetro que permiten la inyección de pegamento. Se utilizó un pegamento de *cianoacrilato*. En caso de ser necesario disolver este pegamento, tradicionalmente, se ha recomendado el uso de *acetona* o de metiletilcetona. También existen productos comerciales. Sin embargo, en este trabajo se optó por sumergir las piezas a despegar en un pequeño vaso con *pirolidona* e introducirlo en un baño de ultrasonidos.

La elección de una lente plano-convexa en detrimento de una lente equiconvexa tuvo su origen en sus propiedades de aberración esférica. Una lente plano-convexa con la cara convexa dirigida hacia el haz de rayos paralelos minimiza la *aberración esférica*.

En lo que resta de apartado se discutirá cuál es la mejor manera de fabricar los colimadores, así como la tolerancia necesaria en sus dimensiones.

En la figura (2.10) se muestra un esquema del funcionamiento del sistema óptico. Idealmente, la fibra óptica que conduce la luz generada por el *LED* llega hasta el foco F_E de la lente en el primer colimador. La lente lo transforma en un haz paralelo, el cual atraviesa el flujo de mezcla y llega hasta la lente en el segundo colimador. Esta lente hace converger el haz paralelo en el foco F'_R, donde está situada la fibra óptica que comunica con el fotodiodo.

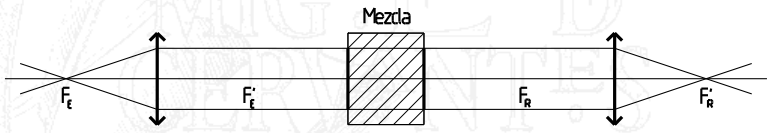


Figura 2.10: Funcionamiento ideal del sistema óptico.

Considérese el caso de que la posición O de la fibra óptica no sea exactamente la posición del foco F_E. Se podrían dar dos situaciones: que el punto O y la lente se encuentren a una distancia mayor que la distancia focal f o bien que esta distancia fuese menor. En el primer caso, el haz de rayos que surge de la primera lente sería convergente, mientras que en el segundo caso sería divergente.

La figura (2.11) representa el primer caso, en el que el haz de rayos es convergente. Se ha denotado por x a la distancia entre la posición de la fibra óptica O y el foco F_E de la lente en el primer colimador, l a la distancia entre la lente y la mezcla, l_m la longitud del recinto interno por donde fluye la mezcla, ϕ el diámetro de la lente y d y d' los diámetros de las regiones iluminadas a la entrada y a la salida del recinto interno (se han tomado de forma que $d > d'$).

Aplicando las leyes de la óptica se deducen las siguientes expresiones para d y d'.

$$d = \phi\left(1 - \frac{l}{f + f^2/x}\right) \tag{2.20}$$

$$d' = \phi\left(1 - \frac{l + l_m}{f + f^2/x}\right) \tag{2.21}$$

La figura (2.12) representa el segundo caso, en el que el haz de rayos es divergente. Aplicando las leyes de la óptica se deducen las siguientes expresiones

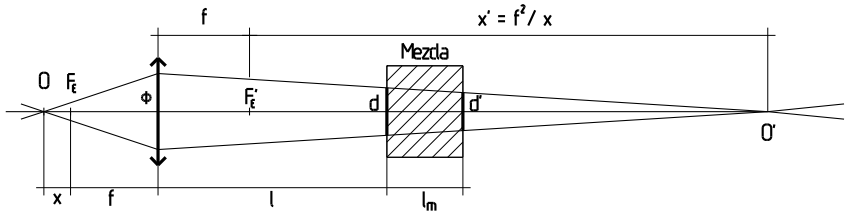


Figura 2.11: Haz convergente saliendo del colimador.

para d y d', donde ϕ' es el diámetro de la lente en el segundo colimador.

$$d = \phi' \left(1 - \frac{l}{2l + l_m - f + f^2/x}\right) \tag{2.22}$$

$$d' = \phi' \left(1 - \frac{l + l_m}{2l + l_m - f + f^2/x}\right) \tag{2.23}$$

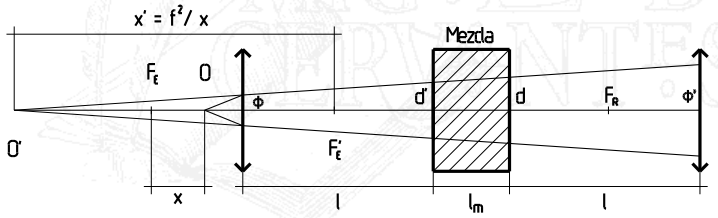


Figura 2.12: Haz divergente saliendo del colimador.

Comparando las ecuaciones (2.21) y (2.23) y suponiendo que las lentes en ambos colimadores tienen el mismo diámetro, $\phi = \phi'$, es posible determinar cuál es la configuración óptima.

$$\begin{aligned} d'(haz\ convergente) &< d'(haz\ convergente) \\ f + f^2/x &< 2l + l_m - f + f^2/x \\ 2f &< 2l + l_m \\ 2 \times 6\,mm &< 2 \times 35\,mm + 5\,mm \end{aligned}$$

De donde se deduce que un *haz de rayos divergente* logra que la región iluminada en la mezcla sea mayor. En todo, lo que sigue se asumirá que ***la configuración óptima es la del haz de rayos divergente***. Es decir, que a la hora de fabricar el colimador se debe asegurar que la distancia entre la fibra óptica y la lente sea menor que la distancia focal.

Una vez determinada cuál es la mejor configuración, se procede a calcular la tolerancia en la posición de la fibra óptica. Para ello se considera el segundo colimador, el cual debe garantizar que toda la luz converja en el interior de la fibra óptica. La figura (2.13) muestra dos situaciones extremas, donde D denota el diámetro de la fibra óptica, $200\,\mu m$.

(a) sobre la lente del segundo colimador incide un haz de rayos perfectamente paralelo. En este caso, para garantizar que el haz converge en el interior de la fibra óptica, la distancia entre la fibra óptica y el foco F'_R no debe superar un valor l_P determinado por la siguiente expresión:

$$l_P = f\frac{D}{\phi'} \tag{2.24}$$

(b) sobre la lente del segundo colimador incide un haz de rayos divergente. En este caso, para garantizar que el haz converge en el interior de la fibra óptica, la distancia entre la fibra óptica y el foco F'_R no debe superar un valor l_D determinado por la siguiente expresión:

$$l_D = f\frac{D}{\phi'} - x''\left(1 - \frac{D}{\phi'}\right) \tag{2.25}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL

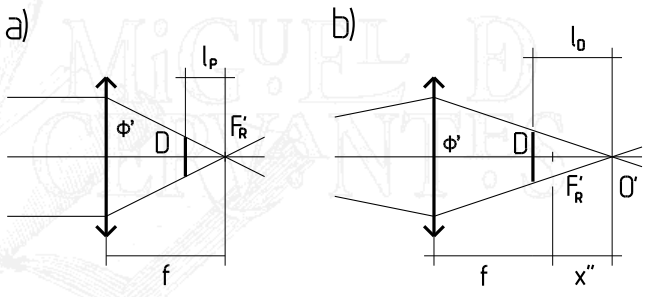


Figura 2.13: Tolerancia en la posición de la fibra óptica receptora.

De las expresiones (2.24) y (2.25) y del hecho que $\frac{D}{\phi'} < 1$ se deduce que el caso b es el más desfavorable. Por lo tanto, la tolerancia en la posición de la fibra óptica vendrá dada por la expresión (2.25), expresión que depende de x''. x'' es la distancia con respecto al foco F'_R del punto donde converge la luz después de atravesar los dos colimadores. x'' es a su vez función de x, la distancia con respecto al foco F_E de la fibra óptica delante del primer colimador. La relación entre x y x'' se deriva de la leyes de la óptica y viene dada por la siguiente expresión:

$$x'' = \frac{f^2}{2l + l_m - 2f + f^2/x} \tag{2.26}$$

En el cuadro (2.3) encontrará los resultados de aplicar las relaciones anteriores. Se ha calculado:

- ϕ es el diámetro de la región que debe iluminarse en la primera lente.
- ϕ' es el diámetro de la región iluminada en la segunda lente.
- x'' la posición del punto donde converge el haz de luz con respecto al foco de la segunda lente.

Cuadro 2.3: Tolerancia en la posición de la fibra óptica

x	d	d'	ϕ	ϕ'	x''	l_D
0,01	3,00	3,00	2,97	3,03	0,01	0,19
0,05	3,00	2,98	2,84	3,14	0,05	0,15
0,10	3,00	2,97	2,70	3,27	0,09	0,11
0,50	3,00	2,86	1,87	3,99	0,27	−0,08
1,00	3,00	2,79	1,29	4,50	0,36	−0,18

Todas las magnitudes están escritas en milímetros

- l_D la tolerancia en la posición de la fibra óptica que recibe la luz, es decir la máxima distancia a la que es posible situar la fibra óptica con respecto al foco.

imponiendo que:

- la tolerancia en la posición de la fibra óptica que emite la luz sea x.
- el haz de luz ilumine los $3\,mm$ de diámetro que tiene el recinto por donde fluye la mezcla, $d = 3\,mm$.
- la distancia focal sea $f = 6\,mm$.
- la distancia entre la lente y el recinto interno por donde fluye la mezcla sea $l = 35\,mm$.
- la longitud del recinto interno por donde fluye la mezcla sea $l_m = 5\,mm$.

En vista de los números de esta tabla, se decidió **fabricar los colimadores con una tolerancia en la posición de la fibra óptica de** $0{,}1\,mm$**, garantizando en todo caso que su distancia a la lente no fuera mayor que la distancia focal, y se utilizaron un par de lentes de distancia focal** $f = 6\,mm$ **y diámetro** $\phi = 6\,mm$.

Circuitos Electrónicos

En el presente apartado se procede a describir los circuitos electrónicos diseñados, tanto el de alimentación del *LED* como el de amplificación de la señal producida por el fotodiodo.

En un trabajo previo, llevado a cabo por el mismo equipo en Londres, se había optado por suministrar un voltaje constante al *LED* y por medir directamente el tensión generada en el fotodiodo. Con un montaje tan sencillo se obtuvo una señal ruidosa y dependiente de la temperatura del laboratorio, efecto que se conoce como *deriva térmica*.

Con el fin de mejorar el anterior montaje, se decidió que en el presente trabajo el diodo *LED* estuviera alimentado por una corriente constante los más estable posible, y que en vez de medir el voltaje producido por el fotodiodo se mediría su corriente. A parte de estas mejoras, se añadió por medio de unos potenciómetros la posibilidad de controlar la intensidad que atraviesa el *LED* así como la magnitud en que la señal del fotodiodo es amplificada. Todo el conjunto se dispuso en una caja metálica con un conector para la corriente

eléctrica y un par de conectores para las uniones del *LED* y del fotodiodo con sendos cables de fibra óptica.

Se recomienda al lector que acuda al excelente libro de Horowitz [46] donde encontrará una introducción a la electrónica analógica. A continuación listamos las propiedades de los transistores y de los amplificadores operacionales. Ambos elementos electrónicos han sido utilizados en el presente trabajo.

Un ***transistor*** es un componente electrónico con tres patillas, denominadas ***base***, ***colector*** y ***emisor***. Se dice que el *transistor está polarizado* si entre la base y el emisor se aplica una tensión de $0{,}7\,V$ (si el transistor es de silicio) o de $0{,}2\,V$ (si el transistor es de germanio). Cuando el transistor está polarizado, el transistor permite el paso de corriente a través de sus patillas, verificándose las relaciones:

$$I_C = \beta I_B \tag{2.27}$$

$$I_E = I_C + I_B \tag{2.28}$$

donde se ha tomado como criterio de signo positivo cuando las corrientes entran por la base y el colector, y salen por el emisor.

Un ***amplificador operacional*** es un componente electrónico que cuenta con una ***entrada no-inversora***, etiquetada como $+$, una ***entrada inversora***, etiquetada como $-$ y una ***salida***, que aquí será etiquetada como O. En general se alimenta con fuentes positivas y negativas lo que permite que la salida tome valores positivos y negativos. El nombre de este componente se deriva de que originalmente fue diseñado para que su voltaje de salida sea proporcional a la diferencia de tensión entre las entradas no-inversora e inversora. El factor de proporcionalidad es del orden de 10^5. Para analizar un circuito con este tipo de componentes se utiliza el modelo de ***amplificador operacional ideal*** que verifica:

1. La corriente en la entrada no-inversora es cero, $i_+ = 0$.
2. La corriente en la entrada inversora es cero, $i_- = 0$.
3. El voltaje de salida es proporcional a la diferencia de tensión entre las entradas inversora y no inversora, $v_O = G(v_+ - v_-)$. Donde v_O es el voltaje con respecto a la tierra del amplificador operacional.
4. La ganancia G se puede aproximar por infinito.

Sin embargo, es más habitual utilizar estos componentes como ***amplificadores operacionales en retroalimentación***. Es decir, su salida es conectada con la entrada inversora. La retroalimentación garantizará que las entradas inversora y no-inversora se encuentren en todo momento al mismo voltaje, independientemente de los componentes electrónicos que las hayan unido. Esta última característica es la que ha permitido diseñar los circuitos del presente trabajo. Para analizar el efecto de un amplificador operacional ideal en retroalimentación se utiliza el siguiente método:

1. La corriente en la entrada no-inversora es cero, $i_+ = 0$.
2. La corriente en la entrada inversora es cero, $i_- = 0$.
3. El voltaje en las entradas no-inversora e inversora es el mismo, $v_+ = v_-$.

Circuito conductor del LED

La figura (2.14) muestra un esquema del circuito utilizado para suministrar al diodo *LED* una corriente constante y estable. Un circuito similar puede encontrarse en el citado libro de Horowitz [46]. La idea en el circuito de Horowitz es suministrar un tensión a la entrada no-inversora + y colocar el diodo *LED* entre la salida y la entrada inversora. Puesto que por la entrada inversora no puede circular corriente, lo que se hace es unir el diodo *LED* con la tierra. Esta unión se hace a través de una resistencia de 180 Ω. La intensidad de corriente que atraviesa el *LED* y su estabilidad sólo depende de la tensión aplicada en la entrada no-inversora v_+ y de la resistencia de 180 Ω. Este hecho ya fue comentado al describir los amplificadores operacionales en retroalimentación. El circuito propuesto por Horowitz ha sido modificado incluyendo un potenciómetro que permite regular la tensión v_+ y un transistor a la salida del operacional que permite suministrar intensidades de corrientes superiores a las especificadas por el operacional.

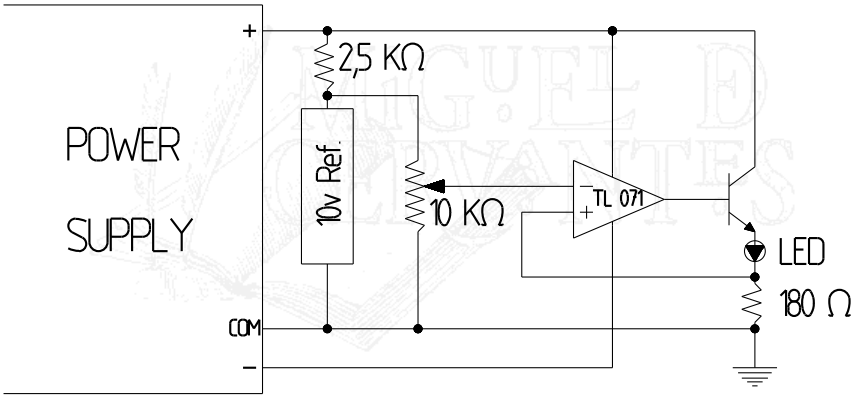


Figura 2.14: Circuito conductor del LED.

Para la fabricación de este circuito se han utilizado los siguientes componentes:

- una *referencia de tensión REF-102*, fabricada por *Burr-Brown* y suministrada por *RS*, referencia 428 − 060.
- una *amplificador operacional TL 071*, fabricado por *Texas Instruments* y suministrado por *RS*, referencia 428 − 515. La intensidad máxima que puede soportar este amplificador es de 2,5 mA. Puesto que se desea suministrar hasta 50mA ha sido necesario añadir un transistor a la salida del operacional.
- un *potenciómetro* de 10 $k\Omega$, que fue escogido de entre los suministrados por *RS* por presentar una alta estabilidad. Su referencia 164 − 4550.
- una *resistencia* de 200 Ω, que fue escogida de entre las suministradas por *RS* por presentar una alta estabilidad, ser capaz de disipar 0,5 W y por

estar próxima a los 180 Ω del diseño inicial. Su referencia 217 − 3194.

- el resto de componentes así como una *fuente de tensión* de $15V$ se obtuvieron del propio stock del taller de electrónica.

Circuito amplificador del fotodiodo

La figura (2.15) muestra un esquema del circuito utilizado para amplificar la corriente generada en el fotodiodo. En principio fue diseñado para que el factor del amplificación fuera $1\mu A/1V$, aunque posteriormente se añadió un potenciómetro para ajustar esta ganancia. El funcionamiento de este circuito es más sencillo que el anterior. Se utiliza el amplificador operacional como un elemento que genera un voltaje proporcional a la intensidad de corriente generada por el fotodiodo. El factor de proporcionalidad viene determinado por la resistencia de $1\ M\Omega$ unida al fotodiodo y a la entrada inversora del amplificador operacional. Téngase en cuenta que toda la corriente generada en el fotodiodo atraviesa esta resistencia ya que no puede entrar en el operacional. En la entrada no-inversora se ha añadido otra resistencia de $1\,M\Omega$, de modo que ambas entradas del operacional ven la misma resistencia. Esta práctica es recomendada para minimizar los efectos de las *corrientes de polarización de entrada*.

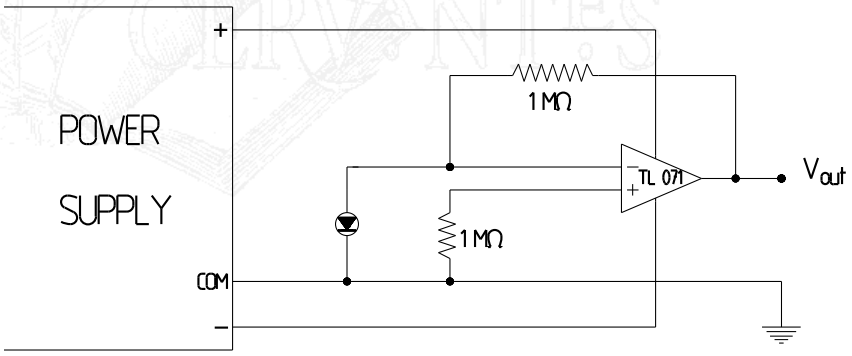


Figura 2.15: Circuito amplificador del fotodiodo.

La información que a continuación sigue sobre los diferentes circuitos de amplificación de la señal de un fotodiodo ha sido extraída de la referencia [47]. En el mencionado documento, se distinguen tres tipos de circuito:

Operación fotovoltaica En esta configuración se aplica una tensión sobre el fotodiodo de modo que se encuentre en polarización directa. El fotovoltaje que se genere sobre esta polarización directa es una función logarítmica de la intensidad de luz incidente.

Operación en polarización cero En esta configuración no se aplica tensión alguna sobre el fotodiodo. El fotovoltaje así generado no es lineal con la intensidad de luz, pero presenta un ruído muy bajo.

Operación fotoconductiva En esta configuración se aplica una tensión sobre el fotodiodo de modo que se encuentre en polarización inversa. El foltovoltaje que de esta forma se genere es lineal con la intensidad de luz. La principal desventaja de este montaje es que la señal obtenida es más ruidosa que en dos montajes descritos anteriormente.

Puesto que lo que se estaba buscando era una gran estabilidad y no se deseaba conocer de forma cuantitativa la intensidad de luz, se decidió optar por la *operación en polarización cero*.

Límites de Temperatura y Presión

El ***límite en la temperatura de trabajo*** viene determinado por la resistencia de las juntas tóricas. Están fabricadas con ***vitón***, un elastómero de fluorocarbono introducido por *Du Pont*, de gran resistencia tanto química como a altas temperaturas. Soporta temperaturas de trabajo entre los -29 y los $204\,^0C$, y temperaturas de $300\,^0C$ durante breves intervalos de tiempo. En caso de requerir un rango superior de temperaturas podría emplearse ***Kalrez***, otro elastómero de fluorocarbono de *Du Pont*, capaz de soportar temperaturas de $316\,^0C$ durante largos intervalos de tiempo.

El ***límite de la presión de trabajo*** viene determinado por el espesor de las tapas que sellan el cuerpo central. Para estimar este espesor, las tapas han sido consideradas como *bridas* en una tubería de conducción. Se evaluaron dos materiales: aluminio y acero inoxidable. Para soportar una presión de $70\,bar$, en el caso del aluminio era necesario un espesor de $20\,mm$, frente a los $6\,mm$ en el caso del acero inoxidable. Aunque el aluminio es mejor conductor que el acero inoxidable, se consideró que un espesor tan grande era excesivo, y se optó por utilizar acero inoxidable.

En el apartado (2.2.8), encontrará que una de las presiones de trabajo fue $60 bar$. Lo que ha permitido verificar que el equipo diseñado es capaz de soportar esta presión de trabajo. Las piezas que sufren un mayor desgaste son las juntas tóricas en contacto con la mezcla. En todo el tiempo que duró el presente trabajo, fue necesario sustituir estas juntas una vez.

2.2.5. Trampa

Volviendo a la figura (2.5), los elementos etiquetas como 4, 5 y 6, constituyen lo que en este apartado se denomina como ***trampa***. La finalidad de la misma es doble. Por un lado, recoge la mezcla que atraviesa la celda óptica, y por otro, pone en contacto a la muestra con los cilindros que fijan la presión del sistema.

Para lograr esto, se tomó la T, etiquetada como 4, y se taladró de forma que el tubo de acero inoxidable pueda atravesarlo y alcanzar el interior del cilindro de muestras, etiquetado como 5. Esta modificación de la T no perjudicó de forma apreciable al sello de presión. Al introducir el tubo de acero inoxidable en el interior del cilindro de muestras, se evita que la mezcla alcance los cilindros de gas.

La válvula etiquetada como 6 permite evacuar el cilindro de muestras. Es un cilindro, fabricado por *Hoke*, referencia *6HD300* y tiene una capacidad nominal de $300\,ml$. Es recomendable su evacuación antes de iniciar una medición.

2.2.6. Control de la Presión

En la figura (2.5) encontrará que el control de la presión del sistema se lleva a cabo a través de los elementos conectados a la cruz etiquetada como 7. Estos elementos son:

Cilindro de nitrógeno (12) Un cilindro de nitrógeno suministrado por el propio almacén del departamento de ingeniería química. Su única finalidad es llenar el cilindro (11) con nitrógeno hasta la presión de trabajo.

Cilindro auxiliar (10) Es un cilindro de tamaño medio, pero suficiente en la práctica para mantener la presión del sistema constante.

Válvula de escape (9) Es una válvula de escape proporcional a la sobrepresión, suministrada por *Swagelok*, referencia $SS - 4R3A1 - C$, y acompañada de un muelle para presiones de escape en el rango $750 - 1500\,psi = 50 - 100\,bar$, referencia $177 - R3A - K1 - C$. Fue configurada para que la presión del sistema nunca superase los $65\,bar$.

Transductor de presión (8) Fabricado por *Paroscientific*, etiquetado como:

- Model No: $31K - 139$
- Part No: $1139 - 039 - 0$
- Serial No: 50900
- Range: $0 - 1000\,PSIA$

Este transductor de presión se conecta a un *display* del mismo fabricante, etiquetado como *Model 710 Display from Paroscientific*. Los parámetros de calibración se encuentran almacenados en este display, el cual calcula la presión, la hace visible y si así es requerido, la envía al ordenador a través de un interfaz *RS 232*. Los parámetros de calibración son suministrados por el fabricante para cada transductor de presión. No obstante, es conveniente su recalibración ya que este tipo de instrumentos envejecen con facilidad.

2.2.7. Protocolo de Medición

1. ***Preparación de la mezcla por pesada.*** Para este prototipo se contó únicamente con una bomba peristáltica, por ello fue necesario preparar las mezclas por pesada. Se dispuso de un recipiente de *pyrex* con un tapón al que se le practicaron dos pequeños orificios, uno para insertar el tubo de acero inoxidable que lo comunicase con la bomba peristáltica y otro para que no se produjera vacío. El volumen de mezcla preparado fue de $40\,ml$, lo que permitía trabajar durante unos dos horas y media.

2. ***Limpieza y secado del equipo.*** Puesto que el sistema test es una mezcla con agua, se optó por limpiar el equipo también con agua. El secado se lleva a cabo haciendo fluir nitrógeno. No conviene dejar ningún líquido en el interior del equipo, para así evitar que el contacto prolongado tuviera efecto sobre el vitón de las juntas y que las ventanas de zafiro pudieran ensuciarse.

3. ***Carga de la bomba peristáltica.*** La bomba utilizada es muy vieja y el sistema de carga inicial no funciona eficientemente. Es necesario ayudarse de una jeringuilla dotada de una unión conveniente para realizar esta carga. Una vez que la bomba entra en funcionamiento, se deja fluir una pequeña cantidad de mezcla antes de empezar a medir, de este modo se garantiza que lo que fluye por el equipo es la mezcla de la composición preparada. La bomba debe configurarse para suministrar un *flujo nominal* de 50. En el apartado (2.2.8), puede encontrar un estimación del flujo real al que corresponde este flujo nominal, así como un estudio su efecto sobre las medidas.

4. ***Evacuación de la trampa.*** Para evitar que el *cilindro de muestras*, etiquetado como 5 en la figura (2.5), se llene excesivamente durante el transcurso de una medición, es conveniente evacuar el líquido que pudiera contener antes de proseguir con la medición.

5. ***Control de la presión.*** Se establece la presión de trabajo ayudándose tanto del *cilindro de nitrógeno*, etiqueta 12, como del *cilindro auxiliar*, etiqueta 10. Se inyectará nitrógeno en el equipo hasta alcanzar la presión de trabajo, momento en que debe cerrarse la válvula 11. El volumen del cilindro auxiliar es mucho mayor que el volumen del resto del equipo, de esta forma se garantiza que la presión durante el transcurso de una medición sea prácticamente constante. Téngase en cuenta que la presión de trabajo ha sido limitada a 65 *bar* por medio de una *válvula de escape*, etiqueta 9.

6. ***Inicio del programa PPPM.vee.*** Para el control de los instrumentos y la adquisición de datos se desarrolló el programa *PPPM.vee* que debe ser ejecutado en el entorno de programación VEE desarrollado por Agilent.

7. ***Configuración del programa PPPM.vee.*** Este programa permite configurar múltiples opciones como los parámetros de calibración de la resistencia de platino, el nombre y la localización de los *ficheros de registro* donde se almacenarán todas las medidas... Además, la configuración puede ser cambiada en todo momento, incluso durante el transcurso de una medida, lo cual será necesario para controlar el funcionamiento del precalentador.

8. ***Inicio de la adquisición de datos.*** En su configuración por defecto, el programa *PPPM.vee* almacena los medidas en los siguientes *ficheros de registro*:

   Photodiode.dat Es un fichero de texto que guarda las medidas del fotodiodo. Cada línea del fichero contiene dos números separados por una coma. El primero es la señal en voltios medida en el fotodiodo y el segundo, el instante en segundos cuando se obtuvo la medida.

   RTD.dat Es un fichero de texto que guarda las medidas de la resistencia de platino situada en la celda óptica. Cada línea del fichero contiene dos números separados por una coma. El primero es su resistencia en ohmios y el segundo, el instante en segundos cuando se produjo la medida.

Pressure.dat Es un fichero de texto que guarda las medidas del transductor de presión. Cada línea del fichero contiene dos números separados por una coma. El primero es la presión del equipo en bares y el segundo, el instante en segundos cuando se produjo la medida.

Thermocouple.dat Es un fichero de texto que guarda las medidas del termopar situado en el precalentador. Cada línea del fichero contiene dos números separados por una coma. El primero es la temperatura en grados Celsius y el segundo, el instante en segundos cuando se produjo la medida.

9. ***Medida de un equilibrio líquido-líquido.*** Se ha observado que cuando se mide con el presente equipo la temperatura a la que se produce el equilibrio entre fases, los resultados más reproducibles se obtienen en la transición de la región monofásica a la bifásica. A continuación se expondrán en detalle los pasos a seguir distinguiendo el caso *LCST* del caso *UCST*:

BIBLIOTECA VIRTUAL

   a) ***Medida de un equilibrio líquido-líquido con un LCST.***

      1) ***Fijar la temperatura en las proximidades del ELL.*** Asegurándose que la mezcla permanece en la región monofásica.
      2) ***Configurar el precalentador.*** Accédase al menú de configuración pulsando el correspondiente botón del programa *PPPM.vee* y establezca que la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica sea $-10\ ^0C$. De este modo se garantiza que ninguna porción de la mezcla alcance el equilibrio entre fases antes de llegar a la celda óptica.
      3) ***Esperar a alcanzar la estabilidad.*** Debe esperarse a que la temperatura del sistema sea estable y por tanto que la señal del fotodiodo también lo sea. Anótese el instante en que esto ocurra (este dato será utilizado al analizar los ficheros de registro) y espérese al menos $100\ s$.
      4) ***Programar una rampa de temperatura.*** Programar en el controlador *PID* una rampa de temperatura de $-0{,}05^0C/minuto = -3\ ^0C/hora$.
      5) ***Esperar a que la señal del fotodiodo caiga.*** Al llegar a la región bifásica, la señal del fotodiodo cae haciéndose prácticamente nula. Anótese el instante en que esto ocurra.

   b) ***Medida de un equilibrio líquido-líquido con un UCST.***

      1) ***Fijar la temperatura en las proximidades del ELL.*** Asegurándose que la mezcla permanece en la región monofásica.
      2) ***Configurar el precalentador.*** Accédase al menú de configuración pulsando el correspondiente botón del programa *PPPM.vee* y establezca que la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica sea $+7\ ^0C$. De este modo se garantiza que ninguna porción de la mezcla alcance el equilibrio entre fases antes de llegar a la celda óptica.
      3) ***Esperar a alcanzar la estabilidad.*** Debe esperarse a que la temperatura del sistema sea estable y por tanto que la señal del

fotodiodo también lo sea. Anótese el instante en que esto ocurra (este dato será utilizado al analizar los ficheros de registro) y espérese al menos 100 s.

4) ***Programar una rampa de temperatura.*** Programar en el controlador *PID* una rampa de temperatura de $+0{,}05\,^0C/minuto = +3\,^0C/hora$.

5) ***Esperar a que la señal del fotodiodo caiga.*** Al llegar a la región bifásica, la señal del fotodiodo cae haciéndose prácticamente nula. En este momento, es posible detener el registro o continuar midiendo con la misma mezcla.

10. ***Detención del sistema de adquisición de datos.*** *Importante*: El usuario de este programa debe ser cauteloso y una vez que la adquisición de datos es detenida, debe copiar los *ficheros de registro* a un lugar seguro, ya que cuando reinicie la adquisición de datos, los ficheros de registro anteriores son borrados sin pedir confirmación alguna.

11. ***Análisis de los ficheros de registro.***

a) ***Determinación del instante en que se produce la caída óptica.*** Con este fin se ha escrito un programa en *C++* que facilita su determinación. Utilizando el fichero de registro *Photodiode.dat* se calcula una regresión lineal con las medidas durante el intervalo en que la señal del fotodiodo era estable, justo antes de iniciar la rampa de temperatura. Se toma como criterio que *el instante en que se produce la caída óptica es aquel en que el voltaje del fotodiodo se diferencia en más de un* 10 % *del estimado por la anterior regresión lineal.*

b) ***Determinación de la temperatura del equilibrio entre fases.*** Se examina el fichero *RTD.dat* para conocer el valor de la resistencia de platino en el momento del cambio de fase. Conocida la resistencia se calcula la temperatura utilizando la ecuación modificada de Callendar-Van Dusen, ecuación (2.18).

2.2.8. Resultados Experimentales

En este apartado se expondrán los resultados experimentales más relevantes obtenidos con el presente prototipo. Esto incluye la medición de un sistema test a varias presiones y el estudio del efecto que tienen la velocidad de calentamiento/enfriamiento, el flujo de la bomba y la temperatura del precalentador sobre las medidas.

Sistema Test

Los factores que intervinieron en la elección del sistema *tetrahidrofurano + agua* como sistema test fueron los siguientes:

Se deseaba estudiar el efecto de la presión. Novák, Matouš y Pick afirman en su libro [41] que los sistemas con *curvas de miscibilidad cerradas* suelen presentar las mayores dependencias con la presión. Citan los siguientes ejemplos de curvas de miscibilidad cerradas: nicotina + agua, tetrahidrofurano + agua y glicerina + benziletilamina.

Solamente se disponía de una vieja bomba peristáltica. Por esta razón se optó por un sistema que fuera miscible a temperatura ambiente, lo que permitiría alimentar la bomba directamente con la mezcla, y que no fuera muy viscoso, lo que descartaba la glicerina.

El equipo puede alcanzar una temperatura de $200\,^0C$**.** El sistema *tetrahidrofurano + agua* presenta una curva de miscibilidad cerrada comprendida entre los 70 y los $140\,^0C$.

El sistema test fue medido a las presiones $5\,bar$, $30\,bar$ y $60\,bar$. La máxima presión de trabajo del equipo es $60\,bar$ y la mínima, en principio, es la presión ambiente. No fue posible trabajar a presión ambiente debido a lo envejecida que se encontraba la cabeza de bombeo, lo que provocaba que a esta presión se inyectasen en el equipo burbujas de aire.

En la bibliografía científica se han encontrado varias referencias al sistema *tetrahidrofurano + agua*. Sin embargo, todas ellas acaban referenciando como fuente de los datos experimentales a los publicados en el artículo [48]. Es una revista checa de la que, actualmente, no se dispone de suscripción en la Universidad de Valladolid. Los datos utilizados en el presente trabajo fueron obtenidos a través del libro [49].

En el cuadro (2.4) se presentan las medidas de la curva de coexistencia del sistema *tetrahidrofurano + agua* a presión atmosférica, a $5bar$, a $30bar$ y a $60bar$. Los datos a presión atmosférica son los que aparecen en la referencia [48]. Las medidas a $5\,bar$ fueron obtenidas con una versión inicial del *precalentador* que únicamente alcanzaba los $120\,^0C$. Los datos a $30\,bar$ fueron obtenidos con la versión definitiva del precalentador. También las medidas a $60\,bar$ fueron, en su mayoría, obtenidas con la versión definitiva del precalentador, aunque algunas de ellas fueron obtenidas con la versión inicial.

En la figura (2.16) puede observar que estos datos son consistentes entre si. Los datos medidos a $5bar$ se solapan con los publicados en la bibliografía [48]. En cambio, los medidos a 30 y $60\,bar$ muestran un efecto apreciable de la presión. Un aumento de la presión lleva a una reducción del tamaño de la región de inmiscibilidad.

Las medidas de la curva de coexistencia fueron correlacionadas a la ecuación (2.12) utilizando el *algoritmo Marquardt-Levenberg* descrito en el libro de Bevington [50] y limitando el número de iteraciones a 50. Los resultados se encuentran en el cuadro (2.5). Obsérvese que las desviaciones estándar de estas correlaciones no superan los $0{,}3\,K$ en ningún caso. Sin embargo, el error de alguno de los parámetros es relativamente alto, lo que se explica como consecuencia del escaso número de puntos utilizados en varias de estas correlaciones.

Efecto de la Velocidad de Calentamiento/Enfriamiento

A fin de determinar el efecto de la velocidad de enfriamiento o calentamiento, se midió la temperatura del equilibrio líquido-líquido de una misma mezcla de *tetrahidrofurano + agua* utilizando las siguientes rampas de temperatura: $0{,}6\,^0C/hora$, $3\,^0C/hora$, $6\,^0C/hora$, $12\,^0C/hora$ y $24\,^0C/hora$. La presión de trabajo fue $30\,bar$ y la composición de la mezcla $x_1 = 0{,}1893$. La medida a $3\,^0C/hora$ fue repetida con el fin de estimar la reproducibilidad.

El cuadro (2.6) muestra los resultados experimentales de esta experiencia. Y la figura (2.17) los representa gráficamente.

Cuadro 2.4: *ELL* del sistema tetrahidrofurano(1) + agua(2) a presión atmosférica, a 5 *bar*, a 30 *bar* y a 60 *bar*

$p \approx 1\ bar(^*)$		$p \approx 5\ bar$		$p \approx 30\ bar$		$p \approx 60\ bar$	
x_1	$T(^0C)$	x_1	$T(^0C)$	x_1	$T(^0C)$	x_1	$T(^0C)$
0,0889	102,5	$0{,}1486^b$	74,1	0,0993	95,2	$0{,}1191^g$	123,8
0,0889	110,5	$0{,}1592^b$	73,6	0,0999	116,3	0,1192	86,3
0,0926	92,9	$0{,}1669^b$	73,2	$0{,}1191^f$	127,6	0,1386	81,0
$0{,}0926^e$	119,3	$0{,}1795^b$	72,7	0,1192	82,7	$0{,}1386^g$	127,9
0,0975	89,5	$0{,}1858^b$	72,6	$0{,}1386^c$	78,1	$0{,}1486^d$	79,4
0,0996	87,9	$0{,}2006^b$	72,4	$0{,}1386^f$	131,1	$0{,}1592^d$	78,7
0,0996	127,8	$0{,}2070^b$	72,3	$0{,}1597^c$	75,8	0,1597	78,6
$0{,}1060^a$	83,3	$0{,}2169^b$	72,4	$0{,}1597^f$	132,5	0,1597	129,4
0,1186	78,9	$0{,}2265^b$	72,3	$0{,}1798^c$	75,3	$0{,}1669^d$	78,2
$0{,}1186^e$	132,9	$0{,}2339^b$	72,4	$0{,}1798^f$	132,2	$0{,}1795^d$	77,6
$0{,}1237^a$	78,6	$0{,}2387^b$	72,3	$0{,}2095^c$	75,0	0,1798	78,1
$0{,}1453^e$	136,1	$0{,}2515^b$	72,5	$0{,}2095^f$	132,0	$0{,}1798^g$	129,1
$0{,}1469^a$	75,4	$0{,}2632^b$	72,4	$0{,}2206^c$	74,9	$0{,}1858^d$	77,6
$0{,}1505^e$	136,5	$0{,}2698^b$	72,7	$0{,}2206^f$	131,9	$0{,}2006^d$	77,3
$0{,}1652^a$	73,4	0,2745	72,4	$0{,}2208^f$	131,9	$0{,}2070^d$	77,3
$0{,}1874^a$	72,2	$0{,}2818^b$	72,9	$0{,}2402^c$	74,8	0,2095	77,7
$0{,}1880^a$	72,25	0,2884	73,1	$0{,}2402^f$	131,2	$0{,}2095^g$	128,8
$0{,}1911^a$	72,3	0,2951	73,3	$0{,}2612^c$	75,0	$0{,}2169^d$	77,3
$0{,}1992^e$	137,1			$0{,}2612^f$	130,2	0,2206	77,6
$0{,}1999^e$	137			$0{,}2811^c$	75,5	$0{,}2206^g$	128,8
$0{,}2044^a$	72,3			$0{,}2811^f$	128,6	$0{,}2208^g$	128,9
$0{,}2103^a$	72,1			$0{,}2987^c$	76,2	$0{,}2339^d$	77,4
$0{,}2198^e$	136,8			$0{,}3003^f$	126,2	$0{,}2387^d$	77,3
$0{,}2253^a$	71,8			$0{,}3207^c$	77,4	0,2402	77,6
$0{,}2267^e$	136,7			$0{,}3216^f$	123,0	$0{,}2402^g$	128,3
$0{,}2390^a$	72,1			$0{,}3391^f$	119,1	$0{,}2402^g$	128,1
$0{,}2480^e$	135,6			$0{,}3399^c$	79,3	0,2515	77,4
$0{,}2511^a$	72,3			0,3564	82,3	0,2612	77,9
$0{,}2709^a$	72,8					$0{,}2612^g$	126,9
$0{,}2913^a$	73,4					0,2632	77,3
$0{,}3011^e$	130,9					$0{,}2698^d$	77,8
$0{,}3150^a$	74,8					0,2745	77,5
$0{,}3295^e$	126,2					0,2811	78,4
$0{,}3488^a$	78,2					$0{,}2811^g$	125,2
$0{,}3531^a$	78,3					$0{,}2818^d$	78,0
$0{,}3638^a$	79,9					$0{,}2884^d$	78,4
$0{,}3795^e$	113					0,2951	78,7
$0{,}3795^a$	83					0,2987	79,3
						$0{,}3003^g$	122,8
						0,3207	80,9
						0,3216	119,9
						$0{,}3391^g$	115,5
						0,3399	83,2
						0,3564	87,0

* Medidas de la referencia [48]

a,b,c,d Puntos utilizados en la correlación de la LCST a 1, 5, 30 y 60 bar

e,f,g Puntos utilizados en la correlación de la UCST a 1, 30 y 60 bar

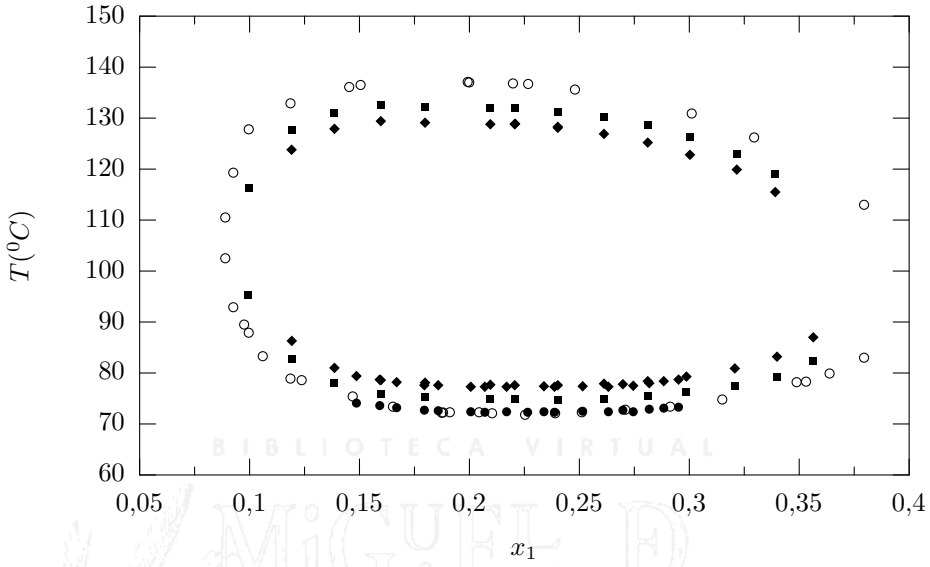


Figura 2.16: ELL del sistema tetrahidrofurano (1) + agua (2) a presión atmosférica (○), a 5 *bar* (●), a 30 *bar* (■) y a 60 *bar* (♦).

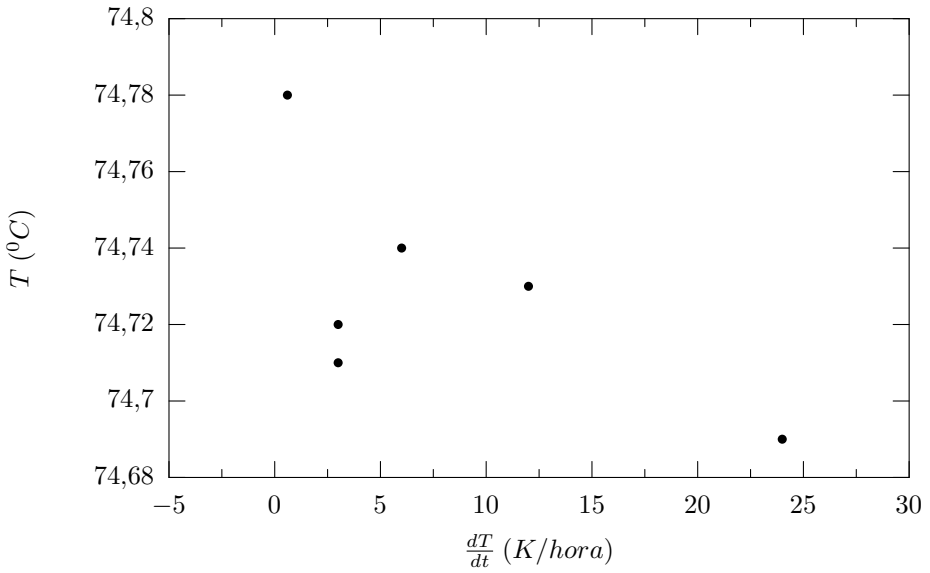


Figura 2.17: Efecto de la velocidad de calentamiento / enfriamiento en la determinación del ELL.

Cuadro 2.5: Correlación de la curva de coexistencia del sistema tetrahidrofurano(1) + agua(2) a varias presiones

$P(bar)$	x_{1C}	$T_C(K)$	$k(K)$	m	γ	$\sigma(K)$	N
LCST:							
1	0,2266 (±0,0006)	345,31 (±0,03)	$1{,}79\,10^3$ ($\pm 0{,}06\,10^3$)	3,004 (±0,019)	2,18 (±0,06)	0,2	19
5	0,226 (±0,005)	345,48 (±0,05)	$9\,10^2$ ($\pm 3\,10^2$)	2,7 (±0,6)	1,7 (±2,5)	0,08	15
30	0,2142 (±0,0010)	348,05 (±0,04)	$4{,}0\,10^3$ ($\pm 0{,}5\,10^3$)	3,51 (±0,05)	5,1 (±0,6)	0,17	11
60	0,221 (±0,003)	350,44 (±0,04)	$9\,10^2$ ($\pm 6\,10^2$)	2,8 (±0,2)	2,7 (±1,3)	0,07	14
UCST:							
1	0,1882 (±0,0004)	410,13 (±0,04)	$-4{,}49\,10^3$ ($\pm 0{,}09\,10^3$)	3,43 (±0,01)	4,95 (±0,08)	0,3	12
30	0,1877 (±0,0005)	405,35 (±0,04)	$-3{,}52\,10^3$ ($\pm 0{,}14\,10^3$)	3,30 (±0,02)	5,1 (±0,2)	0,3	13
60	0,1879 (±0,0005)	402,19 (±0,04)	$-3{,}94\,10^3$ ($\pm 0{,}17\,10^3$)	3,30 (±0,02)	5,5 (±0,2)	0,18	12

De lo anterior se concluye que:

- La dispersión de valores debida a este factor es $0{,}09\,^0C$.
- Una velocidad de calentamiento tan lenta como $0{,}6\,^0C/hora$ produce una señal óptica que decae muy lentamente y de una forma muy irregular. Este hecho aumenta el error de determinación del instante en que se produce el equilibrio entre fases. Por lo tanto, el presente prototipo no es adecuado para velocidades de calentamiento/enfriamiento excesivamente lentas. Si se ignora la medida a $0{,}6\,^0C/hora$, la dispersión de las medidas por este factor se reduce a $0{,}05\,^0C$.
- Si además se ignora la medida obtenida con una velocidad de calentamiento tan rápida como $24\,^0C/hora$, la dispersión de las medidas se reduce a $0{,}03\,^0C$.
- En vista de los resultados anteriores, se decide medir utilizando una *velocidad de enfriamiento / calentamiento* de $3\,^0C/hora$. Se descartarán las medidas a velocidades $0{,}6\,^0C/hora$ o inferiores y velocidades $24\,^0C/hora$ o superiores.

Cuadro 2.6: Efecto de la velocidad de calentamiento / enfriamiento en la determinación del *ELL*

Velocidad	0,6	3	3	6	12	24	$(^0C/hora)$
T	74,78*	74,71	74,72	74,74	74,73	74,69	(^0C)

* En esta medición la señal óptica decayó lentamente y de forma muy irregular

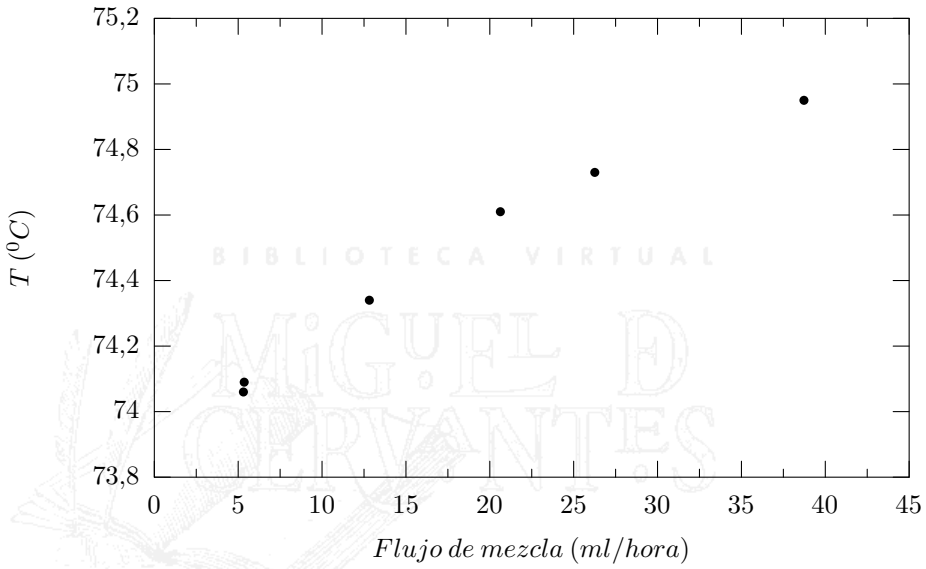


Figura 2.18: Efecto del flujo de mezcla en la determinación del ELL.

Efecto del Flujo de la Bomba

Del mismo modo, para determinar el efecto del flujo de mezcla, se midió la temperatura del equilibrio líquido-líquido utilizando diferentes velocidades. La magnitud de este flujo fue determinada por pesada, la presión de trabajo fue 30 *bar* y la composición de la mezcla $x_1 = 0{,}1891$. La medida con un *flujo nominal* de 50 fue repetida con el fin de estimar la reproducibilidad.

El cuadro (2.7) muestra los resultados experimentales de esta experiencia. Y la figura (2.18) los representa gráficamente.

Cuadro 2.7: Efecto del flujo de mezcla en la determinación del *ELL*

Flujo Nominal	50	50	100	200	300	500	
Flujo real	5,31	5,36	12,82	20,63	26,26	38,73	$(ml/hora)$
T	74,06	74,09	74,34	74,61	74,73	74,95	(^0C)

De lo anterior se concluye que:

- La dispersión de las medidas debida a este factor es $0{,}9\,^0C$. Por lo tanto, este es un efecto que no debe ser ignorado.

- Se observa una dependencia entre las medidas y la magnitud del flujo de mezcla, lo que puede ser interpretado de la siguiente forma. Cuanto mayor es la magnitud del flujo, más difícil es que la mezcla alcance la temperatura de la celda óptica. Por lo tanto, la temperatura de la celda óptica, que es la medida que se obtiene con el presente prototipo, es mayor que la temperatura real de la mezcla.

- Se recomienda utilizar un *flujo nominal* de 50, que se corresponde con un *flujo real* de 5,3 $ml/hora$. Teniendo en cuenta que el volumen del recinto interno de la celda óptica es de unos $\pi\left(\frac{3\,mm}{2}\right)^2 5\,mm \approx 0{,}035\,ml$ y suponiendo que no se produce estancamiento, *el tiempo de residencia*, es decir, el tiempo necesario para que la mezcla en el recinto interno se renueve, es de 24 s.

Efecto de la Diferencia de Temperaturas entre el Precalentador y la Celda Óptica

Finalmente, se estudia el efecto de la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica. El menú de configuración del programa *PPPM.vee* permite configurar esta diferencia. Se ensayaron cinco posibilidades: $-20\,^0C$, $-10\,^0C$, $-5\,^0C$, $0\,^0C$ y $5\,^0C$. La presión de trabajo fue 30 bar y la composición de la mezcla $x_1 = 0{,}1893$.

El cuadro (2.8) muestra los resultados experimentales de esta experiencia. Y la figura (2.19) los representa gráficamente.

Cuadro 2.8: Efecto de la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica en la determinación del *ELL*

$T_{PID} - T_{Precalentador}$	-20	-10	-5	0	5	(^0C)
T	74,93	74,77	74,72	74,58	74,51	(^0C)

De lo anterior se concluye que:

- La dispersión de las medidas debida a este factor es $0{,}4\,^0C$. Aunque este efecto no es tan importante como el debido al flujo de mezcla, tampoco debe ser ignorado.

- Se observa una dependencia entre la mencionada diferencia de temperaturas y las medidas obtenidas, lo que puede ser interpretado de la siguiente forma. Cuanto menor sea la temperatura del precalentador, más difícil es que la mezcla aumente su temperatura hasta la temperatura de la celda óptica. Y por tanto, la temperatura de la celda óptica, que es la medida que se obtiene con el presente prototipo, es mayor que la temperatura real de la mezcla.

- Debe configurarse el precalentador para que siga la temperatura de la celda óptica de forma tan próxima como sea posible. Téngase en cuenta que el precalentador no es una pieza tan estable como el controlador *PID* encargado la temperatura de la celda óptica. Debe evitarse que el equilibrio entre fases se produzca en el precalentador antes que en la propia celda óptica.

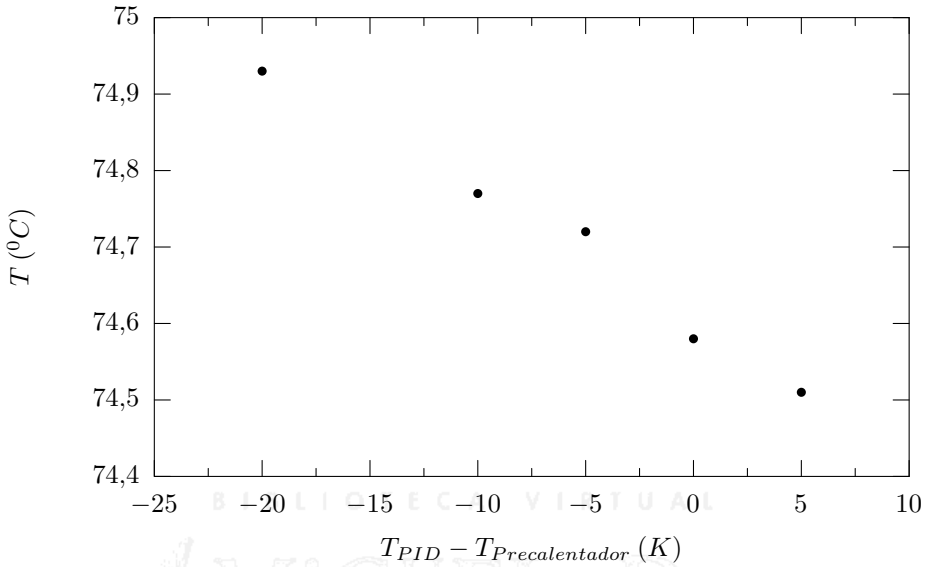


Figura 2.19: Efecto de la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica en la determinación del ELL.

2.3. Conclusiones

- Se ha diseñado desde cero, construido y puesto a punto un prototipo que cumple con los objetivos iniciales:
  - prueba que es factible medir el equilibrio líquido-líquido sobre una mezcla en flujo.
  - obtiene medidas con precisión.
  - permite fijar la temperatura y la presión.
  - su tamaño tan pequeño hace posible cambiar la temperatura con gran rapidez.
  - el sistema de adquisición de datos está informatizado, lo que permite determinar las curvas de coexistencia de una forma independiente del experimentador.
- Se ha medido la curva de coexistencia del sistema *tetrahidrofurano + agua* a 5, 30 y 60 bar.
- Se ha evaluado el efecto de la velocidad de cambio de la temperatura, de la magnitud del flujo de mezcla y de la temperatura del precalentador sobre las medidas de la curva de coexistencia. De este estudio se concluye:
  - el prototipo encuentra dificultades en determinar la caída de la señal óptica, si la rampa de temperatura es muy lenta, ejp: $0{,}6\ ^0C/hora$.
  - la magnitud del flujo de mezcla tiene que ser pequeña para que la mezcla tenga tiempo de adquirir la temperatura de la celda óptica. Sin embargo, no se olvide que flujos de mezcla muy pequeños se corresponden con *tiempos de residencia* muy largos.

  - la temperatura del precalentador tiene que ser próxima a la temperatura de la celda óptica, pero debe evitarse que el equilibrio entre fases aparezca antes en el precalentador que en la propia celda óptica.

- Por último, comentar las siguientes mejoras al prototipo:

  - Las resistencias de platino deben ser calibradas para garantizar una mayor exactitud de las medidas de temperatura.
  - El transductor de presión también debe ser recalibrado, ya que este tipo de equipos envejece con facilidad.
  - Debe calibrarse cuál es la diferencia de temperaturas óptima entre el precalentador y la celda óptica.
  - Debe calibrarse cuál es la magnitud del flujo de mezcla óptimo.
  - La pieza menos precisa de este prototipo es el precalentador. Cualquier mejora del mismo se manifestará en las capacidades de todo el equipo.
  - Debe ponerse a punto un sistema de dos bombas que permita preparar la mezclas de forma automatizada.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 3

Densímetro Anton Paar DMA-602

BIBLIOTECA VIRTUAL

El dilatado historial de medición de volúmenes de exceso del *GETEF* comenzó en el año 1983 con una estancia del Dr. J. C. Cobos en el entonces denominado *Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimique*, en la actualidad, *Laboratoire de Thermodynamique et Genie Chimique* de *l'Université Blaise-Pascal*, en Clermont- Ferrand, Francia. En este laboratorio tuvo la oportunidad de trabajar con el densímetro de oscilación mecánica desarrollado por Picker, Tremblay y Jolicoeur [51], y comercializado por *Sodev Incorporated* (Canadá) y *Setaram* (Francia). Este densímetro utiliza como oscilador un tubo de acero inoxidable en forma de V. Durante esa estancia y otras posteriores, se utilizaron dos modelos diferentes del densímetro Picker: el modelo *SODEV 01D* y el modelo *SODEV 02D*. Desde el punto de vista científico ambos modelos no se diferencian en absoluto, en cambio su presentación comercial es diferente. En el modelo *SODEV 01D*, el más antiguo, la parte mecánica se encuentra separada de la parte electrónica, apareciendo ambas alojadas en sendos cofres metálicos unidos entre sí por cables coaxiales. En el modelo *SODEV 02D*, versión más moderna y compacta, ambas partes están en un único cofre.

En el año 1986, el grupo de Termodinámica de Mezclas del, entonces, *Departamento de Termología*, y hoy en día, *Departamento de Termodinámica y Física Aplicada*, adquirió un densímetro *DMA-602*, comercializado por *Anton Paar* (Austria) y basado en el modelo de Stabinger, Leopold y Kratky [52–54]. El elemento vibrante en este densímetro es un tubo de borosilicato en forma de U y en su diseño original contaba con un serpentín que hacía de intercambiador de calor y que permitía trabajar en forma dinámica. Este densímetro *DMA-602* se comercializa junto con una segunda unidad, denominada *DMA-60*, que recibe la señal oscilante que el densímetro tiene por salida. Se optó por sustituir esta segunda unidad por un frecuencímetro *Philips PM-6669*, ya que económicamente resultaba mucho más ventajoso.

A partir de su adquisición, dos miembros del *GETEF* comenzaron a trabajar en su instalación, puesta a punto, calibración y medición de los sistemas test. Posteriormente, en su trabajo de licenciatura [55], J. F. Rodríguez, realizó los programas informáticos de adquisición de datos. A este trabajo de licenciatura le siguieron los de A. Serna [56], F. J. Carmona [57] y F. J. Arroyo [58]. En

estos dos últimos, con el fin de mejorar el conocimiento de la temperatura real a la que se encuentra el líquido, se introdujo en el interior del densímetro, en un capilar dispuesto a tal fin, un termistor suministrado por *Anton Paar*. Sin embargo, este capilar era tan delicado que terminó rompiéndose, lo que obligó a sustituir la celda que lo contenía por otra sin serpentín y que permite trabajar a presiónes de hasta 5 MPa. Con este nuevo tubo vibrante se han realizado los trabajos de licenciatura de S. Villa [59] y T. Romero [60], así como parte de la tesis doctoral de F. J. Carmona [61].

En el año 2000, el densímetro *DMA 602* estaba siendo utilizado por S. Villa para obtener las medidas de volúmenes de exceso de su tesis doctoral. Este densímetro tuvo que ser compartido con otro grupo de investigación del departamento, lo que obligó a la doctoranda anteriormente mencionada y al autor del presente trabajo, a utilizar el densímetro *DMA 602* que posee el *Departamento de Ingeniería Química* en esta misma Universidad. Aunque este densímetro fue adquirido posteriormente, su instalación es exactamente igual y posee los mismos instrumentos auxiliares que el anterior. Esta es la razón por la que los volúmenes de exceso presentados en esta memoria no se midieron con el densímetro del *GETEF*.

Durante todos estos años de investigación, el grupo *GETEF* ha medido los volúmenes de exceso de una gran cantidad de sistemas, algunos de los cuales aparecen en el *Review of experimental and recommended data for the excess molar volumes of 1-alkanol + n-alkane binary mixtures* de A. J. Treszczanowicz, T. Treszczanowicz y G. C. Benson [62].

También destacan las medidas de densidad y capacidades caloríficas del 1-butanol + *n*-decano, en el rango de temperaturas, 298 a 400K, y de presiones, 0,1 a 20 MPa, referencia [63]. Estas medidas fueron recomendadas por el comité de Termodinámica de la *IUPAC*, en el *Second International IUPAC Workshop on Vapor-Liquid Equilibria in 1-Alkanol +* n-*Alkane Mixtures*, celebrado en París del 5 al 7 de Septiembre de 1985, como sistemas test tanto para el calibrado de calorímetros en los mencionados rangos de temperatura y presión, como para la validación de modelos teóricos.

Los sistemas medidos son los siguientes y salvo que se indique lo contrario, han sido medidos a presión atmosférica y 298,15 K:

- 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, 2-(2-etoxietoxi) etanol o 2- (2-butoxietoxi) etanol + *n*-butanol [64]
- 2-metoxietanol + 2-etoxietanol, 2-butoxietanol o 2- (2-metoxietoxi) etanol [11]
- di-*n*-butiléter + 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, 2- (2-metoxietoxi) etanol, 2- (2-etoxietoxi) etanol o 2- (2-butoxietoxi) etanol [65]
- 1-butanol + *n*-decano, en el rango de temperaturas, 298 a 400 K, y de presiones, 0,1 a 20 MPa [63]
- 1-nonanol + *n*-decano o *n*-tetradecano a 298,15, 308,15 y 318,15 K [66]. Estos datos aparecen en el *Review of experimental and recommended data for the excess molar volumes of 1-alkanol +* n-*alkane binary mixtures* de A. J. Treszczanowicz, T. Treszczanowicz y G. C. Benson [62].
- 1-nonanol + *n*-heptano a 298,15, 303,15 y 313,15 K [67]

- 1-propanol + butil metil éter, dipropil éter o dibutil éter. 1-hexanol + butil metil éter, dipropil éter o dibutil éter [68]
- 1-propanol + 2, 5-dioxahexano, 3, 6-dioxaoctano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano o 5, 8, 11-trioxapentadecano [69]
- 1-hexanol + 2, 5-dioxahexano, 3, 6-dioxaoctano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano, 5, 8, 11-trioxapentadecano, 2, 5, 8 o 11-tetraoxadodecano, 2, 5, 8, 11, 14-pentaoxapentadecano [70]
- metanol o etanol + 2, 5-dioxahexano, 3, 6-dioxaoctano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano, 5, 8, 11-trioxapentadecano o 2, 5, 8, 11-tetraoxadodecano, 2, 5, 8, 11, 14-pentaoxapentadecano [71]
- 2-metoxietanol o 2-butoxietanol + 2, 5-dioxahexano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano, 5, 8, 11-trioxapentadecano o 2, 5, 8, 11, 14-pentaoxapentadecano. 2-etoxietanol + 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano o 5, 8, 11-trioxapentadecano [72]
- 1-heptanol + 2, 5-dioxahexano, 2, 5, 8-trioxanonano, 5, 8, 11-trioxapentadecano, 2, 5, 8, 11-tetraoxadodecano o 2, 5, 8, 11, 14-petaoxapentadecano. 1-nonanol + 2, 5-dioxahexano, 3, 6-dioxaoctano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano, 5, 8, 11-trioxapentadecano o 2, 5, 8, 11-tetraoxadodecano, 2, 5, 8, 11, 14-pentaoxapentadecano [73]
- 1-propanol o 1-hexanol + di-*n*-butil éter, 2, 5-dioxahexano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano o 5, 8, 11-trioxapentadecano a 318.15 K [74]
- 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-heptanona o 4-heptanona + di-*n*-butil éter. 2-pentanona, 3-pentanona, 2-heptanona o 4-heptanona + 2,5-dioxahexano. 2-heptanona o 4-heptanona + 3, 6, 9-trioxaundecano [75]
- Dimetil carbonato + *n*-heptano, *n*-decano, 2, 2, 4-trimetilpentano, ciclohexano, benceno, tolueno o tetraclorometano [76]
- Dietil carbonato + *n*-heptano, *n*-decano, *n*-tetradecano, 2, 2, 4-trimetilpentano, ciclohexano, benceno, tolueno o tetraclorometano [77]
- Anhídrido butanoico + *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano o *n*-tetradecano. Anhídrido heptanoico + *n*-heptano, *n*-octano, *n*-decano o *n*-tetradecano [78]
- 2- (2-metoxietoxi) etanol, 2- (2-etoxietoxi) etanol o 2- (2-butoxietoxi) etanol + tolueno [79]
- 2-metoxietanol, 2-etoxietanol o 2-butoxietanol + tolueno [80]
- Metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol o 1-octanol + dipropilamina [81], dibutilamina [82] o metil butil amina [83]
- Metil butil amina + *n*-hexano, ciclohexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano [84]

- Trietil amina y tributil amina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano. Tributil amina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano [85]
- Tripropil amina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano o *n*-hexadecano [86]
- 2- (2-metoxietoxi) etanol + 2, 5-dioxahexano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano, 5, 8, 11-trioxapentadecano o 2, 5, 8, 11, 14-pentaoxapentadecano [87]
- 2- (2-etoxietoxi) etanol + 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano o 5, 8, 11-trioxapentadecano [87]
- 2- (2-butoxietoxi) etanol + 2, 5-dioxahexano, 2, 5, 8-trioxanonano, 3, 6, 9-trioxaundecano, 5, 8, 11-trioxapentadecano o 2, 5, 8, 11, 14-pentaoxapentadecano [87]

Las medidas de *volumen de exceso* resultan especialmente interesantes por dos razones. Por un lado, permiten analizar los efectos estructurales en la mezcla. Por otro, son útiles en la determinación de la validez de algunos modelos y de sus hipótesis. Cuando se trabaja con el modelo de Flory es habitual realizar un ajuste tomando únicamente las medidas de la entalpía de exceso, para, posteriormente, comprobar que el cálculo modelo del volumen de exceso reproduce los datos experimentales. El modelo de Flory, que en principio es aplicable a *moléculas poco polares*, para las cuales se cumple la *hipótesis de mezcla al azar*, ha demostrado, de esta forma, ser válido en las siguientes situaciones:

- *mezclas entre moléculas con interacciones similares.* Puesto de manifiesto por Benson en la referencia [88], donde aplicó el modelo de Flory a las mezclas *1-alcohol + 1-alcohol.*

  El presente autor ha tenido varias oportunidades de comprobar la veracidad de esta afirmación, como por ejemplo con las mezclas *2-metoxietanol + n-alcoxietanol* [89] y con las mezclas *n-alcanona + éter lineal* [75].

- *mezclas de molécula débilmente polar con molécula inerte.* Como por ejemplo las mezclas *monoéter lineal + n-alcano* [90–92].

Se decidió medir el volumen de exceso de las mezclas *amina terciaria + n-alcano* con el fin de comprobar, una vez más, que el modelo de Flory era aplicable a mezclas de moléculas débilmente polares con moléculas inertes.

Llegados a este punto desearía expresar mi más profundo agradecimiento al *Departamento de Ingeniería Química* de la Universidad de Valladolid por haberme permitido utilizar su densímetro Anton Paar. Del mismo modo, al Dr. *Isaías García de la Fuente*, por su dirección durante la medición de estos volúmenes de exceso, y a la doctoranda *Susana Villa* por cederme sus datos de calibración del densímetro, así como por enseñarme su manejo.

3.1. Ecuaciones

En este apartado se expondrán los fundamentos físico-matemáticos que permiten determinar densidades a partir de la frecuencia de resonancia de un tubo

vibrante. La mayor parte de lo aquí expuesto ha sido extraído del excelente libro de Morse [93, Chapter IV. The vibrations of bars].

Considérese una barra flexible, recta y de sección transversal uniforme. Supóngase además que el plano que corta la barra a lo largo es también un plano de simetría. La ecuación que gobierna los desplazamientos perpendiculares respecto a este plano de cualquier punto de la barra (ondas transversales), es:

$$\left(\frac{\partial^4 y}{\partial x^4}\right) = -\frac{\rho}{Ek^2}\left(\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}\right) \tag{3.1}$$

donde y es el *desplazamiento perpendicular* de un punto x de la barra, E es el *módulo de elasticidad* o *módulo de Young* de la misma, k un factor geométrico denominado *radio de giro* y ρ es la *densidad de la barra*.

Esta ecuación diferencial tiene soluciones de la forma $C\exp\left(2\pi i(\frac{x}{\lambda}-\frac{t}{\tau})\right) + D\exp\left(-2\pi i(\frac{x}{\lambda}-\frac{t}{\tau})\right)$, siempre que se verifique la relación:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 = \frac{\rho}{Ek^2}\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 \tag{3.2}$$

expresión que puede ser operada como sigue:

$$\rho = \frac{k^2 E(2\pi)^2}{\lambda^4}\tau^2 \tag{3.3}$$

A parte de la relación anterior deben verificarse las denominadas *condiciones de contorno*, es decir, que la barra tiene una longitud l y que uno de sus extremos, o ambos, son fijos. Imponiendo estas condiciones surgen los llamados ***modos de vibración*** que definen qué valores de la longitud de onda λ son posibles. Estos valores de λ sólo dependen de factores geométricos, por lo que la expresión anterior puede ser re-escrita como:

$$m = K\,\tau^2 \tag{3.4}$$

Donde τ es el *periodo* de las oscilaciones; m, la *masa* de la barra vibrante y K es una constante que sólo depende de la geometría y del módulo de Young de la barra.

Esta ecuación es el punto de partida para obtener la expresión que gobierna el densímetro *Anton Paar*. En estos densímetros la masa de la barra vibratoria es suma de la masa de borosilicato de la propia barra, m_0, y de la masa de la mezcla que contiene, $\rho_m V_m$. De modo que la expresión anterior puede escribirse como:

$$\rho_m = -\frac{m_0}{V_m} + \frac{K}{V_m}\tau^2 = A + B\tau^2 \tag{3.5}$$

Para un densímetro dado, A y B son constantes, sólo dependen de la geometría de la barra vibrante y de su módulo de Young. Únicamente cambiarán cuando uno de estos dos factores cambie, por envejecimiento, por cambio de la temperatura de trabajo, etc...

$$\rho_m = \rho_r + B(\tau^2 - \tau_r^2) \tag{3.6}$$

La ecuación (3.6) es la expresión utilizada para calcular la densidad de un fluido a partir de la frecuencia de resonancia medida en el densímetro *Anton*

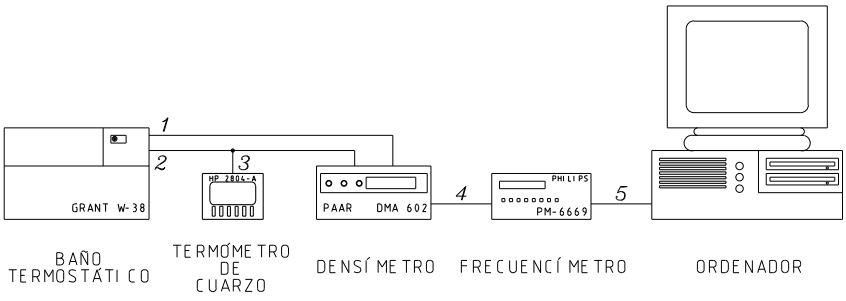


Figura 3.1: Dispositivo experimental para la medición de densidades.

Paar. La constante A se ha hecho desaparecer de la expresión (3.5) utilizando un dato conocido de densidad, es lo que se denomina ***densidad referencia***. Y la constante B se ajusta utilizando varios fluidos de densidad conocida, es lo que se denomina ***calibración de la constante del densímetro***, véase el apartado (3.4).

Por último, la ecuación (3.7) es la expresión que proporciona el volumen de exceso de una mezcla en función de la densidad de la mezcla y de los componentes puros.

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_2} \right) \tag{3.7}$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares; M_1 y M_2, las masas moleculares y ρ_m, ρ_1 y ρ_2 son las densidades de la mezcla y de los componentes puros.

3.2. Descripción del Equipo Experimental

A continuación se describen los instrumentos utilizados en esta tesis para la medición de volúmenes de exceso. La pieza fundamental de este equipo fue un densímetro *Anton Paar DMA-602*. El lector interesado en sus detalles técnicos puede acudir a las referencias [52–54]. Este aparato determina la densidad de un fluido por el método de *oscilación mecánica*. En el apartado (F.3) encontrará una introducción comparativa a las diferentes técnicas experimentales para la medición de volúmenes de exceso.

La figura (3.1) representa el equipo experimental utilizado. En ella podrá situar cada uno de los componentes que a continuación se describen:

Densimetro Anton Paar DMA-602. Es un densímetro de tubo vibrante. El tubo es de borosilicato, tiene forma de U y es llenado con una muestra del fluido cuya densidad se desea conocer. El densímetro induce sobre este tubo una vibración transversal controlada electrónicamente. La señal de salida del densímetro es una onda cuadrada de la misma frecuencia que la *frecuencia de resonancia* del tubo. Se utilizará un frecuencímetro para determinar su periodo de oscilación, a partir del cual se calcula la densidad.

Frecuencímetro Philips PM-6669. Cuenta con un interfaz GPIB que permite el registro de sus medidas en un ordenador. Ha sido configurado para medir periodos del orden de 3,6 ms con una precisión de 0,1 ns.

Termómetro de cuarzo Hewlett-Packard 2804-A. Tiene una resolución de 0,1 mK.

Baño termostático Grant W-38. Es una baño de 38 litros con el que se alcanza una estabilidad en la temperatura de $\pm 3mK$. En intervalos de una hora, es posible mantener la temperatura dentro de $\pm 0{,}5\, mK$. Durante el verano, fue necesario el uso de un *dedo frío*, ya que la temperatura del laboratorio excedía los 298,15 K.

Equipo informático. Los datos medidos por el frecuencímetro *Philips PM-6669* son registrados en un ordenador por medio de un programa en *QBasic*, lo que permite calcular el periodo medido por el frecuencímetro como un promedio de 250 medidas.

BIBLIOTECA VIRTUAL

3.3. Protocolo de Medición y Estimación de Errores

El procedimiento de medición de volúmenes de exceso, así como los procedimientos relativos a la conservación de los componentes orgánicos, preparación de mezclas y limpieza del instrumental, seguidos por el grupo de investigación *GETEF* han sido publicados en numerosas ocasiones, véase, por ejemplo, el artículo [76]. Debido al pequeño valor absoluto de los volúmenes de exceso (se llegó a medir un sistema que no superaba los 0,015 cm^3/mol) y a la facilidad con la que se deterioran las aminas, se tomaron algunas medidas adicionales:

- *Las aminas eran mantenidas en una atmósfera de nitrógeno y protegidas de la luz.* Esta medida se tomó tras observar que la densidad de las aminas aumentaba rápidamente a pesar del uso de tamiz molecular. El progresivo aumento de la densidad se manifestaba también en la aparición de una coloración amarillenta.

- *La temperatura del baño termostático nunca variaba más de* 1 mK. Esta medida se tomó porque muchos de los volúmenes de exceso eran tan pequeños que una fluctuación térmica mayor arruinaba su medición. Téngase en cuenta que todos los sistemas fueron ajustados a una correlación Redlich-Kister con una desviación estándar menor o igual al 1 %.

El Dr. Carmona, en su tesis doctoral [61], tuvo la oportunidad de modificar el equipo de adquisición de datos para registrar simultáneamente tanto el periodo de oscilación medido en el densímetro como la temperatura de la mezcla. Esto le permitió estudiar dos hechos:

- *El tiempo de termostatación de la mezcla es de unos* 15 *minutos.* Efectivamente, las mezclas inicialmente tienen la temperatura del laboratorio y, por tanto, es necesario esperar a que adquieran la temperatura de trabajo. Este hecho se manifiesta en que el periodo de oscilación medido en el densímetro tras introducir la mezcla no es estable.

- *Relación entre la medida instantánea del periodo de oscilación y el cálculo de su promedio.* El Dr. Carmona comprobó que ambos valores coincidían en el caso de que las fluctuaciones de temperatura se distribuyeran uniformemente por encima y por debajo de la temperatura de trabajo. Por lo tanto, se descartarán aquellos promedios que no cumplan esta condición.

Finalmente, se estudiará la resolución de este equipo experimental en la medición de densidades y volúmenes de exceso. Para su determinación sólo se tendrá en cuenta la resolución del frecuencímetro *Philips PM-6669*. Dicho frecuencímetro tiene una resolución de 1 ns en la medida de periodos del orden de 3 ms, es decir su resolución relativa es de $|\Delta\tau/\tau| \approx 1/3\,10^{-6}$. Teniendo en cuenta la relación entre el periodo y la densidad, ecuación (3.6), es posible aproximar la resolución en densidad: $|\Delta\rho/\rho| \approx 4/3\,10^{-6}$. Para estimar la precisión en volúmenes de exceso puede utilizarse la ecuación (3.8). Obsérvese que dicha precisión depende del volumen molar ideal de la mezcla, $V_{m,ideal}$, por lo tanto debe ser calculado para cada mezcla.

$$\Delta V_m^E = 2V_{m,ideal}|\Delta\rho/\rho| \tag{3.8}$$

La exactitud de las medidas en densidad de esta técnica experimental, publicada en el artículo [76] mencionado al comienzo de este apartado, es de $\pm 2\,10^{-5} g/cm^3$.

3.4. Calibración y Sistema Test

Nuevamente, desearía agradecer a la doctoranda Susana Villa por haberme permitido publicar en esta tesis sus datos de calibración, así como haberme instruido en el manejo del densímetro *Anton Paar*.

El procedimiento de calibración seguido es el habitual en el grupo de investigación *GETEF*. La *constante del densímetro* es determinada por correlación de la densidad con el cuadrado del periodo de oscilación medido en los siguientes casos: *vacío*, *aire*, *n*-hexano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), ciclohexano, benceno y agua. Entendiéndase por *vacío*, el que se puede obtener con una bomba rotatoria de vacío. La densidad del *vacío* y del *aire* han sido calculadas considerándolos un gas ideal. El agua utilizada en la calibración ha sido bidestilada y desionizada. La densidades del *n*-hexano, iso-octano, ciclohexano y agua han sido tomadas de la referencia [33] y la densidad del benceno, de la referencia [94]. En el cuadro (3.1) puede encontrar los valores bibliográficos tomados para la correlación. La resultados de esta correlación son $A = -1{,}13088\, g\, cm^{-3}$ y $B = 0{,}167333\, g\, cm^{-3} s^{-2}$. Las desviaciones estándar asociadas $\sigma(A) = 0{,}00015\, g\, cm^{-3}$ y $\sigma(B) = 0{,}000015\, g\, cm^{-3} s^{-2}$. El coeficiente y la desviación estándar de la correlación son $r = 0{,}99999998$ y $\sigma = 0{,}00009\, g\, cm^{-3}$.

Se utilizó como *sistema test* la mezcla *ciclohexano + benceno*. Se midieron únicamente cinco puntos y se correlacionaron a un *Redlich-Kister* con un único coeficiente. La desviación estándar de esta correlación es de un 0,8 % y la comparación con la correlación recomendada por Handa y Benson [95] a través de

Cuadro 3.1: Datos tomados en la correlación de la constante del densímetro *Anton Paar*

Fluido	$\rho(g/cm^3)$	$\tau(ms)$	$\tau^2(ms^2)$
vacio	0,00005011	2,5996843	6,758358460
aire	0,0010723	2,6009863	6,765129733
n-hexano	0,65484	3,2667839	10,67187705
iso-octano	0,687810	3,2966877	10,86814979
ciclohexano	0,773896	3,3738242	11,38268973
benceno	0,873600	3,4610480	11,97885326
agua	0,997048	3,5661581	12,71748359

la ecuación (3.9) es de un 1,4 %.

$$\frac{\sqrt{\int_0^1 \left(V^E_{m,\exp} - V^E_{m,ref}\right)^2 dx}}{\sqrt{\int_0^1 \left(V^E_{m,ref}\right)^2 dx}} \tag{3.9}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 4

Medidas de las Mezclas Amina Terciaria + *n*-Alcano

Las aminas son los compuestos orgánicos derivados del amoniaco (NH_3) en los que uno o varios de sus átomos de hidrógeno han sido sustituidos por grupos alquilos o aromáticos. Aparecen con gran frecuencia en la naturaleza, ya que forman parte de proteínas y enzimas. Sirva como ejemplo citar el caso de la adrenalina que contiene un grupo metilamino ($-NH-CH_3$).

Las aminas primarias ($R-NH_2$) y secundarias (R_2-NH) pueden formar enlaces por *puente de hidrógeno*, de forma similar a lo que sucede con el grupo hidroxilo ($-OH$) en los alcoholes. Sin embargo, el nitrógeno es un átomo mucho menos electronegativo que el oxígeno, de modo que los enlaces por puente de hidrógeno en estas aminas son menos intensos que aquellos en los alcoholes. Este hecho se manifiesta, entre otros factores, en la temperatura de ebullición: el de la metilamina es $-6{,}33\,^0C$, muy por debajo de los $64{,}546\,^0C$ del metanol.

Las aminas terciarias carecen de enlaces por puente de hidrógeno, lo que se manifiesta en una temperatura de ebullición similar a la de los alcanos: $2{,}87^0C$ en el caso de la trimetilamina; $-0{,}5\,^0C$, el butano y $-11{,}730\,^0C$, el 2-metilpropano. A pesar de este comentario, no debe olvidarse que las aminas terciarias, a diferencia de los alcanos, son débilmente polares.

De lo arriba expuesto, se deduce que las mezclas de amina terciaria con *n*-alcano resultan especialmente interesantes en el estudio de la hipótesis de *mezcla al azar*.

En la literatura científica pueden encontrarse dos trabajos en esta dirección:

- Ferino, Marongiu, Solinas, Torrazza y Kehiaian [96] publicaron en el año 1982 un estudio de las entalpías de exceso de mezclas N,N-dialquilmetilamina con *n*-alcano en términos de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

- Con anterioridad, Phillipe, Delmas y Hong [30, 97, 98] habían analizado las entalpías de exceso de mezclas amina terciaria con *n*-alcano, utilizando del modelo de Flory. Debido a que solamente habían sido medido los volúmenes de exceso de un escaso número de estas mezclas, el modelo de

Flory no pudo ser puesto a prueba por completo. Este trabajo contribuye a poner fin a dicha carencia.

La determinación de las propiedades de exceso de las mezclas amina terciaria con n-alcano resulta bastante dificultosa por dos motivos en especial:

- Son mezclas muy próximas al comportamiento ideal puesto que los alcanos son moléculas apolares y las aminas terciarias exhiben una polaridad muy débil.
- Las aminas de bajo peso molecular forman hidratos estables con agua, véase la referencia [94, página 1061]. Ni siquiera el uso de tamiz molecular previene la formación de los mencionados hidratos. A fin de minimizar este efecto las aminas han sido mantenidas en atmósfera de nitrógeno.

Finalmente, también se ha medido la entalpía de exceso de la mezcla trietilamina con n-hexadecano. Aunque estas entalpías ya habían sido publicadas en la referencia [30], se deseaba poner de manifiesto que pueden ser obtenidas con una precisión mayor, lo que a su vez facilita la interpretación de los resultados obtenidos con el modelo de Flory y con la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

4.1. Volúmenes de Exceso

En este apartado encontrará los resultados obtenidos durante la medición de los volúmenes de exceso de aminas terciaria con n-alcano. Se comienza con un repaso de las medidas publicadas en la literatura científica con anterioridad a este proyecto. Se continúa detallando los líquidos puros utilizados así como el tratamiento que recibieron. Para cada mezcla, los resultados experimentales y sus correlaciones Redlich-Kister se muestran en forma gráfica y numérica. Y se finaliza, comparando los resultados de este trabajo con los de la literatura.

4.1.1. Bibliografía

Con anterioridad al inicio de este proyecto se había realizado una búsqueda de los datos de volumen de exceso publicados en la bibliografía, hallándose los siguientes:

- Trietilamina, tri-n-propilamina o tri-n-butilamina + n-hexano o n-heptano a 298,15 K y presión atmosférica. Medidos por Letcher y publicados en las referencias [99, 100].
- Trietilamina + n-heptano a 298,15 K y presión atmosférica. Medidos por Bender y publicados en la referencia [101].
- Trietilamina + n-hexano, n-octano o n-dodecano a 313,15 K y presión atmosférica. Medidos por Suri y publicados en la referencia [102].

La figura (4.1) muestra las medidas de Letcher [99, 100] junto sus correlaciones Redlich-Kister. Al observar esta gráfica, téngase en cuenta que para la mezcla trietilamina + n-heptano solamente se ha publicado la correlación Redlich-Kister. Alguna de las mezclas tiene volúmenes de exceso que no superan 0,06 cm^3/mol en valor absoluto.

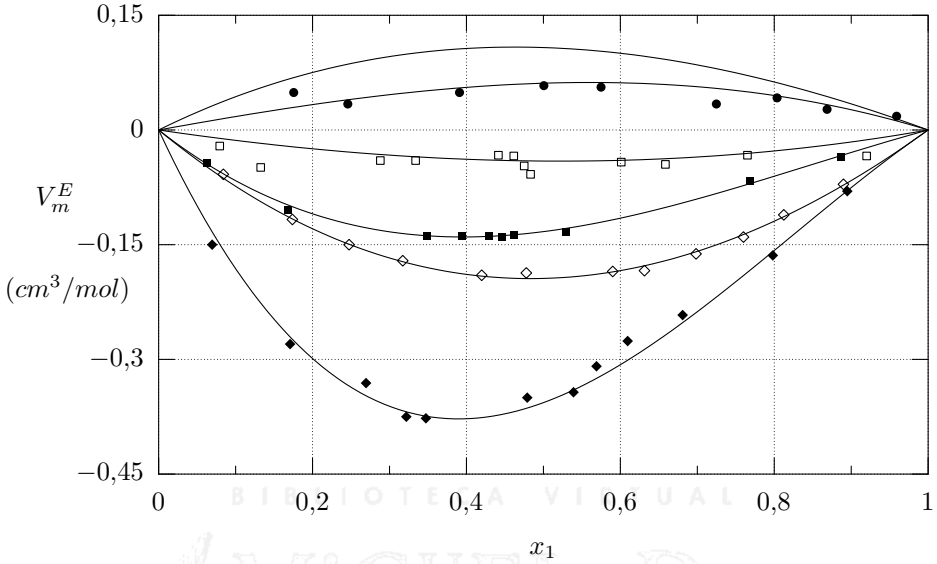


Figura 4.1: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano(•) o n-heptano(−), tri-n-propilamina + n-hexano(■) o n-heptano(□) y tri-n-butilamina + n-hexano(⧫) o n-heptano(◊). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

La figura (4.2) compara las medidas obtenidas por Bender con las obtenidas por Letcher [99]. La línea continua es el Redlich-Kister publicado por Letcher y los círculos son las medidas obtenidas por Bender [101]. Obsérvese que difieren apreciablemente.

Finalmente, en la figura (4.3) se muestran las medidas de Suri [102], únicamente para incidir en la dificultad de obtener medidas de precisión para esta clase de mezclas.

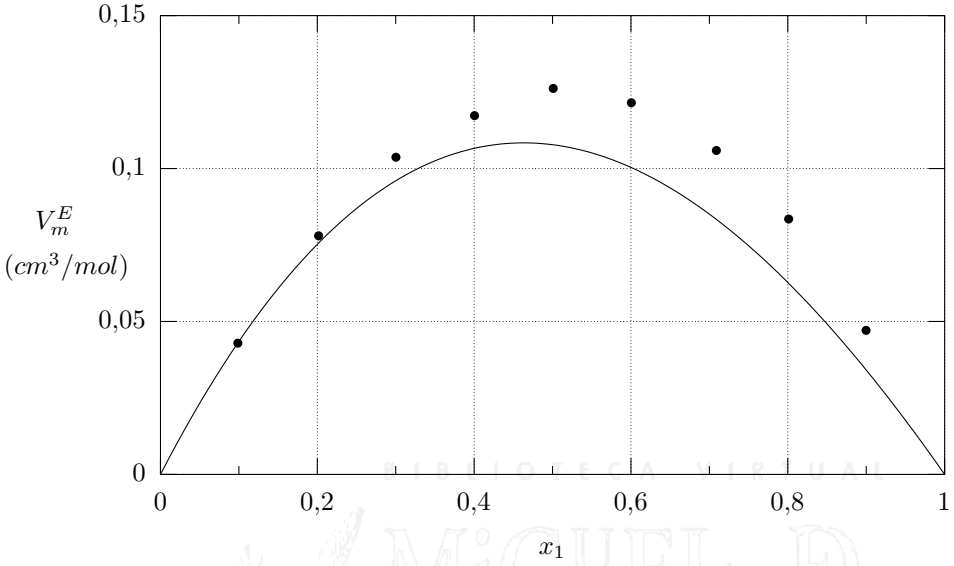


Figura 4.2: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-heptano. La línea continua es la correlación Redlich-Kister publicada por Letcher, los circulos (•) son las medidas de Bender.

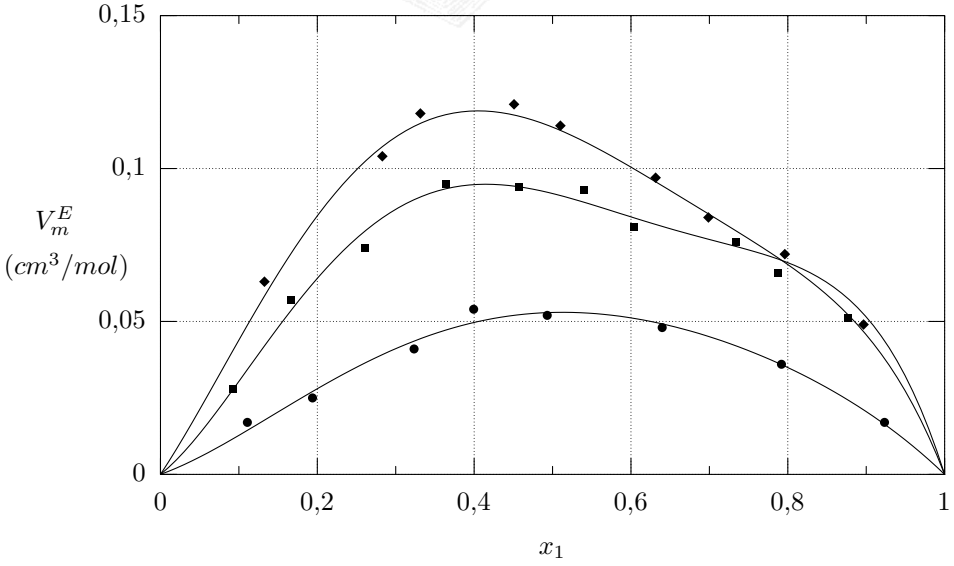


Figura 4.3: V_m^E a 313,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano(•), n-octano(■) o n-dodecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

4.1.2. Líquidos Utilizados

En el cuadro (4.1) se ha especificado el origen y la pureza de cada líquido utilizado en el presente trabajo. Todos ellos fueron secados en tamiz molecular, *Molecular Sieve UOP Type 4A*, suministrado por *Fluka*. Con las aminas se tuvo la precaución adicional de mantenerlas en atmósfera de nitrógeno y protegidas de la luz, con el fin de minimizar en lo posible la absorción de agua.

Cuadro 4.1: Pureza de los líquidos utilizados para la medición de volúmenes de exceso

Líquido	Fabricante	Pureza	
Trietilamina	Fluka	Puriss p.a.	$> 99{,}5\,\%$ (G.C.)
Tri-*n*-propilamina	Fluka	Purum	$> 98\,\%$ (G.C.)
Tri-*n*-butilamina	Fluka	Purum	$> 98\,\%$ (G.C.)
n-hexano	Fluka	Puriss p.a.	$> 99{,}5\,\%$ (G.C.)
n-octano	Fluka	Purum	$> 99\,\%$ (G.C.)
n-decano	Fluka	Purum	$> 98\,\%$ (G.C.)
n-dodecano	Fluka	Purum	$> 98\,\%$ (G.C.)
n-tetradecano	Aldrich		$> 99\,\%$ (G.C.)
n-hexadecano	Aldrich		$> 99\,\%$ (G.C.)

4.1.3. Sistemas Medidos

En el presente trabajo se ha medido el volumen de exceso, a 298,15 K y presión atmosférica, de las siguientes mezclas:

- Trietilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano.
- Tri-*n*-propilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano o *n*-hexadecano.
- Tri-*n*-butilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano.

4.1.4. Gráficas

A continuación se han representado gráficamente los volúmenes de exceso medidos en el presente trabajo. Para cada mezcla se han representado: los puntos experimentales, su correlación Redlich-Kister, su volumen molar de exceso reducido $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y las magnitudes molares parciales de exceso $\bar{V}_i^E$.

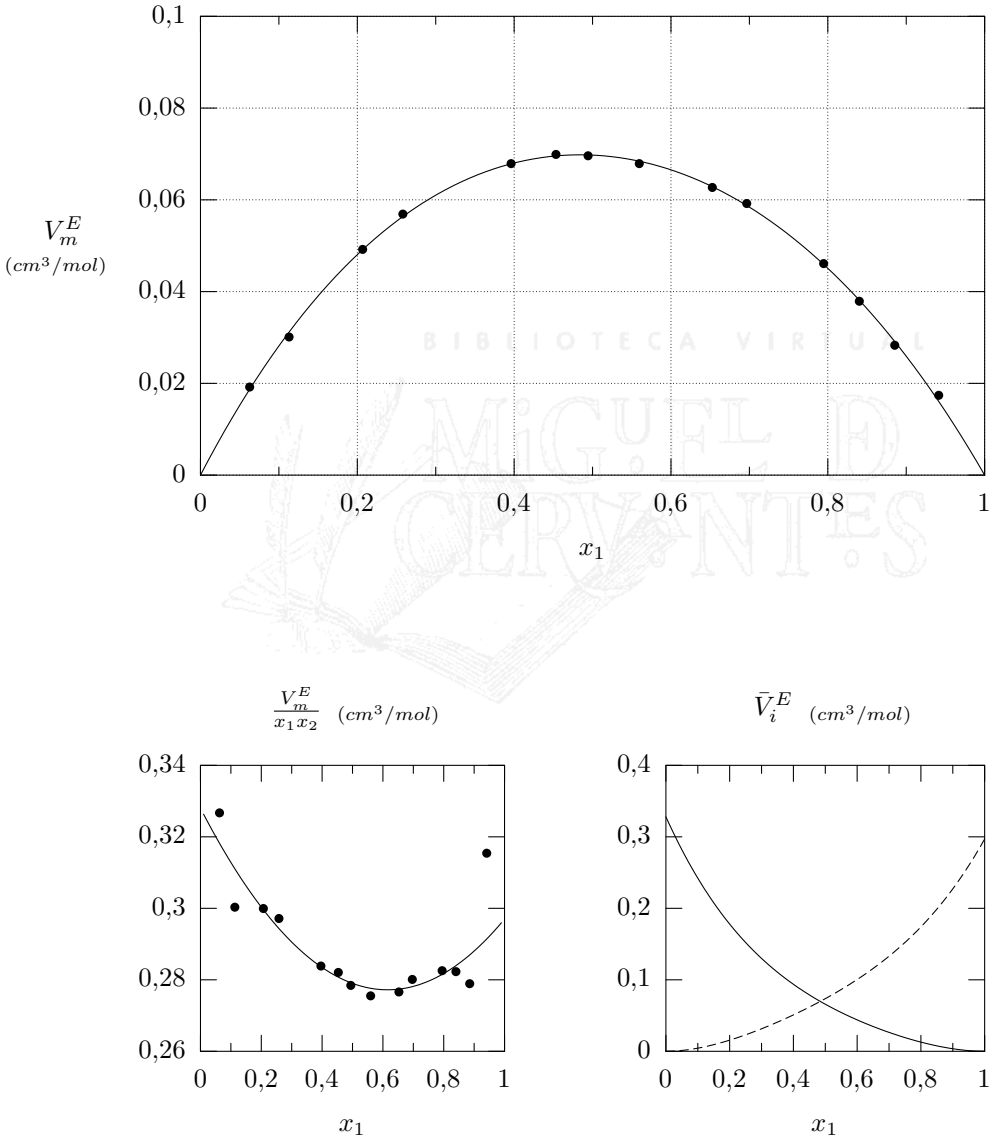


Figura 4.4: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-hexano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

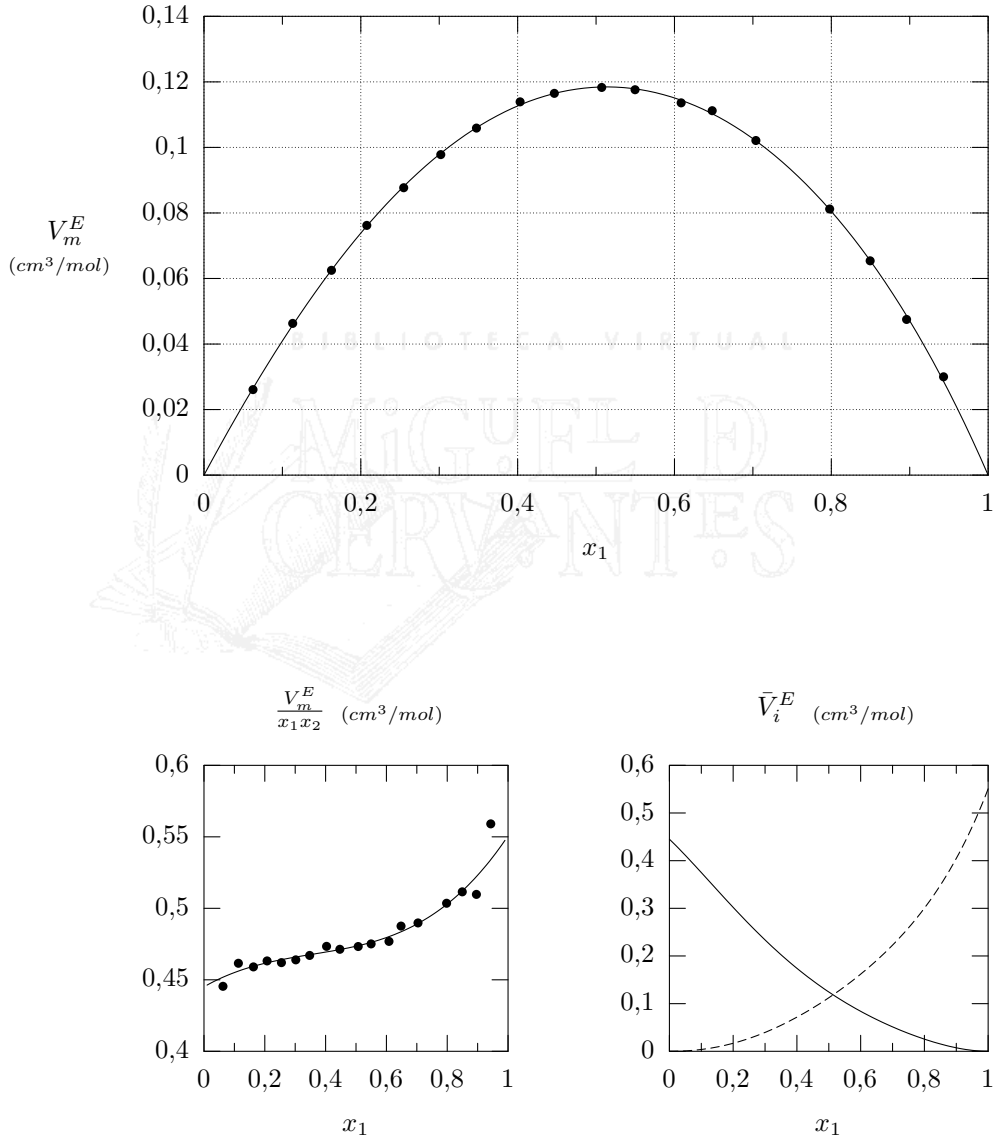


Figura 4.5: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-octano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

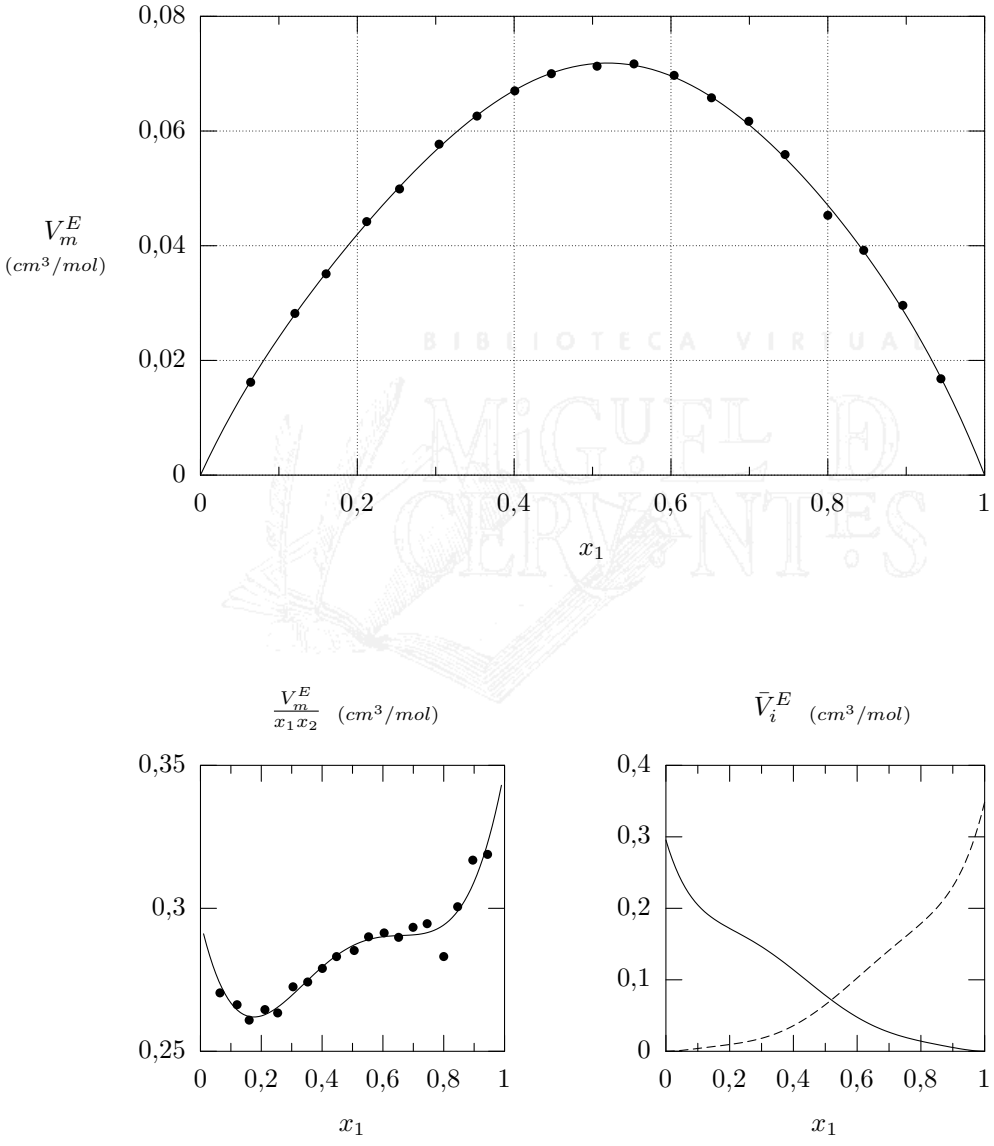


Figura 4.6: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-decano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

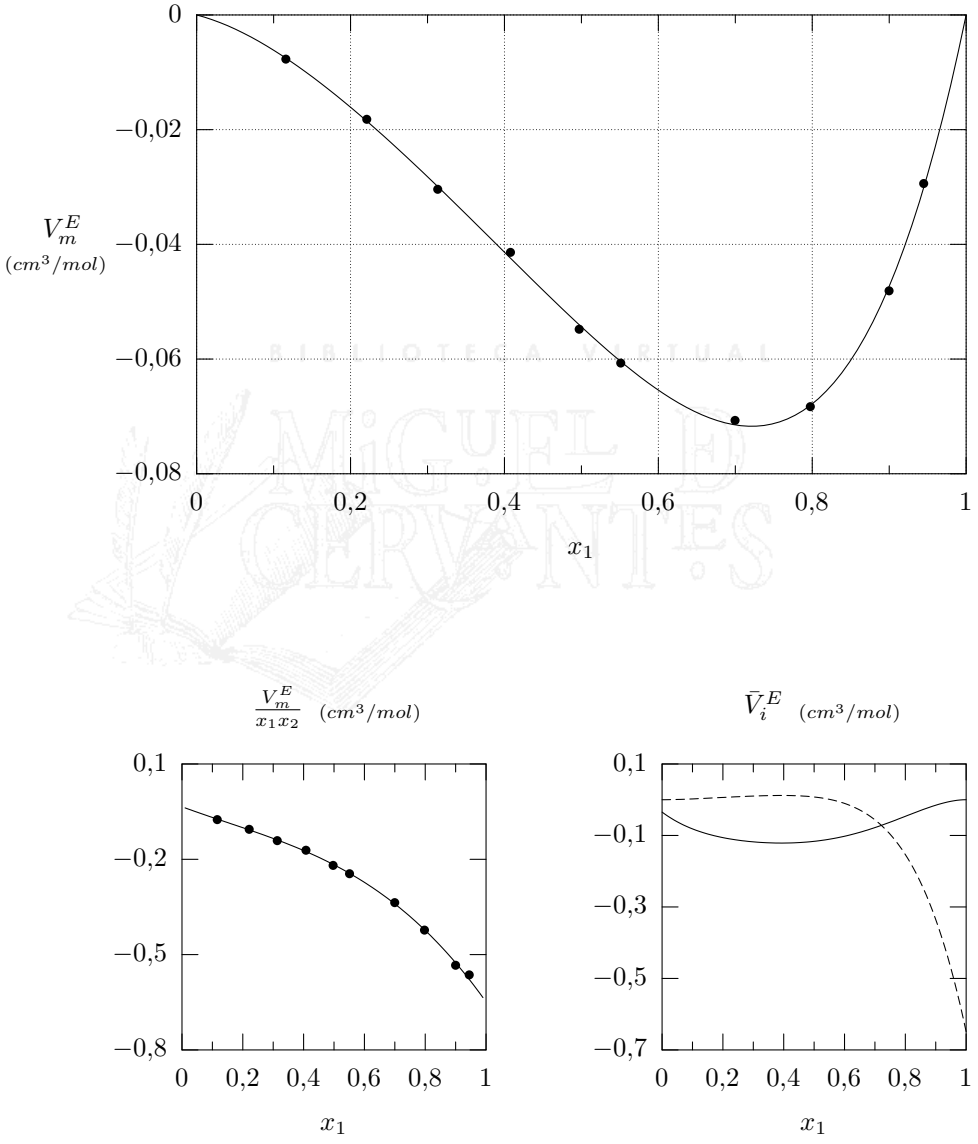


Figura 4.7: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-tetradecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

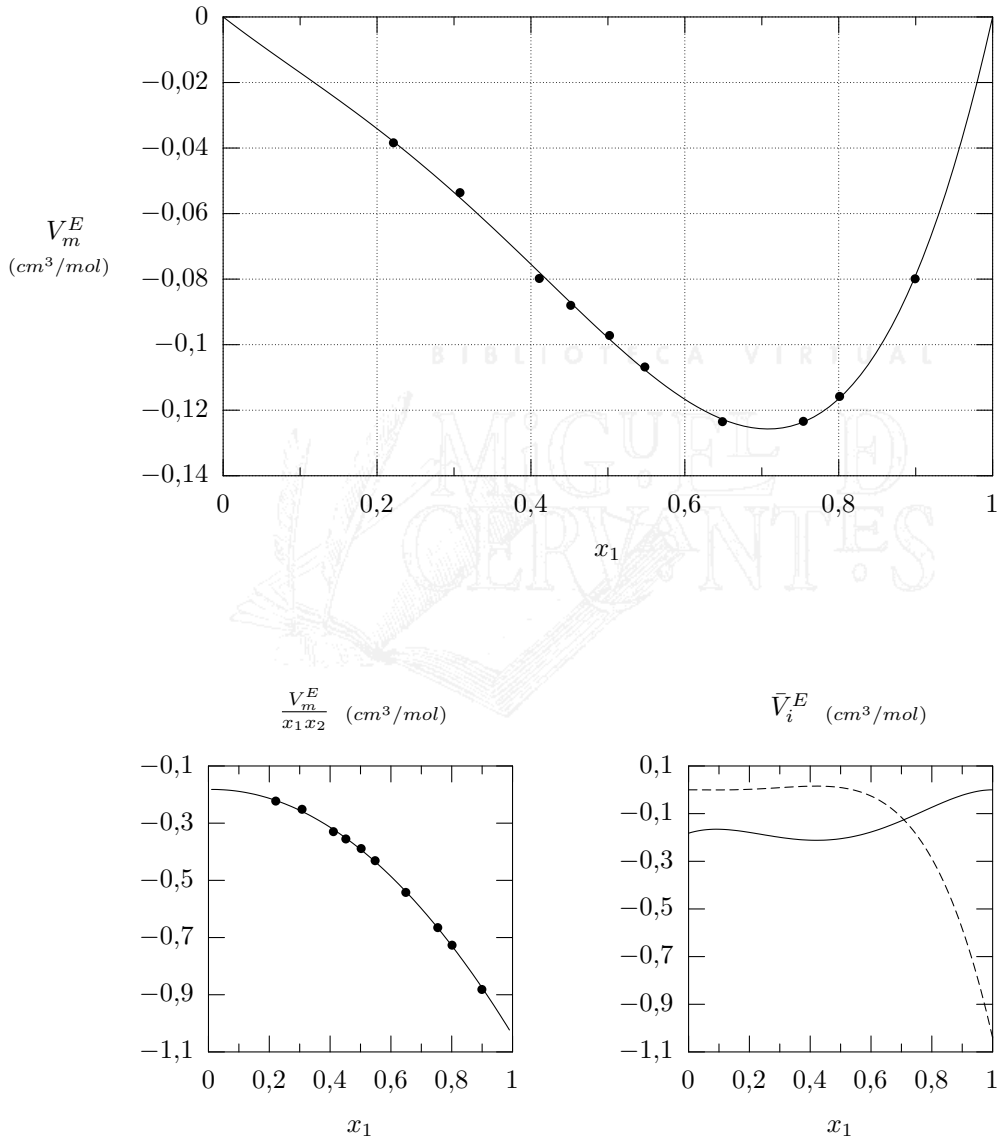


Figura 4.8: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-hexadecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

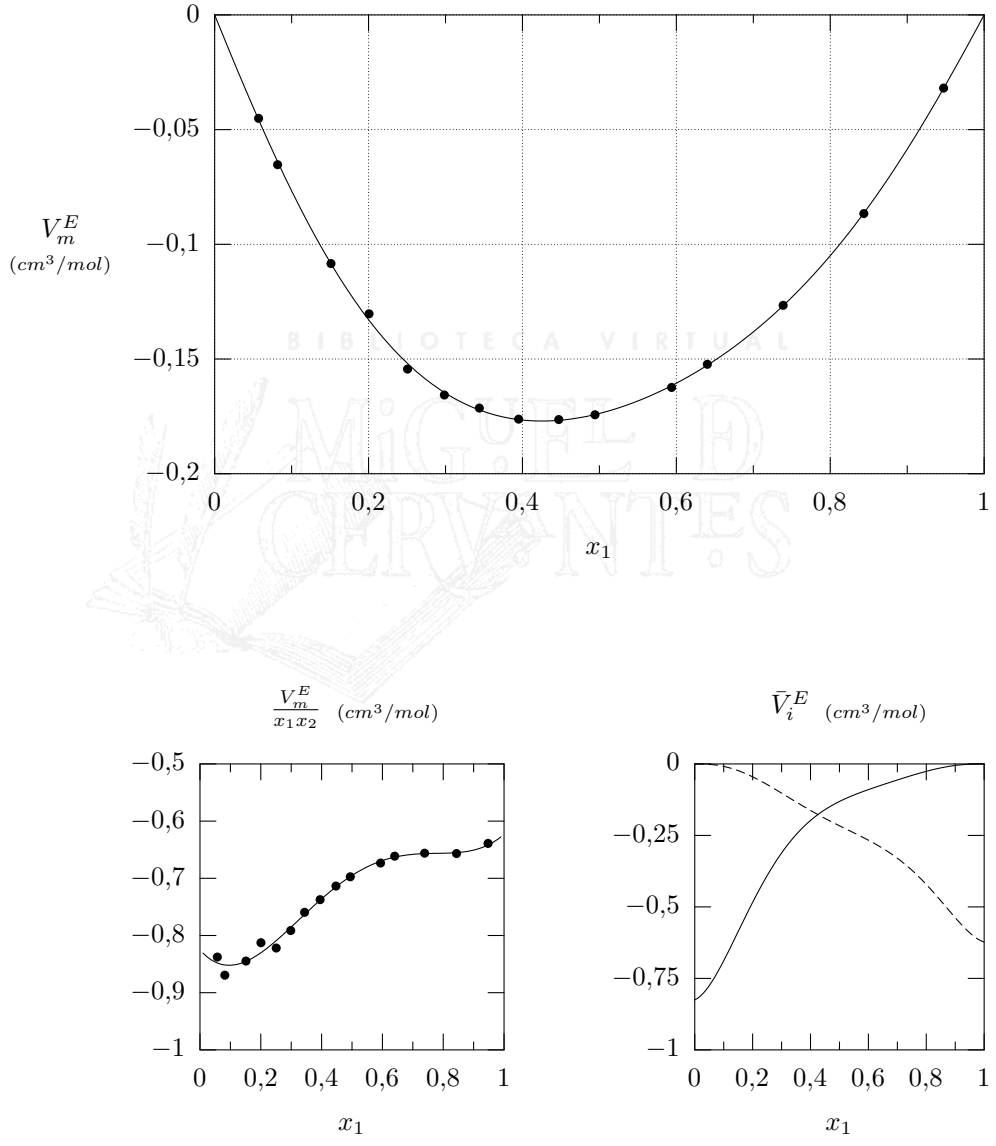


Figura 4.9: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-hexano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

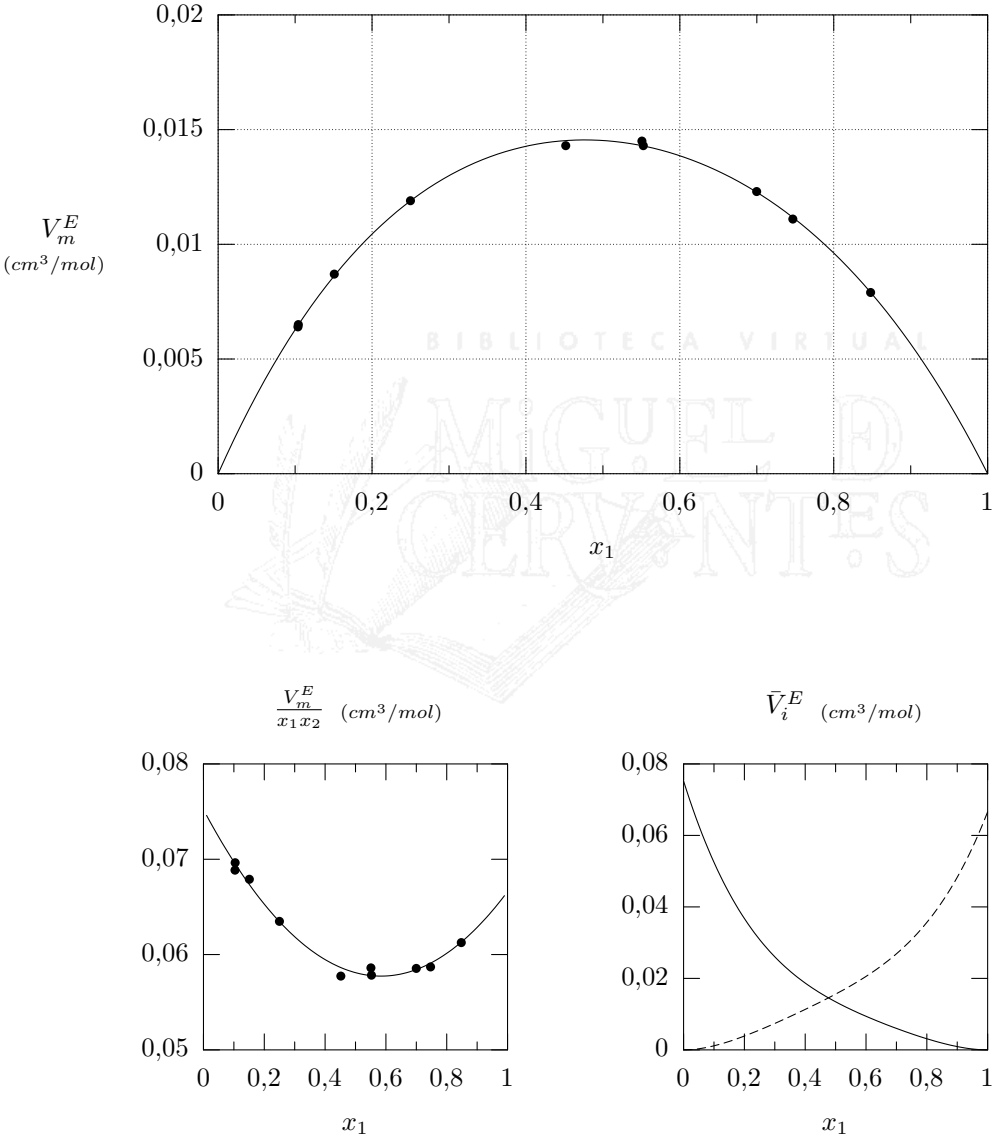


Figura 4.10: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-octano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

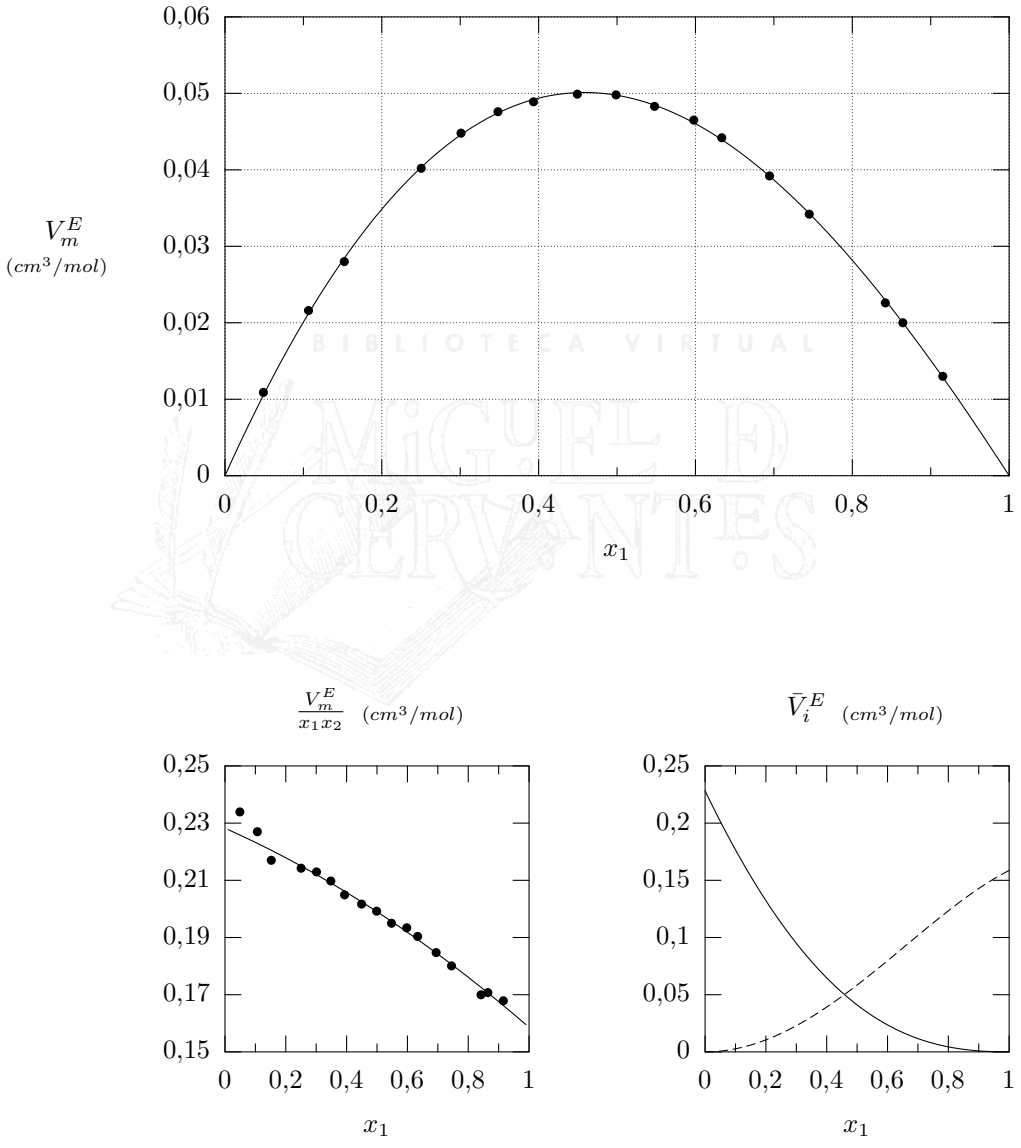


Figura 4.11: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-decano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

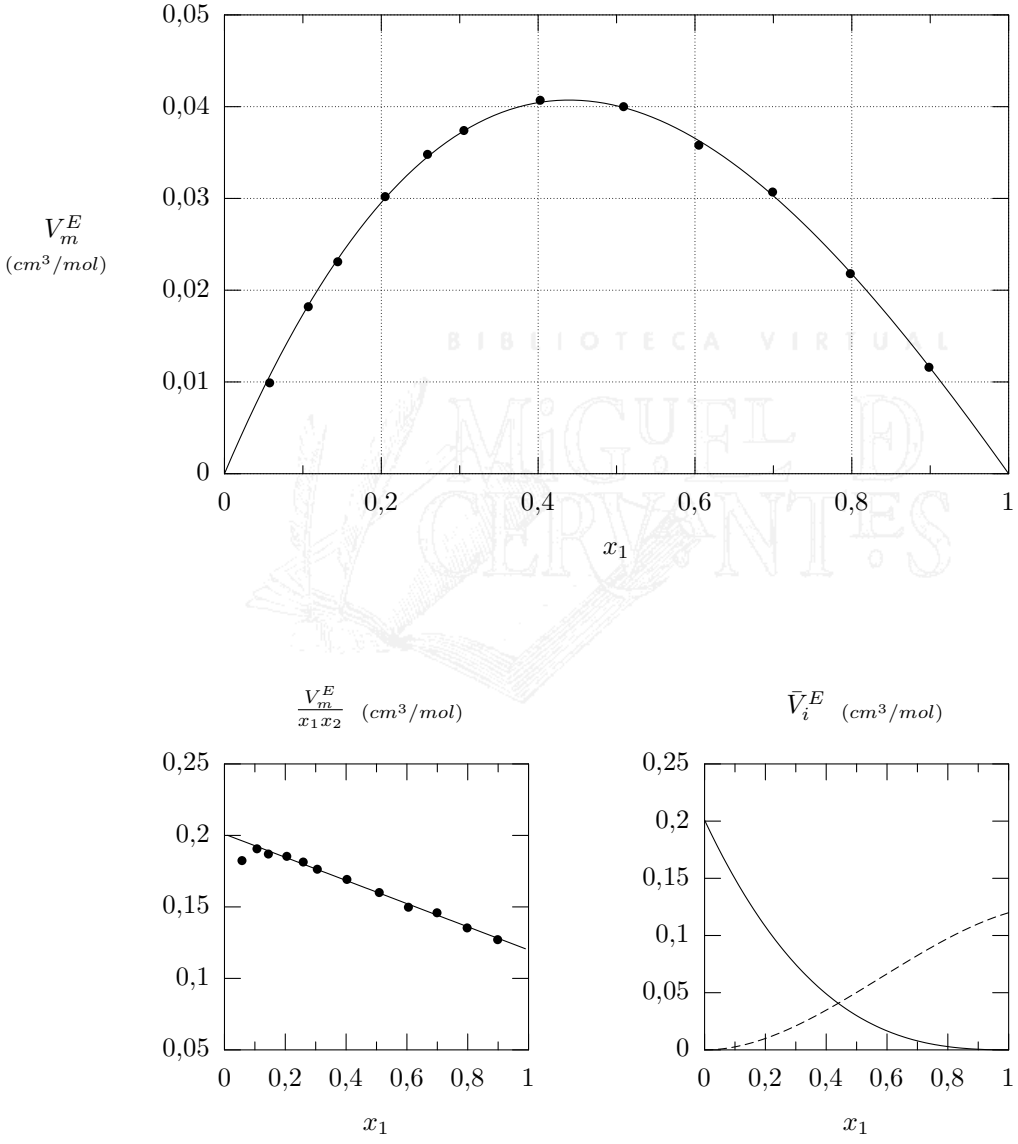


Figura 4.12: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-dodecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

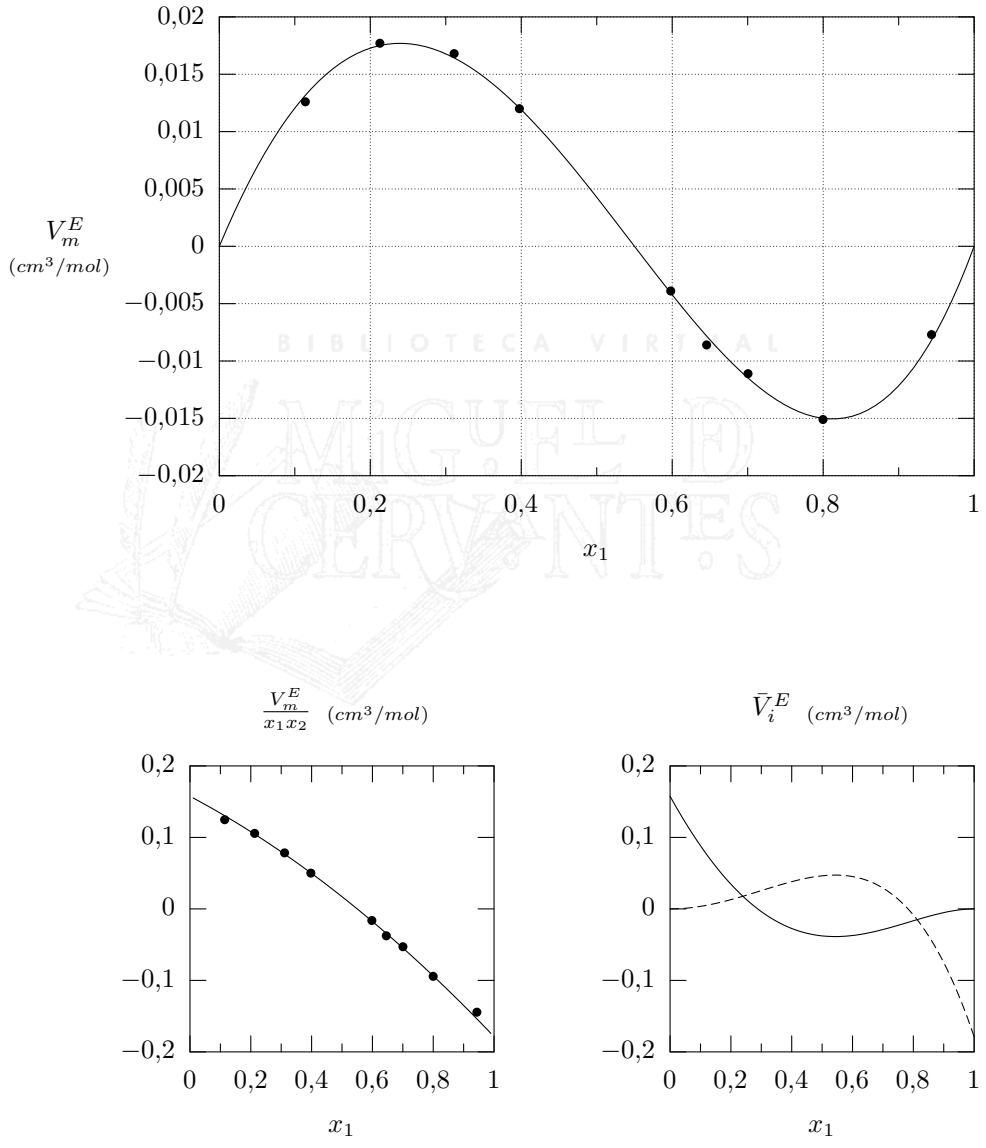


Figura 4.13: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-hexadecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

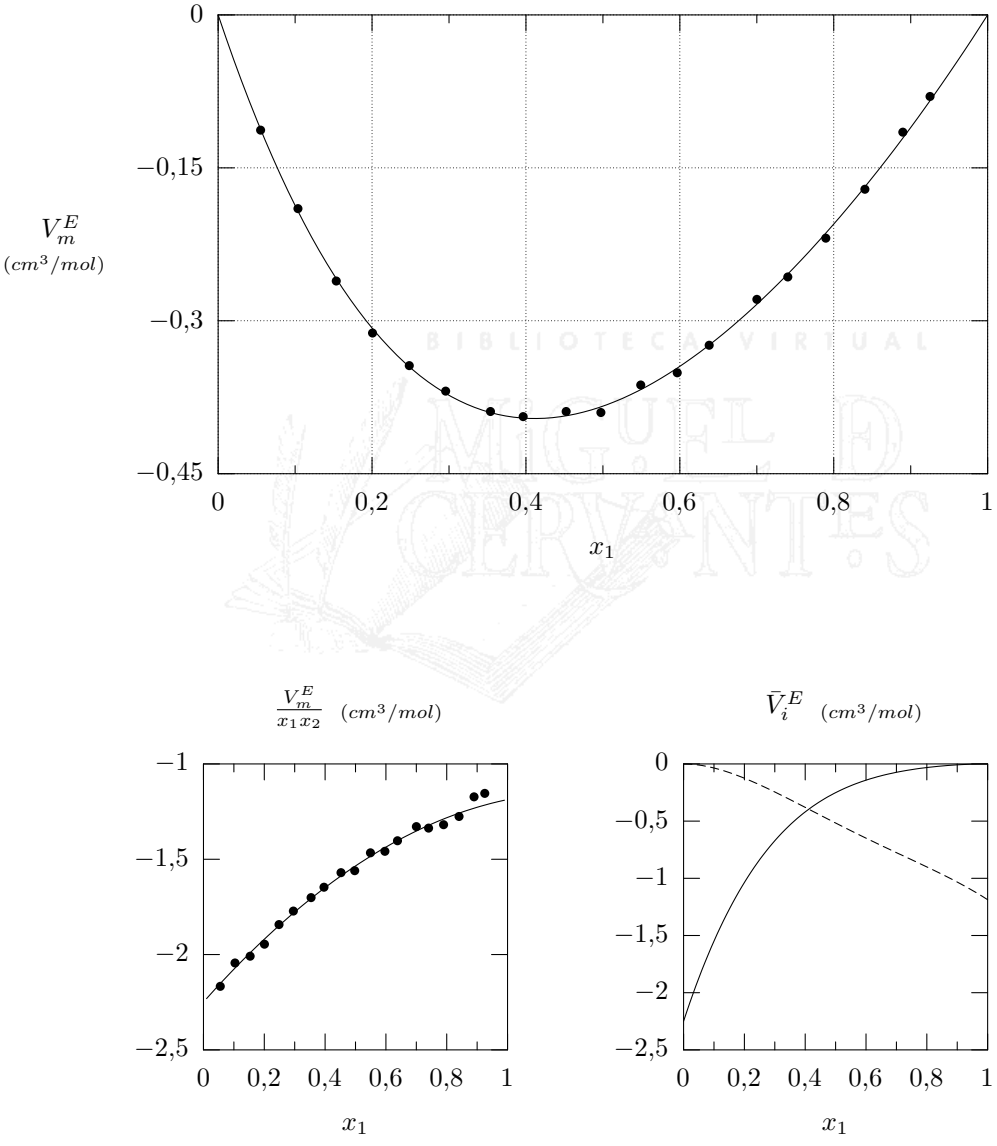


Figura 4.14: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-hexano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

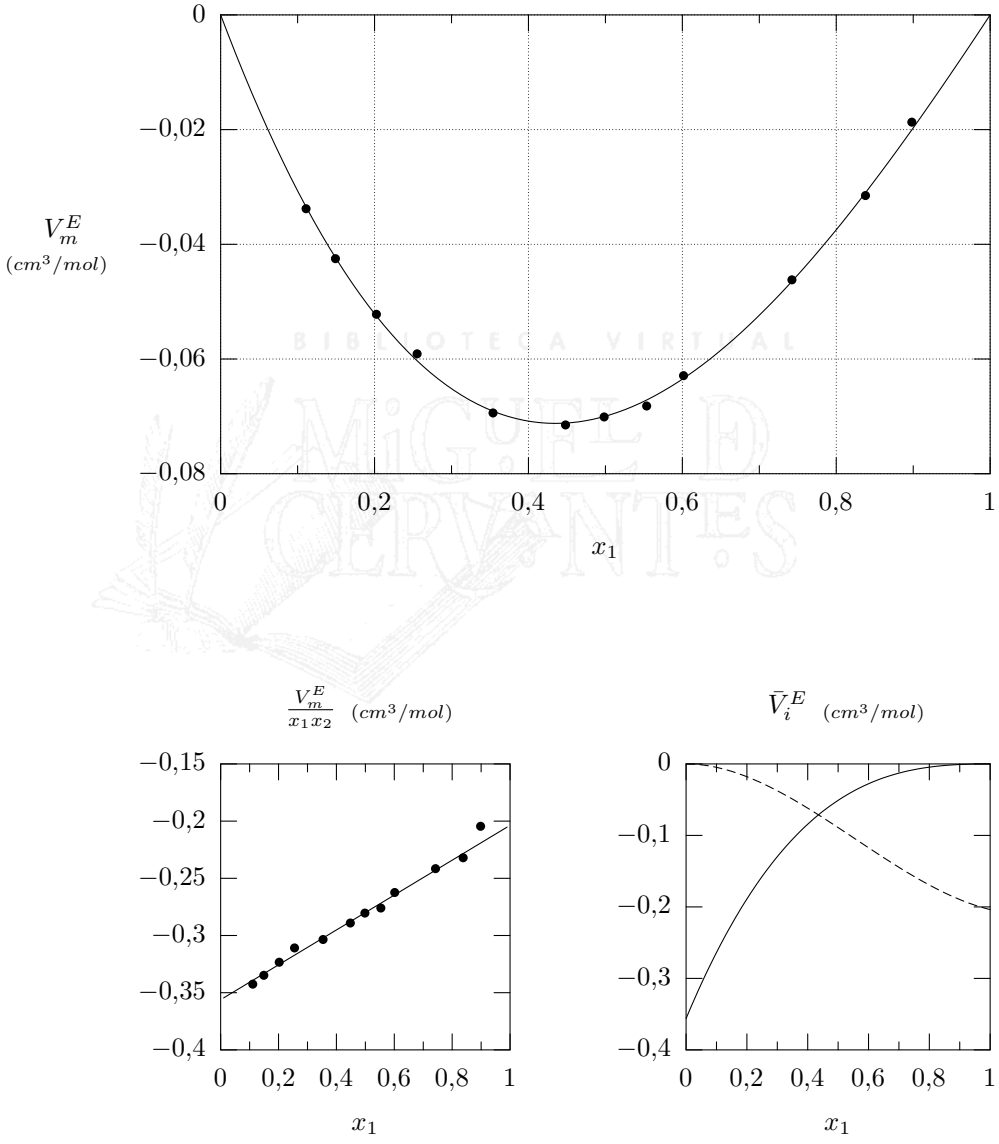


Figura 4.15: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-butilamina + n-octano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

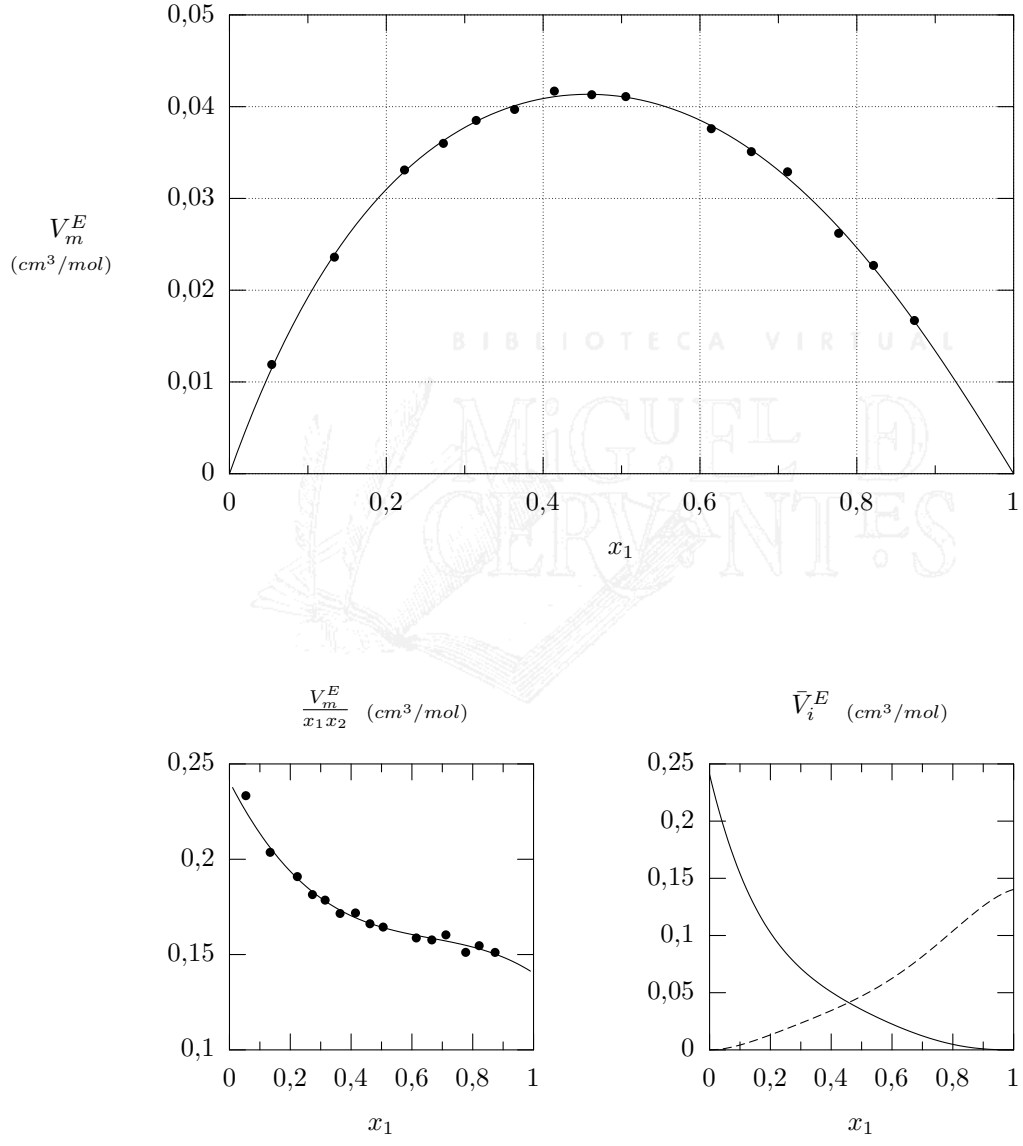


Figura 4.16: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-decano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

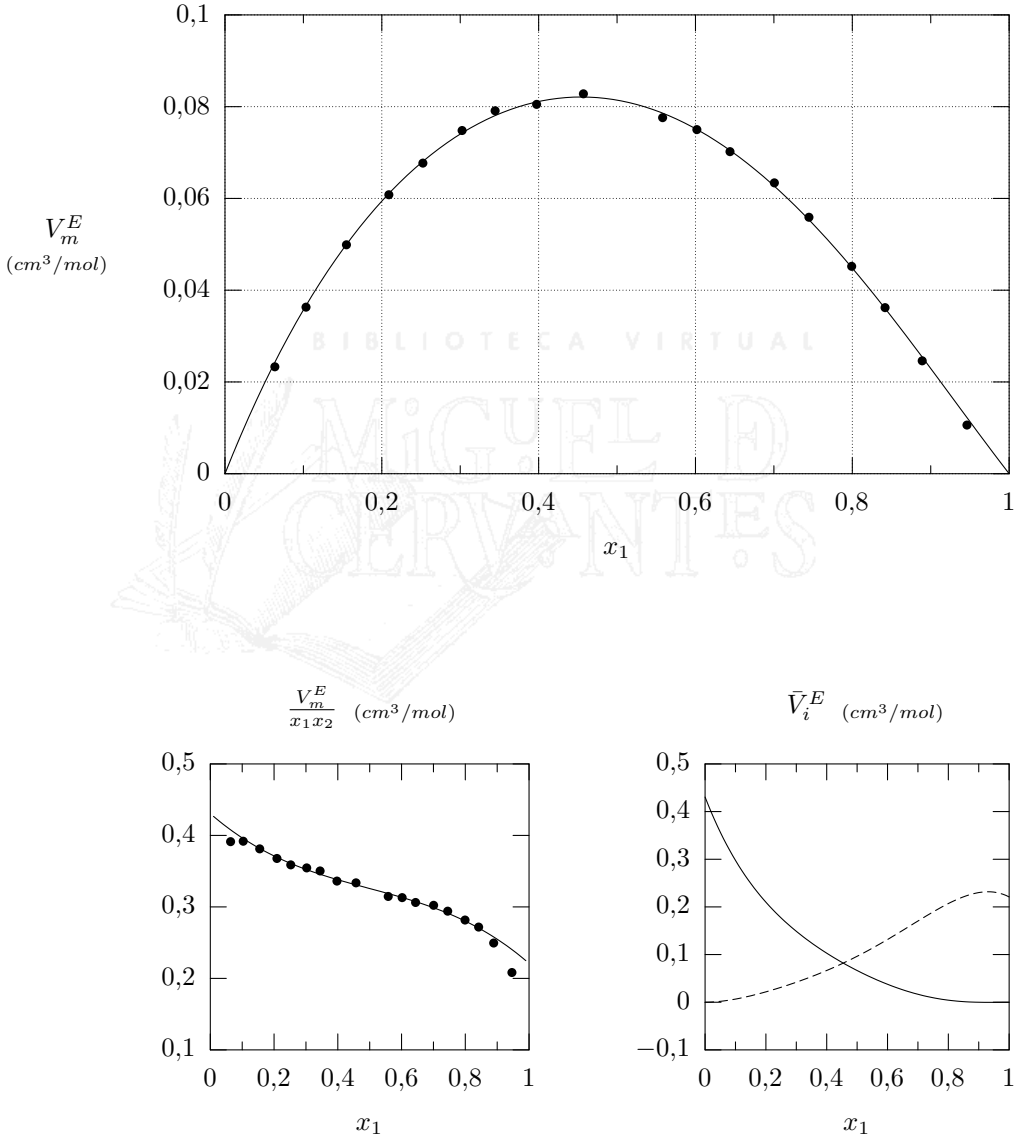


Figura 4.17: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-dodecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

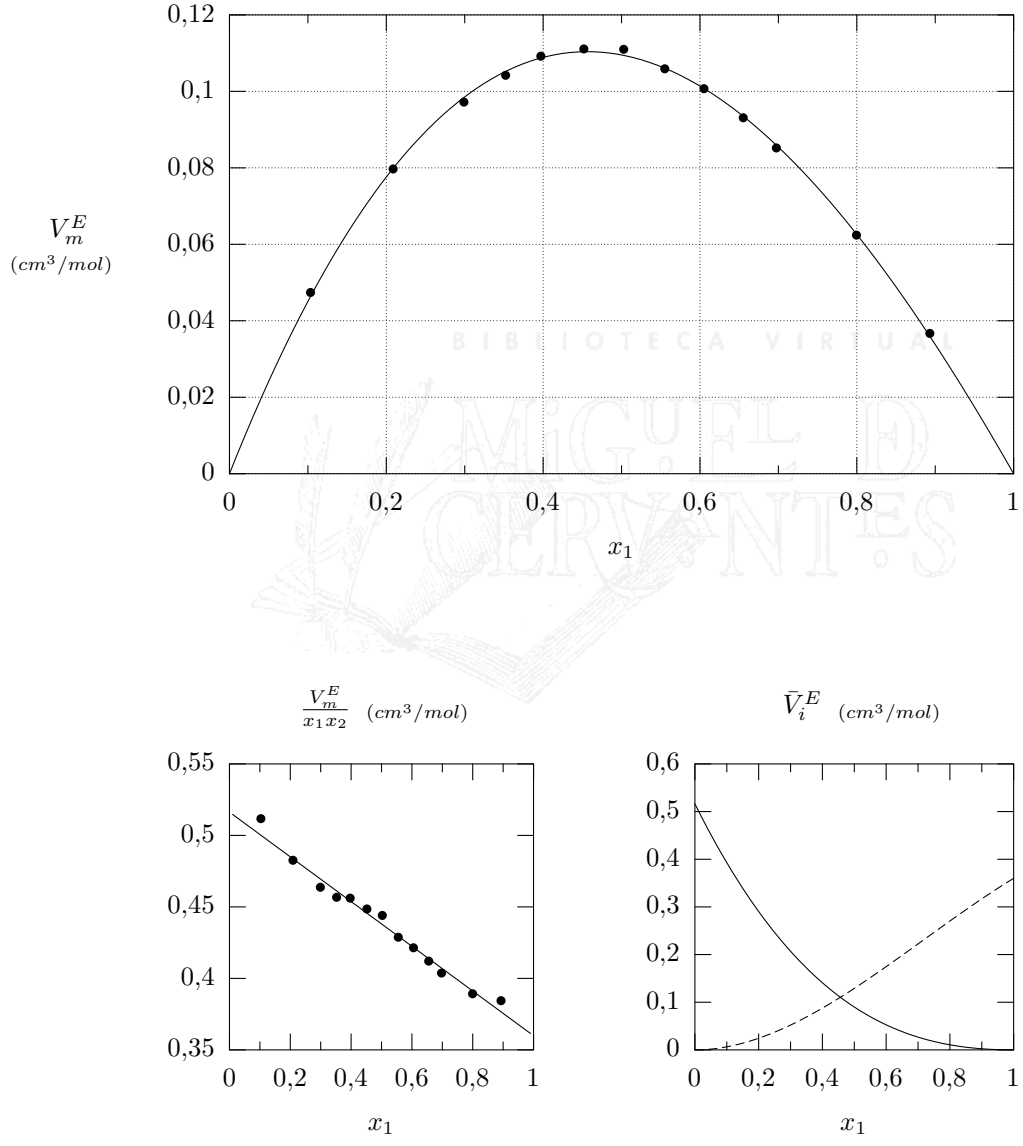


Figura 4.18: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-tetradecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

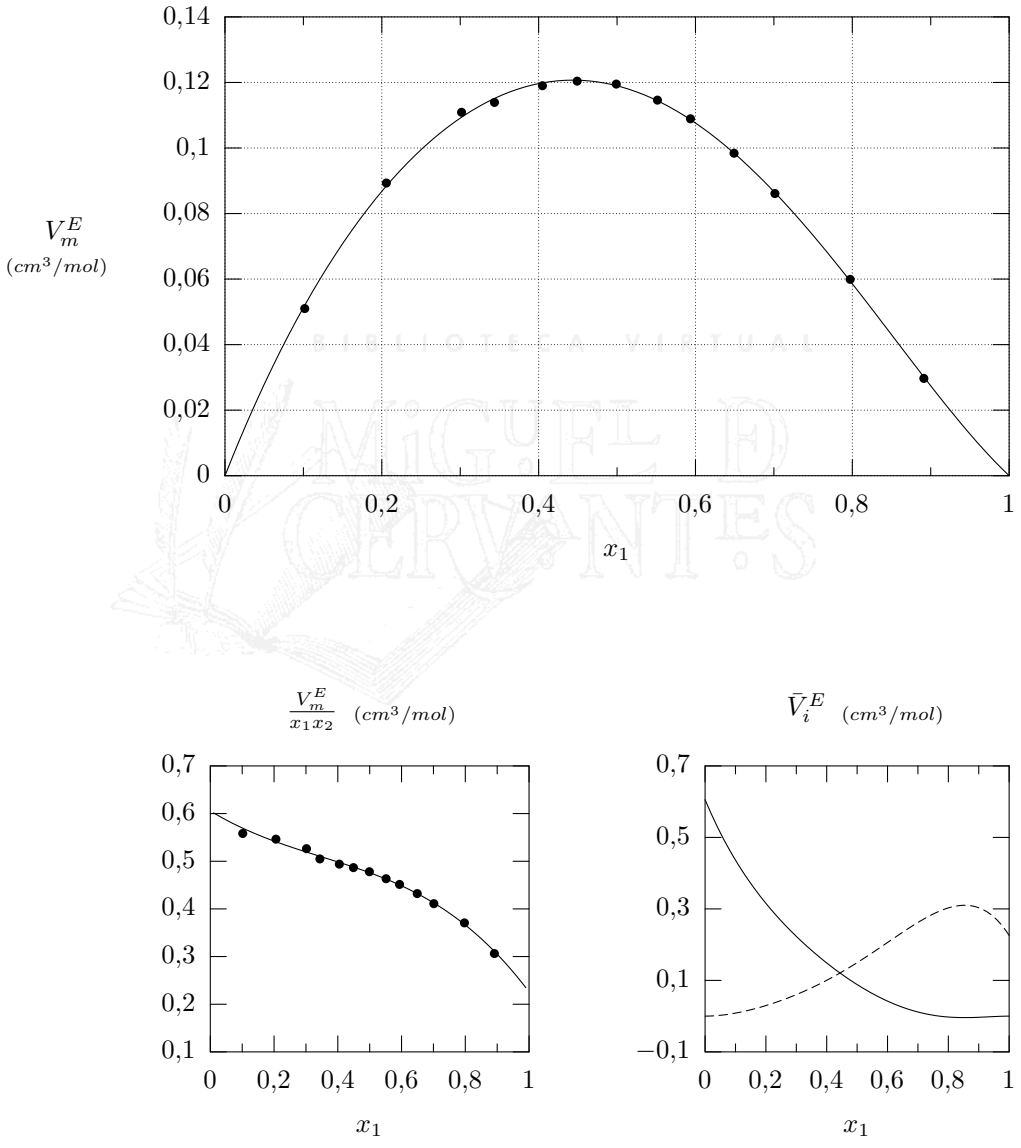


Figura 4.19: V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-butilamina + n-hexadecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

4.1.5. Tablas

En este apartado encontrará para cada mezcla un listado de las medidas obtenidas así como los resultados de sus correlaciones Redlich-Kister. El procedimiento para la obtención de las medidas ha sido descrito en el capítulo (3) y el procedimiento para la selección de los coeficientes en las correlaciones Redlich-Kister, en el capítulo (E).

Puede encontrar las medidas del volumen molar de exceso de las mezclas de trietilamina con n-alcano en el cuadro (4.2); las medidas de las mezclas tri-n-propilamina con n-alcano, en el cuadro (4.3); y las medidas de la tri-n-butilamina con n-alcano, en el cuadro (4.4).

Y por último, en el cuadro (4.5) se presenta, para cada mezcla, su correlación Redlich-Kister y la desviación estándar calculada por medio de la expresión (4.1), donde k es el número de coeficiente utilizados en la correlación.

$$s(V_m^E) = \sqrt{\frac{1}{N-k}\sum \left(V_{m,calc}^E - V_{m,\exp}^E\right)^2} \tag{4.1}$$

Las desviaciones estándar de las correlaciones Redlich- Kister van desde 0,0003 cm^3/mol hasta 0,004 cm^3/mol. Estos errores son muy pequeños y están por debajo de lo que se considera es la *exactitud* de la técnica experimental descrita en el capítulo (3). Sin embargo, no son inferiores a la *precisión* o reproducibilidad de dicha técnica. Aplicando la ecuación (3.8) se puede comprobar que para estas mezclas la precisión es siempre mejor que 0,0001 cm^3/mol.

Las correlaciones Redlich-Kister de todas las mezclas son mejor que el 1 % salvo para las mezclas trietilamina + n-tetradecano, que es 1,1 %, y tri-n-propilamina + n-hexadecano, que es 1,5 %. El volumen de exceso de la mezcla trietilamina + n-tetradecano tiene un mínimo de $-0{,}0717$ cm^3/mol y una forma que no es fácil de reproducir con una correlación Redlich-Kister. De hecho, la mezcla trietilamina + n-hexadecano que tiene un mínimo de $-0{,}1257$ cm^3/mol, tiene una forma similar, y la desviación estándar de la correlación es de 1 %. El volumen de exceso de la mezcla tri-n-propilamina + n-hexadecano presenta forma de S, con un máximo de 0,0177 cm^3/mol y un mínimo de $-0{,}0150$ cm^3/mol.

Cuadro 4.2: Medidas del volumen molar de exceso de las mezclas trietilamina(1) + n-alcano(2) a 298,15 K y presión atmosférica

x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$	x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$	x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$
Trietilamina + n-hexano					
0,0627	0,0192	0,4533	0,0699	0,7947	0,0461
0,1130	0,0301	0,4943	0,0696	0,8402	0,0379
0,2068	0,0492	0,5596	0,0679	0,8854	0,0283
0,2581	0,0569	0,6527	0,0627	0,9414	0,0174
0,3961	0,0679	0,6966	0,0592		
Trietilamina + n-octano					
0,0625	0,0261	0,3475	0,1059	0,6481	0,1112
0,1131	0,0463	0,4031	0,1139	0,7038	0,1021
0,1626	0,0625	0,4468	0,1165	0,7979	0,0812
0,2076	0,0762	0,5072	0,1183	0,8495	0,0654
0,2547	0,0877	0,5497	0,1176	0,8960	0,0475
0,3020	0,0978	0,6085	0,1136	0,9431	0,0300
Trietilamina + n-decano					
0,0640	0,0162	0,4008	0,0670	0,8458	0,0392
0,1204	0,0282	0,4475	0,0700	0,8957	0,0296
0,2120	0,0442	0,5057	0,0713	0,9442	0,0168
0,1602	0,0351	0,5528	0,0717	0,6516	0,0658
0,2539	0,0499	0,6040	0,0697	0,8000	0,0453
0,3043	0,0577	0,6992	0,0617		
0,3526	0,0626	0,7455	0,0559		
Trietilamina + n-tetradecano					
0,1159	−0,0077	0,4971	−0,0548	0,8998	−0,0481
0,2211	−0,0182	0,5511	−0,0607	0,9448	−0,0294
0,3133	−0,0304	0,6997	−0,0707		
0,4078	−0,0414	0,7975	−0,0683		
Trietilamina + n-hexadecano					
0,2213	−0,0384	0,5021	−0,0972	0,8011	−0,1158
0,3078	−0,0536	0,5480	−0,1068	0,8992	−0,0799
0,4108	−0,0798	0,6489	−0,1235		
0,4517	−0,0880	0,7540	−0,1234		

Cuadro 4.3: Medidas del volumen molar de exceso de las mezclas tri-*n*-propilamina(1) + *n*-alcano(2) a 298,15 K y presión atmosférica

x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$	x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$	x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$
Tri-*n*-propilamina + *n*-hexano					
0,0571	−0,0451	0,2985	−0,1657	0,5938	−0,1624
0,0818	−0,0653	0,3440	−0,1714	0,6403	−0,1523
0,1512	−0,1084	0,3950	−0,1762	0,7388	−0,1266
0,2006	−0,1303	0,4472	−0,1764	0,8437	−0,0866
0,2507	−0,1544	0,4943	−0,1743	0,9473	−0,0319
Tri-*n*-propilamina + *n*-octano					
0,1037	0,0064	0,4517	0,0143	0,7468	0,0111
0,1042	0,0065	0,5507	0,0145	0,8479	0,0079
0,1509	0,0087	0,5525	0,0143		
0,2499	0,0119	0,6998	0,0123		
Tri-*n*-propilamina + *n*-decano					
0,0490	0,0109	0,3934	0,0489	0,6944	0,0392
0,1065	0,0216	0,4493	0,0499	0,7451	0,0342
0,1522	0,0280	0,4987	0,0498	0,8421	0,0226
0,2503	0,0402	0,5478	0,0483	0,8645	0,0200
0,3010	0,0448	0,5978	0,0465	0,9154	0,0130
0,3481	0,0476	0,6335	0,0442		
Tri-*n*-propilamina + *n*-dodedecano					
0,0576	0,0099	0,2589	0,0348	0,6049	0,0358
0,1069	0,0182	0,3053	0,0374	0,6990	0,0307
0,1444	0,0231	0,4026	0,0407	0,7981	0,0218
0,2049	0,0302	0,5089	0,0400	0,8984	0,0116
Tri-*n*-propilamina + *n*-hexadecano					
0,1140	0,0126	0,3975	0,0120	0,7004	−0,0111
0,2127	0,0177	0,5980	−0,0039	0,7998	−0,0151
0,3111	0,0168	0,6456	−0,0086	0,9435	−0,0077

Cuadro 4.4: Medidas del volumen molar de exceso de las mezclas tri-*n*-butilamina(1) + *n*-alcano(2) a 298,15 *K* y presión atmosférica

x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$	x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$	x_1	$V_m^E(cm^3/mol)$
Tri-*n*-butilamina + *n*-hexano					
0,0552	−0,1130	0,3964	−0,3940	0,7403	−0,2570
0,1037	−0,1900	0,4523	−0,3890	0,7897	−0,2190
0,1535	−0,2610	0,4974	−0,3900	0,8405	−0,1710
0,2006	−0,3120	0,5492	−0,3630	0,8898	−0,1150
0,2484	−0,3440	0,5966	−0,3510	0,9251	−0,0800
0,2957	−0,3690	0,6381	−0,3240		
0,3539	−0,3890	0,7001	−0,2790		
Tri-*n*-butilamina + *n*-octano					
0,1110	−0,0338	0,3540	−0,0694	0,6015	−0,0629
0,1492	−0,0425	0,4482	−0,0715	0,7424	−0,0462
0,2024	−0,0522	0,4984	−0,0701	0,8380	−0,0315
0,2553	−0,0591	0,5536	−0,0682	0,8982	−0,0187
Tri-*n*-butilamina + *n*-decano					
0,0539	0,0119	0,3636	0,0397	0,6655	0,0351
0,1338	0,0236	0,4143	0,0417	0,7117	0,0329
0,2232	0,0331	0,4620	0,0413	0,7769	0,0262
0,2728	0,0360	0,5054	0,0411	0,8213	0,0227
0,3146	0,0385	0,6144	0,0376	0,8735	0,0167
Tri-*n*-butilamina + *n*-dodecano					
0,0636	0,0233	0,3445	0,0791	0,7006	0,0634
0,1033	0,0363	0,3974	0,0805	0,7447	0,0559
0,1549	0,0499	0,4571	0,0828	0,7992	0,0452
0,2090	0,0608	0,5581	0,0776	0,8418	0,0362
0,2524	0,0677	0,6018	0,0750	0,8891	0,0246
0,3024	0,0748	0,6440	0,0702	0,9462	0,0106
Tri-*n*-butilamina + *n*-tetradecano					
0,1033	0,0474	0,4519	0,1111	0,6974	0,0852
0,2087	0,0797	0,5027	0,1110	0,7995	0,0624
0,2990	0,0972	0,5551	0,1059	0,8931	0,0367
0,3522	0,1042	0,6051	0,1007		
0,3971	0,1092	0,6552	0,0931		
Tri-*n*-butilamina + *n*-hexadecano					
0,1017	0,0510	0,4491	0,1204	0,7013	0,0861
0,2058	0,0893	0,4990	0,1195	0,7973	0,0599
0,3017	0,1109	0,5515	0,1146	0,8912	0,0297
0,3437	0,1139	0,5936	0,1089		
0,4048	0,1190	0,6492	0,0984		

Cuadro 4.5: Correlaciones Redlich-Kister para los volúmenes de exceso a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas amina terciaria(1) + n-alcano(2)

Mezcla[a]	$N^{(b)}$	$A_0^{(c)}$	$A_1^{(c)}$	$A_2^{(c)}$	$A_3^{(c)}$	$A_4^{(c)}$	$s^{(d)}$
TEA+nC_6	14	0,2790	−0,0155	0,0335	–	–	0,0007
TEA+nC_8	18	0,4735	0,0243	0,0244	0,0285	–	0,0007
TEA+nC_{10}	19	0,2869	0,0265	−0,0572	–	0,0923	0,0006
TEA+nC_{14}	10	−0,2175	−0,2482	−0,1242	−0,0589	–	0,0008
TEA+nC_{16}	10	−0,3915	−0,4293	−0,2200	–	–	0,0012
TPA+nC_6	15	−0,695	0,170	−0,193	−0,069	0,164	0,0014
TPA+nC_8	10	0,0581	−0,0043	0,0128	–	–	0,00012
TPA+nC_{10}	17	0,1990	−0,0348	−0,0056	–	–	0,0003
TPA+nC_{12}	12	0,1604	−0,0405	–	–	–	0,0004
TPA+nC_{16}	9	0,0171	−0,1681	−0,0277	–	–	0,0005
TBA+nC_6	19	−1,535	0,531	−0,183	–	–	0,004
TBA+nC_8	12	−0,2799	0,0762	–	–	–	0,0007
TBA+nC_{10}	15	0,1644	−0,0235	0,0261	−0,0267	–	0,0004
TBA+nC_{12}	18	0,3257	−0,0598	–	−0,0450	–	0,0008
TBA+nC_{14}	13	0,4381	−0,0782	–	–	–	0,0009
TBA+nC_{16}	13	0,4759	−0,1226	−0,0602	−0,0673	–	0,0009

[a] TEA+nC_m es la mezcla de trietilamina con el alcano normal de m carbonos

[a] TPA+nC_m es la mezcla de tri-n-propilamina con el alcano normal de m carbonos

[a] TBA+nC_m es la mezcla de tri-n-butilamina con el alcano normal de m carbonos

[b] Número de medidas

[c] Los coeficientes A_k tienen unidades de cm^3/mol

[d] Desviación estándar en cm^3/mol, calculada utilizando la ecuación (4.1)

4.1.6. Comparación con la Bibliografía

Las siguientes gráficas comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo con los previamente publicados por Letcher [100]. Aún teniendo en cuenta la precisión con que las medidas de Letcher fueron obtenidas, resulta apreciable el desacuerdo con las medidas del presente trabajo. No debe sorprender este hecho, porque los volúmenes de exceso de estas mezclas se encuentran en los límites de exactitud de ambas técnicas.

Para la mezcla trietilamina + n-hexano, figura (4.20), las medidas del presente trabajo, en la región pobre en amina, se encuentran por encima de las obtenidas por Letcher. En el caso de la mezcla tri-n-propilamina + n-hexano, figura (4.21), las medidas aquí obtenidas están claramente por debajo de las obtenidas por Letcher. Y finalmente, los volúmenes de exceso de la mezcla tri-n-butilamina + n-hexano obtenidas en este trabajo, figura (4.22), se encuentran, en la región rica en amina, por debajo de las obtenidas por Letcher.

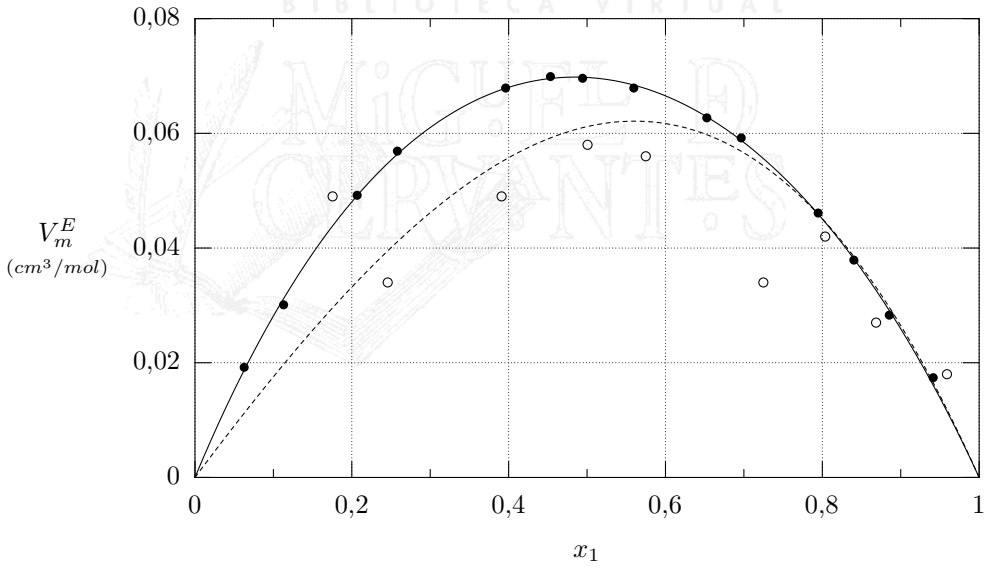


Figura 4.20: Comparación de los volúmenes de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexano obtenidos en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(o). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

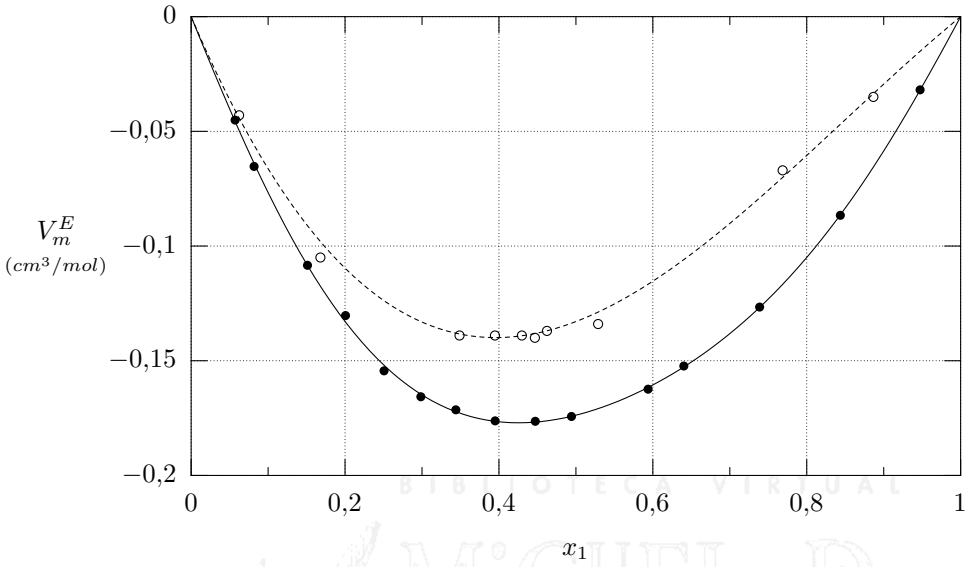


Figura 4.21: Comparación de los volúmenes de exceso de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-hexano obtenidos en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(*o*). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

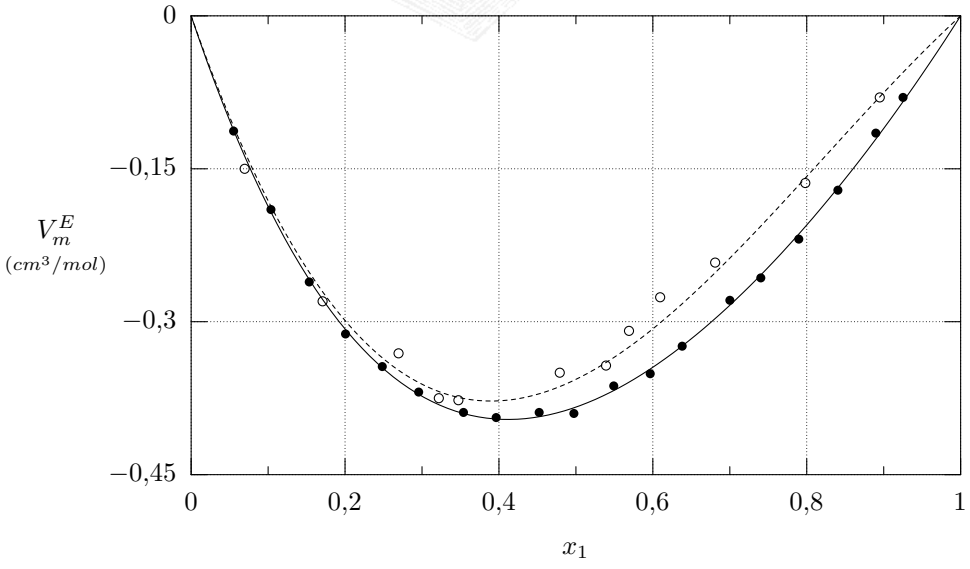


Figura 4.22: Comparación de los volúmenes de exceso de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-hexano obtenidos en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(*o*). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

4.2. Entalpías de Exceso

En este apartado encontrará los resultados de una búsqueda, en la bibliografía, de las entalpías de exceso a 298,15K y presión atmosférica, de las mezclas de amina terciaria con alcano normal. Además, se han incluido los resultados obtenidos en esta tesis para la mezcla trietilamina + n-hexadecano. El motivo de repetir estas medidas era poner de manifiesto la posibilidad de mejorar su precisión, lo que a su vez facilita la interpretación de los resultados que se derivan a partir de ellas utilizando el modelo de Flory y la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

4.2.1. Bibliografía

Se han hallado las siguientes referencias en la literatura científica con medidas de la entalpía de exceso, a 298,15 K y presión atmosférica, de mezclas de amina terciaria con alcano normal:

- Trietilamina + n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano o n-hexadecano. Tri-n-propilamina + n-pentano, n-octano, n-dodecano o n-hexadecano. Tri-n-butilamina + n-pentano, n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano o n-hexadecano. Medidos por Philippe y Delmas, y publicados en las referencias [30, 98].
- Trietilamina + n-heptano. Medido por Bender y publicado en la referencia [101].

La figura (4.23) muestra las medidas de Philippe y Delmas [30] junto sus correlaciones Redlich-Kister para las mezclas de trietilamina + n-alcano. Obsérvese que las medidas para alcanos largos son escasas y con un gran error. Las medidas de las mezclas trietilamina + n-hexano y trietilamina + n-octano fueron obtenidas con un calorímetro Picker, el resto con un calorímetro Tian-Calvet.

La figura (4.24) muestra las medidas de Philippe y Delmas [30] junto sus correlaciones Redlich-Kister para las mezclas de tri-n-propilamina con n-alcano. Todas estas medidas fueron obtenidas con un calorímetro Picker. En particular, la mezcla tri-n-propilamina + n-hexadecano muestra una asimetría propia de las mezclas alcohol + alcano, lo que incita a dudar de su precisión. Este es un problema típico de los calorímetros Picker, con los cuales cada medida se apoya en la medida anterior, lo que da como resultado curvas de entalpía de exceso muy suaves, donde el error acumulado se encuentra enmascarado.

La figura (4.25) muestra las medidas de Philippe y Delmas [98] junto sus correlaciones Redlich-Kister para las mezclas de tri-n-butilamina + n-alcano. Obsérvese que las medidas para el n-pentano y los alcanos largos son escasas y con un gran error. Las medidas de las mezclas tri-n-butilamina + n-hexano y trietilamina + n-octano fueron obtenidas con un calorímetro Picker, el resto con un calorímetro Tian-Calvet.

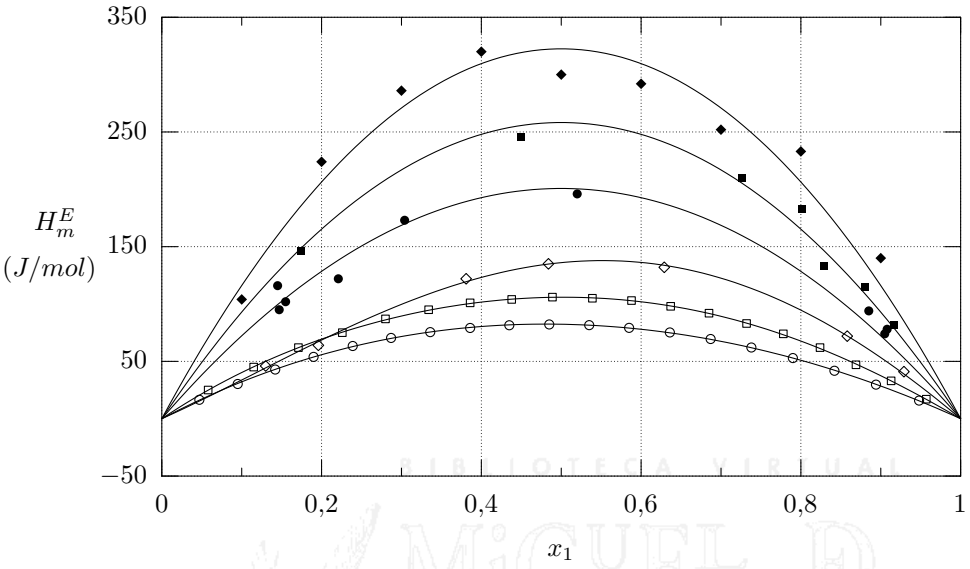


Figura 4.23: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano(o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

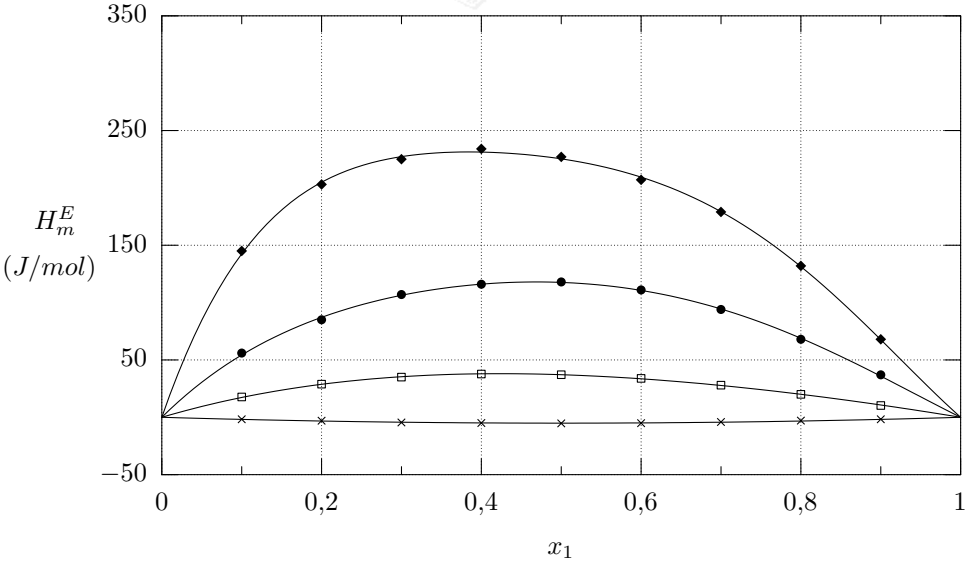


Figura 4.24: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×), n-octano(□), n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

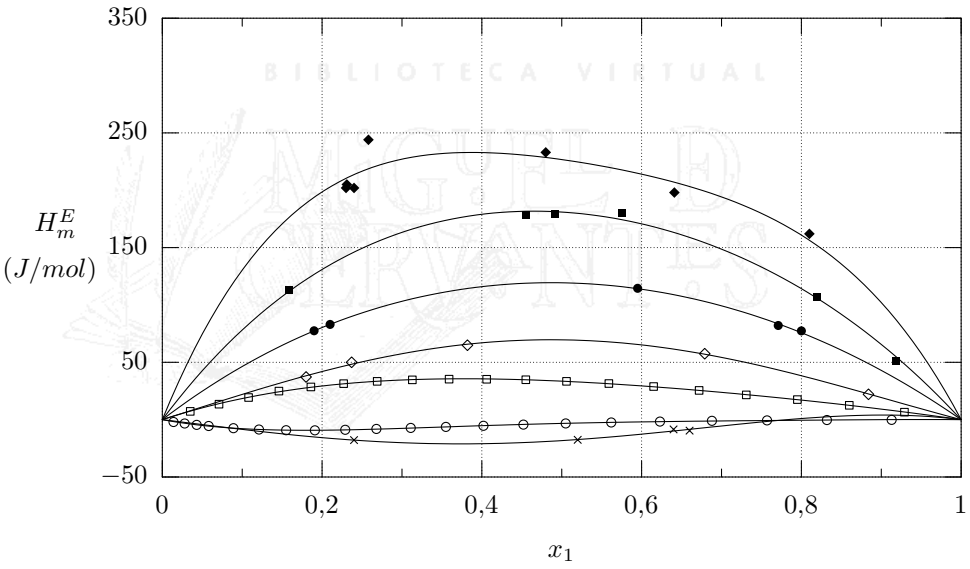


Figura 4.25: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano(×), n-hexano(o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

4.2.2. Líquidos Utilizados

En el cuadro (4.6) se ha especificado el origen y la pureza de cada líquido utilizado en el presente trabajo. Fueron secados en tamiz molecular, *Molecular Sieve UOP Type 4A*, suministrado por *Fluka*. Con la amina se tuvo la precaución adicional de mantenerla en atmósfera de nitrógeno y protegidas de la luz, con el fin de minimizar en lo posible la absorción de agua.

Cuadro 4.6: Pureza de los líquidos utilizados para la medición de entalpías de exceso

Líquido	Fabricante	Pureza	
Trietilamina	Fluka	Puriss p.a.	$> 99{,}5\,\%$ (G.C.)
n-hexadecano	Aldrich		$> 99\,\%$ (G.C.)

BIBLIOTECA VIRTUAL

4.2.3. Gráficas

A continuación se han representado gráficamente las medidas de la entalpía de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano, su correlación Redlich-Kister, la entalpía molar de exceso reducida $\frac{H_m^E}{x_1 x_2}$ y las magnitudes molares parciales de exceso $\bar{H}_i^E$.

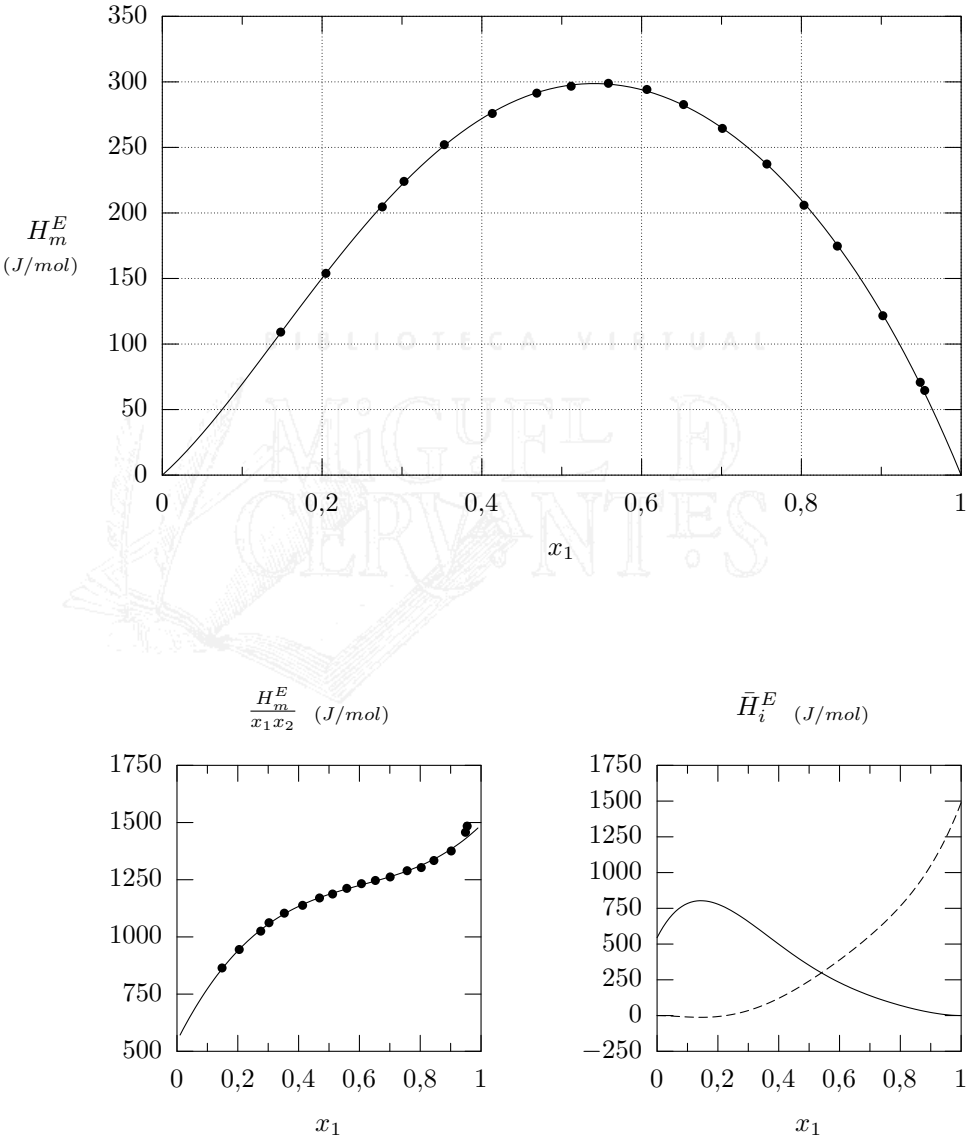


Figura 4.26: H_m^E, $\frac{H_m^E}{x_1 x_2}$ y $\bar{H}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-hexano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister.

4.2.4. Tablas

En esta apartado encontrará tanto el resultado experimental obtenido como su correlación Redlich-Kister. El procedimiento para la obtención de las medidas ha sido descrito en el capítulo (3) y el de selección de los coeficientes Redlich-Kister en el apéndice (E).

El cuadro (4.7) muestra las medidas de la entalpía molar de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano a 298,15 K y presión atmosférica.

Cuadro 4.7: Medidas de la entalpía molar de exceso de la mezcla trietilamina(1) + n-hexadecano(2) a 298,15 K y presión atmosférica

x_1	$H_m^E(J/mol)$	x_1	$H_m^E(J/mol)$	x_1	$H_m^E(J/mol)$
0,1482	109,1	0,4688	291,4	0,7568	237,3
0,2048	153,9	0,5118	296,7	0,8033	205,9
0,2754	204,6	0,5584	298,9	0,8450	174,7
0,3026	224,1	0,6066	294,2	0,9020	121,6
0,3530	252,1	0,6525	282,7	0,9488	70,8
0,4131	275,9	0,7011	264,5	0,9544	64,6

Y por último, en el cuadro (4.8) se presenta la correlación Redlich-Kister y su desviación estándar calculada por medio de la expresión (4.2), donde k es el número de coeficiente utilizados en la correlación. El error de la correlación es del 0,4 %.

$$s(H_m^E) = \sqrt{\frac{1}{N-k}\sum \left(H_{m,calc}^E - H_{m,\exp}^E\right)^2} \tag{4.2}$$

Cuadro 4.8: Correlación Redlich-Kister de la entalpía de exceso a 298,15 K y presión atmosférica de la mezcla trietilamina(1) con n-hexadecano(2)

Mezcla	$N^{(a)}$	$A_0^{(b)}$	$A_1^{(b)}$	$A_2^{(b)}$	$A_3^{(b)}$	$A_4^{(b)}$	$s^{(c)}$
TEA+nC_{16}	18	1187	219	−169	253	−	1,1

[a] Número de medidas

[b] Los coeficientes A_k tienen unidades de J/mol

[c] Desviación estándar en J/mol, calculada utilizando la ecuación (4.2)

4.2.5. Comparación con la Bibliografía

La figura (4.27) compara los resultados obtenidos en el presente trabajo con los previamente publicados por Philippe y Delmas [30, 98]. En la región pobre en amina difieren apreciablemente, es difícil extraer alguna otra conclusión, ya que el error de las medidas publicadas por Philippe y Delmas es considerable.

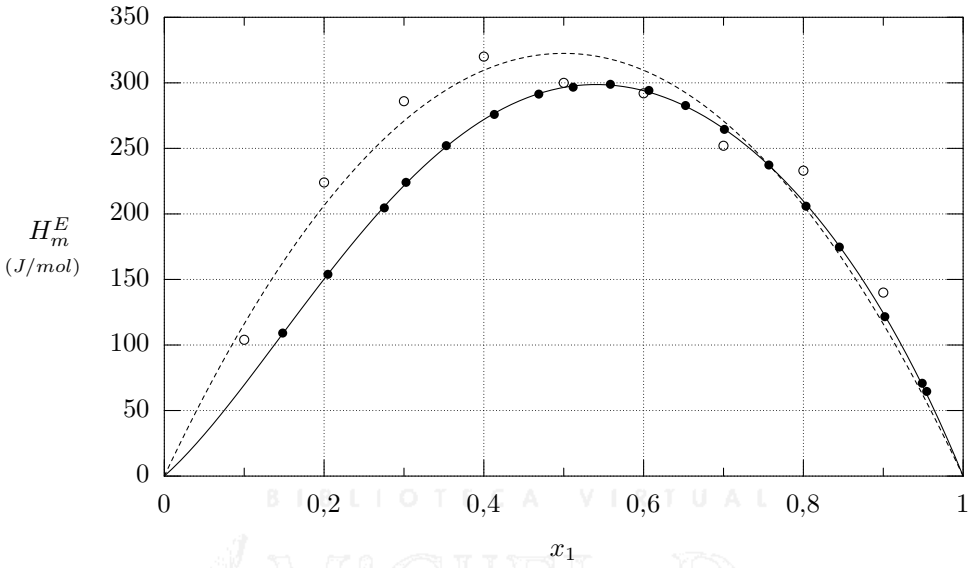


Figura 4.27: Comparación de las entalpías de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano obtenidas en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(o). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister.

4.3. Conclusiones

En lo referente a las medidas del volumen de exceso:

- Se ha mejorado la precisión de los sistemas previamente medidos.
- Se han completado las medidas del volumen de exceso de las series de mezclas trietilamina, tri-n-propilamina o tri-n-butilamina con n-alcano.

Y en lo referente a las entalpías de exceso, se ha demostrado que es posible obtener las medidas de las mezclas amina terciaria con alcano normal con una mayor precisión. Esto es clave para su estudio teórico, tal como se pondrá de manifiesto en el capítulo (7).

Parte II
Parte Téorica

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 5

Modelo de Flory

En el año 1964, Flory publicó dos artículos [103, 104]; en el primero formula su modelo para alcanos normales, propone el método habitual de estimación de los parámetros característicos a partir de los coeficientes térmicos y termina con una aproximación de los mismos para los alcanos normales. En el segundo, establece las reglas para aplicar el modelo a mezclas de alcanos normales y los procedimientos para estudiar su volumen, función de Gibbs, potencial químico y entalpía de exceso. Este par de trabajos constituye una primera formulación del modelo de Flory, que se centra en las mezclas de alcanos normales y que lleva a cabo algunas aproximaciones válidas únicamente para tales mezclas.

Posteriormente, en el año 1965, Flory publicó otros dos artículos [105, 106]. En el primero, vuelve a formular su modelo, esta vez, generalizando a moléculas no polares y prescindiendo de las aproximaciones realizadas para alcanos normales. Aparte de unos mínimos cambios de notación, la principal novedad de este artículo fue la introducción del parámetro energético de la mezcla χ_{12}, en sustitución del parámetro p^*_{12}. La razón de este cambio fue simplemente que la definición de χ_{12} de la mezcla fuera similar a la definición de las presiones características de los componentes puros p^*. En el segundo de los artículos, se introduce un procedimiento para estimar las fracciones de segmentos φ_i y las fracciones de contactos θ_i.

Por último, en el año 1967, Flory publicó otro artículo [107], donde modifica la expresión de la función de Gibbs para dar cuenta de lo que denomina *entropía de interacción*. Este nuevo término es función de un nuevo parámetro, que Flory designa como Q_{12}, y que es análogo al χ_{12}.

En el presente capítulo encontrará la formulación del modelo de Flory para líquidos puros y mezclas binarias. Se ha prestado especial atención a la presentación clara y concisa de las hipótesis y aproximaciones que este modelo conlleva.

Seguidamente, se presentan los procedimientos que permiten determinar los parámetros característicos de los líquidos puros y el parámetro geométrico de la mezcla S_{12}, se escriben las expresiones para la entalpía y el volumen de exceso, y se discuten las dificultades de cálculos en las concentraciones a alta dilución.

Se termina con las contribuciones originales realizadas sobre el modelo de Flory:

- Evaluación de la hipótesis de *mezcla al azar* por medio del parámetro

energético de la mezcla χ_{12}.

- Obtención de una expresión analítica del parámetro energético de la mezcla χ_{12} como función de la entalpía de exceso molar H_m^E.
- Obtención de una expresión analítica del parámetro energético de la mezcla χ_{12} como función del volumen de exceso molar V_m^E.

5.1. Líquidos Puros

5.1.1. Hipótesis

Segmentos, Contactos y Grados de Libertad

En el modelo de Flory, un líquido está formado por *moléculas*. Estás moléculas a su vez, por *segmentos*, dotados de puntos de contacto, o simplemente *contactos*. Los contactos interaccionan por *parejas*. La suma de todas estas *interacciones* da como resultado la *energía interna* del líquido. Por último, se asumirá que:

- el conjunto de grados de libertad de los segmentos puede separarse en dos categorias: grados de libertad internos y grados de libertad externos.
- los grados de libertad internos no contribuyen a las propiedades termodinámicas.
- los grados de libertad externos, es decir, los de traslación del centro de masas de cada segmento, que en principio serían 3, se reducen artificiosamente a $3c$ con $c < 1$, para dar cuenta de los posibles impedimentos que ligan unos segmentos con otros.

Se seguirá la notación introducida por Flory en el primer artículo de 1965 [105], con una única excepción: El volumen compacto de un segmento será designado aquí como v_s^* para evitar la confusión con el volumen compacto por molécula v_m^*:

Contactos Se designará como s al *número de contactos por segmento.*

Segmentos Se designará como r al *número de segmentos por molécula* y como v_s^*, al *volumen compacto de un segmento.*

Moléculas Se designará como N al *número de moléculas en el líquido* y como v_m^*, al *volumen compacto de la molécula.* Obsérvese que los volúmenes compactos de segmento y molécula están relacionados por medio de la expresión:

$$v_m^* = r\, v_s^* \tag{5.1}$$

Líquido Se designará como V al *volumen en que está confinado el líquido.* A fin de simplificar las expresiones matemáticas, también se definen el *volumen por molécula* v_m y el *volumen por segmento* v_s:

$$v_m = V/N \tag{5.2}$$

$$v_s = V/rN = v_m/r \tag{5.3}$$

Energía Interna

Para determinar la energía interna del líquido, Flory establece que la ***energía media intermolecular***, es decir la energía debida a la interacción entre dos puntos de contacto, verifica la expresión:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\eta}{v_s} \tag{5.4}$$

Donde η es una constante que caracteriza la intensidad de la interacción entre un par de puntos de contacto en el líquido.

Consideraciones sobre la función de distribución radial conducen a una expresión como esta. Además, Hildebrand y Scott [108, 109] han justificado muy elocuentemente la misma elección para líquidos no polares.

Admitida esta expresión para la energía intermolecular, el cálculo de la energía interna del líquido es directo. El número de puntos de contacto en un líquido viene dado por la expresión srN, de modo que el número de parejas que se formarán serán $\frac{1}{2}srN$. Por lo tanto, la *energía interna* debida a un número $\frac{1}{2}srN$ de *interacciones intermoleculares* es:

$$E_0 = -\frac{srN\eta}{2v_s} \tag{5.5}$$

Función de Partición de Tonks

Considérese un sistema unidimensional formado por N partículas de longitud l^* confinadas en un espacio de longitud L. Asúmase que estás partículas no pueden superponerse. Para un sistema como este, Tonks determinó en la referencia [110] que la función de partición configuracional en el conjunto microcanónico viene dada por la expresión como:

$$\Omega = \frac{(L - Nl^*)^N}{N!} \approx ((l - l^*)e)^N \tag{5.6}$$

Donde l es L/N. En caso de que el lector no tenga acceso a una referencia tan antigua, puede consultar el libro de Landsberg [111, sección 9.3].

5.1.2. Función de Partición de Flory

Flory escribió la función de partición en el conjunto canónico del sistema descrito por Tonks para un sistema tridimensional:

$$Z = Z_{comb}\left(\gamma(v_s^{1/3} - v_s^{*1/3})^3 e^3\right)^{rN} \exp(-E_0/kT) \tag{5.7}$$

Donde γ es un factor geométrico que permite pasar de un sistema monodimensional a uno tridimensional, de la siguiente forma: $v_s = \gamma l^3$ y $v_s^* = \gamma l^3$. Z_{comb} es el factor combinatorio que surge de considerar los diferentes permutaciones en que se pueden disponer los segmentos en el líquido. Este factor junto con los factores e^{3N} y γ^N desaparecen en el momento en que se derive la función de partición Z. E_0 es la energía interna del líquido.

A continuación, Flory introduce la hipótesis de que los grados de libertad externos de los segmentos no son 3, sino $3c$ con $c < 1$, modificando la función

de partición de la siguiente forma:

$$Z = Z_{comb}\Big(\gamma(v_s^{1/3} - v_s^{*1/3})^3 e^3\Big)^{crN} \exp(-E_0/kT) \tag{5.8}$$

5.1.3. Magnitudes Características

Flory deseaba encontrar una ecuación térmica de estado reducida, por lo que define las siguientes variables reducidas:

$$\bar{v} = \frac{v_s}{v_s^*} = \frac{v_m}{v_m^*} \tag{5.9}$$

$$\bar{T} = \frac{T}{T^*} \tag{5.10}$$

$$\bar{p} = \frac{p}{p^*} \tag{5.11}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL

Donde los ***parámetros característicos*** de líquido T^* y p^* se definen como sigue:

$$T^* = \frac{s\eta}{2v_s^* ck} \tag{5.12}$$

$$p^* = \frac{s\eta}{2v_s^{*2}} \tag{5.13}$$

MIGUEL DE CERVANTES

Observe que los parámetros característicos así definidos verifican:

$$p^* v_s^* = ckT^* \tag{5.14}$$

$$p^* v_m^* = rckT^* \tag{5.15}$$

$$\frac{E_0}{kT} = -\frac{crN}{\bar{v}\bar{T}} \tag{5.16}$$

De modo que la función de partición de Flory se puede escribir en forma reducida como:

$$Z = Z_{comb}\Big(\gamma(v_s^{1/3} - v_s^{*1/3})^3 e^3\Big)^{crN} \exp(-\frac{crN}{\bar{v}\bar{T}}) \tag{5.17}$$

5.1.4. Ecuación de Estado de Flory

De la función de partición anterior se deriva la siguiente ecuación térmica de estado:

$$\frac{\bar{p}\bar{v}}{\bar{T}} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\bar{v}\bar{T}} \tag{5.18}$$

En general, se hará uso del modelo de Flory bajo la aproximación de presión reducida $\bar{p} \approx 0$, lo cual es cierto para el caso de *presión ambiente*. De este modo, la ecuación de estado se simplifica como:

$$\bar{T} = \frac{\bar{v}^{1/3} - 1}{\bar{v}^{4/3}} \tag{5.19}$$

5.2. Mezclas

Una vez establecido el modelo de Flory para líquidos puros, el siguiente paso es su generalización a mezclas. Con este fin se admite que la mezcla de dos líquidos puros es a su vez otro líquido descrito por el modelo de Flory. Las *reglas de mezcla* definen las relaciones entre los parámetros de los líquidos puros y los que se definen para sus mezclas.

5.2.1. Definiciones

Fracción de contactos

Es el cociente entre el número de contactos en el líquido i $(i = 1, 2)$ y el número de contactos en la mezcla.

$$\theta_i = \frac{s_i r_i N_i}{srN} \tag{5.20}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL

Fracción de segmentos

Es el cociente entre el número de segmentos en el líquido i $(i = 1, 2)$ y el número de segmentos en la mezcla.

$$\varphi_i = \frac{r_i N_i}{rN} \tag{5.21}$$

Fracción molar

Se define de la forma habitual como el cociente entre el número de moléculas en el líquido i $(i = 1, 2)$ y el número de moléculas en la mezcla.

$$x_i = \frac{N_i}{N} \tag{5.22}$$

5.2.2. Hipótesis. Reglas de Mezcla

Segmentos

El número de segmentos en la mezcla es la suma del número de segmentos en cada uno de los líquidos puros.

$$rN = \sum r_i N_i \tag{5.23}$$

$$r = \frac{\sum r_i N_i}{N} = \sum r_i x_i \tag{5.24}$$

Contactos

El número de puntos de contacto en la mezcla es la suma del número de puntos de contacto en cada uno de los líquidos puros.

$$srN = \sum s_i r_i N_i \tag{5.25}$$

$$s = \frac{\sum s_i r_i N_i}{rN} = \sum s_i \varphi_i \tag{5.26}$$

Grados de libertad

El número de grados de libertad externos en la mezcla es la suma del número de grados de libertad externos en cada uno de los líquidos puros.

$$crN = \sum c_i r_i N_i \tag{5.27}$$

$$c = \frac{\sum c_i r_i N_i}{rN} = \sum c_i \varphi_i \tag{5.28}$$

Volumen Compacto

Se asume que el volumen compacto de los segmentos en la mezcla, así como en los líquidos puros, es el mismo.

$$v_s^* = v_{s,i}^* \tag{5.29}$$

Esta regla de mezcla no fue planteada de forma explicita en los primeros artículos [104, 105]. Sin embargo, sí que aparece en el segundo artículo de 1965 [106], donde Flory se ve obligado a confirmarla de forma explícita con las siguientes palabras [106, p.1842]:

> "As inspection of the relationships in the preceding paper will show, explicit definition of the segment or element having the core volumen $\nu^* = v_1^*/r_1 = v_2^*/r_2$ is unnecessary. It suffices to specify the ratio $r_1/r_2 = v_1^*/v_2^*$ [...]"

Energía interna. Mezcla al azar

Los puntos de contacto de la mezcla interaccionan por parejas, distinguiéndose tres posibilidades:

- los dos puntos de contacto pertenecen a moléculas del primer líquido. Designamos la energía de estas interacciones como $-\eta_{11}/v_s$. Se designará al número de estas interacciones como A_{11}.
- los dos puntos de contacto pertenecen a moléculas del segundo líquido. Designamos la energía de estas interacciones como $-\eta_{22}/v_s$. Se designará al número de estas interacciones como A_{22}.
- los dos puntos de contacto pertenecen a moléculas diferentes. En este caso, designaremos la energía de estas interacciones como $-\eta_{12}/v_s$ y su número como A_{12}.

Se admitirá que $\eta_{11} = \eta_1$ y $\eta_{22} = \eta_2$; es decir, que la energía de las interacciones entre moléculas iguales de la mezcla es la misma que tendría en el líquido puro. En cambio, el parámetro η_{12} será característico de la mezcla.

De acuerdo con esta notación la energía interna de la mezcla se escribe como:

$$E_0 = -\left(A_{11}\frac{\eta_{11}}{v_s} + A_{22}\frac{\eta_{22}}{v_s} + A_{12}\frac{\eta_{12}}{v_s}\right) \tag{5.30}$$

Los valores de A_{11}, A_{22} y A_{12} deben ser compatibles con el número de puntos de contacto del primer y del segundo líquido en la mezcla. Esta ligadura

se expresa matemáticamente como:

$$2A_{11} + A_{12} = s_1 r_1 N_1 \tag{5.31}$$
$$2A_{22} + A_{12} = s_2 r_2 N_2 \tag{5.32}$$

El sistema de ecuaciones permite escribir la expresión de la energía interna como:

$$E_0 = -\frac{srN}{2v_s}\left(\theta_1\eta_{11} + \theta_2\eta_{22} - \frac{A_{12}}{srN}\Delta\eta\right) \tag{5.33}$$

Donde

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \tag{5.34}$$

Por lo tanto, la energía interna de la mezcla es función de dos parámetros característicos de la mezcla: A_{12} y $\Delta\eta$. Flory deseaba que su modelo tuviera el menor número de parámetros posible, por lo que estimó el valor de A_{12} utilizando la hipótesis de ***mezcla al azar***, según la cual, dado un punto de contacto, el resto de los puntos de contacto de la mezcla tienen la misma probabilidad de formar con este una interacción.

La siguiente ecuación expresa la probabilidad de formación de una interacción entre puntos de contacto de líquidos diferentes, bajo la aproximación de que el número de puntos de contacto es muy grande.

$$P_{12} = \frac{s_1 r_1 N_1 \; s_2 r_2 N_2}{(srN)^2} = \theta_1\theta_2 \tag{5.35}$$

Es decir, bajo la aproximación de que el número de interacciones entre contactos de líquidos diferentes A_{12} es pequeño frente al número total del contactos srN, se puede asumir que A_{12} sigue una distribución de probabilidad binomial de probabilidad P_{12}. La siguiente expresión da el valor esperado de esta distribución:

$$\bar{A}_{12} = srNp_{12} = srN\theta_1\theta_2 \tag{5.36}$$

En consecuencia Flory toma como hipótesis que la energía interna de la mezcla viene dada por la siguiente expresión:

$$E_0 = -\frac{srN}{2v_s}\left(\theta_1\eta_{11} + \theta_2\eta_{22} - \theta_1\theta_2\Delta\eta\right) \tag{5.37}$$

En cuanto al parámetro $\Delta\eta$, Flory decide sustituirlo por el que, en adelante, será denominado ***parámetro energético de la mezcla*** χ_{12}.

$$\chi_{12} = \frac{s_1\Delta\eta}{2v_s^*} \tag{5.38}$$

Lo define de esta forma, en analogía con la definición de p^*, ecuación (5.13).

5.2.3. Magnitudes Características

A partir de las reglas de mezcla expuestas en el apartado anterior es posible derivar las siguientes expresiones para las *magnitudes características de la*

mezcla:

$$v_m^* = \quad rv_s^* \quad = v_{m,1}^* x_1 + v_{m,2}^* x_2 \tag{5.39}$$

$$T^* = \quad \frac{s\eta}{2v_s^* ck} \quad = \frac{\varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \theta_2 \chi_{12}}{\frac{\varphi_1 p_1^*}{T_1^*} + \frac{\varphi_2 p_2^*}{T_2^*}} \tag{5.40}$$

$$p^* = \quad \frac{s\eta}{2v_s^{*2}} \quad = \varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \theta_2 \chi_{12} \tag{5.41}$$

5.3. Determinación de los Parámetros Característicos de un Líquido Puro

En este apartado se estudiará el procedimiento propuesto por Flory para la determinación de los parámetros característicos de un líquido puro. Un estudio del citado procedimiento y de la precisión del mismo aparece en el Trabajo de Licenciatura del presente autor, referencia [112, capítulo II.1]. Podrá encontrar las derivaciones matemáticas aquí omitidas, así como algunos ejemplos numéricos.

5.3.1. Coeficientes Térmicos

Las siguientes expresiones permiten determinar los parámetros característicos de un líquido a partir de su volumen molar y sus coeficientes térmicos. Se derivan de la ecuación de estado de Flory, ecuación (5.18), y de las definiciones de los coeficientes térmicos, apartado (C.2.1).

$$v_m^* = v_m \left(\frac{3T\alpha + 3(1 - 2p\kappa_T)}{4T\alpha + 3(1 - 2p\kappa_T)} \right)^3 \tag{5.42}$$

$$p^* = (T\gamma - p)\bar{v}^2 \tag{5.43}$$

$$T^* = T \left(\frac{\bar{v}^{4/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} \right) \left(\frac{1}{1 + p\bar{v}^2} \right) \tag{5.44}$$

5.3.2. Aproximación $\bar{p} \approx 0$

Si bien las ecuaciones anteriores permiten determinar los parámetros característicos de forma exacta, el procedimiento propuesto por Flory hace uso de la aproximación $\bar{p} \approx 0$, de modo que las expresiones anteriores se reducen a:

$$v_m^* = v_m \left(\frac{3T\alpha_{\bar{p}\approx 0} + 3}{4T\alpha_{\bar{p}\approx 0} + 3} \right)^3 \tag{5.45}$$

$$p^* = T\gamma_{\bar{p}\approx 0}\bar{v}^2 \tag{5.46}$$

$$T^* = T \left(\frac{\bar{v}_{\bar{p}\approx 0}^{4/3}}{\bar{v}_{\bar{p}\approx 0}^{1/3} - 1} \right) \tag{5.47}$$

5.3.3. Precisión del Procedimiento

En el mencionado Trabajo de licenciatura [112, capítulo II.1] encontrará una comparación de los resultados obtenidos de las expresiones con y sin la aproximación $\bar{p} \approx 0$, lo que permite establecer un criterio sobre la precisión con la que deben publicarse los parámetros característicos.

La precisión del *volumen característico* v_m^* determinada por este procedimiento es de $0{,}01 cm^3/mol$; la precisión de la *presión característica* p^*, $0{,}2 J/cm^3$ y la precisión de la *temperatura característica* T^*, $3\,K$.

5.4. Determinación de la Fracción de Segmentos

El cálculo de la *fracción de segmentos* φ_i es un prerrequisito de otros muchos cálculos, como por ejemplo, los cálculos de la entalpía y el volumen de exceso.

Entre las reglas de mezcla que se han adoptado, la relación (5.29), que establece la igualdad de los volúmenes compactos de los segmentos de la mezcla y de los líquidos puros, permite operar la definición de fracción de segmentos, ecuación (5.21), hasta la forma siguiente:

$$\varphi_i = \frac{v_{m,i}^* x_i}{v_{m,1}^* x_1 + v_{m,2}^* x_2} \tag{5.48}$$

5.5. Determinación de la Fracción de Contactos

También es necesario el cálculo de la *fracción de puntos de contacto* θ_i. Para su determinación, Flory define un nuevo parámetro, que en adelante se designará como ***parámetro geométrico de la mezcla*** S_{12} y está definido por la expresión:

$$S_{12} = \frac{s_1}{s_2} \tag{5.49}$$

La fracción de puntos de contacto escrita en función del parámetro geométrico S_{12}:

$$\theta_2 = \frac{\varphi_2}{\varphi_2 + S_{12}\varphi_1} \tag{5.50}$$

Flory propone el siguiente procedimiento para estimar S_{12}. Supone que las moléculas en los líquidos son *moléculas esféricas* de volumen compacto $v_{m,i}^*$ y que el número de contactos de estas moléculas esféricas $r_i s_i$ es proporcional su superficie; esto se expresa matemáticamente por medio de la ecuación (5.51). Por otro lado, de la hipótesis de la igualdad de los volúmenes compactos de los segmentos en la mezcla y en los líquidos puros, ecuación (5.29), se deriva la relación (5.52). Dividiendo ambas expresiones se obtiene una relación para S_{12}.

$$\frac{r_1 s_1}{r_2 s_2} = \left(\frac{v_{m,1}^*}{v_{m,2}^*}\right)^{2/3} \tag{5.51}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_{m,1}^*}{v_{m,2}^*} \tag{5.52}$$

$$S_{12} = \left(\frac{v_{m,1}^*}{v_{m,2}^*}\right)^{-1/3} \tag{5.53}$$

5.6. Determinación de la Entalpía de Exceso

Admitiendo el convenio de identificar entalpía con energía interna, la *entalpía molar de exceso* H_m^E se determina por medio de la siguiente expresión:

$$H_m^E = \frac{E_0(mezcla) - E_0(liquido\,1) - E_0(liquido\,2)}{N} \tag{5.54}$$

Y sustituyendo las expresiones que ha sido obtenidas para el modelo de Flory

$$H_m^E = x_1 p_1^* v_{m,1}^* \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}}\right) + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}}\right) + \frac{x_1 v_{m,1}^* \theta_2 \chi_{12}}{\bar{v}} \tag{5.55}$$

5.7. Determinación del Volumen de Exceso

De la ecuación de estado de Flory, ecuación (5.19), aplicada a una mezcla, es posible determinar su volumen y por tanto también su *volumen molar de exceso.*

$$V_m^E = v_m - (v_{m,1}x_1 + v_{m,2}x_2) \tag{5.56}$$

5.8. Determinación de la Entalpía de Exceso a Alta Dilución

En el anteriormente mencionado Trabajo de Licenciatura [112] se puso de manifiesto una dificultad en el cálculo de la entalpía de exceso para concentraciones a *alta concentración.*

En algunas referencias científicas que hacen uso del modelo de Flory, es habitual publicar el volumen característico v_m^*, la presión característica p^* y la temperatura característica T^* de cada componente en una mezcla. Analizando la ecuaciones del apartado (5.3.2), podrá comprobar que basta con publicar v_m^* y p^*, ya que conocidos ambos es posible determinar T^* por medio de la ecuación (5.47).

Supóngase el siguiente caso. Se determinan las magnitudes características $v_{m,i}^*$, p_i^* y T_i^* de los componentes de una mezcla según el procedimiento descrito en el apartado (5.3.2) y siguiendo el convenio habitual se truncan los valores de estos parámetros característicos a la precisión indicada en el apartado (5.3.3). Puesto que T_i^* es función de $v_{m,i}^*$ y p_i^*, el valor truncado de T_i^* deja de ser consistente con los valores truncados de $v_{m,i}^*$ y p_i^*. A la hora de calcular la entalpía de exceso, ecuación (5.55), este minúsculo error se ve amplificado en aquellos términos donde aparecen los factores $x_i p_i^* v_{m,i}^*$. Estos factores toman un valor del orden de $50000\,J/mol$, que se traduce en un error en la entalpía de exceso del orden de $1J/mol$. Si bien este error es muy pequeño, no sería aceptable en sistemas como los estudiados en el citado Trabajo de Licenciatura [112], donde las entalpías de exceso no superaban en algún caso los $6\,J/mol$ en valor absoluto.

Por todo lo dicho, se recomienda que ***para el cálculo de la entalpía de exceso únicamente se utilicen los valores del volumen característico*** $v_{m,i}^*$ ***y la presión característica*** p_i^*, o en su defecto, que ***se calcule el valor de la temperatura característica*** T_i^* ***para que sea consistente con los valores truncados de*** $v_{m,i}^*$ ***y*** p_i^*.

5.9. Estudio de la Hipótesis de Mezcla al Azar

A continuación se introduce un interpretación del parámetro energético χ_{12} que permite evaluar si una mezcla verifica la *hipótesis de mezcla al azar*. El parámetro χ_{12} en el modelo de Flory es una magnitud característica de la mezcla que debiera ser independiente de la composición de mezcla. Se demostrará que cuando se admite que una mezcla no verifica la hipótesis de mezcla al azar, este parámetro χ_{12} no es constante.

Como colofón a este apartado, se introducirán dos procedimientos que permiten de forma analítica el cálculo del parámetro energético χ_{12} en función de la entalpía o del volumen de exceso, lo que permite representar χ_{12} para diferentes composiciones y de este modo, evaluar la hipótesis de mezcla al azar.

5.9.1. Interpretación de χ_{12}

Se deriva de la ecuación (5.33), que expresa la energía interna de una mezcla, y de la definición del parámetro energético χ_{12}, ecuación (5.38), la siguiente relación:

$$E_0 = -\frac{srN}{2v_s}\left(\theta_1\eta_{11} + \theta_2\eta_{22}\right) - A_{12}\frac{\chi_{12}v_s^{*2}/s_1}{v_s} \tag{5.57}$$

Donde A_{12} es el número de interacciones entre puntos de contacto de líquidos diferente.

La ecuación anterior se deriva de aplicar todas las hipótesis del modelo de Flory salvo la *hipótesis de mezcla al azar*. Cuando se aplica la hipótesis de mezcla al azar, ecuación (5.36), entonces se reduce a:

$$E_0 = -\frac{srN}{2v_s}\left(\theta_1\eta_{11} + \theta_2\eta_{22}\right) - srN\theta_1\theta_2\frac{\chi_{12}(Flory)v_s^{*2}/s_1}{v_s} \tag{5.58}$$

Igualando ambas expresiones se obtiene la relación:

$$A_{12}\chi_{12} = srN\theta_1\theta_2\chi_{12}(Flory) \tag{5.59}$$

Considérense las mezclas de dos líquidos puros y las medidas de su entalpía de exceso. El parámetro energético de la mezcla puede ser determinado por correlación de todas estas medidas, valor que se denotará como χ_{12}, o bien, calculado para cada medida, valor que se designará como $\chi_{12}(x)$. Si todas las hipótesis del modelo de Flory, incluida la de mezcla al azar, fuesen válidas, los valores del parámetro energético χ_{12} y $\chi_{12}(x)$ serían el mismo. Ahora supóngase que la hipótesis de mezcla al azar no se verifica y que χ_{12} y $\chi_{12}(x)$ no coinciden. En esta situación, dos casos son posibles:

- $\chi_{12}(x) > \chi_{12}$, lo que implica $A_{12} < srN\theta_1\theta_2$. Es decir el número de interacciones entre contactos de moléculas diferentes es *menor* que el predicho bajo la hipótesis de mezcla al azar.

- $\chi_{12}(x) < \chi_{12}$, lo que implica $A_{12} > srN\theta_1\theta_2$. Es decir el número de interacciones entre contactos de moléculas diferentes es *mayor* que el predicho bajo la hipótesis de mezcla al azar.

En el razonamiento anterior se ha admitido implícitamente que el valor correlacionado por el modelo de Flory del parámetro energético χ_{12} es el valor

real para la mezcla, mientras que las variaciones en los valores calculados para cada composición $\chi_{12}(x)$ son resultado de que la hipótesis de mezcla al azar no se verifica.

5.9.2. Expresión Analítica de χ_{12} en función de H_m^E

El siguiente procedimiento permite determinar de forma analítica el parámetro energético χ_{12} de una mezcla a partir de una única medida de la entalpía de exceso H_m^E. El procedimiento se inspiró en el expuesto por Howell [113] para la determinación de la entalpía de exceso a composición equimolar.

Como resultado previo a la demostración que sigue es necesario manipular la expresión de la entalpía de exceso H_m^E dada por la ecuación (5.55):

$$H_m^E = \frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^*}{\bar{v}_1} + \frac{x_2 p_2^* v_{m,2}^*}{\bar{v}_2} + \frac{1}{\bar{v}}(x_1 p_1^* v_{m,1}^* + x_2 p_2^* v_{m,2}^* - x_1 v_{m,1}^* \theta_2 \chi_{12}) \quad (5.60)$$

Igualmente, es necesario manipular la expresión de la temperatura característica T^* de la mezcla, ecuación (5.40), para incluir la expresión de la fracción de segmentos en función de los volúmenes característicos $v_{m,i}^*$, ecuación (5.48).

$$T^* = \frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^* + x_2 p_2^* v_{m,2}^* - x_1 v_{m,1}^* \theta_2 \chi_{12}}{\frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^*}{T_1^*} + \frac{x_2 p_2^* v_{m,2}^*}{T_2^*}} \quad (5.61)$$

Combinando ambas expresiones, se deriva una nueva relación para la entalpía de exceso H_m^E:

$$H_m^E = \frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^*}{\bar{v}_1} + \frac{x_2 p_2^* v_{m,2}^*}{\bar{v}_2} + \frac{1}{\bar{v}\bar{T}}(x_1 p_1^* v_{m,1}^* \bar{T}_1 + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \bar{T}_2) \quad (5.62)$$

El procedimiento consta de los siguientes pasos:

1. ***Determinación de*** $\bar{v}\bar{T}$. Despejando de la ecuación (5.62) se obtiene la siguiente relación:

$$\bar{v}\bar{T} = \frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^* \bar{T}_1 + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \bar{T}_2}{\frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^*}{\bar{v}_1} + \frac{x_2 p_2^* v_{m,2}^*}{\bar{v}_2} - H_m^E} \quad (5.63)$$

2. ***Determinación de*** $\bar{v}$. Despejando de la ecuación de estado de Flory en la aproximación $\bar{p} \approx 0$, ecuación (5.19) se obtiene:

$$\bar{v} = \left(\frac{1}{1 - \bar{v}\bar{T}}\right)^3 \quad (5.64)$$

3. ***Determinación de*** $\bar{T}$. Dividiendo las expresión (5.63), que da $\bar{v}\bar{T}$, entre la expresión (5.63), que da $\bar{v}$, se obtiene $\bar{T}$.

$$\bar{T} = \frac{\bar{v}\bar{T}}{\bar{v}} = \frac{\frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^* \bar{T}_1 + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \bar{T}_2}{\frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^*}{\bar{v}_1} + \frac{x_2 p_2^* v_{m,2}^*}{\bar{v}_2} - H_m^E}}{\left(\frac{1}{1-\bar{v}\bar{T}}\right)^3} \quad (5.65)$$

4. ***Determinación de*** χ_{12}. Despejando χ_{12} de la ecuación (5.61), que da la temperatura característica T^* se deriva:

$$\chi_{12} = \frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^* \left(1 - \frac{\bar{T}_1}{\bar{T}}\right) + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \left(1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}}\right)}{x_1 v_{m,1}^* \theta_2} \tag{5.66}$$

Un procedimiento similar permite determinar de forma analítica la entalpía de exceso sin la aproximación $\bar{p} \approx 0$.

5.9.3. Expresión Analítica de χ_{12} en función de V_m^E

El procedimiento para determinar de forma analítica el parámetro energético χ_{12} de una mezcla a partir de una única medida del volumen de exceso V_m^E es mucho más sencillo.

1. ***Determinación de*** $\bar{v}$. Directamente de la definición de volumen reducido se obtiene:

$$\bar{v} = \frac{x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2} + V_m^E}{x_1 v_{m,1}^* + x_2 v_{m,2}^*} \tag{5.67}$$

2. ***Determinación de*** $\bar{T}$. Simplemente, aplicar la ecuación de estado de Flory en la aproximación $\bar{p} \approx 0$, ecuación (5.19):

$$\bar{T} = \frac{\bar{v}^{1/3} - 1}{\bar{v}^{4/3}} \tag{5.68}$$

3. ***Determinación de*** χ_{12}. Despejando χ_{12} de la ecuación (5.61), que da la temperatura característica T^* se deriva:

$$\chi_{12} = \frac{x_1 p_1^* v_{m,1}^* \left(1 - \frac{\bar{T}_1}{\bar{T}}\right) + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \left(1 - \frac{\bar{T}_2}{\bar{T}}\right)}{x_1 v_{m,1}^* \theta_2} \tag{5.69}$$

5.10. Conclusiones

- Se ha esclarecido cuáles son las hipótesis sobre las que se construye el modelo de Flory tanto para líquidos puros como para sus mezclas.
- Estudiando la aproximación de presión nula, $\bar{p} \approx 0$, se ha establecido cuál es la precisión de los parámetros característicos v_m^*, p^* y T^* de un líquido puro.
- Se ha demostrado la necesidad de calcular la entalpía de exceso a partir de $v_{m,i}^*$ y p_i^* exclusivamente, ya que los errores de truncamiento pueden hacer que el valor de T_i^* sea inconsistente generándose un error del orden de 1 J/mol.
- Se ha introducido una interpretación del parámetro energético de la mezcla χ_{12} que permite evaluar la hipótesis de mezcla al azar.
- Se ha derivado un expresión analítica que permite determinar χ_{12} en función de la entalpía o del volumen de exceso. Estas ecuaciones junto con la interpretación anterior del χ_{12} permiten evaluar la hipótesis de mezcla al azar.

Capítulo 6

H_m^E en la Aproximación Cero de DISQUAC

BIBLIOTECA VIRTUAL

El libro de Guggenheim [114] se ha convertido en un clásico de las teorías estadísticas de aleaciones y mezclas líquidas. En él, se introducen conceptos fundamentales como los de *estructura cuasicristalina*, *mezcla al azar* y *aproximación cuasiquímica*.

En una obra anterior, editada por primera vez en el año 1939 y dedicada a la Termodinámica Estadística, Fowler y Guggenheim [115], exponen en detalle una gran cantidad de los resultados conocidos en la época sobre mezclas. Especialmente esclarecedora, es la clasificación que proponen para las mezclas líquidas:

Líquidos Normales. Son aquellos en los que la proximidad entre moléculas no perturba sus grados internos de libertad de forma apreciable. Este hecho permite separar la función de partición en dos contribuciones, una que da cuenta de estos grados internos de libertad y otra que da cuenta de la translación de los centros de masas de la moléculas.

En un líquido normal las moléculas pueden interaccionar por medio de fuerzas dispersivas y de fuerzas dipolo-dipolo. Mientras que las primeras poseen una simetría esférica, las segundas exhiben direcciones privilegiadas. Este hecho se manifiesta en las propiedades de estos líquidos y sus mezclas, y en los modelos utilizados para su estudio:

- Si predominan las interacciones dispersivas, entonces las mezclas son estudiadas con modelos construidos sobre la hipótesis de mezcla al azar.
- Si predominan las interacciones dipolo-dipolo, entonces los modelos aplicados hacen uso de la aproximación cuasiquímica.

Líquidos Asociados. En este tipo de líquidos, algunos grados internos de libertad se ven perturbados, algunas rotaciones pueden llegar a congelarse y algunos átomos de moléculas diferentes pueden llegar a unirse tan fuertemente que se habla de la formación de un enlace químico.

Esta definición de líquido asociado es tan general que dentro de la misma se observan comportamientos muy diferentes. Guggenheim y Fowler citan

un estudio no publicado de Bernal, donde se afirma que las propiedades de un líquido asociado dependen no tanto del número de enlaces que cada molécula en el líquido puede formar como del número efectivo de enlaces formados:

- Si cada molécula forma un único enlace, el caso de asociación más sencillo, el líquido contendrá complejos bimoleculares. Este es el caso de los del propanol, butanol, pentanol, ...
- Si cada molécula forma dos enlaces, pueden darse dos casos, que las moléculas formen anillos cerrados como en el caso del ácido fluorhídrico, o que formen cadenas abiertas. En el primer caso, el líquido asociado se comporta como un *líquido normal* aunque con un peso molecular superior, mientras que en el segundo caso, el líquido será muy viscoso debido a la formación de las cadenas moleculares.
- Si el número de enlaces formados es tres o superior, la asociación entre moléculas se extiende a todo el líquido. Estos líquidos suelen mostrar un comportamiento anómalo del coeficiente de dilatación térmica, ser muy viscosos y tener una tensión superficial baja. Admiten estados metaestables subenfriados que cristalizan fácilmente.

El número de enlaces que forma una molécula en un líquido asociado puede ser determinado por difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Se ha comprobado que en el caso del hielo este número es 4 y en el agua de 0 a $100\,^0C$ varía de 3 a 2.

El modelo de Flory, expuesto en el capítulo (5), se aplica a mezclas de *líquidos normales*, que verifican la hipótesis de ***mezcla al azar***. Estas mezclas se caracterizan por que los líquidos que las componen presentan una polaridad similar. Es el caso de las mezclas entre aminas terciarias y n-alcanos, estudiadas en la presente memoria doctoral. Guggenheim, en su *modelo de cuasired*, formuló matemáticamente la hipótesis de mezcla al azar a través de la siguiente ecuación:

$$(\bar{X})^2 = (N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X}) \tag{6.1}$$

o equivalentemente:

$$\bar{X} = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \tag{6.2}$$

donde N_A y N_B es el número de moléculas de los líquidos A y B en la mezcla, $\bar{X}$ es el número promedio de interacciones entre moléculas de líquidos diferentes en la mezcla, $\frac{1}{2}(N_A - \bar{X})$ es el número promedio de interacciones entre moléculas del líquido A en la mezcla y $\frac{1}{2}(N_B - \bar{X})$, el número promedio de interacciones entre moléculas del líquido B en la mezcla. En la sección (5.2.2), del capítulo dedicado al modelo de Flory, se discute brevemente el significado físico de esta aproximación.

Para estudiar las mezclas entre líquidos que difieren de manera apreciable en su polaridad, se introdujo la denominada ***aproximación cuasiquímica***. En el libro que escribieron Fowler y Guggenheim [115] la aproximación cuasiquímica se expresa matemáticamente a través de la ecuación:

$$(\bar{X})^2 = (N_A - \bar{X})(N_B - \bar{X}) \exp\left(-\frac{2\omega_{AB}}{zkT}\right) \tag{6.3}$$

donde $2\omega_{AB}$ da cuenta de la energía promedio necesaria para romper una interacción AA y una interacción BB, y formar dos interacciones AB; z es el número de coordinación. En un *modelo de cuasired* se admite que las moléculas del líquidos se disponen en los puntos de una red cristalina, tal como sucedería en un sólido. Sin embargo, se impone que las moléculas del líquido sólo puedan interaccionar con sus moléculas vecinas más próximas. El número de estas moléculas vecinas se denomina *número de coordinación*.

El modelo ***DISQUAC*** [116–118] parte del *modelo de cuasired* tal como lo formula Guggenheim en su libro [114] y lo modifica para incluir tres ideas:

1. ***Modelo de contribución de grupos.***

   Los modelos de mezclas líquidas terminan expresando sus propiedades termodinámicas en función de uno o varios parámetros característicos de la mezcla. Parámetros de los que, en general, se desconoce como estimarlos, y deben ser ajustados. En cambio, para el caso de mezclas entre compuestos orgánicos, es posible formular modelos que expresan su comportamiento como resultado de las interacciones entre grupos funcionales. Este tipo de modelos se denominan *modelos de contribución de grupos* y suponen un ahorro significativo del número de parámetros ajustables.

   DISQUAC es un modelo de contribución de grupos y forma parte de la estrategia definida en el vasto proyecto de investigación *TOM* (*Thermodynamics of Organic Mixtures*). Este proyecto, definido en las referencias [119,120] intenta caracterizar de una forma sistemática los principales grupos funcionales.

2. ***Interacción a través de superficies de contacto.***

   La segunda idea incluida es que la energía de interacción entre grupos funcionales es proporcional a su superficie. Para estimar la superficie así como el volumen de estos grupos funcionales, *DISQUAC* adopta el *método de Bondi* [121, 122].

3. ***Contribución dispersiva y contribución cuasiquímica.***

   Y por último, *DISQUAC* establece que las propiedades de las mezclas son resultado de dos contribuciones:

   - Una contribución denominada *dispersiva* que es resultado de considerar que se verifica la hipótesis de *mezcla al azar*.
   - Y una contribución denominada *cuasiquímica* que resulta de considerar que se verifican las hipótesis de la *aproximación cuasiquímica*.

Como parte de los resultados de la presente tesis doctoral, se desea evaluar, en las mezclas *amina terciaria + n-alcano*, la validez de la hipótesis de mezcla al azar. Tanto el *modelo de Flory* como la *contribución dispersiva del modelo DISQUAC* permiten verificar la mencionada hipótesis. Sin embargo, no debe olvidarse que el modelo de Flory tiene en cuenta además una posible contribución, resultado de la diferencia en tamaño de las moléculas en la mezcla. Por otro lado, el modelo *DISQUAC* incluye el concepto de grupo funcional.

A continuación encontrará un breve esbozo del *modelo de cuasired* tal como lo formuló Guggenheim. Tiene como único propósito justificar el concepto de *aproximación cuasiquímica* que posteriormente aparece en la formulación

del *modelo DISQUAC*. Solamente se derivarán las ecuaciones necesarias para obtener la entalpía de exceso, puesto son los únicos datos que han sido correlacionados.

6.1. Esbozo del Modelo de Cuasired de Guggenheim

Los detalles del modelo de cuasired de Guggenheim se encuentran en el libro [114]. En esta sección, se listan las hipótesis fundamentales del modelo. Únicamente se discutirán en detalle los argumentos que conducen a la aproximación cuasiquímica.

6.1.1. Hipótesis Fundamentales

1. ***El término*** pV***.*** Tanto en líquidos como en sólidos el término pV que aparece en las relaciones termodinámica entre la energía interna y la entalpía, o entre la función de Helmholtz y la función de Gibbs es despreciable. De modo que:

$$H = U + pV \approx U \tag{6.4}$$
$$G = F + pV \approx F \tag{6.5}$$

2. ***Separación de los grados internos de libertad.*** Se admite que los grados internos de libertad de la molécula no se ven perturbados apreciablemente por la interacción con el resto de las moléculas. De modo que la función de partición es separable como sigue:

$$Q = Q_{int} Q_{tr} \tag{6.6}$$

   donde Q_{int} es la parte de la función de partición que da cuenta de los grados internos de libertad de las moléculas y Q_{tr} es la parte que da cuenta del movimiento de sus centros de masas.

3. ***Estructura cuasicristalina.*** Se admite que el líquido presenta una estructura cuasicristalina. Con ello se afirma que sus moléculas se disponen en los puntos de una red cristalina, tal como sucedería en un sólido. Sin embargo, se impone que las moléculas del líquido sólo puedan interaccionar con sus moléculas vecinas más próximas. El número de estas moléculas vecinas se denomina *número de coordinación* y se representa por z.

   Con el fin de simplificar el modelo se admitirá también que tanto los líquidos puros como su mezcla poseen la misma estructura cuasicristalina. Esto facilitará el cálculo de las magnitudes de exceso, pero impone que las moléculas a mezclar tengan un tamaño similar.

   A continuación se detallan una serie de resultados que se derivan de la hipótesis de estructura cristalina.

   a) *Separación de la contribución configuracional.* La hipótesis de estructura cuasicristalina permite separar Q_{tr} en dos contribuciones: Ω, que da cuenta de las diferentes formas de ordenar las moléculas sobre los

puntos de la red, y Q_{ac}, que da cuenta de las vibraciones que pueden sufrir los centros de masas.

$$Q_{tr} = Q_{ac}\Omega \tag{6.7}$$

b) *Número de configuraciones.* El numero total configuraciones viene dado por la siguiente expresión:

$$\sum \Omega_c = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \tag{6.8}$$

expresión que se deriva de contar las formas de ordenar N_A moléculas y N_B moléculas en $N_A + N_B$ puntos de una red.

La expresión exacta del número de configuraciones para un valor dado de la energía interna es desconocida. Guggenheim propuso una expresión aproximada, de la cual es posible derivar la ecuación (6.3) que define la *aproximación cuasiquímica*. Este punto será estudiado en mas detalle en el siguiente apartado.

c) *Energía interna configuracional.* La energía interna de una configuración en particular viene dada por la expresión:

$$U_c = -N_A\chi_A - N_B\chi_B + X\omega \tag{6.9}$$

donde $N_A\chi_A$ es la energía interna de un líquido puro formado por N_A moléculas; $N_B\chi_B$, la energía interna de un líquido puro formado por N_B moléculas; X, el número de enlaces AB presentes en la mezcla y ω, que se denomina *energía de intercambio*, da cuenta del cambio de la energía interna resultado de la ruptura de enlaces AA y BB para la formación de enlaces AB.

6.1.2. Aproximación Cuasiquímica

Aunque el modelo de cuasired simplifica de una manera importante el aspecto de la *función de partición configuracional*, aún hoy se desconoce como se puede sumar de forma exacta:

$$\Omega = \sum_c g_c(N_A, N_B, X) \exp\left(\frac{N_A\chi_A + N_B\chi_B - X\omega}{kT}\right) \tag{6.10}$$

Es más, ni siquiera se conoce la expresión exacta del número de configuraciones para un valor dado de la energía interna, $g_c(N_A, N_B, X)$. Guggenheim en su libro [114] propone la siguiente aproximación.

Considérese la figura (6.1) que representa una estructura cuasicristalina formada por moléculas A y B. Los enlaces entre moléculas de la misma clase, AA o BB, se han representado con segmentos delgados, y los enlaces entre moléculas de clases diferentes, AB, con segmentos gruesos.

El número de configuraciones viene determinado por las diferentes formas de ordenar las moléculas A y B en esta estructura cuasicristalina. De hecho, el número total de configuraciones es conocido, ecuación (6.8). Lo que se desconoce es la expresión general que las relaciona con el número de interacciones entre moléculas diferentes X.

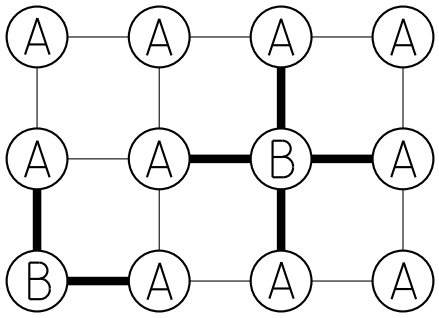


Figura 6.1: Ejemplo de estructura cuasicristalina.

Guggenheim propone que el número de configuraciones posibles para un valor dado de X es proporcional al número de formas diferentes de ordenar estas interacciones dentro de la estructura cuasicristalina:

$$g_c(N_A, N_B, X) \approx h(N_A, N_B) \frac{\left(\frac{1}{2}z(N_A + N_B)\right)!}{\left(\frac{1}{2}z(N_A - X)\right)!\left(\frac{1}{2}zX\right)!\left(\frac{1}{2}zX\right)!\left(\frac{1}{2}z(N_b - X)\right)!} \tag{6.11}$$

Donde $h(N_A, N_B)$ es el factor de proporcionalidad, el cual, se asume que no depende de X; $\frac{1}{2}z(N_A+N_B)$ es el número de interacciones en la mezcla; $\frac{1}{2}z(N_A - X)$, $\frac{1}{2}z(N_b - X)$, $\frac{1}{2}zX$ y $\frac{1}{2}zX$ es el número de interacciones AA, BB, AB y BA. Guggenheim decide que a la hora de contar configuraciones se obtiene una mejor aproximación si se distinguen las interacciones AB de las BA.

Conocida una expresión aproximada de $g_c(N_A, N_B, X)$, se hace posible continuar con el cálculo de la función de partición configuracional Ω. Con este fin se toma el sumatorio (6.10) y se aproxima por el mayor de sus sumandos. Esta técnica es habitual en los libros de texto de mecánica estadística, los cuales afirman que es justificable en sistemas con un gran número de partículas. Como resultado adicional de esta maximización se obtiene una expresión para el número más probable de interacciones entre moléculas diferentes, X. Esta expresión se conoce como ***aproximación cuasiquímica***.

$$X^2 = (N_A - X)(N_B - X) \exp\left(-\frac{2\omega}{zkT}\right) \tag{6.12}$$

6.2. Aproximación Cero del Modelo DISQUAC

El propósito de los anteriores apartados era introducir los conceptos de *estructura cuasicristalina*, *número de coordinación*, *mezcla al azar* y *aproximación cuasiquímica* sobre los que se construye el modelo *DISQUAC*. En los apartados que ahora siguen se presentan la notación, las hipótesis fundamentales, la contribución cuasiquímica y la contribución dispersiva del modelo *DISQUAC*. La exposición estará centrada en obtener la expresión que permite correlacionar la entalpía de exceso.

6.2.1. Definiciones

Considérese una mezcla líquida formada por moléculas. Se designa como $1, 2, \ldots, c$ a cada uno de los diferentes tipos de moléculas. Supóngase que cada molécula está formada a su vez por varios grupos funcionales. Se designa como $1, 2, \ldots, \sigma$ a cada uno de los diferentes tipos de grupos funcionales.

Magnitudes del líquido relativas a las moléculas

Sea N_i el número de moléculas del tipo i en la mezcla. Se definen el número total de moléculas en la mezcla, N, y la fracción molar del componente i en la mezcla, x_i, como:

$$N = \sum_i N_i \tag{6.13}$$

$$x_i = \frac{N_i}{N} \tag{6.14}$$

Sea q_i la superficie de contacto de una molécula del tipo i. Se definen la superficie de contacto en la mezcla, A, la superficie de contacto del tipo i en la mezcla, A_i, y la fracción de superficie del tipo i en la mezcla, ξ_i, como:

$$A = \sum_i N_i q_i \tag{6.15}$$

$$A_i = N_i q_i \tag{6.16}$$

$$\xi_i = \frac{A_i}{A} \tag{6.17}$$

Sea r_i el volumen de una molécula del tipo i. Se definen el volumen de la mezcla, V, el volumen de la moléculas del tipo i en la mezcla, V_i, y la fracción de volumen del componente i en la mezcla, ϕ_i:

$$V = \sum_i N_i r_i \tag{6.18}$$

$$V_i = N_i r_i \tag{6.19}$$

$$\phi_i = \frac{V_i}{V} \tag{6.20}$$

Estás definiciones establecen que el volumen de la mezcla coincide con el volumen de la mezcla ideal. Se suele decir que *DISQUAC* es un *modelo de red rígida.*

Magnitudes del líquido relativas a los grupos funcionales

Sea q_{si} la superficie de contacto de los grupos funcionales de tipo s en una molécula del tipo i. Se definen la superficie de contacto del tipo s en la mezcla, A_s, y la fracción de superficie del tipo s en la mezcla, α_s, como:

$$A_s = \sum_i N_i q_{si} \tag{6.21}$$

$$\alpha_s = \frac{A_s}{A} \tag{6.22}$$

Magnitudes de la molécula relativas a los grupos funcionales

Se define la fracción de superficie del tipo s en una molécula del tipo i, α_{si}, como:

$$\alpha_{si} = \frac{q_{si}}{q_i} \tag{6.23}$$

6.2.2. Hipótesis Fundamentales

DISQUAC es un modelo de cuasired como el modelo de Guggenheim esbozado en el apartado (6.1). Si bien, difiere del mismo en varios puntos:

- En vez de distribuir moléculas en los puntos de la cuasired, lo que se distribuyen son grupos funcionales.
- Estos grupos funcionales interaccionan por medio de sus superficies.
- Y aunque se utiliza del concepto de número de coordinación z, la interpretación que se pretende hacer del mismo difiere.

A continuación se detallan los resultados de estas modificaciones:

Superficies de Contacto

Cada una de las diferentes maneras de ordenar los grupos funcionales sobre la estructura cuasicristalina definen una *configuración*. Dada una configuración c, se define A_{ss}^c como el área de la superficie de contacto entre dos grupos funcionales del tipo s, y A_{st}^c como el área de la superficie de contacto entre un grupo funcional del tipo s y otro grupo funcional del tipo t, supuestos s y t distintos.

Asumiendo que la superficie de un grupo funcional del tipo s se encuentra en contacto, o bien con otra superficie del mismo tipo s, o bien con una superficie de un tipo diferente t, debe cumplirse la siguiente relación:

$$2A_{ss}^c + \sum_{t \neq s} A_{st}^c = A_s \tag{6.24}$$

Energía Interna Configuracional

El siguiente paso es suponer que la energía interna configuracional es el resultado de las interacciones entre los grupos funcionales y que cada una de estas interacciones contribuye en proporción a su superficie de contacto. Matemáticamente esta hipótesis se escribe así:

$$U^c = \sum_s A_{ss}^c \epsilon_{ss} + \sum_s \sum_{t>s} A_{st}^c \epsilon_{st} \tag{6.25}$$

Con el fin de simplificar la expresión anterior se define $A_{ts}^c = A_{st}^c$:

$$U^c = \sum_s A_{ss}^c \epsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{t \neq s} A_{st}^c \epsilon_{st} \tag{6.26}$$

Y la ***energía de intercambio*** $\Delta\epsilon_{st}$:

$$\Delta\epsilon_{st} = \epsilon_{st} - \frac{\epsilon_{ss} + \epsilon_{tt}}{2} \tag{6.27}$$

Utilizando la definición (6.27) y la ecuación (6.24) se obtiene la expresión definitiva de la energía interna configuracional:

$$U^c = \frac{1}{2}\sum_s A_s\epsilon_{ss} + \frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A^c_{st}\Delta\epsilon_{st} \tag{6.28}$$

Número de Configuraciones

Al igual que en el modelo de cuasired de Guggenheim, es necesario encontrar una relación entre el número de configuraciones y las áreas A^c_{ss} y A^c_{st} que determinan la energía interna configuracional. Con este fin, los autores del modelo *DISQUAC* introdujeron una expresión similar a la que permite a Guggenheim deducir la aproximación cuasiquímica, véase la ecuación (6.11). Reescribieron dicha ecuación de la siguiente forma:

$$g_c \approx h(N_A, N_B)\frac{\left(\frac{1}{2}zA\right)!}{\prod_s (zA^c_{ss})!\prod_s\prod_{s\neq t}\left(\frac{1}{2}zA^c_{st}\right)!} \tag{6.29}$$

Resulta delicado dar una interpretación a esta ecuación más allá de la semejanza matemática. No obstante, los autores del modelo *DISQUAC* propusieron las siguientes:

- el número de coordinación z sería el número de posibles orientaciones que pueden existir entre dos superficies de contacto.
- $\frac{1}{2}zA$ sería el número total de orientaciones.
- zA_{ss} sería el número de orientaciones para los contactos entre grupos funcionales del tipo s.
- Y zA_{st} sería el número de orientaciones para los contactos entre un grupo funcional del tipo s y otro del tipo t.

6.2.3. Contribución Cuasiquímica

Llegados a este punto se está en disposición de evaluar la *función de partición configuracional*.

$$\Omega = \sum_c g_c(z, A, A^c_{ss}, A^c_{st})\exp\left(\frac{-U^c}{kT}\right) \tag{6.30}$$

El procedimiento clásico aproxima el sumatorio anterior por el mayor de sus sumandos.

$$\begin{aligned}\Omega &\approx g_c(z, A, A^c_{ss}, A^c_{st})\exp\left(\frac{-U_c}{kT}\right)\Bigg|_{\text{máx}} \\ \Omega &\approx g(z, A, A_{ss}, A_{st})\exp\left(\frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\epsilon_{ss} + \frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A_{st}\Delta\epsilon_{st}}{kT}\right)\end{aligned} \tag{6.31}$$

donde A_{ss} y A_{st} son los valores de las áreas de contacto para aquella configuración que maximiza la expresión $g_c\exp\left(\frac{-U_c}{kT}\right)$.

Sin embargo, existe un procedimiento que permite expresar la función de partición configuracional de forma similar pero sin perder la exactitud. Este

procedimiento consiste en suponer que la energías ϵ_{ss} y $\Delta\epsilon_{st}$ son unas funciones desconocidas de la temperatura $\epsilon_{ss} = \omega_{ss}(T)$ y $\Delta\epsilon_{st} = \Delta\omega_{st}(T)$.

$$\Omega = g(z, A, A_{ss}, A_{st}) \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\omega_{ss}(T) + \frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A_{st}\Delta\omega_{st}(T)}{kT}\right) \quad (6.32)$$

donde A_{ss} y A_{st} son los valores de las áreas de contacto para aquella configuración que maximiza la expresión $g_c \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\omega_{ss}(T)+\frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A_{st}\Delta\omega_{st}(T)}{kT}\right)$.

Este procedimiento presenta dos ventajas:

- La ecuación (6.32) para la función de partición configuracional es exacta.
- La semejanza entre las ecuaciones (6.31) y (6.32) permite seguir interpretando $\Delta\omega_{st}(T)$ como la energía de intercambio de la interacción entre los grupos funcionales s y t.

Para hacer uso de la ecuación (6.32) es necesario determinar qué valores de A_{ss} y A_{st} maximizan la expresión $g_c \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\omega_{ss}(T)+\frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A_{st}\Delta\omega_{st}(T)}{kT}\right)$. A continuación se muestra el procedimiento seguido, donde será necesaria la aproximación de Stirling $\ln N! \approx N\ln N - N$.

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial A_{st}} = 0 \quad (6.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial A_{st}}\left(\ln g_c - \frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\omega_{ss}(T) + \frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A_{st}\Delta\omega_{st}(T)}{kT}\right) = 0 \quad (6.34)$$

$$-\frac{z}{2}\ln\left(\frac{A_{st}^2}{4A_{ss}A_{tt}}\right) - \frac{\Delta\omega_{st}(T)}{kT} = 0 \quad (6.35)$$

$$A_{st}^2 = 4A_{ss}A_{tt}(\eta_{st})^2 \quad (6.36)$$

$$\eta_{st} = \exp\left(-\frac{\Delta\omega_{st}(T)}{zkT}\right) \quad (6.37)$$

El problema de maximización se reduce a resolver el sistema de ecuaciones (6.24) y (6.36):

$$A_s = 2A_{ss} + \sum_{t\neq s} A_{st} \quad (6.38)$$

$$A_{st}^2 = 4A_{ss}A_{tt}(\eta_{st})^2 \quad (6.39)$$

Con este fin, se define el cambio de variables siguiente:

$$A_{ss} = \frac{1}{2}AX_s^2 \quad (6.40)$$

$$A_{st} = AX_sX_t\eta_{st} \quad (6.41)$$

que reduce el sistema de ecuaciones a:

$$X_s\left(X_s + \sum_{t\neq s} X_t\eta_{st}\right) = \alpha_s \quad (6.42)$$

Este es un sistema de ecuaciones no lineal que debe ser resuelto numéricamente. Sus soluciones permiten calcular $g(z, A, A_{ss}, A_{st})$, la función de partición configuracional Ω, la función de Helmholtz F y la energía de la mezcla U:

$$g \approx h(N_A, N_B)\frac{\left(\frac{1}{2}zA\right)!}{\prod_s (zA_{ss})! \prod_s \prod_{s\neq t} \left(\frac{1}{2}zA_{st}\right)!} \tag{6.43}$$

$$\Omega = g \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\omega_{ss}(T) + \frac{1}{2}\sum_s \sum_{t\neq s} A_{st}\Delta\omega_{st}(T)}{kT}\right) \tag{6.44}$$

$$F/kT = \ln\Omega \tag{6.45}$$

$$U/kT = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{kT}\right) = T\frac{\partial \ln\Omega}{\partial T} \tag{6.46}$$

6.2.4. Contribución Dispersiva

En este apartado se presentarán las ecuaciones que se obtienen en el límite $z \to \infty$, o equivalentemente $\eta_{st} \to 1$. También se comprobará, entre otras cosas, que dicho límite conduce a la hipótesis de *mezcla al azar*.

Comenzando por el procedimiento de maximización, el sistema de ecuaciones (6.38) y (6.39) se reduce a:

$$A_s^* = 2A_{ss}^* + \sum_{t\neq s} A_{st}^* \tag{6.47}$$

$$\left(A_{st}^*\right)^2 = 4A_{ss}^* A_{tt}^* \tag{6.48}$$

Se define el cambio de variables siguiente:

$$A_{ss}^* = \frac{1}{2}A\left(X_s^*\right)^2 \tag{6.49}$$

$$A_{st}^* = AX_s^* X_t^* \tag{6.50}$$

Con este cambio de variables, la solución del sistema de ecuaciones es:

$$X_s^* = \alpha_s \tag{6.51}$$

Llevando esta solución al cambio de variables, se obtiene una relación equivalente a la ecuación (6.2) que expresaba la hipótesis de mezcla al azar en el modelo de cuasired de Guggenheim.

$$A_{ss}^* = \frac{1}{2}A\left(\alpha_s\right)^2 \tag{6.52}$$

$$A_{st}^* = A\alpha_s\alpha_t \tag{6.53}$$

Por tanto, queda comprobado que el límite $z \to \infty$ conduce a la hipótesis de mezcla al azar. Las siguientes expresiones determinan $g(z, A, A_{ss}^*, A_{st}^*)$, la función de partición configuracional Ω^*, función de Helmholtz F^* y la energía interna U^* para este límite:

$$g^* \approx h(N_A, N_B)\frac{\left(\frac{1}{2}zA\right)!}{\prod_s (zA_{ss}^*)! \prod_s \prod_{s\neq t} \left(\frac{1}{2}zA_{st}^*\right)!} \tag{6.54}$$

$$\Omega^* = g^* \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\sum_s A_s\omega_{ss}(T) + \frac{1}{2}\sum_s\sum_{t\neq s} A^*_{st}\Delta\omega_{st}(T)}{kT}\right) \quad (6.55)$$

$$F^*/kT = \ln\Omega^* \quad (6.56)$$

$$U^*/kT = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F^*}{kT}\right) = T\frac{\partial \ln\Omega^*}{\partial T} \quad (6.57)$$

6.2.5. Correlación de la Entalpía de Exceso

En este apartado se combinarán las ecuaciones anteriores hasta llegar a una expresión de la entalpía de exceso para la contribución cuasiquímica del modelo *DISQUAC*. Se comentará sin excesivo detalle cómo se utiliza dicha expresión para correlacionar unas medidas de entalpía de exceso. Y rápidamente se pasará a determinar la correspondiente expresión para la contribución dispersiva. Téngase en cuenta que para estudiar las mezclas *amina terciaria + n-alcano* únicamente se necesita esta contribución.

A partir de las ecuaciones (6.43), (6.44) y (6.46), junto con el cambio de variable definido en las ecuaciones (6.40) y (6.41), y teniendo en cuenta que $\frac{\partial \ln\Omega}{\partial A_{st}} = 0$, ecuación (6.33), se deriva la siguiente expresión para la energía interna de una mezcla:

$$U/kT = \frac{1}{2}\sum_s A_s\left(-T\frac{\partial\omega_{ss}/kT}{\partial T}\right) + \frac{1}{2}A\sum_s\sum_{t\neq s} X_sX_t\eta_{st}\left(-T\frac{\partial\Delta\omega_{st}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.58)$$

$$U/kT = \frac{1}{2}\sum_s\sum_i N_iq_{si}\left(-T\frac{\partial\omega_{ss}/kT}{\partial T}\right) + \frac{1}{2}A\sum_s\sum_{t\neq s} X_sX_t\eta_{st}\left(-T\frac{\partial\Delta\omega_{st}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.59)$$

Análogamente se escribe la energía interna para cada uno de los componentes presentes:

$$U_i/kT = \frac{1}{2}\sum_s N_iq_{si}\left(-T\frac{\partial\omega_{ss}/kT}{\partial T}\right) + \frac{1}{2}A_i\sum_s\sum_{t\neq s} X_{si}X_{ti}\eta_{st}\left(-T\frac{\partial\Delta\omega_{st}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.60)$$

$$U_i/kT = \frac{1}{2}\sum_s N_iq_{si}\left(-T\frac{\partial\omega_{ss}/kT}{\partial T}\right) + \frac{1}{2}N_iq_i\sum_s\sum_{t\neq s} X_{si}X_{ti}\eta_{st}\left(-T\frac{\partial\Delta\omega_{st}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.61)$$

De modo que la energía de exceso viene dada por:

$$U^E/kT = \frac{U - \sum_i U_i}{kT} = \frac{1}{2}A\sum_s\sum_{t\neq s}\left(X_sX_t - \sum_i \xi_iX_{si}X_{ti}\right)\eta_{st}\left(-T\frac{\partial\Delta\omega_{st}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.62)$$

Es costumbre entre los autores que trabajan con el modelo *DISQUAC* introducir la notación siguiente:

$$g_{ss} = N_A\omega_{ss}(T) \quad (6.63)$$

$$g_{st} = N_A\Delta\omega_{st}(T) \quad (6.64)$$

$$\frac{h_{ss}}{kT} = N_A\left(-T\frac{\partial\omega_{ss}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.65)$$

$$\frac{h_{st}}{kT} = N_A\left(-T\frac{\partial\Delta\omega_{st}/kT}{\partial T}\right) \quad (6.66)$$

$$C_{st,1} = \frac{g_{st}(T_0)}{RT_0} \quad (6.67)$$

$$C_{st,2} = \frac{h_{st}(T_0)}{RT_0} \quad (6.68)$$

$$C_{st,3} = \frac{c_{p,st}(T_0)}{R} \quad (6.69)$$

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st,2}\left(\frac{T_0}{T}\right) - C_{st,3}\left(\frac{T_0}{T}-1\right) \quad (6.70)$$

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st,1} + C_{st,2}\left(\frac{T_0}{T}-1\right) + + C_{st,3}\left(\ln\left(\frac{T_0}{T}\right) - \frac{T_0}{T} + 1\right) \quad (6.71)$$

donde N_A es el número de Avogadro, $T_0 = 298{,}15\ K$ es la temperatura de referencia y T es la temperatura del sistema.

Con lo que, finalmente se puede concluir, que la *contribución cuasiquímica del modelo DISQUAC* se correlaciona a las medidas de la entalpía de exceso, por medio de la siguiente ecuación:

$$H_m^E = \frac{1}{2}\left(\sum_i q_i x_i\right)\sum_s\sum_{t\neq s}\left(X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti}\right)\eta_{st} h_{st} \quad (6.72)$$

donde η_{st}, X_s y X_{si} vienen dados por:

$$\eta_{st} = \exp\left(-\frac{g_{st}}{zRT}\right) \quad (6.73)$$

$$\alpha_s = X_s\left(X_s + \sum_{t\neq s} X_t\eta_{st}\right) \quad (6.74)$$

$$\alpha_{si} = X_{si}\left(X_{si} + \sum_{t\neq s} X_{ti}\eta_{st}\right) \quad (6.75)$$

Obsérvese que, en la expresión de la entalpía de exceso, se utilizan tanto los parámetros h_{st} como los parámetros g_{st}. Estos últimos aparecen en la definición de η_{st}, ecuación (6.73). Es costumbre correlacionar simultáneamente h_{st} y g_{st} a un conjunto de medidas de entalpías y energías de Gibbs de exceso. El caso de la *contribución dispersiva* es diferente, ya que al verificarse que $\eta_{st} \to 1$, la expresión de la entalpía de exceso sólo depende de los parámetros h^*_{st}.

$$H_m^{*E} = \frac{1}{2}\left(\sum_i q_i x_i\right)\sum_s\sum_{t\neq s}\left(\alpha_s\alpha_t - \sum_i \xi_i\alpha_{si}\alpha_{ti}\right)h^*_{st} \quad (6.76)$$

La ecuación anterior también puede escribirse como:

$$H_m^{*E} = \frac{1}{2}\left(\sum_i q_i x_i\right)\sum_i\sum_j \xi_i\xi_j h^*_{ij} \quad (6.77)$$

donde:

$$h_{ij}^{*} = -\frac{1}{2} \sum_{s} \sum_{t} \left(\alpha_{si} - \alpha_{sj}\right) \left(\alpha_{ti} - \alpha_{tj}\right) h_{st}^{*} \tag{6.78}$$

6.3. Conclusiones

El estudio que se ha llevado a cabo en el presente capítulo del modelo *DISQUAC* ha permitido esclarecer las hipótesis sobre las que se sustenta, destacando:

- la formulación de la *aproximación cuasiquímica* como una mera semejanza con la formulación del modelo de Guggenheim.
- y el detalle del procedimiento que hace aparecer los parámetros h_{ss}, h_{st}, g_{ss} y g_{st} en las expresiones de correlación de la entalpía de exceso.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Parte III

Análisis

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Capítulo 7

Análisis de las Mezclas Amina Terciaria + *n*-Alcano

Los resultados experimentales obtenidos en la presente tesis para las mezclas amina terciaria + alcano lineal fueron presentados en el capítulo (4). Sin embargo, su análisis ha sido postergado hasta este momento, en el cual, además se estudiarán los resultados del modelo de Flory y de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

A diferencia de las aminas primarias y secundarias, que se encuentran débilmente asociadas, las aminas terciarias son un tipo de moléculas escasamente polares, y por ello, sus mezclas con alcanos deben verificar la hipótesis de mezcla al azar en muy buena aproximación. Este tipo de mezclas también son interesantes debido a lo que se conoce como efecto Patterson [123, 124]. Dicho efecto es el resultado de mezclar moléculas globulares, como las aminas terciarias, con alcanos lineales de gran longitud.

En resumen, este tipo de mezclas ha permitido estudiar:

- la validez de la hipótesis de *mezcla al azar*, confirmada tanto por el modelo de Flory como por la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. El modelo de Flory no sólo ha sido capaz de correlacionar las entalpías de exceso y reproducir su simetría, sino además ha predicho los volúmenes de exceso, con gran acierto en el caso de las mezclas con alcanos cortos. La aproximación cero del modelo *DISQUAC* también consigue correlacionar las entalpías de exceso y reproducir su simetría.

- el *efecto Patterson*, poniéndose de manifiesto que el modelo de Flory encuentra dificultades a la hora de describir la estructura de las mezclas con los alcanos largos. Resultado que no sorprende, si se tiene en cuenta que, en el modelo de Flory las mezclas están formadas por un conjunto de segmentos esféricos.

Antes de pasar a analizar las mezclas amina terciaria + alcano lineal, es necesario introducir los conceptos de propiedades interaccionales y propiedades estructurales. Se denominará *propiedad interaccional* a aquella relacionada

con la intensidad y el número de las interacciones entre las moléculas de una mezcla. En cambio, se denominará *propiedad estructural* a aquella relacionada con la distribución geométrica de estas moléculas. Este par de definiciones son muy generales y se encuentran intrínsecamente relacionadas. La intensidad y el número de interacciones entre moléculas depende de la disposición geométrica de las mismas, y viceversa, la distribución geométrica depende no sólo de la forma de las moléculas sino también de la manera en que interaccionan. En otras palabras, la energía de exceso de una mezcla depende de sus propiedades interaccionales, y estas, a su vez, de las propiedades estructurales. Recíprocamente, el volumen de exceso depende de las propiedades estructurales de la mezcla, y a su vez, de las propiedades interaccionales.

Propiedades Interaccionales

Es costumbre describir las propiedades interaccionales de una mezcla a través de dos parámetros: la *energía de intercambio* y el *número de interacciones entre moléculas (o grupos funcionales) diferentes*.

Guggenheim, en su modelo de cuasired [114], esbozado en la sección (6.1) de esta tesis, define dichos parámetros como ω y X respectivamente, de modo que la energía interna de la mezcla verifique la ecuación:

$$U_c = -N_A\chi_A - N_B\chi_B + X\omega \tag{7.1}$$

donde $N_A\chi_A$ es la energía interna de un líquido puro formado por N_A moléculas; $N_B\chi_B$, la energía interna de un líquido puro formado por N_B moléculas; X, el número de interacciones AB presentes en la mezcla y ω, que se denomina *energía de intercambio*, da cuenta del cambio de la energía interna resultado de la ruptura de interacciones AA y BB para la formación de interacciones AB.

En cambio Flory, en su modelo [103–107], descrito en la sección (5.2.2) del presente trabajo, designa estos parámetros como $\Delta\eta$ y A_{12}, verificándose la siguiente relación para la energía interna de la mezcla:

$$E_0 = -\left(A_{11}\frac{\eta_{11}}{v_s} + A_{22}\frac{\eta_{22}}{v_s} + A_{12}\frac{\eta_{12}}{v_s}\right) \tag{7.2}$$

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \tag{7.3}$$

donde $-\eta_{ij}/v_s$ es la energía de interacción entre un punto de contacto en el líquido i y otro en el líquido j, A_{ij} es el número de estas interacciones y v_s es el volumen de los segmentos que conforman la mezcla en el modelo de Flory.

Y finalmente, en el modelo *DISQUAC* [116–118], expuesto en la sección (6.2.2), estos parámetros se designan como $\Delta\epsilon_{st}$ y A^c_{ts}, de modo que la energía interna de la mezcla verifica:

$$U^c = \sum_s A^c_{ss}\epsilon_{ss} + \sum_s \sum_{t>s} A^c_{st}\epsilon_{st} \tag{7.4}$$

$$\Delta\epsilon_{st} = \epsilon_{st} - \frac{\epsilon_{ss} + \epsilon_{tt}}{2} \tag{7.5}$$

donde A^c_{ss} es el área de la superficie de contacto entre dos grupos funcionales del tipo s; A^c_{st}, el área de la superficie de contacto entre un grupo funcional del tipo s y otro grupo funcional del tipo t, supuestos s y t distintos.

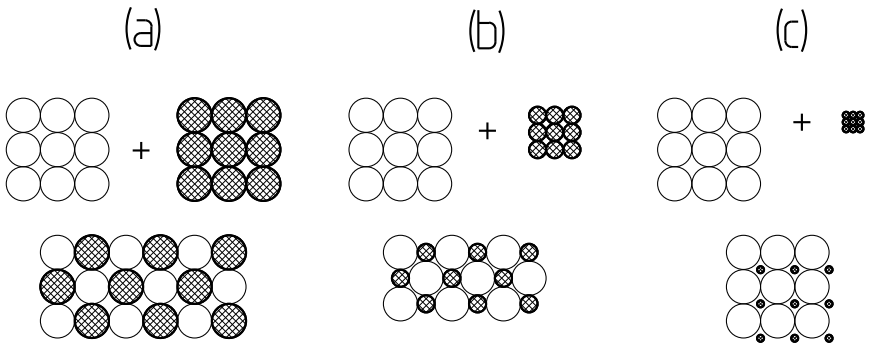


Figura 7.1: Tres ejemplos de la estructura de una mezcla.

Propiedades Estructurales

La distribución geométrica de las moléculas de un líquido viene en gran medida determinada por la la forma y tamaño de sus moléculas. Cuando se mezclan moléculas parecidas, la distribución geométrica de las moléculas en la mezcla es semejante a la que existía en los líquidos puros. Sin embargo, el resultado de la mezcla de moléculas de formas y/o tamaños diferentes es en muchos casos desconocido. Sirva la figura (7.1) como ejemplo de estos cambios de estructura en la mezcla. Se han ilustrado tres casos: *(a)* Mezcla de moléculas esféricas el mismo tamaño. Este es el caso de la mezcla ideal. *(b)* Mezcla de moléculas esféricas de distinto tamaño. *(c)* Mezcla de moléculas esféricas de tamaño muy distinto tamaño. En este caso la diferencia de tamaños es tan grande que las moléculas más pequeñas se pueden acomodar en los intersticios de la red que conforman las moléculas más grandes. Los volúmenes de exceso de este tipo de mezclas pueden ser negativos.

Modelos como el de Guggenheim [114] y *DISQUAC* [116–118] ignoran por completo las diferencias de estructura entre los líquidos puros y sus mezclas. Por esta razón han sido denominados *modelos de red rígida*.

Un intento sencillo de dar cuenta de estos cambios en las propiedades estructurales de la mezcla es el modelo de Flory. En dicho modelo, el volumen de mezcla viene determinado entre otros factores por la expresión $v_m^* = v_{m,1}^* x_1 + v_{m,2}^* x_2$, ecuación (5.39). Esta expresión es análoga a la de la mezcla ideal $v_m = v_{m,1} x_1 + v_{m,2} x_2$, salvo que se encuentra escrita en términos de volúmenes compactos. Tal como se comprobará en este capítulo, aunque el modelo de Flory da muy buenos resultados en mezclas de moléculas que no difieren excesivamente en la forma, para casos como el de la trietilamina con el *n*-hexadecano esta descripción es insuficiente.

Las propiedades estructurales de una mezcla no sólo van a determinar su volumen de exceso V_m^E, sino que también van a contribuir al valor de magnitudes como la entalpía de exceso H_m^E. Para estudiar la contribución de las propiedades estructurales a la entalpía de exceso, en el modelo de Flory se acostumbra a reescribir la entalpía de exceso, ecuación (5.55), como suma de una *contribución interaccional* y una *contribución estructural* (habitualmente denominada

contribución de la ecuación de estado):

$$H_m^E = H_{EOS}^E + H_{INT}^E \tag{7.6}$$

$$H_{EOS}^E = x_1 p_1^* v_{m,1}^* \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}}\right) + x_2 p_2^* v_{m,2}^* \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}}\right) \tag{7.7}$$

$$H_{INT}^E = \frac{x_1 v_{m,1}^* \theta_2 \chi_{12}}{\bar{v}} \tag{7.8}$$

donde H_{INT}^E es el término de la entalpía de exceso que está relacionado con la intensidad y el número de las interacciones entre las moléculas de una mezcla, es decir, con las propiedades interaccionales de la mezcla; H_{EOS}^E denominado contribución de la ecuación de estado, es la contribución a la entalpía de exceso debida al cambio de estructura en la mezcla.

7.1. Análisis de los Resultados Experimentales

En este apartado se van a interpretar las medidas de entalpía y volumen de exceso de las mezclas amina terciaria + alcano lineal en función de dos únicos argumentos, estos son:

- *Las propiedades interaccionales de la mezcla.* Las moléculas de alcano se consideran inertes en términos interaccionales, lo cual significa que las interacciones alcano-alcano y alcano-amina son despreciables frente a las interacciones amina-amina. De modo, que en muy buena aproximación, puede considerarse que la energía interna de la mezcla es función exclusiva de las interacciones amina-amina.

  En el cuadro (7.1), para una serie de aminas, se lista su momento dipolar así como su momento dipolar reducido y efectivo. Estas últimas magnitudes pretenden dar cuenta de la intensidad de la interacción dipolar en el estado líquido. Obsérvese, en el mencionado cuadro, que $\bar{\mu}(TEA) > \bar{\mu}(TPA) \approx \bar{\mu}(TBA)$ (donde TEA significa trietilamina; TPA, tri-n-propilamina y TBA, tri-n-butilamina). Por ello, es de esperar que los efectos interaccionales en las mezclas con trietilamina sean más intensos que en las mezclas con tri-n-propilamina o tri-n-butilamina.

- *Las propiedades estructurales de la mezcla.* La trietilamina, la tri-n-propilamina y la tri-n-butilamina son unas moléculas de forma globular, mientras que los alcanos lineales son moléculas lineales. La estructura de estos líquidos es muy diferente; tanto más, cuanto más largo sea el alcano, lo que a su vez se manifestará en la estructura de la propia mezcla. Parece intuitivo pensar que cuanto mayor sea el alcano, también será mayor la distancia entre las moléculas de amina. El aumento de esta distancia es un proceso endotérmico y por consiguiente contribuye positivamente a la entalpía de exceso. Este es un nuevo ejemplo de como afectan las propiedades estructurales a la energía interna de la mezcla.

Cuadro 7.1: Polaridad de las aminas

Líquido	$V_m^{(a)}$ (cm^3/mol)	$p_c^{(b)}$ (bar)	$T_c^{(b)}$ (K)	$\mu^{(b)}$ (D)	$(\mu^*)'^{(c)}$	$\bar{\mu}^{(d)}$
Aminas primarias						
Metilamina	44,2	74,3	430	1,3	0,189	0,748
Etilamina	66,6	56,4	456,4	1,3	0,155	0,609
n-Propilamina	83,0	48,1	497,0	1,3	0,131	0,546
n-Butilamina	99,3	42,0	531,9	1,3	0,115	0,499
Aminas secundarias						
Dimetilamina	69,4	53,1	437,7	1,0	0,121	0,459
Dietilamina	104,2	37,1	496,5	1,1	0,098	0,412
Di-*n*-propilamina	138,1	29,9	555,8	1,0	0,071	0,325
Di-*n*-butilamina	170,6	26,4	607,5	1,1	0,067	0,322
Aminas terciarias						
Trimetilamina	94,3	40,9	433,3	$0,8^{(e)}$	0,086	0,315
Trietilamina	140,0	30,3	535,0	0,9	0,067	0,291
Tri-*n*-propilamina	$190,3^{(f)}$	$23,0^{(g)}$	$579,6^{(g)}$	$0,74^{(e)}$	0,044	0,205
Tri-*n*-butilamina	239,4	18,2	643,0	0,8	0,038	0,198
Tri-*n*-octilamina	$436,4^{(h)}$	$8,05^{(g)}$	$932,0^{(g)}$	$0,8^{(e)}$	0,018	0,146
Tri-*n*-decilamina	$537,2^{(i)}$	$5,9^{(g)}$	$1110^{(g)}$	$0,72^{(e)}$	0,011	0,119

[a] Referencia [94] , volumen molar

[b] Referencia [125], donde T_c y p_c son la temperarura y presión crítica y μ el momento dipolar

[c] Momento reducido $(\mu^*)' = \sqrt{\frac{\mu^2 p_c}{4\pi\epsilon_0 k_B^2 T_c^2}}$, definido en las referencias [126–128]

[d] Momento efectivo $\bar{\mu} = \sqrt{\frac{\mu^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 V_m k_B T}}$, definido en referencia [128]

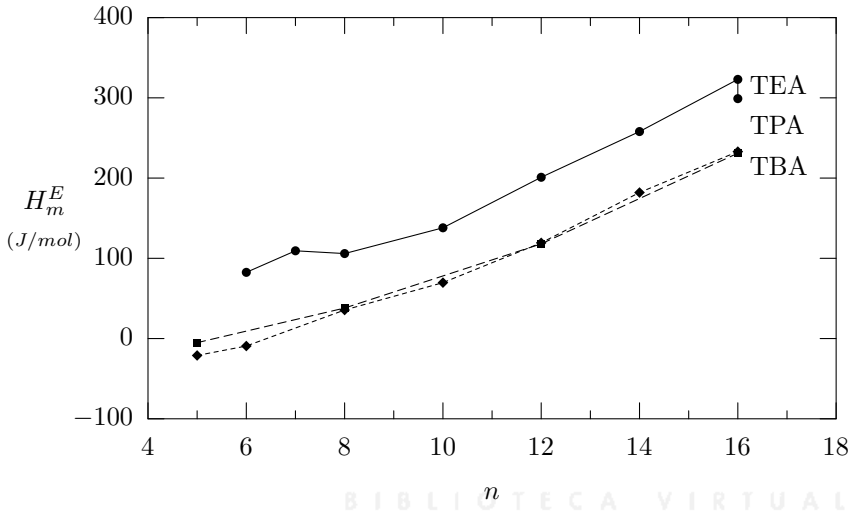
[e] Referencias [129–131]

[f] Medido en este tesis

[g] Determinado por el método de Joback [125]

[h] Referencia [132]

[i] Referencia [97]



BIBLIOTECA VIRTUAL

Figura 7.2: Extremos de las curvas de H_m^E a 298,15 K para las mezclas amina terciaria $+n$-alcano. (●) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla.

7.1.1. Entalpías de Exceso

En la figura (7.2) se muestran los extremos de las curvas de entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano (datos tomados de las referencias [30, 98], salvo la mezcla trietilamina + n-heptano [101]). Obsérvense las siguientes propiedades en la mencionada figura:

- *La entalpía de exceso crece con la longitud del alcano lineal.* Tal como se ha comentado arriba, este es un efecto estructural, cuanto mayor es el alcano, mayor es la distancia entre las moléculas de amina. El coste energético de aumentar la distancia entre las aminas se manifiesta en una contribución positiva a la entalpía de exceso.

- $H_m^E(TEA) > H_m^E(TPA) \approx H_m^E(TBA)$. Este es un efecto interaccional, consecuencia de que los momentos dipolares efectivos verifican $\bar{\mu}(TEA) > \bar{\mu}(TPA) \approx \bar{\mu}(TBA)$, y por tanto, las interacciones en las mezclas con trietilamina son más intensas que las interacciones en mezclas con tri-n-propilamina o tri-n-butilamina.

7.1.2. Volúmenes de Exceso

En la figura (7.3) se muestran los extremos de las curvas de volumen de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano (datos medidos en la presente tesis, salvo la mezcla trietilamina + n-heptano [101]). Obsérvense las siguientes propiedades en la mencionada figura:

- $V_m^E(TEA+nC6) < V_m^E(TEA+nC7) \approx V_m^E(TEA+nC8) > V_m^E(TEA+nC10) > V_m^E(TEA+nC14) > V_m^E(TEA+nC16)$. Es decir, en las mezclas trietilamina con n-alcano, los volúmenes de exceso crecen del n-hexano al n-octano y decrecen del n-octano al n-hexadecano. Un comportamiento similar exhiben las mezclas éter ramificado + n-alcano (datos tomados de las referencias [133–137]), tal como se muestra en la figura (7.4). Esta disminución del volumen de exceso con los alcanos largos puede ser atribuida a la diferencia de tamaño entre las moléculas de la mezcla.

  Por otro lado, las curvas del volumen de exceso de las mezclas trietilamina + n-tetradecano o n-hexadecano, que son negativos, se encuentran desplazadas hacia la región rica en el componente más pequeño. Este comportamiento es típico de mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en tamaño.

- $V_m^E(TPA+nC6) < V_m^E(TPA+nC8) \approx V_m^E(TPA+nC10) \approx V_m^E(TPA+nC12) > V_m^E(TPA+nC16)$ (este último sistema no fue representado en la figura (7.3) porque tiene forma de S exhibiendo un mínimo y un máximo; no obstante, la relación anterior sigue siendo válida). En la serie de las mezclas con tri-n-propilamina, la disminución de los volúmenes de exceso para los alcanos largos no es tan apreciable como para las mezclas con trietilamina. Esto probablemente se debe al mayor tamaño de la tri-n-propilamina.

- $V_m^E(TBA+nC6) < V_m^E(TBA+nC8) < V_m^E(TBA+nC10) < V_m^E(TBA+nC12) \approx V_m^E(TBA+nC14) \approx V_m^E(TBA+nC16)$. En la serie de las mezclas con la tri-n-butilamina ya no se aprecia ninguna disminución del volumen de exceso para los alcanos largos. Sin embargo, sí que se observa que la curva del volumen de exceso de la mezcla tri-n-butilamina + n-hexano, el cual es negativo, se encuentra desplazada hacia la región rica en en el componente más pequeño, en este caso el n-hexano.

- El volumen de exceso de las mezclas trietilamina + n-tetradecano o n-hexadecano, tri-n-propilamina + n-hexano y tri-n-butilamina + n-hexano u n-octano es negativo, lo que se explica como resultado de que en estos sistemas la diferencia de tamaño de los componentes es tan grande que los efectos estructurales predominan sobre los interaccionales.

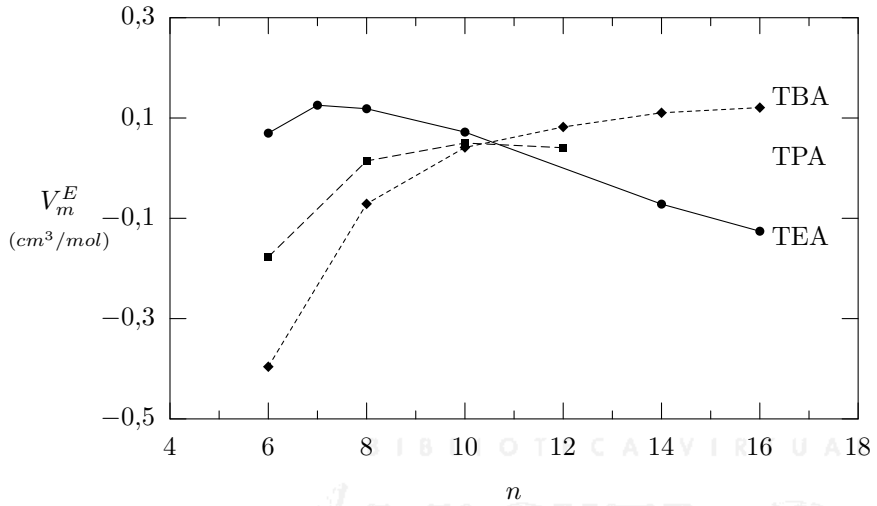


Figura 7.3: Extremos de las curvas de V_m^E a 298,15 K para las mezclas amina terciaria +n-alcano. (•) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla.

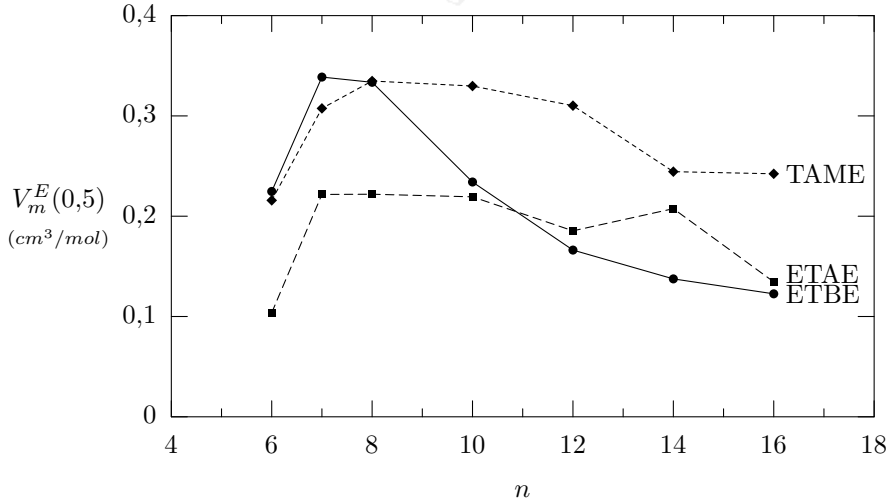


Figura 7.4: V_m^E a composición equimolar y 298,15 K para las mezclas éter ramificado +n-alcano. (•) mezclas etil terc-butil éter (ETBE) + n-alcano. (■) mezclas etil terc-amil éter (ETAE) + n-alcano. (⧫) mezclas terc-amil metil éter (TAME) + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla.

7.2. Análisis de los Resultados del Modelo de Flory

Una vez que las medidas de la entalpía y del volumen de exceso han sido interpretadas, se procede con el análisis de los resultados obtenidos en la correlación del modelo de Flory.

Primeramente, se incluye una tabla con los parámetros característicos utilizados. A continuación, se presentan los resultados del ajuste y se confirma el éxito del modelo Flory a la hora de predecir los volúmenes de exceso. Finalmente, se intenta dar una interpretación de los resultados estudiando:

- la contribución de la ecuación de estado y la contribución interaccional a la entalpía de exceso, ecuaciones (7.7) y (7.8)
- y la dependencia del parámetro energético de la mezcla X_{12} con la concentración

BIBLIOTECA VIRTUAL

7.2.1. Parámetros de los Componentes

El cuadro (7.2) muestra todos los parámetros característicos de los componentes de las mezclas estudiadas utilizados en el presente trabajo para la correlación del modelo de Flory. Más información sobre el origen de estos datos en el propio cuadro.

Cuadro 7.2: Magnitudes características de los líquidos en el modelo de Flory

Líquido	V_m (cm^3/mol)	$\alpha\, 10^3$ $(1/K)$	$\kappa_T\, 10^9$ $(1/Pa)$	p^* (J/cm^3)	V_m^* (cm^3/mol)
Trietilamina	140,02[a]	1,290 [b]	1,424 [b]	459,5	107,35
Tri-*n*-propilamina	190,31[a]	1,064 [b]	1,230 [b]	409,9	150,96
Tri-*n*-butilamina	239,71[a]	0,970 [b]	1,007 [b]	442,7	193,08
n-Pentano	116,11 [c]	1,610 [c]	2,180 [c]	407,7	85,33
n-Hexano	131,51[a]	1,387 [d]	1,7039 [d]	424,2	99,48
n-Heptano	147,45 [d]	1,256 [d]	1,4606 [d]	431,9	113,60
n-Octano	163,52[a]	1,164 [d]	1,3024 [d]	436,8	127,71
n-Decano	195,90[a]	1,051 [d]	1,1096 [d]	447,0	155,71
n-Dodecano	228,47[a]	0,960 [d]	0,9876 [d]	445,2	184,33
n-Tetradecano	261,09[a]	0,886 [e]	0,872 [e]	453,7	213,33
n-Hexadecano	294,09[a]	0,883 [d]	0,8620 [d]	457,0	240,42

[a] Medidos en esta tesis
[b] Referencia [97]
[c] Referencia [94]
[d] Referencia [138]
[e] Referencia [139]

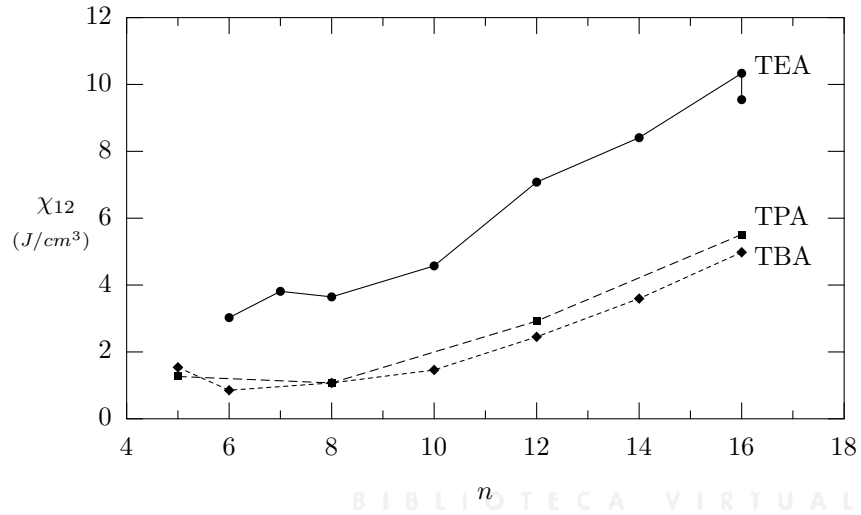


Figura 7.5: Parámetro energético χ_{12} del modelo de Flory ajustado a las medidas de la entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano. (•) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla.

7.2.2. Ajuste a las Entalpías de Exceso

El cuadro (7.3) muestra para cada mezcla los resultados de ajustar el modelo de Flory a las medidas de la entalpía de exceso. Entre estos resultados se incluyen: el parámetro energético χ_{12} ajustado y una comparación, tanto para las entalpías como para los volúmenes de exceso, de la desviación estándar del ajuste con la desviación estándar de la correspondiente correlación Redlich-Kister. Téngase en cuenta que para el ajuste únicamente se ha hecho uso de las medidas de la entalpía de exceso.

Los datos del anterior cuadro para el parámetro energético χ_{12} han sido representados en la figura (7.5). Dicha representación es similar a la obtenida en la figura (7.2) para las entalpías de exceso, lo que se puede explicar como consecuencia de que la contribución interaccional a la entalpía de exceso, ecuación (7.8), predomina sobre la contribución de la ecuación de estado, ecuación (7.7). En la sección (7.2.7) se estudiarán estas contribuciones para cada mezcla de forma más detallada.

Otro resultado que se pone de manifiesto en la figura (7.5) es el denominado *efecto Patterson* [123,124]. Obsérvese que el parámetro energético χ_{12} es prácticamente constante para las mezclas con alcanos cortos, mientras que para los alcanos largos aumenta apreciablemente con su longitud. El efecto Patterson ha sido atribuido a la ruptura que se produce durante el proceso de mezcla con moléculas globulares, de la estructura que presentan los alcanos largos en sus líquidos puros.

Cuadro 7.3: Ajuste del modelo de Flory a las entalpías de exceso

Mezclas	χ_{12}	Entalpías			Volúmenes		
		$s(RK)$	$s(Flory)$	N	$s(RK)$	$s(Flory)$	N
	(J/cm^3)	(J/mol)			(cm^3/mol)		
$TEA + nC_6$	3,025	0,3	1,2	19	0,0006	0,0188	14
$TEA + nC_7$ [a]	3,812	0,7	1	12	0,0008	0,0022	9
$TEA + nC_8$	3,647	0,3	2,5	19	0,0006	0,0013	18
$TEA + nC_{10}$	4,573	3	6,5	7	0,0005	0,0041	19
$TEA + nC_{12}$	7,078	10	10,7	9	–	–	–
$TEA + nC_{14}$	8,408	11	14,8	7	0,0006	0,0168	10
$TEA + nC_{16}$	10,334	20	30,2	9	0,0010	0,0508	10
$TEA + nC_{16}$ [b]	9,546	1,1	6,4	18	0,0010	0,0335	10
$TPA + nC_5$	1,266	0,2	2,4	9	–	–	–
$TPA + nC_8$	1,073	0,3	2,7	9	0,0001	0,0347	10
$TPA + nC_{12}$	2,922	1,4	9,3	9	0,0003	0,0278	12
$TPA + nC_{16}$	5,512	2,5	40	9	0,0004	0,0706	9
$TBA + nC_5$	1,540	0,9	3	4	–	–	–
$TBA + nC_6$	0,853	0,2	1,5	21	0,0036	0,0103	19
$TBA + nC_8$	1,073	0,3	3,6	19	0,0007	0,0029	12
$TBA + nC_{10}$	1,460	1,6	2,4	5	0,0004	0,0022	15
$TBA + nC_{12}$	2,451	1,5	2	5	0,0007	0,0101	18
$TBA + nC_{14}$	3,596	4	8,1	6	0,0008	0,0175	13
$TBA + nC_{16}$	4,981	16	32,3	7	0,0007	0,0219	13

Donde se ha utilizado la notación siguiente:

– las mezclas de la misma forma que en el cuadro (4.5)

– χ_{12} es el parámetro energético del modelo de Flory

– s es la desviación estándar calculada utilizando las ecuaciones (4.1) o bien (4.2)

– RK es la abreviatura de *Redlich-Kister*

– N es el número de medidas

Entalpías de exceso tomadas de las referencias [30, 98], excepto:

[a] Referencia [101]

[b] Datos de la entalpía de exceso medidos en esta tesis

Volúmenes de exceso medidos en esta tesis, excepto:

[a] Referencia [101]

7.2.3. Entalpías de Exceso

En este apartado encontrará las figuras que comparan las entalpías de exceso ajustadas al modelo de Flory con los correspondientes resultados experimentales. **En general, el modelo reproduce perfectamente la simetría de todas las curvas de entalpía de exceso, lo que prueba la validez de la hipótesis de mezcla al azar. Sin embargo, el error de algunas de las medidas de entalpía de exceso es tan grande que no permite apreciar la exactitud con la que el modelo de Flory podría ajustar dichas medidas.**

En la figura (7.6) se han representado las mezclas trietilamina + alcano lineal (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [30], salvo la mezcla trietilamina + *n*-heptano [101]). Obsérvese que el modelo de Flory reproduce perfectamente la simetría de todas las curvas excepto para la mezcla trietilamina + *n*-hexadecano. A fin de cerciorarse de que este hecho es únicamente consecuencia de la baja precisión de los resultados experimentales, se decidió repetir estas medidas de entalpía en el presente trabajo. En la figura (7.7) se han comparado los resultados de ajustar el modelo de Flory utilizando las medidas de la referencia [30] con las obtenidas en esta tesis.

En las figuras (7.8) y (7.9) se han representado las mezclas tri-*n*-propilamina + alcano lineal (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [30]). En este caso, el modelo de Flory falla al reproducir la simetría de todas las curvas. Lo mismo sucede con la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. En la sección (4.2.1) ya fueron mencionadas las dudas que despiertan estas medidas, en particular las de la tri-*n*-propilamina con el *n*-hexadecano. Téngase en cuenta que el calorímetro Picker tiene dificultades con líquidos muy viscosos como el *n*-hexadecano.

En las figuras (7.10) y (7.11) se han representado las mezclas tri-*n*-butilamina + alcano lineal (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [98]). Obsérvese que el modelo de Flory reproduce perfectamente la simetría de todas las curvas excepto para la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-hexadecano, cuyas medidas son claramente erróneas.

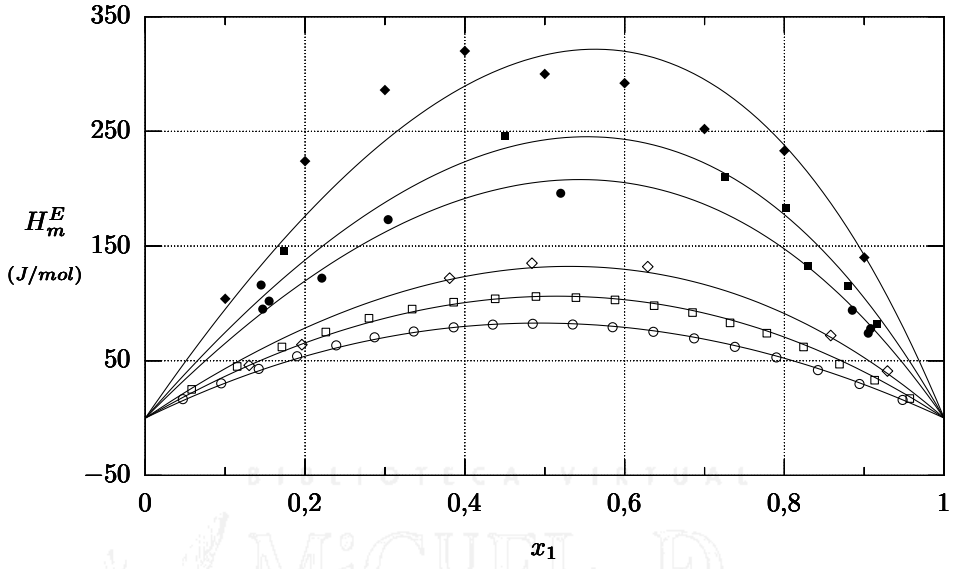


Figura 7.6: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

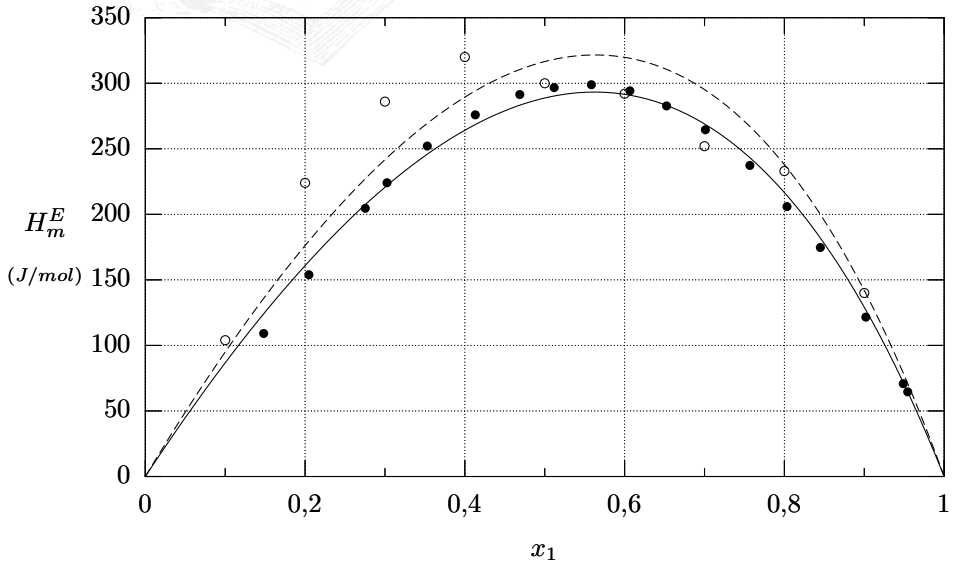


Figura 7.7: Comparación de las entalpías de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano obtenidas en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(o). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory con el parámetro χ_{12} ajustado a las medidas de este trabajo. La línea discontinua es el cálculo del modelo de Flory con el parámetro χ_{12} ajustado a las medidas de la literatura.

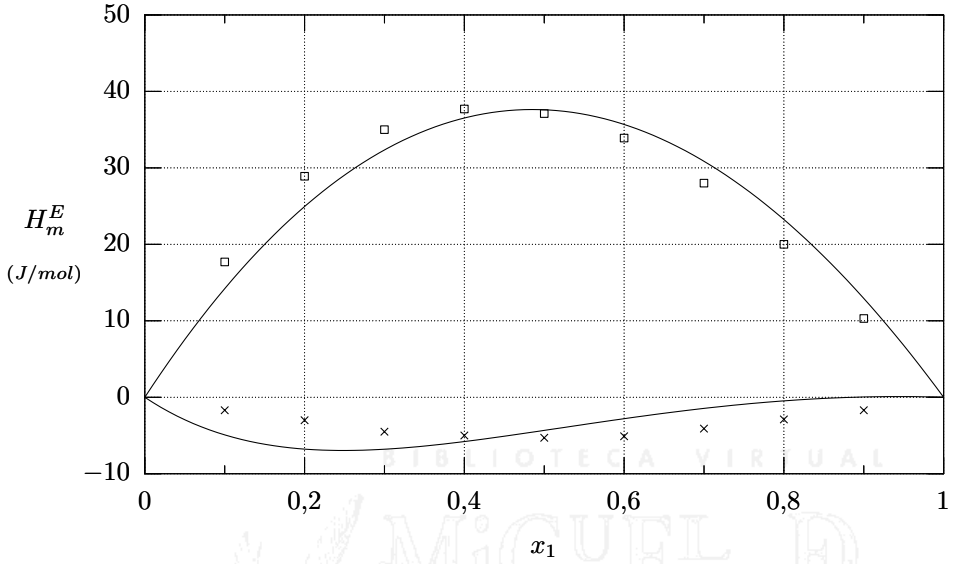


Figura 7.8: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×) o n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

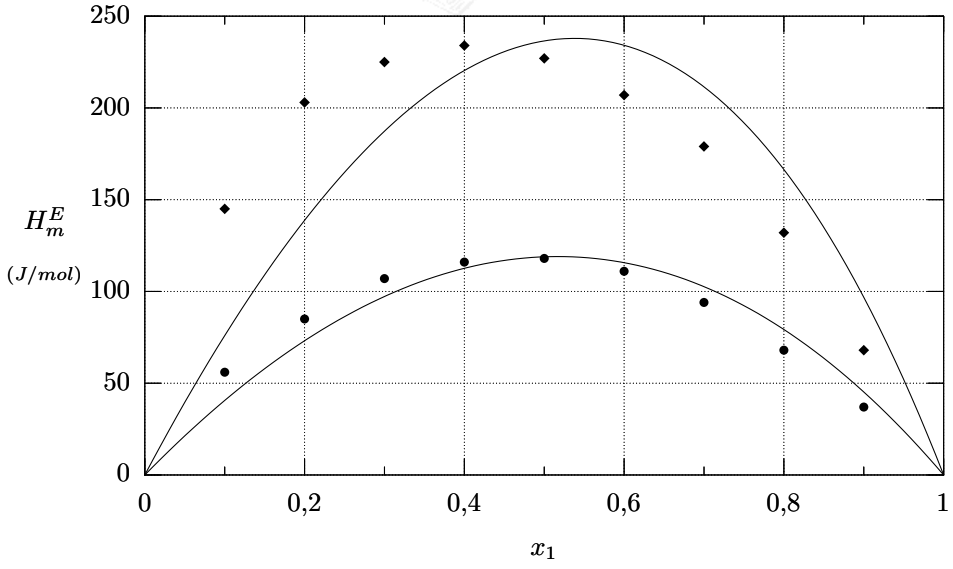


Figura 7.9: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

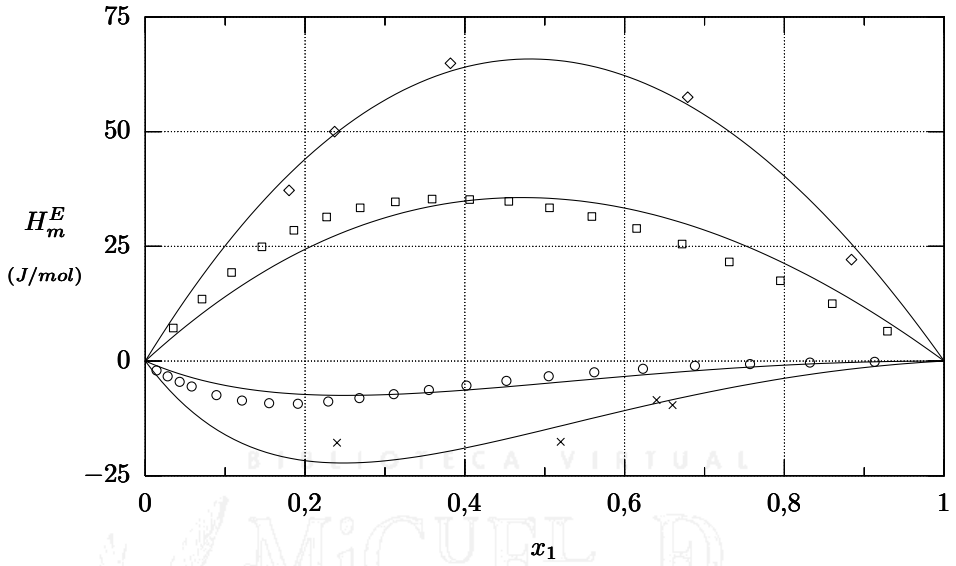


Figura 7.10: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano($\times$), n-hexano(o), n-octano($\Box$) o n-decano($\Diamond$). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

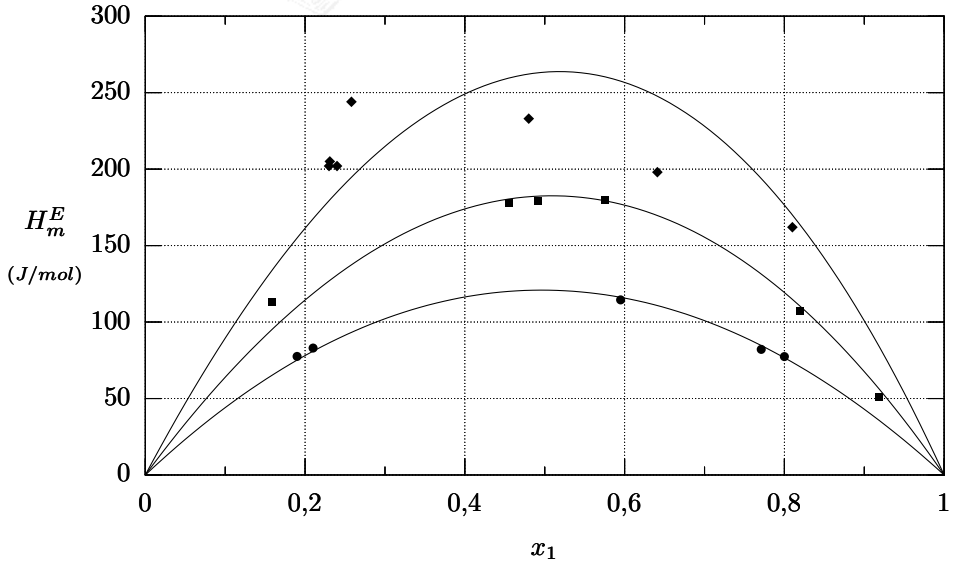


Figura 7.11: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-dodecano($\bullet$), n-tetradecano($\blacksquare$) o n-hexadecano($\blacklozenge$). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

7.2.4. Volúmenes de Exceso

En el anterior apartado se comprobó que el modelo de Flory reproduce la simetría de las curvas de entalpía de exceso, lo que constituye un primer argumento de su éxito. A continuación se dará un argumento más que, aunque corrobora lo dicho, muestra los límites de este modelo. **Efectivamente, aunque el modelo de Flory es capaz de predecir cualitativamente la variación de los volúmenes de exceso a concentración equimolar con la longitud del alcano, en general, esta predicción únicamente es exacta para las mezclas con alcanos cortos. Todo esto pone de manifiesto las dificultades del modelo de Flory con las mezclas entre moléculas que difieren apreciablemente en forma y tamaño.**

En las figuras (7.12) y (7.13) se han representado las mezclas trietilamina + alcano lineal (datos medidos en la presente tesis). El modelo de Flory predice con gran precisión los volúmenes de exceso de las mezclas trietilamina + *n*-octano o *n*-decano, y con menor precisión los de las mezclas trietilamina + *n*-hexano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano. Los resultados para alcanos largos se entienden como una incapacidad del modelo de Flory de dar cuenta de la estructura de la mezcla de moléculas que difieren tanto en forma y tamaño. Sin embargo, para justificar los resultados de la mezcla trietilamina + *n*-hexano, antes sería necesario confirmar que no se trata de un error experimental en los datos de entalpía. En el apartado (7.2.5) se estudiará esta mezcla ajustando el modelo de Flory a sus medidas del volumen de exceso y se dará una predicción de sus entalpías de exceso.

En las figuras (7.14) y (7.15) se han representado las mezclas tri-*n*-propilamina + alcano lineal (datos medidos en la presente tesis). El modelo de Flory falla en predicir estos volúmenes de exceso. Desgraciadamente, es difícil dar una justificación fiable de este hecho. Se carece de las medidas de la entalpía de exceso para las mezclas tri-*n*-propilamina + *n*-octano, *n*-decano o *n*-tetradecano. Y las medidas de la entalpía de exceso para la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-hexadecano probablemente sean erróneas, ya que su representación gráfica exhibe una asimetría más propia de las mezclas alcohol + alcano. En el apartado (7.2.5) se estudiarán estas mezclas ajustando el modelo de Flory a sus medidas del volumen de exceso y se dará una predicción de las entalpías de exceso.

En las figuras (7.16), (7.17) y (7.18) se han representado las mezclas tri-*n*-butilamina + alcano lineal (datos medidos en la presente tesis). El modelo de Flory predice con gran precisión los volúmenes de exceso de las mezclas tri-*n*-butilamina + *n*-hexano, *n*-octano o *n*-decano, y con menor precisión los de las mezclas tri-*n*-butilamina + *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano. Los resultados de las mezclas con alcanos largos se entienden nuevamente como una incapacidad del modelo Flory para predecir los volúmenes de mezclas con componentes que difieren tanto en forma y tamaño.

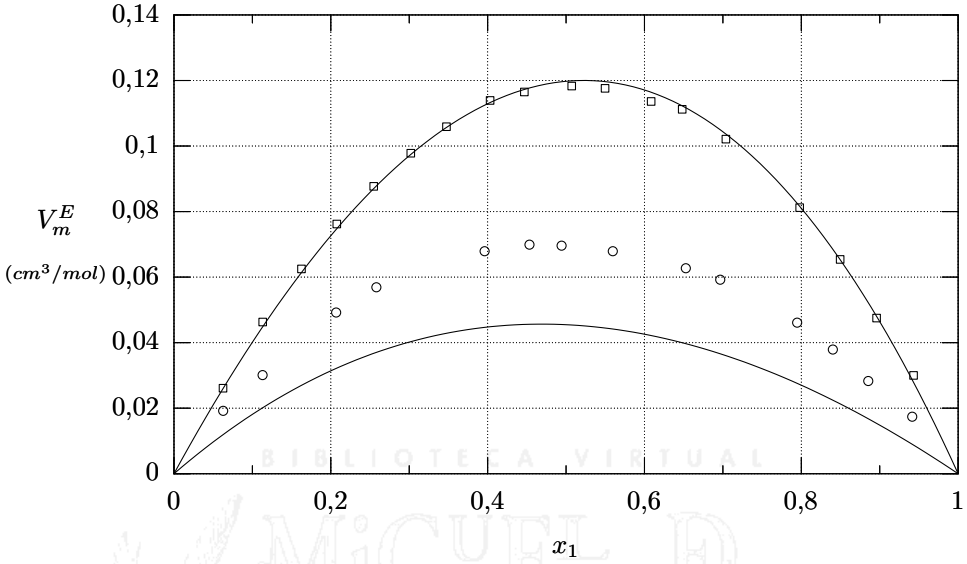


Figura 7.12: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o) u n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

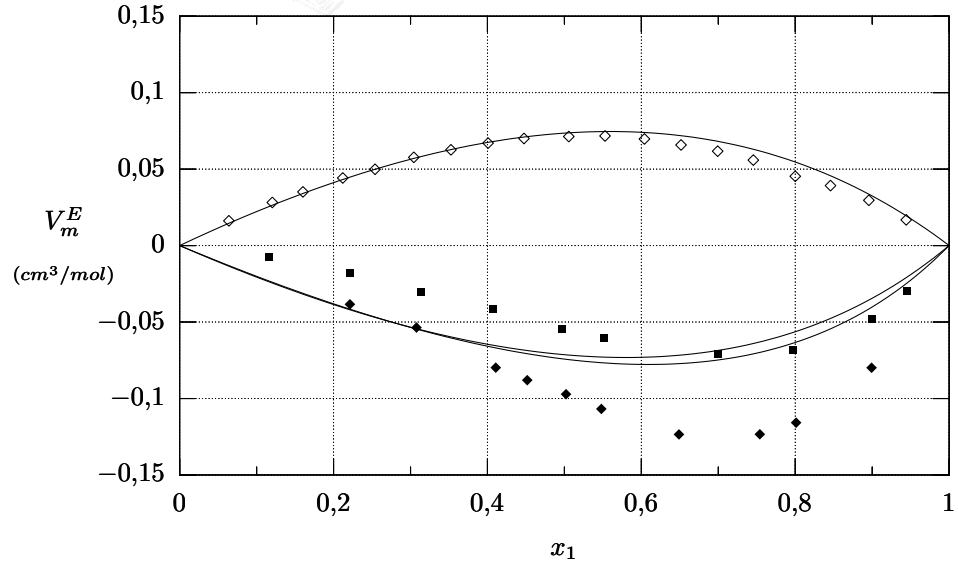


Figura 7.13: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-decano(◊), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

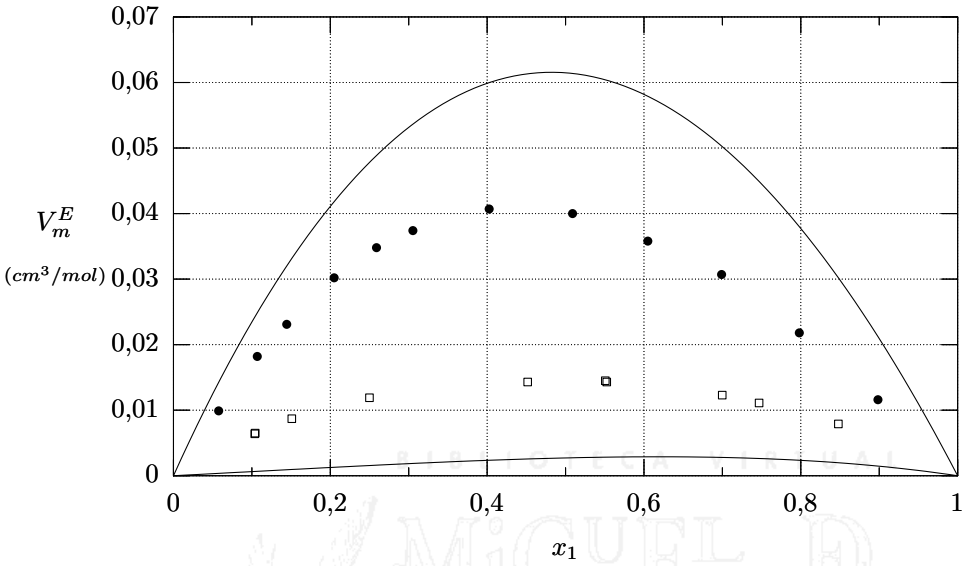


Figura 7.14: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□) o n-dodecano(•). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

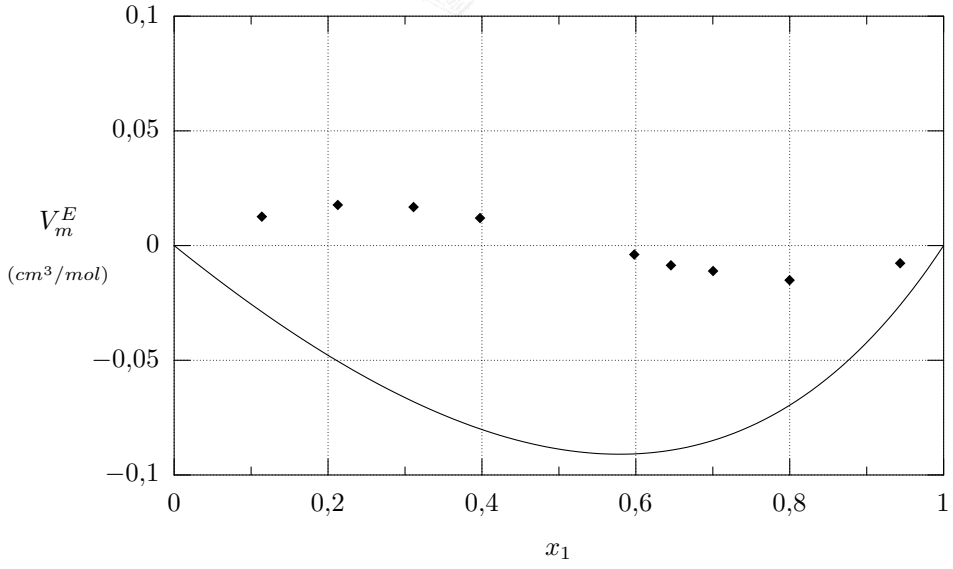


Figura 7.15: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-hexadecano(⧫). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory.

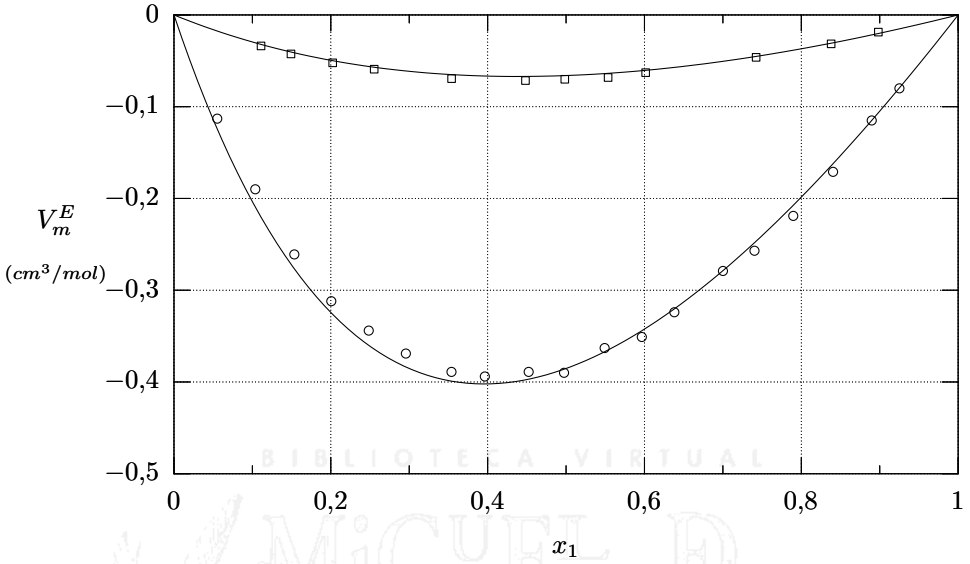


Figura 7.16: V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-hexano (o) o n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

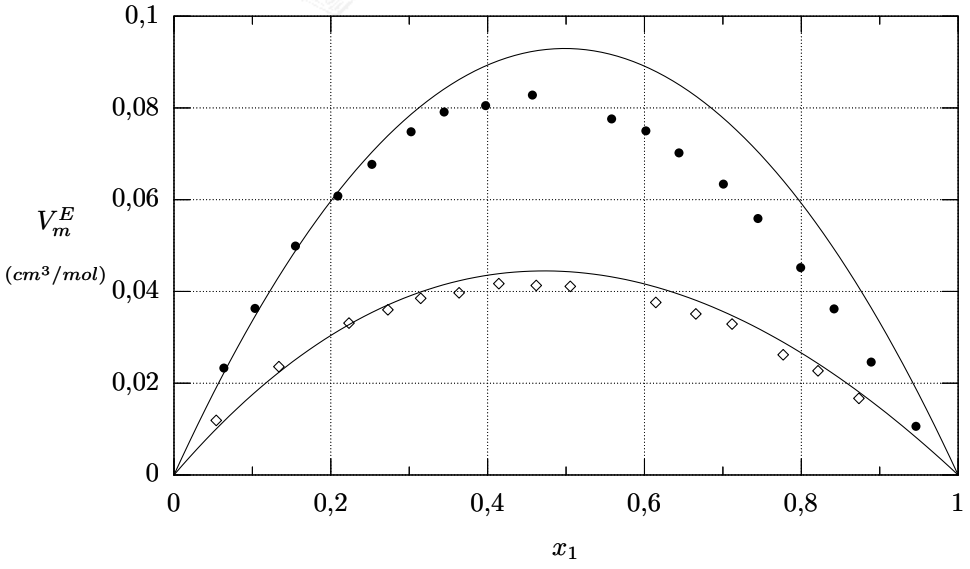


Figura 7.17: V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-decano(◊) o n-dodecano(•). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

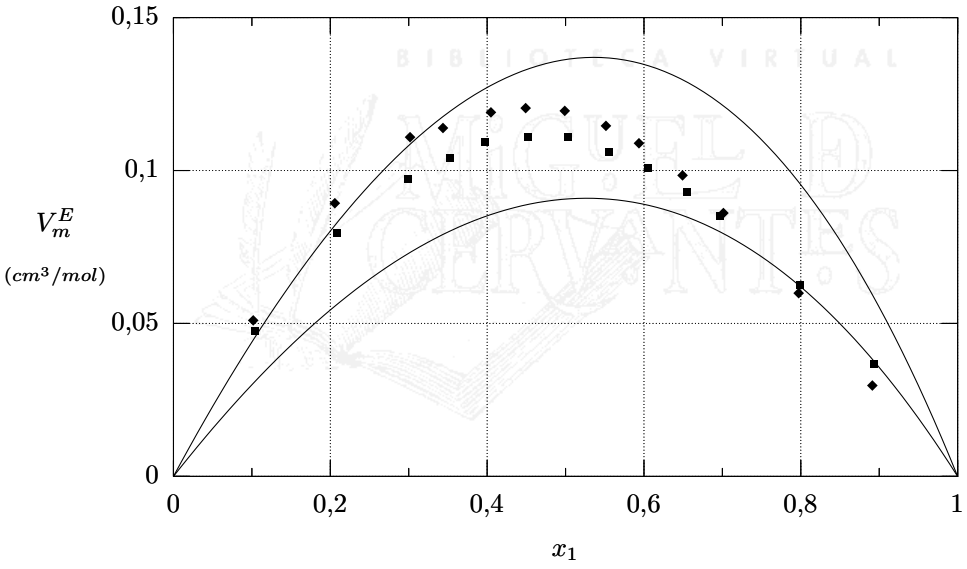


Figura 7.18: V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory.

7.2.5. Ajuste a los Volúmenes de Exceso

En los apartados anteriores se han encontrado dificultades a la hora de aplicar el modelo de Flory a las mezclas trietilamina + n-hexano y tri-n-propilamina + n-alcano. Estas dificultades pueden tener su origen en una incapacidad del propio modelo o bien en el error de las medidas de entalpía de exceso de las que se dispone. Con el fin de discernir este origen se procede a ajustar el modelo de Flory a las medidas del volumen de exceso. En el cuadro (7.4) se muestran los resultados de este ajuste.

Cuadro 7.4: Ajuste del modelo de Flory a las volúmenes de exceso

Mezclas	χ_{12}	Entalpías			Volúmenes		
		$s(RK)$	$s(Flory)$	N	$s(RK)$	$s(Flory)$	N
	(J/cm^3)	(J/mol)			(cm^3/mol)		
$TEA + nC_6$	3,846	0,3	17	19	0,0006	0,0018	14
$TEA + nC_7$	3,825	0,7	1,0	12	0,0008	0,0012	9
$TEA + nC_8$	3,628	0,8	2,5	19	0,0006	0,0012	18
$TEA + nC_{10}$	4,450	3,0	7,1	7	0,0005	0,0031	19
$TPA + nC_8$	−0,237	0,3	38	9	0,0001	0,0005	10
$TPA + nC_{12}$	4,003	1,4	36	9	0,0003	0,005	12
$TPA + nC_{16}$	8,054	2,5	97	9	0,0004	0,012	9

Donde se ha utilizado la notación siguiente:

− las mezclas de la misma forma que en el cuadro (4.5)

− χ_{12} es el parámetro energético del modelo de Flory

− s es la desviación estándar calculada utilizando las ecuaciones (4.1) o bien (4.2)

− RK es la abreviatura de *Redlich-Kister*

− N es el número de medidas

Entalpías de exceso tomadas de las referencias [98]

Volúmenes de exceso medidos en esta tesis

En las figuras (7.19), (7.20), (7.21), (7.22), (7.23), (7.24), (7.25) y (7.26) se han representado el ajuste del volumen de exceso y la predicción de la entalpía de exceso para las mezclas trietilamina + n-hexano, n-heptano, n-octano o n-decano. Obsérvese que tanto los ajustes como las predicciones son excelentes, excepto para la mezcla trietilamina + n-hexano, para la que la predicción de la entalpía de exceso tiene una desviación estándar de 17 J/mol. Antes de aventurarse a interpretar por qué el modelo de Flory falla con esta mezcla, sería conveniente confirmar que no se trata de un error experimental de los datos de entalpía. En la presente tesis ya se repitieron las medidas de la mezcla trietilamina + n-hexadecano, encontrándose un diferencia de más de 20 J/mol a concentración equimolar.

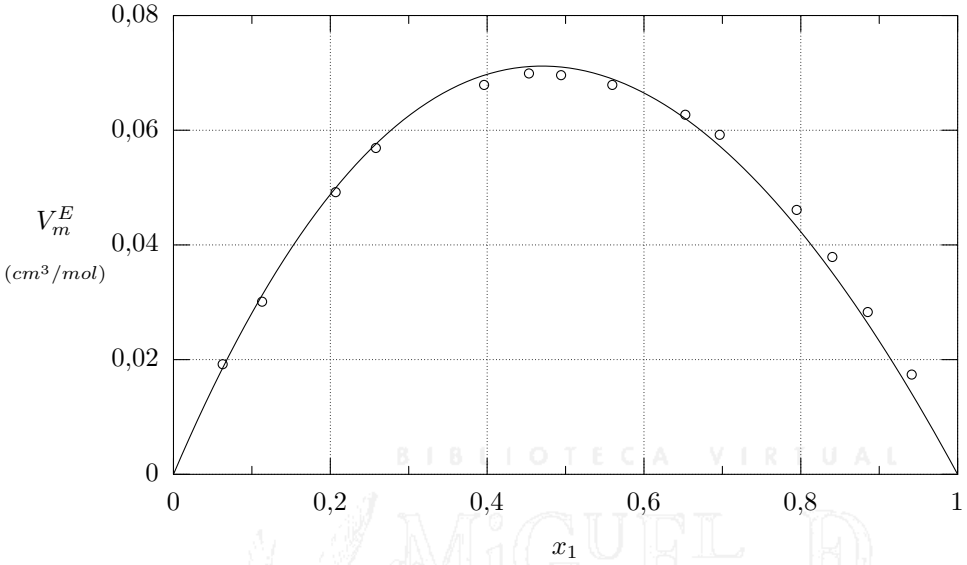


Figura 7.19: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

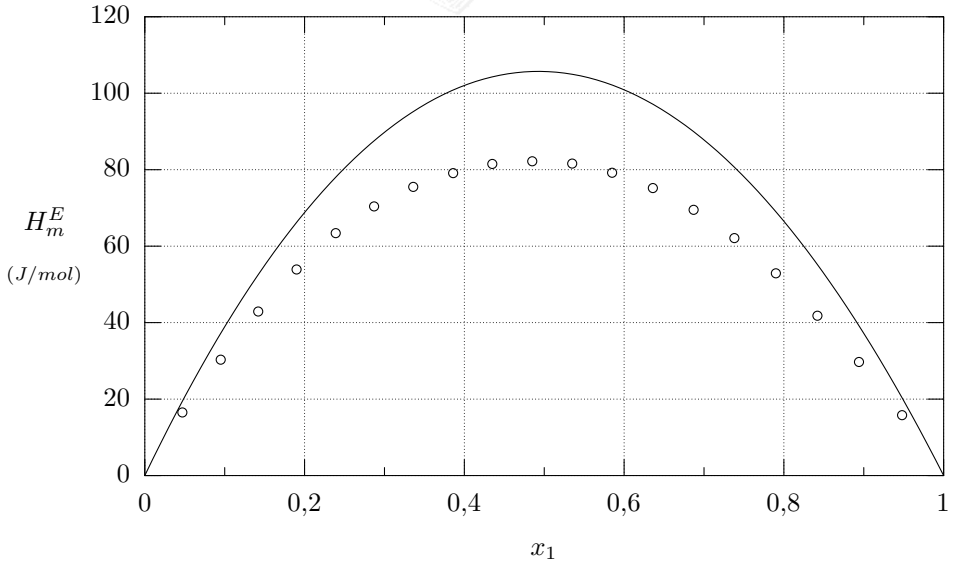


Figura 7.20: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

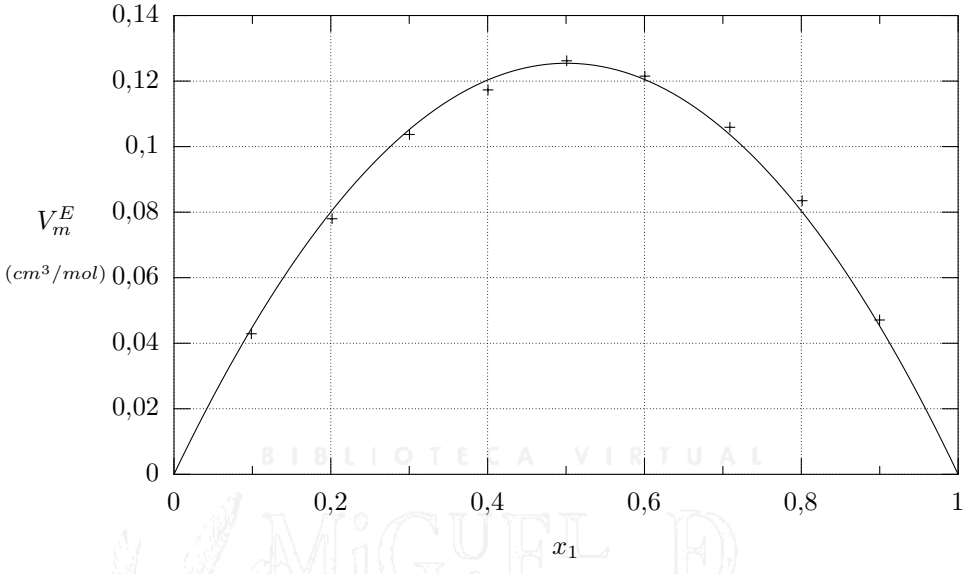


Figura 7.21: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-heptano (+). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

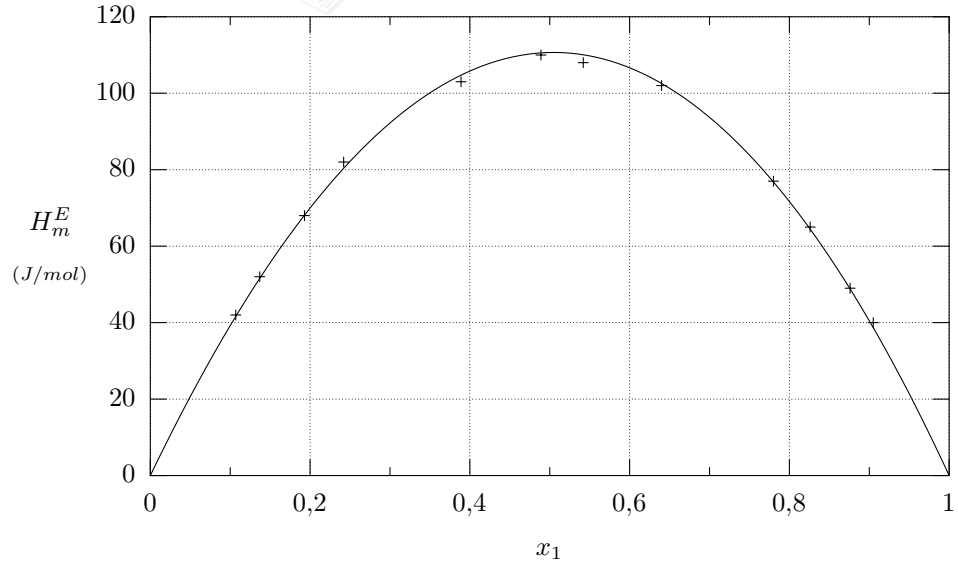


Figura 7.22: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-heptano (+). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

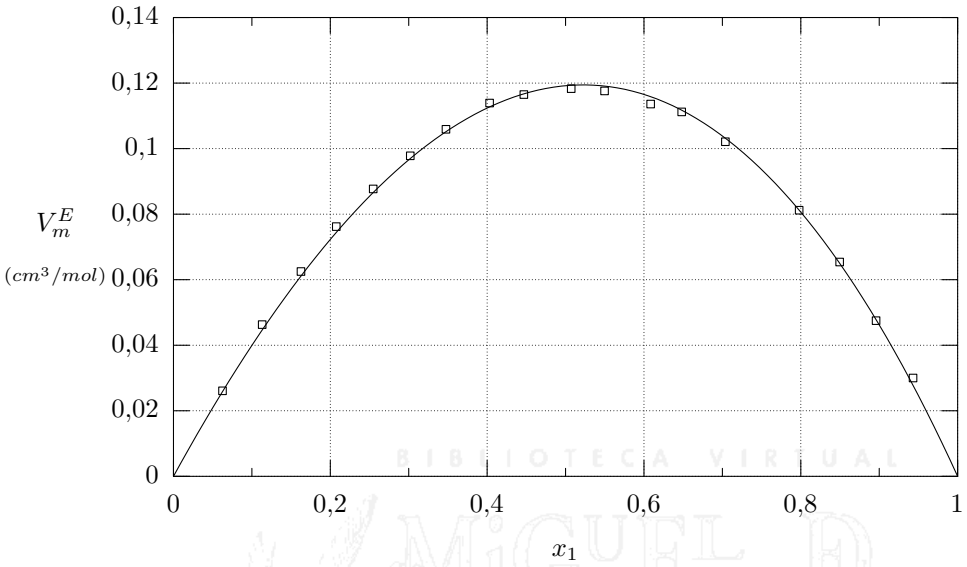


Figura 7.23: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-octano (□). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

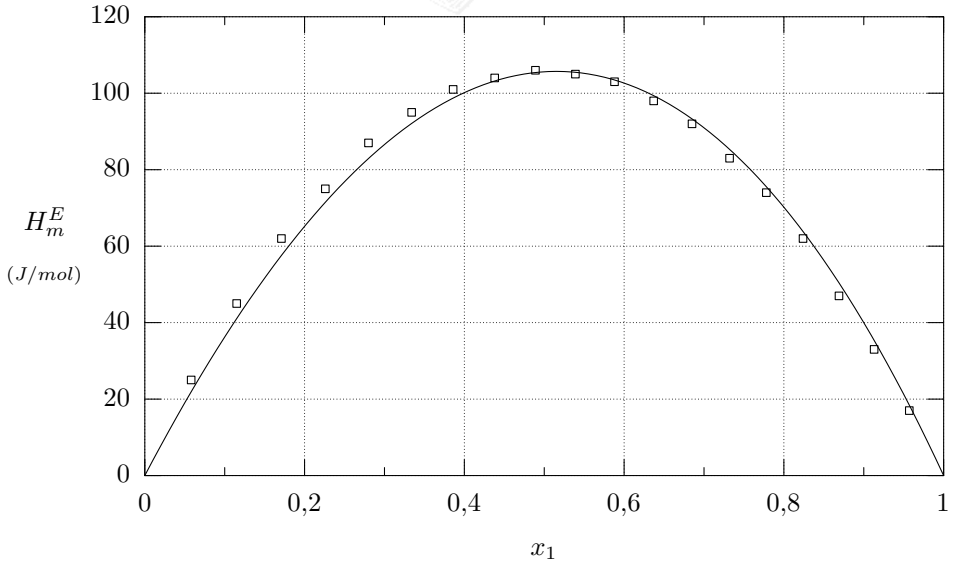


Figura 7.24: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-octano (□). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

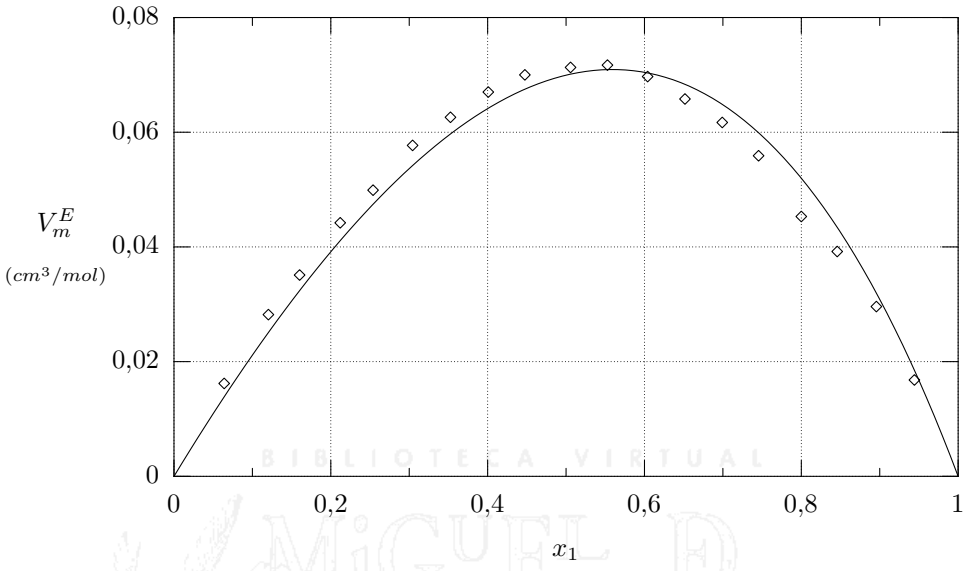


Figura 7.25: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-decano ($\Diamond$). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

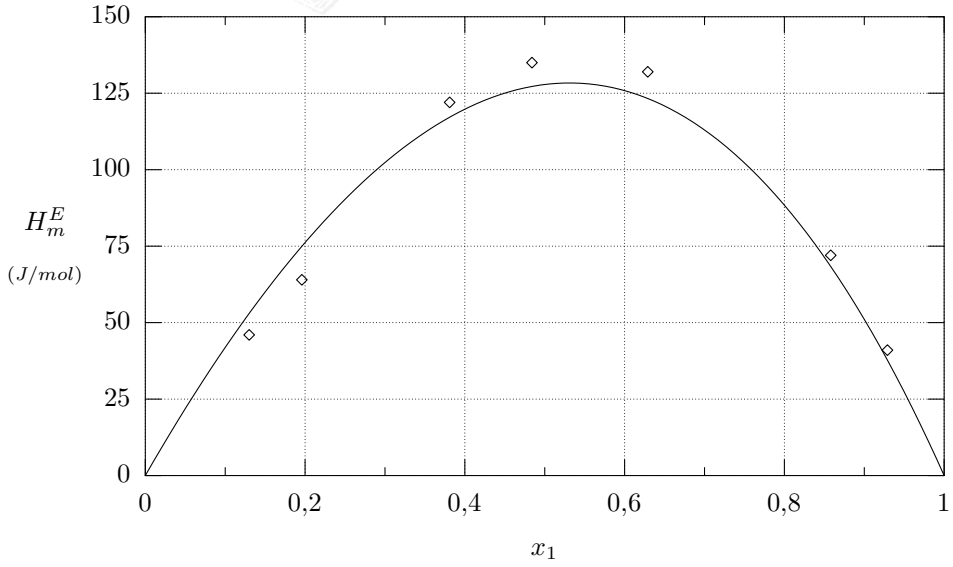


Figura 7.26: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-decano ($\Diamond$). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

En las figuras (7.27) y (7.28) se han representado los resultados del ajuste del modelo de Flory a los volúmenes de exceso de las mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. El ajuste para la mezcla tri-n-propilamina + n-octano es excelente, para la mezcla tri-n-propilamina + n-dodecano falla en reproducir la simetría y para la mezcla tri-n-propilamina + n-hexadecano es incapaz de reproducir la forma de S. Este comportamiento se encuentra en concordancia con la incapacidad del modelo de Flory, mencionada en las secciones anteriores, de describir correctamente los efectos estructurales en las mezclas con alcanos largos.

En las figuras (7.29) y (7.30) se han representado las predicciones del modelo de Flory para las entalpías de exceso de las mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. El modelo de Flory falla en estas predicciones, destacando en particular el caso de la mezcla tri-n-propilamina + n-octano, para la cual se predice una entalpía de exceso ligeramente negativa.

De todo lo anterior, parecen confirmarse las dificultades del modelo de Flory con las mezclas tri-n-propilamina + n-alcano.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

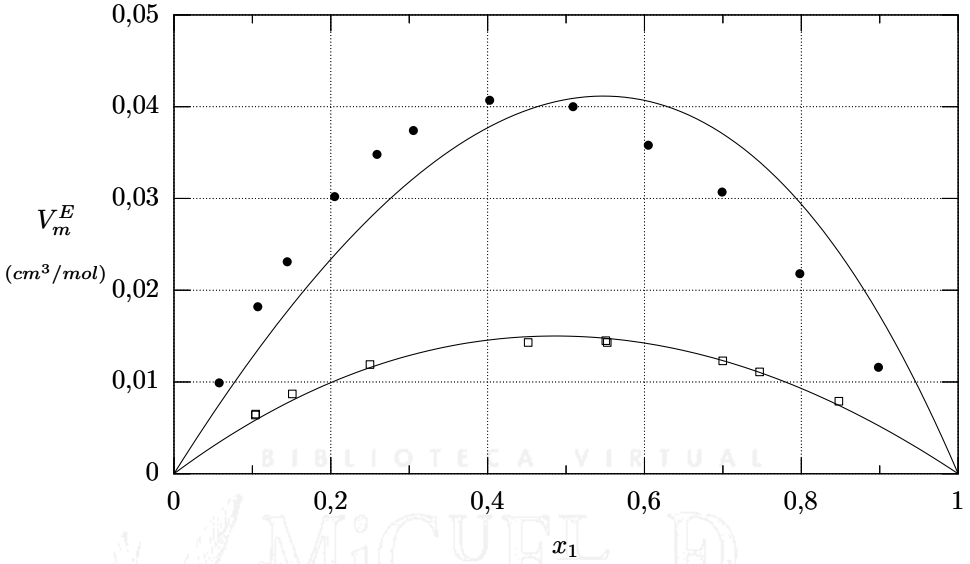


Figura 7.27: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□) o n-dodecano(●). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

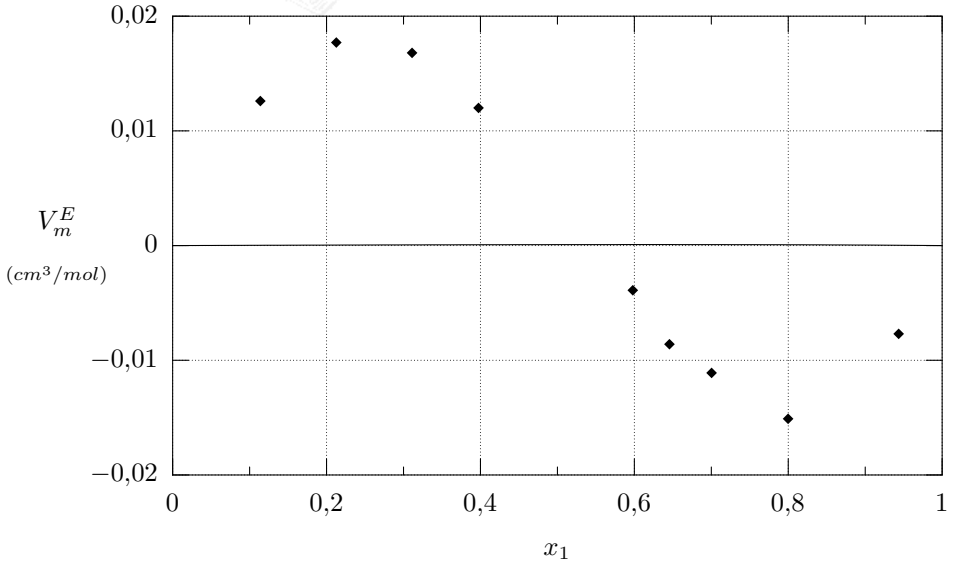


Figura 7.28: V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-hexadecano(⧫). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

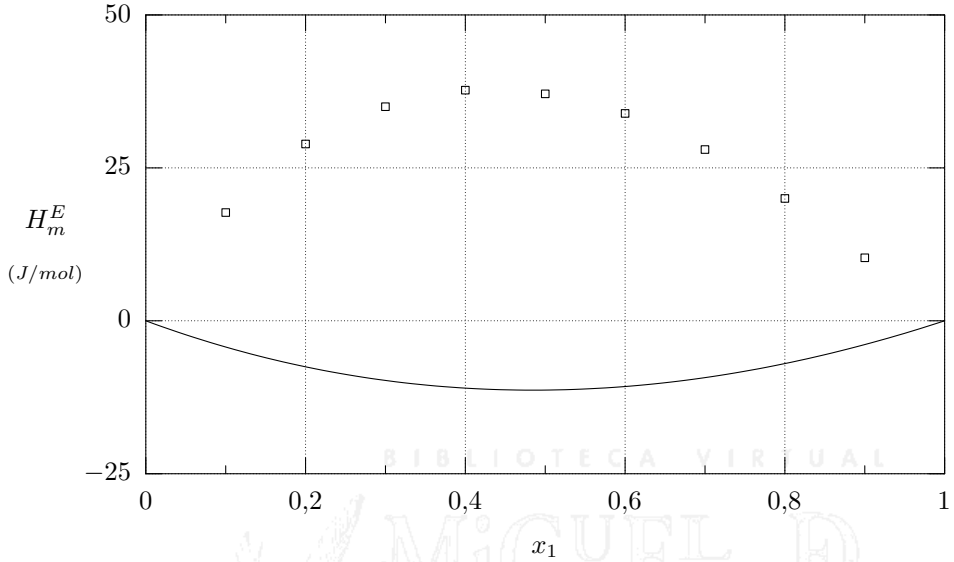


Figura 7.29: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

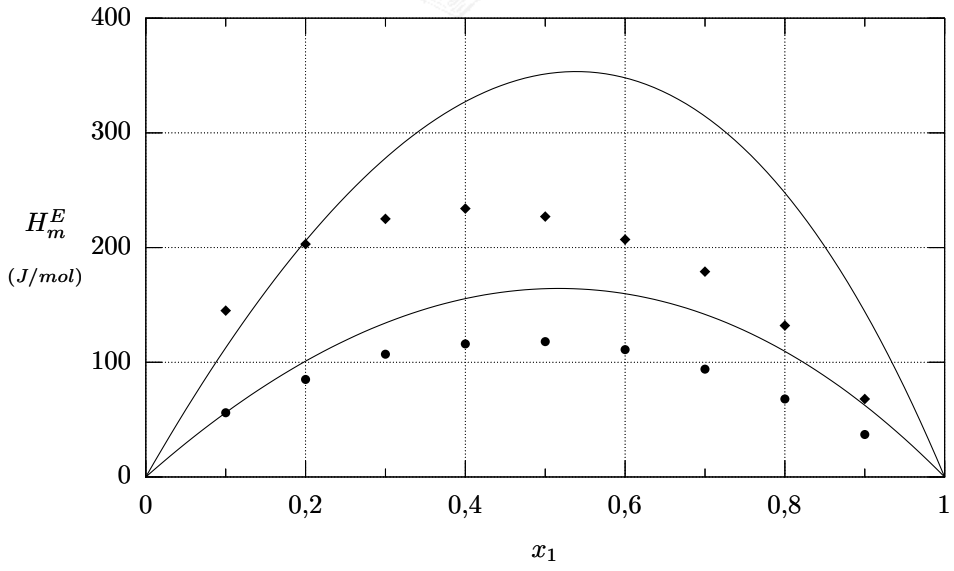


Figura 7.30: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso.

7.2.6. Contribuciones Interaccional y de la Ecuación de Estado

Se comentó en la introducción de este capítulo que el modelo de Flory permite separar la entalpía de exceso en dos términos: la contribución de la ecuación de estado, ecuación (7.7) y la contribución interaccional, ecuación (7.8). En la figura (7.31) se han representado ambas contribuciones a la entalpía de exceso a composición equimolar, lo que ha permitido confirmar que el término más importante es la contribución interaccional, excepto para las mezclas tri-*n*-propilamina + *n*-pentano y tri-*n*-butilamina + *n*-pentano o *n*-hexano. Se hará uso de este último resultado en el siguiente apartado a la hora de estudiar la dependencia del parámetro energético χ_{12} con la composición.

Observando esta misma figura también se concluye que:

- la contribución interaccional de las mezclas con trietilamina es mayor que la correspondiente para las mezclas con tri-*n*-propilamina o tri-*n*-butilamina, las cuales son aproximadamente iguales. En perfecto acuerdo con lo que sucede con sus momentos dipolares efectivos, $\bar{\mu}(TEA) > \bar{\mu}(TPA) \approx \bar{\mu}(TBA)$.
- la contribución interaccional crece con la longitud del alcano. Este mismo resultado ha sido obtenido con las entalpías de exceso y se interpreta de la misma forma: cuanto mayor es el alcano, mayor es la distancia entre las moléculas de amina en la mezcla; el coste energético de aumentar esta distancia se manifiesta en una contribución positiva a la entalpía de exceso.

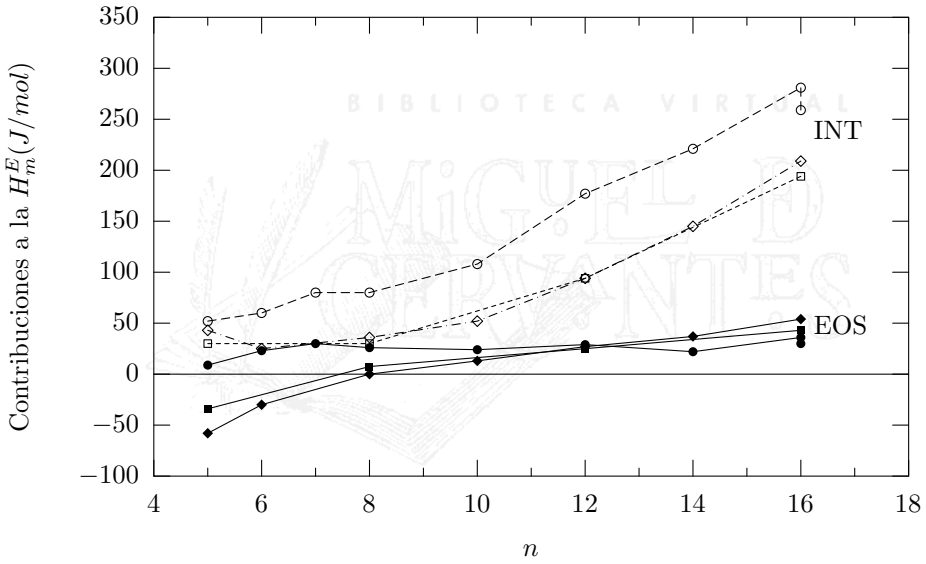


Figura 7.31: Contribuciones a la entalpía de exceso a composición equimolar según el modelo de Flory. Símbolos rellenos representan las contribuciones de la ecuación de estado. Símbolos huecos representan las contribuciones interaccionales. $(\bullet, o)$ mezclas trietilamina + n-alcano. $(\blacksquare, \square)$ mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. $(\blacklozenge, \lozenge)$ mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla.

7.2.7. Hipótesis de Mezcla al Azar

En el capítulo dedicado al modelo de Flory, en la secciones (5.9.2) y (5.9.3), se consiguieron unas expresiones analíticas del parámetro energético χ_{12} en función de una medida de la entalpía de exceso o en función de una medida del volumen del exceso. Estas expresiones permiten a su vez determinar χ_{12} como función de la concentración, lo que puede ser utilizado como criterio de validez de la hipótesis de mezcla al azar. Si las hipótesis del modelo de Flory son válidas para una mezcla, el parámetro energético χ_{12} sería una constante y por tanto, independiente de la concentración. El mencionado criterio ya ha sido utilizado con anterioridad al presente trabajo en este mismo grupo de investigación. El Dr. Juan María Fernández Martínez [140] en su tesis doctoral obtuvo de forma numérica el valor del parámetro χ_{12} en función de la concentración y lo utilizó para evaluar la hipótesis de mezcla al azar.

Seguidamente se muestran gráficamente los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de las medidas de entalpía de exceso. **La principal conclusión que se extrae de este cálculo es que el parámetro χ_{12} es aproximadamente independiente de la concentración, lo que confirma que la hipótesis de mezcla al azar es perfectamente aplicable a este tipo de mezclas.**

En la figura (7.32) se han representado para las mezclas trietilamina + *n*-alcano los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de cada medida de la entalpía de exceso (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [30], salvo la mezcla trietilamina + *n*-heptano [101]). Los resultados para las mezclas trietilamina + *n*-hexano u *n*-octano son excelentes. Se observa que, aunque el parámetro χ_{12} es aproximadamente constante, exhibe una ligera dependencia lineal con la concentración. En las regiones ricas en alcano se encuentra por encima del valor ajustado y viceversa, en las regiones ricas en amina, por debajo. Desgraciadamente, para el resto de las mezclas el escaso número de medidas y la pobre precisión de las mismas no permite extraer las mismas conclusiones.

En la figura (7.33) se comparan, para la mezcla trietilamina +*n*-hexadecano, los resultados obtenidos de calcular χ_{12} a partir de las medidas de Philippe y Delmas [30] con los obtenidos a partir de las medidas de la presente tesis. Esto permite confirmar que utilizando medidas más precisas, los resultados del modelo de Flory son mejores y el parámetro χ_{12} es prácticamente constante.

En las figuras (7.34) y (7.35) se han representado para las mezclas tri-*n*-propilamina + *n*-alcano los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de cada medida de la entalpía de exceso (datos tomados de la referencia [30]). De nuevo se observa que las medidas para la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-hexadecano, que a pesar de la viscosidad del *n*-hexadecano fueron medidas con un calorímetro Picker, exhiben un comportamiento extraño. El valor de parámetro χ_{12} calculado en la zona pobre en amina toma valores muy por encima del valor ajustado. El resto de las mezclas muestran un comportamiento similar al encontrado para las mezclas con trietilamina.

Las figuras (7.36) y (7.37) muestran para las mezclas tri-*n*-butilamina + *n*-alcano los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de cada medida de la entalpía de exceso (datos tomados de la referencia [98]). La mezcla con el *n*-hexano exhibe un comportamiento completamente diferente al del resto de las mezclas, consecuencia de que su entalpía de exceso viene determinada principalmente por la contribución de la ecuación de estado, véanse la ecuación

(7.7) y la figura (7.31). Para esta mezcla, el valor de parámetro χ_{12} calculado en las región rica en alcano se encuentra por debajo del valor ajustado y en las regiones ricas en amina, por encima. Los resultados para la mezcla con el n-octano prueban una vez más la validez del modelo de Flory. Pero para el resto de las mezclas las medidas son escasas y en algún caso claramente erróneas.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

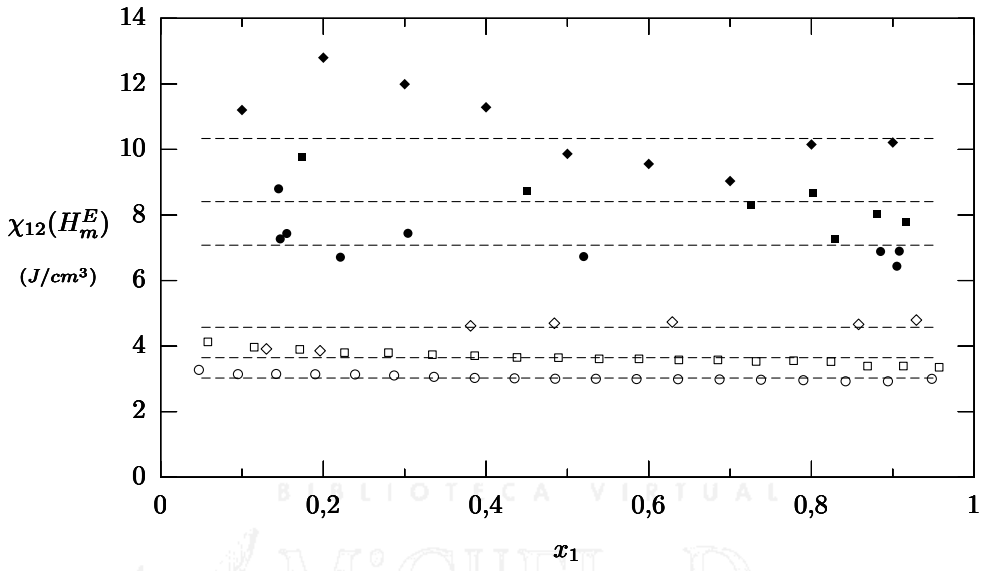


Figura 7.32: $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas trietilamina + n-hexano (o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

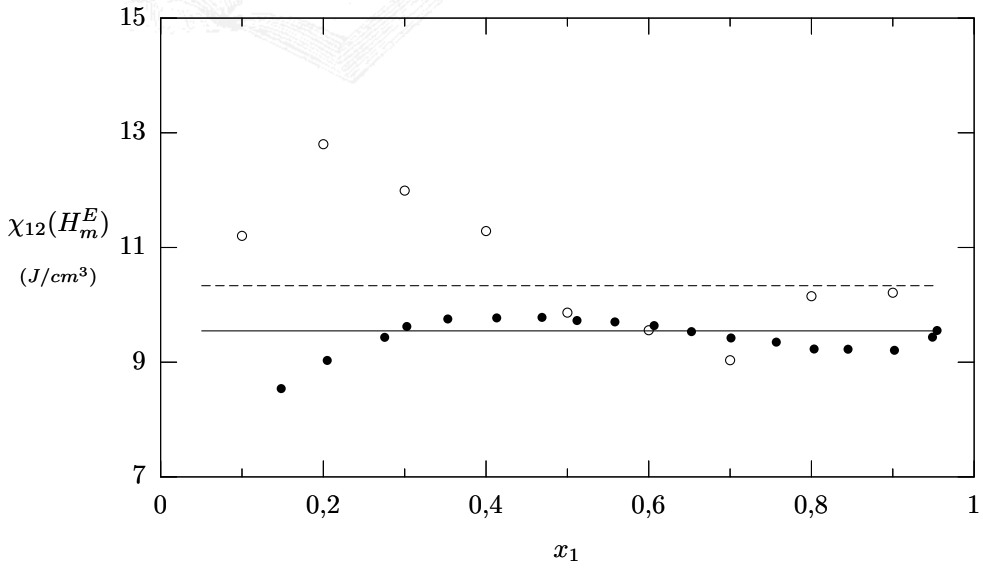


Figura 7.33: Comparación para la mezcla trietilamina + n-hexadecano del valor del parámetro $\chi_{12}(H_m^E)$ calculado a partir de las medidas obtenidas en el presente trabajo(•) con los calculados a partir de las medidas publicadas en la literatura (o). La línea continua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso obtenidas en el presente trabajo. La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso de la literatura.

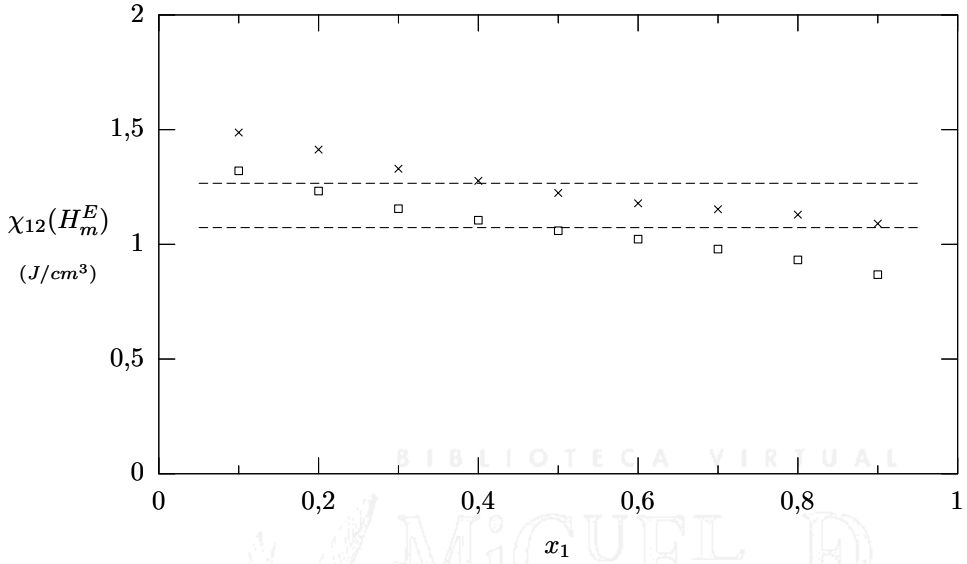


Figura 7.34: $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×) u n-octano(□). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

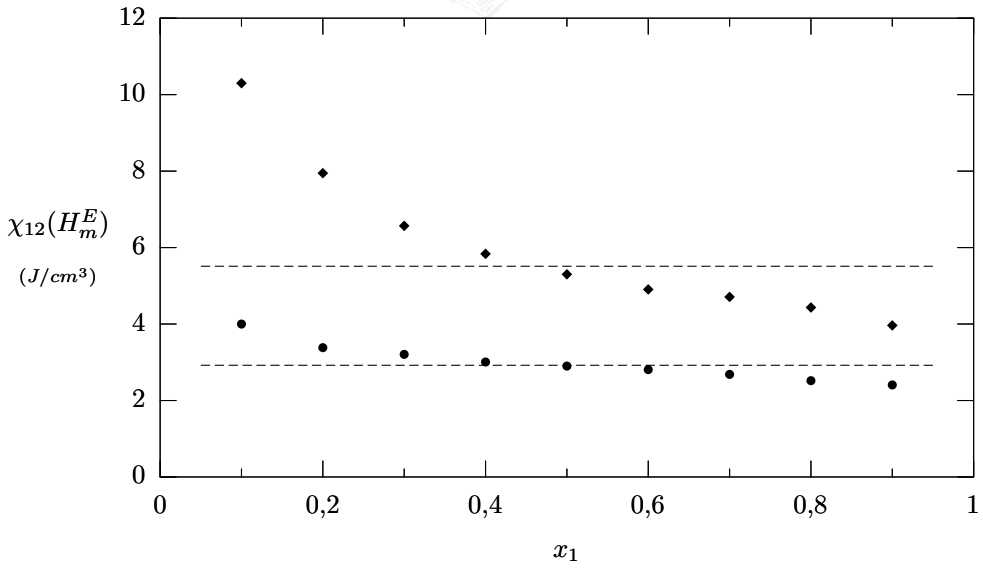


Figura 7.35: $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

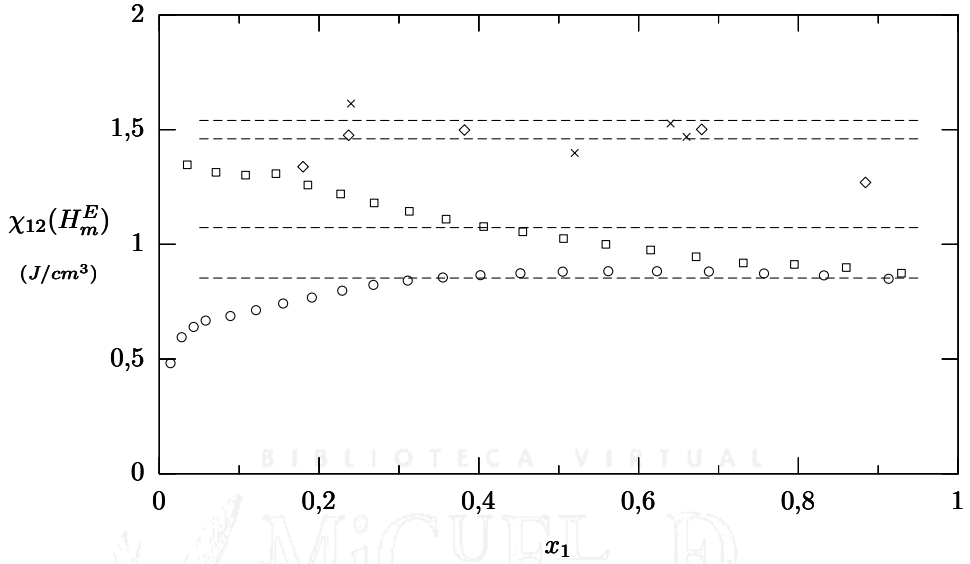


Figura 7.36: $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano(×), n-hexano (o), n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

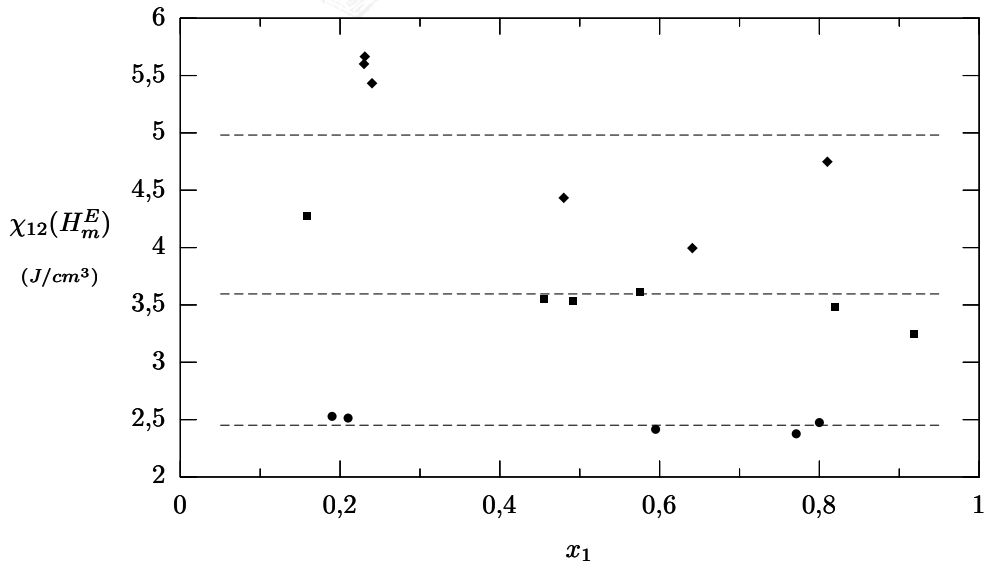


Figura 7.37: $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

Las siguientes figuras comparan el valor del parámetro energético χ_{12} ajustado a las entalpías de exceso con el valor que se obtiene a partir de los volúmenes de exceso medidos en la presente tesis. **Examinando estas figuras, se pone de manifiesto, una vez más, que el modelo de Flory consigue mejores resultados para las mezclas con alcanos cortos, ya que el valor calculado de χ_{12} es prácticamente constante. Sin embargo, para las mezclas con alcanos largos la variación de χ_{12} es más apreciable, lo que prueba la existencia de efectos estructurales que el modelo de Flory solo consigue describir de forma cualitativa. Aunque el modelo tiene en cuenta la diferencia de tamaño entre moléculas, ignora que las aminas terciarias son moléculas globulares y los alcanos, lineales.**

En las figuras (7.38), (7.39) y (7.40) se han representado para las mezclas trietilamina + n-alcano los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de los volúmenes de exceso obtenidos en la presente tesis. χ_{12} es aproximadamente independiente de la concentración, excepto en el caso de las mezclas con alcanos largos, para las cuales el modelo de Flory no es tan exacto. Al igual que sucedía con los valores calculados a partir de la entalpía de exceso, se observa que en la región rica en alcano el valor de χ_{12} calculado a partir de los volúmenes de exceso se sitúa por encima del valor ajustado a las entalpías de exceso, y por contra en la región rica en amina se encuentra por debajo. Esto último no es cierto para la mezcla trietilamina + n-hexano, los valores de χ_{12} calculados a partir del volumen de exceso no son consistentes con el valor ajustado a partir de las entalpías de exceso. Ya ha sido mencionado con anterioridad que es necesario repetir estas medidas de la entalpía de exceso, de la misma forma que se repitieron las de la mezcla trietilamina + n-hexadecano.

En la figura (7.41) se han representado para las mezclas tri-n-propilamina + n-alcano los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de los volúmenes de exceso obtenidos en la presente tesis. χ_{12} es aproximadamente independiente de la concentración, excepto en el caso de la mezcla con n-hexadecano, para la cual el modelo de Flory no es tan exacto. Al igual que sucedía con los valores calculados a partir de la entalpía de exceso, se observa que los valores de χ_{12} calculados en la región rica en alcano son mayores que los calculados en la región rica en amina. Los valores de χ_{12} ajustados a partir de las entalpías de exceso no son consistentes con los calculados a partir de las medidas del volumen de exceso.

Las figuras (7.42), (7.43), (7.44) y (7.45) muestran para las mezclas tri-n-butilamina + n-alcano los resultados de calcular el parámetro χ_{12} a partir de los volúmenes de exceso obtenidos en la presente tesis. χ_{12} es aproximadamente independiente de la concentración, excepto en el caso de las mezclas con alcanos largos, para las cuales el modelo de Flory no es tan exacto. Al igual que sucedía con los valores calculados a partir de la entalpía de exceso, se observa que en la región rica en alcano el valor de χ_{12} calculado a partir de los volúmenes de exceso se sitúa por encima del valor ajustado a las entalpías de exceso, y por contra en la región rica en amina se encuentra por debajo.

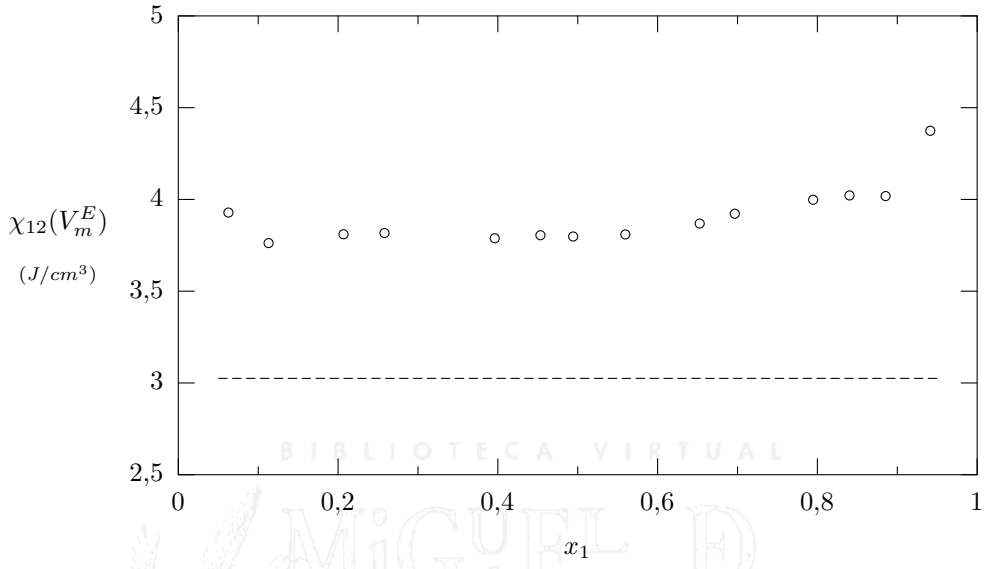


Figura 7.38: $\chi_{12}(V_m^E)$ para la mezcla trietilamina + n-hexano (o). La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

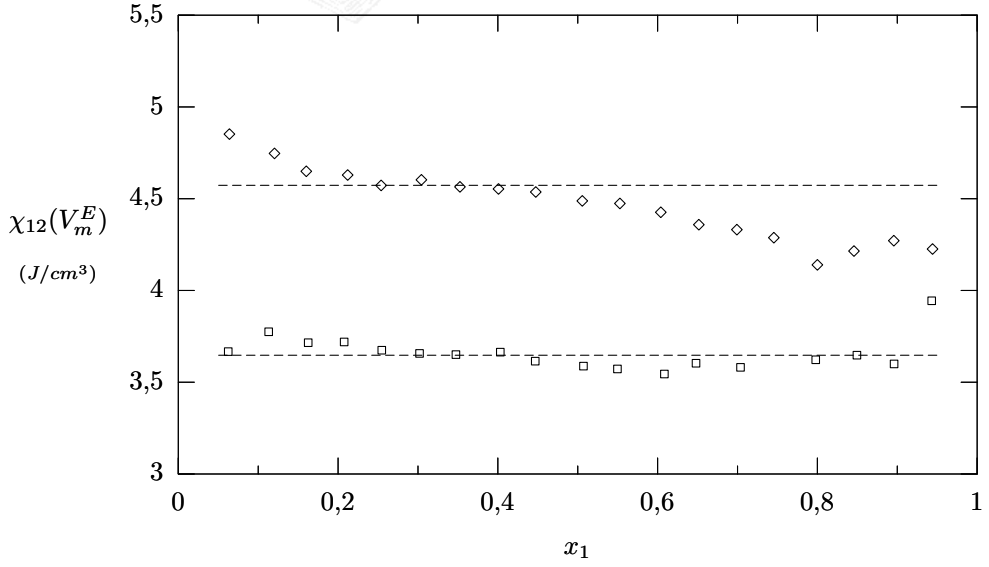


Figura 7.39: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas trietilamina + n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

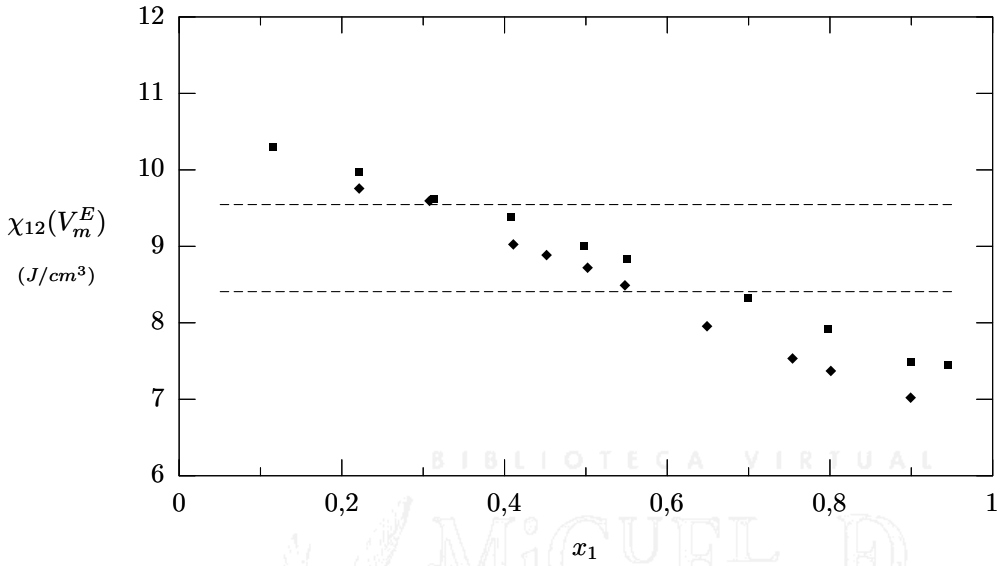


Figura 7.40: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas trietilamina + n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

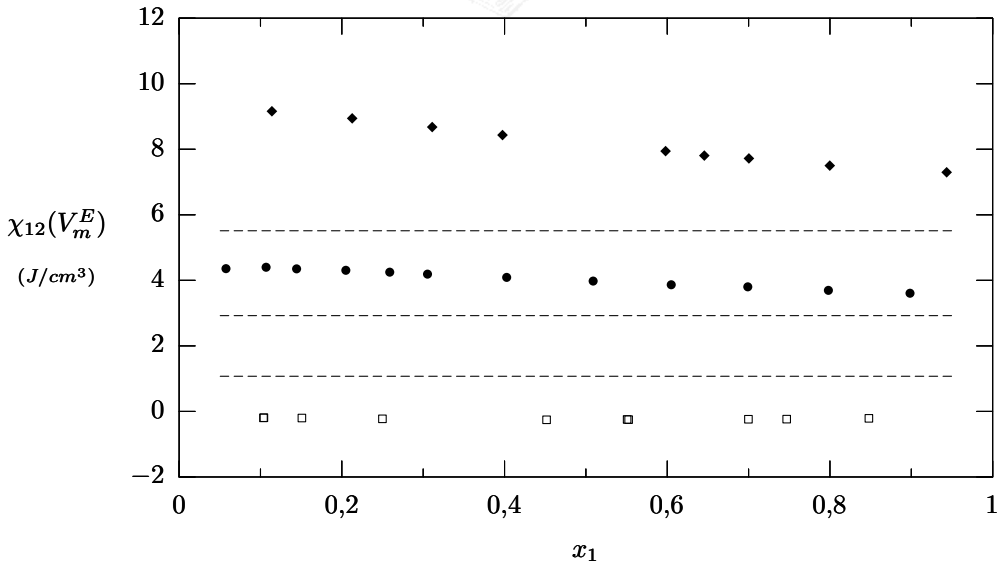


Figura 7.41: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□), n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

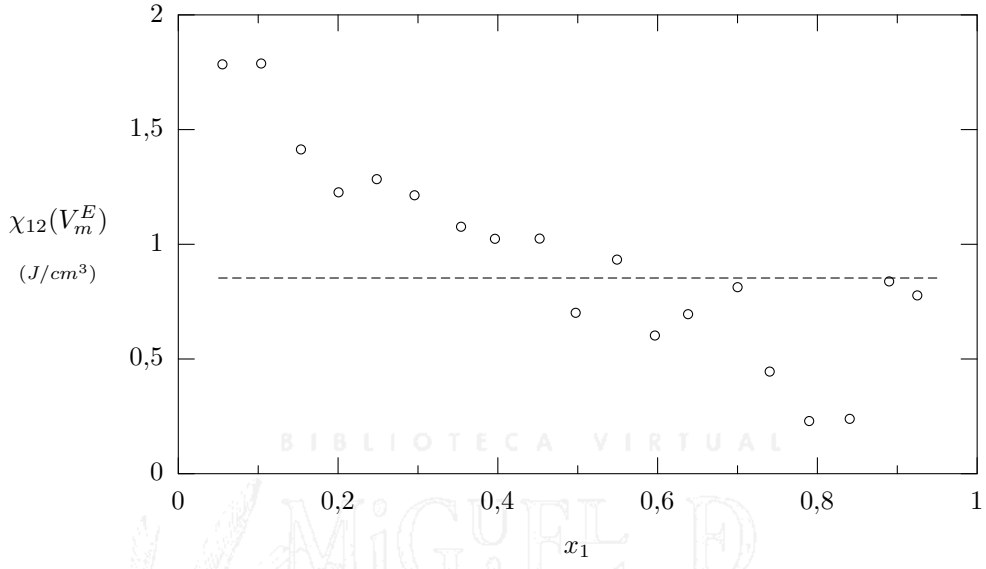


Figura 7.42: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-hexano (o). La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

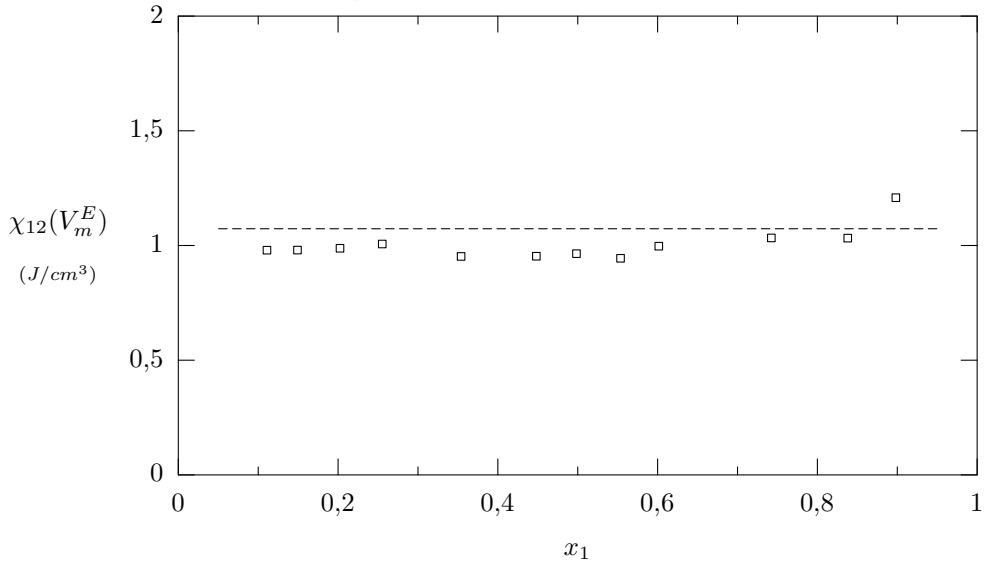


Figura 7.43: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-octano(□). La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

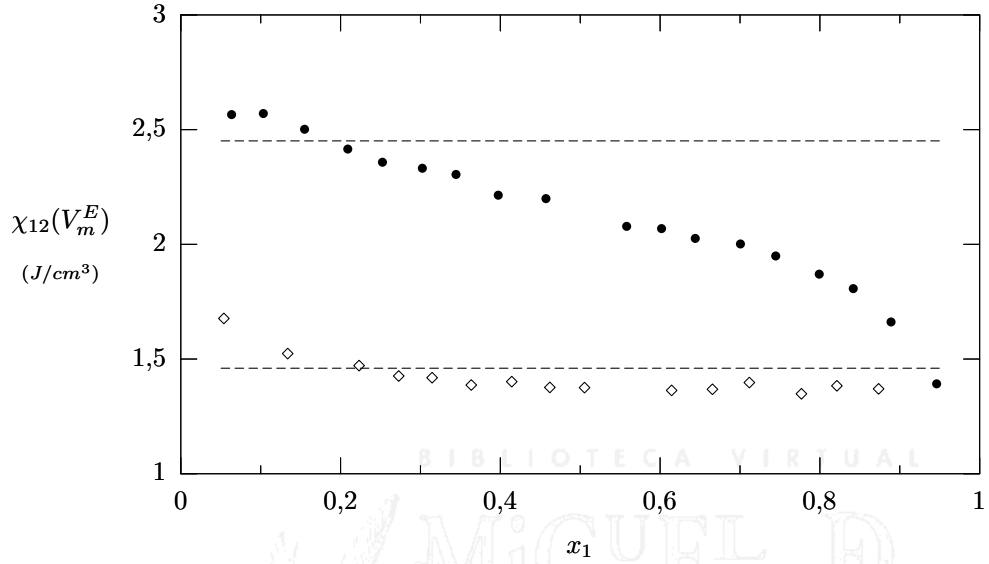


Figura 7.44: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-decano(◊) o n-dodecano(•). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

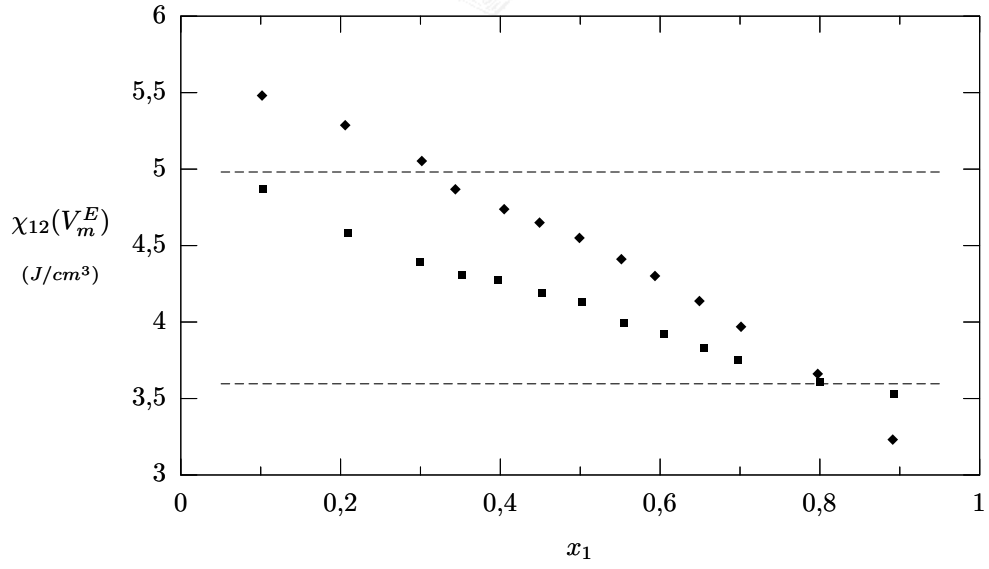


Figura 7.45: $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso.

7.3. Análisis de los Resultados Aproximación Cero del Modelo *DISQUAC*

En esta última parte del capítulo se estudiarán las mezclas amina terciaria + n-alcano en términos de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. Los resultados obtenidos con este modelo confirman los previamente obtenidos con el modelo de Flory. Merece la pena destacar el acuerdo entre ambos modelos a la hora de poner en tela de juicio la simetría de las curvas de la entalpía de exceso para las mezclas con tri-n-propilamina. Confirmando lo que ya había sido manifestado al principio de este capítulo, la curva de la entalpía de exceso de la mezcla tri-n-propilamina + n-hexadecano, es más propia de una mezcla alcohol + alcano, que de una mezcla amina terciaria + alcano. No es una buena idea medir entalpías de exceso de mezclas con líquidos tan viscosos como el n-hexadecano en un calorímetro Picker.

7.3.1. Parámetros de los Componentes

Bajo las hipótesis del modelo *DISQUAC* las mezclas amina terciaria + n-alcano están constituidas por dos tipos de grupos funcionales: los grupos alquilo y el átomo de nitrógeno. En este apartado se toma el convenio de asignar el subíndice a a aquellas magnitudes relacionadas con los grupos alquilo, y el subíndice n, a aquellas relacionadas con el nitrógeno.

Para ajustar la aproximación cero del modelo *DISQUAC* a las medidas de entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano, solamente es necesario conocer las superficies de los grupos funcionales CH_3- y $-CH_2-$, y la superficie del nitrógeno. Es costumbre tomar como referencia a la moléculas de metano y aplicar el método de Bondi [121] para estimar las superficies que sean necesarias. En este trabajo se han tomado los siguientes valores: 0,73103 para el grupo CH_3-, 0,46552 para el grupo $-CH_2-$ y 0,07931 para el nitrógeno.

7.3.2. Ajuste a las Entalpías de Exceso

Los parámetros de intercambio $C^*_{an,2}$ de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* para las mezclas amina terciaria $+n$-alcano han sido ajustados a las medidas de la entalpía de exceso por medio de un algoritmo Marquardt-Levenberg [50]. En el cuadro (7.5) encontrará los resultados obtenidos, así como una comparación entre las desviaciones estándar del ajuste y la de la correspondiente correlación Redlich-Kister.

Los resultados del anterior cuadro para el parámetro de intercambio $C^*_{an,2}$ han sido representados en la figura (7.46). Puesto que las interacciones alcano-alcano y amina-alcano son despreciables frente a las interacciones amina-amina, se deduce de la definición del parámetro de intercambio entálpico $C^*_{an,2}$, ecuaciones (6.68), (6.66) y (6.27), que, en las mezclas amina terciaria + alcano lineal, su valor debiera ser independiente del alcano. Efectivamente, para las mezclas con trietilamina este parámetro es aproximadamente constante. En cambio, para las mezclas con tri-n-propilamina o tri-n-butilamina, que tienen un momento dipolar efectivo menor, la variación es más importante. Este fenómeno puede ser explicado como consecuencia de que en las mezclas con trietilamina los efectos interaccionales predominan sobre los efectos estructurales. *DISQUAC* es un modelo de red rígida que ignora los cambios en la estructura de la mezcla y por

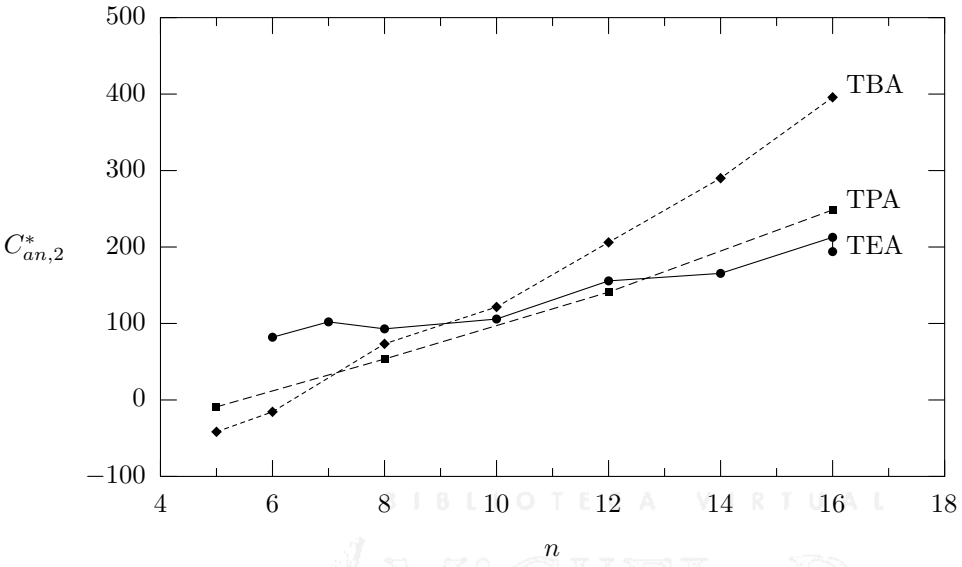


Figura 7.46: Parámetro de intercambio $C^*_{an,2}$ de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* ajustado a las medidas de la entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano. (●) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla.

lo tanto, es de esperar que de mejores resultados cuando los efectos estructurales no son importantes.

Cuadro 7.5: Ajuste de la aproximación cero del modelo de *DISQUAC* a las entalpías de exceso

Mezclas	$C^*_{an,2}$	$s(C^*_{an,2})$	$s(RK)$ (J/mol)	$s(DQ)$ (J/mol)	N
$TEA + nC_6$	82,0	0,2	0,3	0,8	19
$TEA + nC_7$ [a]	102,1	0,4	0,7	1,0	12
$TEA + nC_8$	93,0	0,8	0,3	2,9	19
$TEA + nC_{10}$	105,8	2	3	5,5	7
$TEA + nC_{12}$	155,7	6	10	14	9
$TEA + nC_{14}$	165,5	9	11	22	7
$TEA + nC_{16}$	212,7	12	20	40	9
$TEA + nC_{16}$ [b]	194,0	3	1,1	15	18
$TPA + nC_5$	−9,0	0,4	0,2	0,4	9
$TPA + nC_8$	53,5	1,6	0,3	2,4	9
$TPA + nC_{12}$	141,0	6	1,4	10	9
$TPA + nC_{16}$	248,5	21	2,5	45	9
$TBA + nC_5$	−41,7	6	0,9	3,4	4
$TBA + nC_6$	−15,5	2	0,2	3,2	21
$TBA + nC_8$	73,4	1,7	0,3	2,7	19
$TBA + nC_{10}$	121,6	3	1,6	2,6	5
$TBA + nC_{12}$	206,1	1,9	1,5	1,6	5
$TBA + nC_{14}$	290,0	8	4	8,4	6
$TBA + nC_{16}$	395,8	27	16	34	7

Donde se ha utilizado la notación siguiente:

– las mezclas de la misma forma que en el cuadro (4.5)

– C^*_{an} es el parámetro intercambio de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*

– $s(C^*_{an})$ es el error del ajuste del parámetro de intercambio

– $s(RK)$ y $s(DQ)$ son las desviaciones estándar calculadas utilizando la ecuación (4.2)

– *RK* es la abreviatura de *Redlich-Kister*

– *DQ* es la abreviatura de aproximación cero del modelo *DISQUAC*

– N es el número de medidas

Entalpías de exceso tomadas de las referencias [30, 98], excepto:

[a] Referencia [101]

[b] Datos de la entalpía de exceso medidos en esta tesis

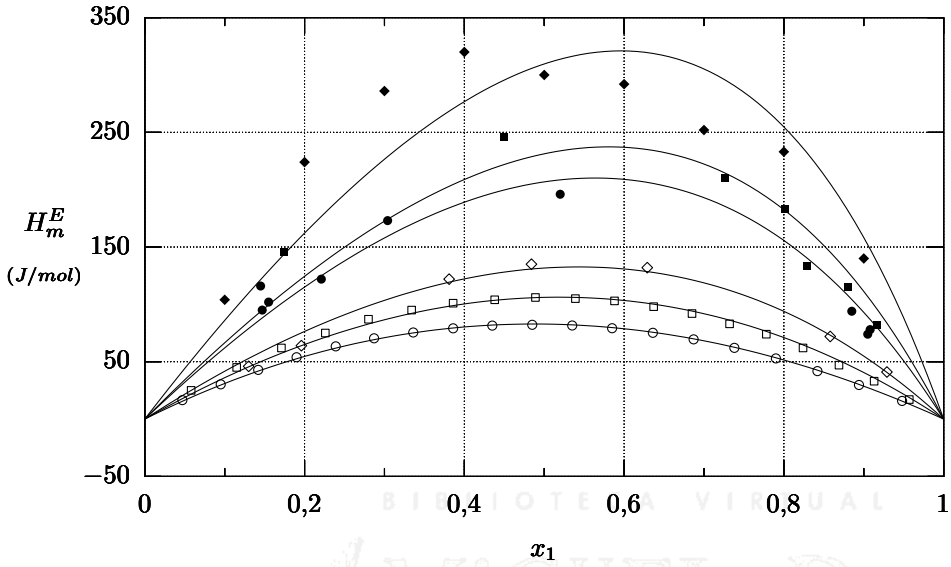


Figura 7.47: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

7.3.3. Entalpías de Exceso

En este apartado encontrará las figuras que comparan las entalpías de exceso ajustadas a la aproximación cero del modelo *DISQUAC* con los correspondientes resultados experimentales.

En la figura (7.47) se han representado las mezclas trietilamina + alcano lineal (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [30], salvo la mezcla trietilamina + n-heptano [101]). Obsérvese que la aproximación cero del modelo *DISQUAC* reproduce perfectamente la simetría de todas las curvas excepto para la mezcla trietilamina + n-hexadecano. Tal como ha sido mencionado con anteriorida, a fin de cerciorarse de que este hecho es únicamente consecuencia de la baja precisión de los resultados experimentales, se decidió repetir estas medidas de entalpía en el presente trabajo. En la figura (7.48) se han comparado los resultados de ajustar la aproximación cero del modelo *DISQUAC* utilizando las medidas de la referencia [30] con las obtenidas en esta tesis.

En las figuras (7.49) y (7.50) se han representado las mezclas tri-n-propilamina + alcano lineal (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [30]). En este caso, la aproximación cero del modelo *DISQUAC* falla al reproducir la simetría de todas las curvas. Poniéndose en tela de juicio una vez más la calidad de estas medidas.

En las figuras (7.10) y (7.11) se han representado las mezclas tri-n-butilamina + alcano lineal (datos de las entalpías de exceso tomados de la referencia [98]). Obsérvese que la aproximación cero del modelo *DISQUAC* reproduce perfectamente la simetría de todas las curvas excepto para la mezcla tri-n-butilamina + n-hexadecano, cuyas medidas son claramente erróneas.

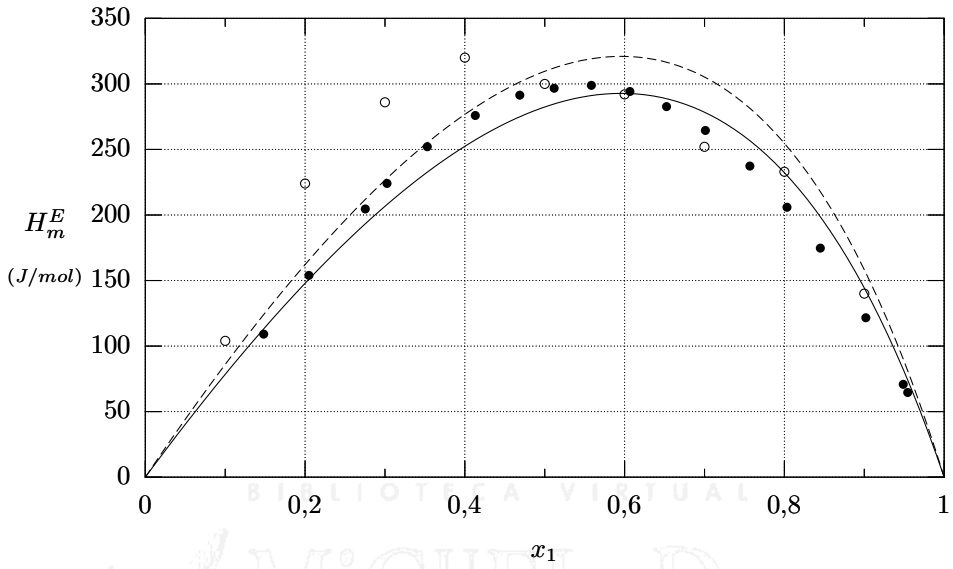


Figura 7.48: Comparación de las entalpías de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano obtenidas en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura (o). La línea continua es el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* con el parámetro de intercambio ajustado a las medidas de este trabajo. La línea discontinua es el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* con el parámetro de intercambio ajustado a las medidas de la literatura.

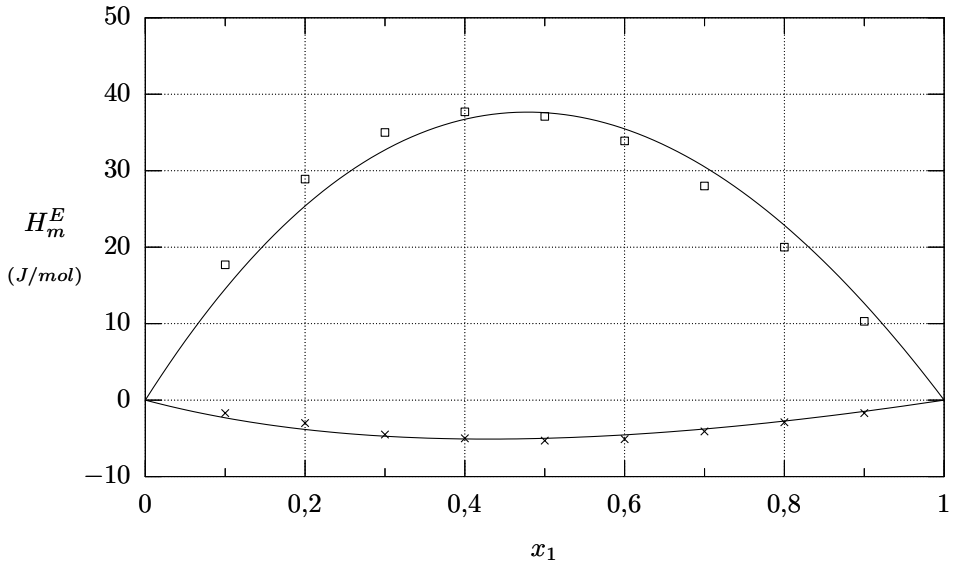


Figura 7.49: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×) o n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

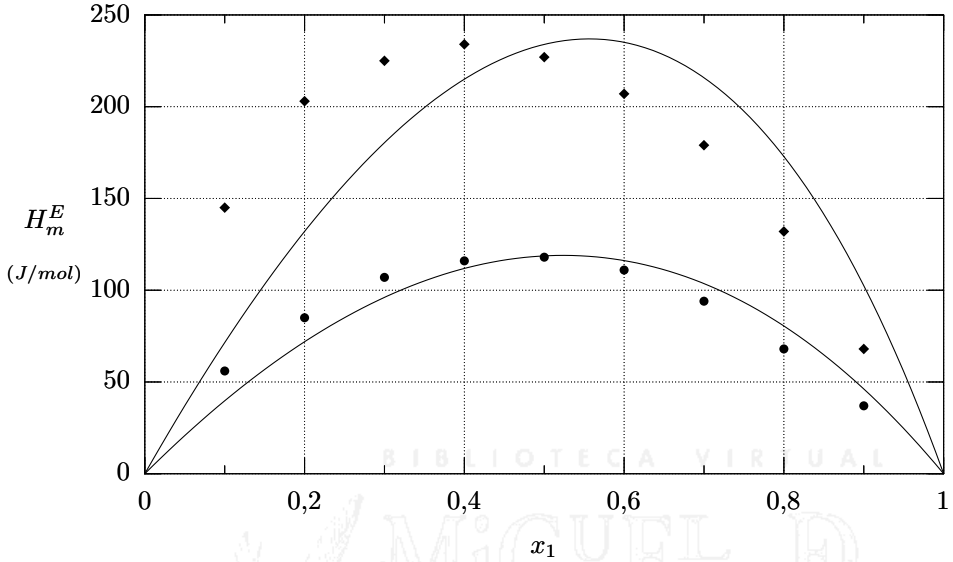


Figura 7.50: H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

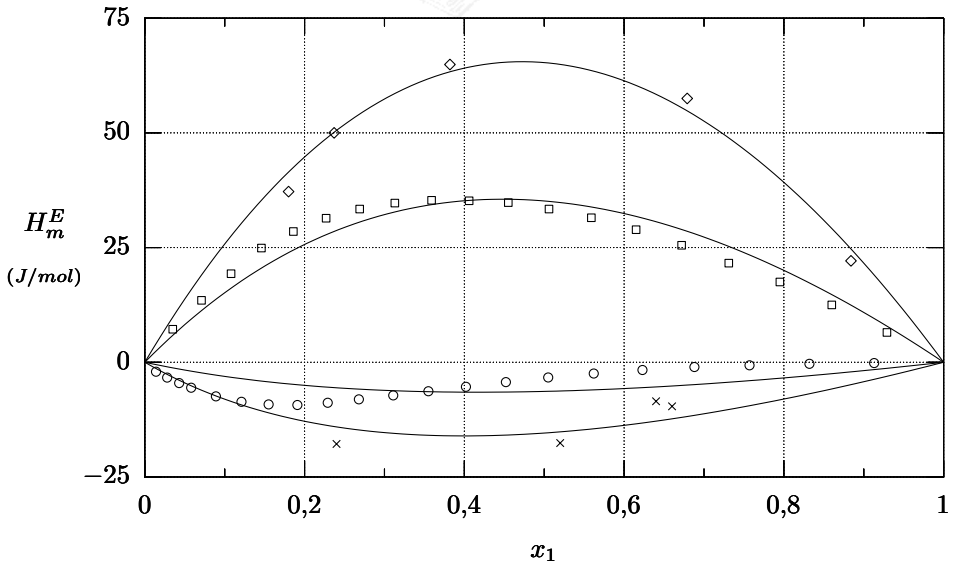


Figura 7.51: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano(×), n-hexano (o), n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

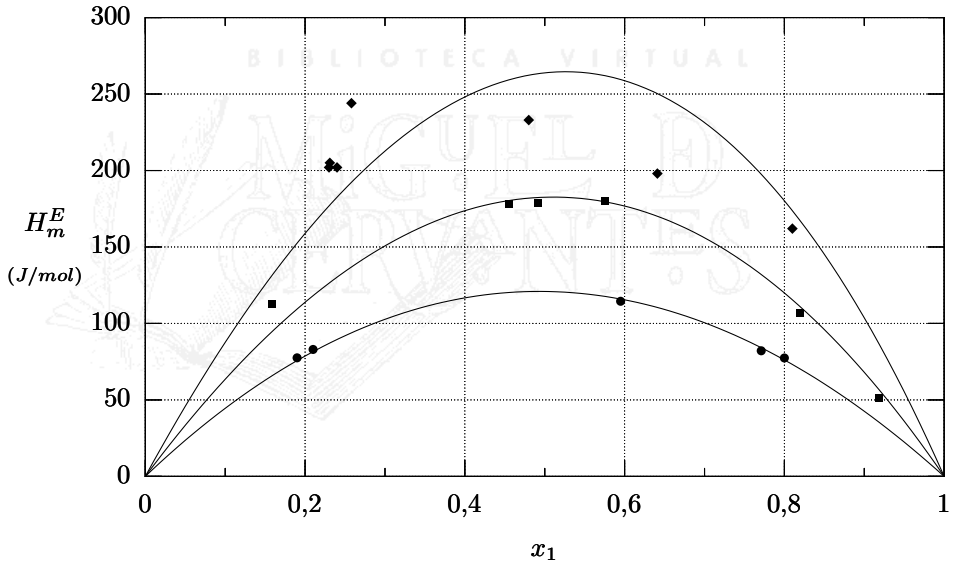


Figura 7.52: H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*.

7.4. Conclusiones

- Las medidas de entalpía y volumen de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano han sido interpretadas en términos de dos contribuciones: una contribución interaccional, que depende de la intensidad y del número de interacciones entre las moléculas de la mezcla, y una contribución estructural, que es resultado del cambio de la distribución geométrica de estas moléculas.

- Se ha comprobado que los efectos interaccionales en las mezclas con trietilamina son más importantes que en las mezclas con tri-n-propilamina o tri-n-butilamina, en perfecto acuerdo con sus momentos dipolares efectivos, $\bar{\mu}(TEA) > \bar{\mu}(TPA) \approx \bar{\mu}(TBA)$.

- Se ha ajustado el modelo de Flory a las medidas de la entalpía de exceso y se han predicho los volúmenes de exceso, encontrándose un excelente acuerdo que empeora en el caso de las mezclas con alcanos largos, lo que ha sido interpretado como una dificultad del modelo para describir cuantitativamente aquellas mezclas entre moléculas que difieren apreciablemente en forma y tamaño.

- Se ha confirmado la validez de la hipótesis de mezcla al azar calculando el parámetro energético χ_{12} del modelo de Flory en función de las medidas de entalpía y de volumen de exceso, encontrándose de nuevo un excelente acuerdo que empeora en el caso de mezclas con alcanos largos.

- Se ha ajustado la aproximación cero del modelo *DISQUAC* a las medidas de la entalpía de exceso, confirmándose nuevamente la validez de la hipótesis de mezcla al azar.

- Se ha puesto de manifiesto la necesidad de repetir y completar las medidas de entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + alcano lineal, ya que este tipo de mezclas constituyen un buen test para los modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar. En particular, en el caso de las mezclas con tri-n-propilamina, ni el modelo de Flory, ni la aproximación cero del modelo *DISQUAC* son capaces de reproducir la simetría de las curvas de la entalpía de exceso, lo que pone en tela de juicio su calidad.

Parte IV

Conclusiones

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Microcalorímetro Calvet

1. ***Sistema de Adquisición de Datos***

   - Se ha puesto a punto un sistema de adquisición de datos informatizado para un calorímetro Calvet.
   - Se ha puesto a punto un sistema de calibración estático.
   - Se ha puesto a punto un sistema de calibración dinámico. Sin embargo la exactitud de este método de calibración es 35 veces peor que la del método estático.
   - Se ha evaluado su validez midiendo la entalpía de exceso del sistema ciclohexano + *n*-hexano a 298,15 K y presión atmosférica, logrando una desviación estándar del 0,9 % y una corcondancia con los resultados de Marsh [31], recomendados por la *IUPAC*. Este es un hecho reseñable, ya que ha permitido evaluar a su vez la validez de la corrección por efecto de la vaporización. Con un líquido tan volátil como el *n*-hexano, la contribución de esta corrección a la medida de la entalpía de exceso varía entre el 2 % y el 21 %.
   - Se han evaluado todas las contribuciones al error de este sistema de adquisición de datos. Lo que a su vez ha permitido lo siguiente:
     - encontrar aquella configuración experimental que minimiza estos errores.
     - encontrar la necesidad de que el programa de calibración cree tres hilos de ejecución: uno de control de la potencia de calibración, otro de monitorización de dicha potencia y un tercero de monitorización del voltaje Seebeck generado en el Calvet. Este programa multihilo permitió disminuir el error de integración. No obstante, sería posible mejorarlos aún más utilizando un ordenador más potente que pudiera registrar medidas a mayor velocidad.
     - encontrar que la velocidad de medición más adecuada para el multímetro *Philips PM2534* es la 2. Este multímetro a velocidad 1 no es capaz de registrar cambios bruscos de la señal, hecho que se manifiesta en el error de integración.

2. ***Sistema de Mezcla***

   - Se ha verificado la validez del uso de jeringuillas de plástico como sistema de inyección.
   - Se ha resuelto el problema de rebosamiento que aparecía en algunas celdas de mezcla, encontrándose que cuando el agujero del tapón de teflón era menor de 2 mm de diámetro, la celda de mezcla era susceptible de sufrir este inconveniente.
   - Se ha evaluado la validez del sistema de mezcla e inyección para líquidos tan volátiles como el *n*-hexano, permitiendo concluir que:
     - si el primer líquido introducido en la celda de mezcla es el *n*-hexano, los resultados de la medida no son reproducibles.
     - si se desea cargar al completo una jeringuilla con *n*-hexano es necesario que esta sea de cono estrecho.

3. ***Sistema de Control de la Temperatura***

   - Se evaluó la estabilidad del antiguo sistema de control de la temperatura, siendo mejor que $\pm 0{,}006\,K$ en una semana. Sin embargo, este sistema dejó de funcionar.
   - Se puso a punto un nuevo sistema de control de la temperatura, basado en un controlador *PID*, logrando un estabilidad mejor que $\pm 0{,}005\,K$ en una semana.

4. ***Sistema de Monitorización de la Temperatura***

   Se puso a punto un sistema de monitorización de la temperatura que permite registrar de continuo la temperatura del Calvet.

5. ***Futuras Mejoras***

   a) ***Sistema de Monitorización de la Temperatura*** El termómetro digital *F250MkII* es muy sensible a la calidad de la tierra eléctrica. Aunque podría tomarse alguna medida al respecto, esto no es esencial.

   b) ***Sistema de Control de la Temperatura***

   - Actualmente la resistencia de platino que utiliza el sistema de control de temperatura se encuentra en el exterior del recinto de capas múltiples. El Calvet es un equipo con gran inercia térmica, razón por la que sería conveniente mover esta resistencia de platino a su interior. Esto sería posible taladrando el eje del calorímetro, aunque debiera hacerse de tal forma que las fugas térmica sean mínimas.
   - Actualmente la resistencia calefactora se alimenta de una fuente de tensión que llega hasta los $35V$. Convendría sustituirla por una que llegue hasta los $50V$, aunque eso si, es muy importante que siga siendo estable y no se vea perturbada por el ruido de la tierra eléctrica. Este hecho era clave con el anterior sistema de control de la temperatura.
   - Ajuste fino de los parámetros PID del controlador de temperatura. Para los detalles, consulte el apartado (1.3.2).

   c) ***Sistema de Calibración***

   El método de calibración dinámico no es muy exacto debido al error de integración. Para disminuir este error es necesario registrar las medidas a mayor velocidad. Actualmente este límite no se encuentra en los multímetros sino en el programa de adquisición de datos. Probablemente, un ordenador más potente resolvería este problema.

   d) ***Sistema de Medición***

   La principal contribución al error de medición, en la configuración actual, es debida a la integración de la señal. En este caso, la forma de reducir el error de integración se encuentra en el multímetro. Sería interesante evitar el rechazo de medidas cada vez que se detecta un cambio brusco en la señal.

Celda Óptica de Flujo para la Medición del Equilibrio Líquido-Líquido

- Se ha diseñado desde cero, construido y puesto a punto un prototipo que cumple con los objetivos iniciales:
  - prueba que es factible medir el equilibrio líquido-líquido sobre una mezcla en flujo.
  - obtiene medidas con precisión.
  - permite fijar la temperatura y la presión.
  - su tamaño tan pequeño hace posible cambiar la temperatura con gran rapidez.
  - el sistema de adquisición de datos está informatizado, lo que permite determinar las curvas de coexistencia de una forma independiente del experimentador.
- Se ha medido la curva de coexistencia del sistema *tetrahidrofurano + agua* a 5, 30 y 60 bar.
- Se ha evaluado el efecto de la velocidad de cambio de la temperatura, de la magnitud del flujo de mezcla y de la temperatura del precalentador sobre las medidas de la curva de coexistencia. De este estudio se concluye:
  - el prototipo encuentra dificultades en determinar la caída de la señal óptica, si la rampa de temperatura es muy lenta, ejp: 0,6 $^0C/hora$.
  - la magnitud del flujo de mezcla tiene que ser pequeña para que la mezcla tenga tiempo de adquirir la temperatura de la celda óptica. Sin embargo, no se olvide que flujos de mezcla muy pequeños se corresponden con *tiempos de residencia* muy largos.
  - la temperatura del precalentador tiene que ser próxima a la temperatura de la celda óptica, pero debe evitarse que el equilibrio entre fases aparezca antes en el precalentador que en la propia celda óptica.
- Por último, comentar las siguientes mejoras al prototipo:
  - Las resistencias de platino deben ser calibradas para garantizar una mayor exactitud de las medidas de temperatura.
  - El transductor de presión también debe ser recalibrado, ya que este tipo de equipos envejece con facilidad.
  - Debe calibrarse cuál es la diferencia de temperaturas óptima entre el precalentador y la celda óptica.
  - Debe calibrarse cuál es la magnitud del flujo de mezcla óptimo.
  - La pieza menos precisa de este prototipo es el precalentador. Cualquier mejora del mismo se manifestará en las capacidades de todo el equipo.
  - Debe ponerse a punto un sistema de dos bombas que permita preparar la mezclas de forma automatizada.

Modelo de Flory

- Se ha esclarecido cuáles son las hipótesis sobre las que se construye el modelo de Flory tanto para líquidos puros como para sus mezclas.
- Estudiando la aproximación de presión nula, $\bar{p} \approx 0$, se ha establecido cuál es la precisión de los parámetros característicos v_m^*, p^* y T^* de un líquido puro.
- Se ha demostrado la necesidad de calcular la entalpía de exceso a partir de $v_{m,i}^*$ y p_i^* exclusivamente, ya que los errores de truncamiento pueden hacer que el valor de T_i^* sea inconsistente generándose un error del orden de 1 J/mol.
- Se ha introducido una interpretación del parámetro energético de la mezcla χ_{12} que permite evaluar la hipótesis de mezcla al azar.
- Se ha derivado un expresión analítica que permite determinar χ_{12} en función de la entalpía o del volumen de exceso. Estas ecuaciones junto con la interpretación anterior del χ_{12} permiten evaluar la hipótesis de mezcla al azar.

Aproximación Cero del modelo DISQUAC

El estudio que se ha llevado a cabo en el presente capítulo del modelo *DISQUAC* ha permitido esclarecer las hipótesis sobre las que se sustenta, destacando:

- la formulación de la *aproximación cuasiquímica* como una mera semejanza con la formulación del modelo de Guggenheim.
- y el detalle del procedimiento que hace aparecer los parámetros h_{ss}, h_{st}, g_{ss} y g_{st} en las expresiones de correlación de la entalpía de exceso.

Mezclas Amina Terciaria + *n*-Alcano

- Se han medido los volúmenes de exceso a 298,15 K y presión atmosférica, de las siguientes mezclas:
  - Trietilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano.
  - Tri-*n*-propilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano o *n*-hexadecano.
  - Tri-*n*-butilamina + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano.
- Se ha medido la entalpía de exceso a 298,15 K y presión atmosférica de la mezcla trietilamina + *n*-hexadecano, probando que es posible obtener las medidas de las mezclas amina terciaria + alcano lineal con una mayor precisión. Esto ha sido clave en su análisis teórico.

- Las medidas de entalpía y volumen de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano han sido interpretadas en términos de dos contribuciones: una contribución interaccional, que depende de la intensidad y del número de interacciones entre las moléculas de la mezcla, y una contribución estructural, que es resultado del cambio de la distribución geométrica de estas moléculas.

- Se ha comprobado que los efectos interaccionales en las mezclas con trietilamina son más importantes que en las mezclas con tri-n-propilamina o tri-n-butilamina, en perfecto acuerdo con sus momentos dipolares efectivos, $\bar{\mu}(TEA) > \bar{\mu}(TPA) \approx \bar{\mu}(TBA)$.

- Se ha ajustado el modelo de Flory a las medidas de la entalpía de exceso y se han predicho los volúmenes de exceso, encontrándose un excelente acuerdo que empeora en el caso de las mezclas con alcanos largos, lo que ha sido interpretado como una dificultad del modelo para describir cuantitativamente aquellas mezclas entre moléculas que difieren apreciablemente en forma y tamaño.

- Se ha confirmado la validez de la hipótesis de mezcla al azar calculando el parámetro energético χ_{12} del modelo de Flory en función de las medidas de entalpía y de volumen de exceso, encontrándose de nuevo un excelente acuerdo que empeora en el caso de mezclas con alcanos largos.

- Se ha ajustado la aproximación cero del modelo *DISQUAC* a las medidas de la entalpía de exceso, confirmándose nuevamente la validez de la hipótesis de mezcla al azar.

- Se ha puesto de manifiesto la necesidad de repetir y completar las medidas de entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + alcano lineal, ya que este tipo de mezclas constituyen un buen test para los modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar. En particular, en el caso de las mezclas con tri-n-propilamina, ni el modelo de Flory, ni la aproximación cero del modelo *DISQUAC* son capaces de reproducir la simetría de las curvas de la entalpía de exceso, lo que pone en tela de juicio su calidad.

Apéndices

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Apéndice A

Teoría sobre la Estimación de Errores

BIBLIOTECA VIRTUAL

> ***Architect**: Please. As I was saying, she stumbled upon a solution whereby nearly 99.9 percent of all test subjects accepted the program, as long as they were given a choice, even if they were only aware of the choice at a near unconscious level. While this answer functioned, it was obviously fundamentally flawed, thus creating the otherwise contradictory systemic anomaly, that if left unchecked might threaten the system itself. Ergo, those that refused the program, while a minority, if unchecked, would constitute an escalating probability of disaster.*
>
> Matrix Reloaded.

Se presentan las definiciones y procedimientos básicos de ***la teoría de errores***. La teoría de errores estima el error asociado a una medida. Sin este error una medida carece de utilidad, no sirve para calcular otras magnitudes, ni sirve para validar la bondad de un modelo. El lector interesado puede acudir al libro de Spiridonov y Lopatkin [141], así como al clásico escrito por Bevington [50].

A.1. Exactitud y Precisión

Para caracterizar la bondad de un aparato de medida se introducen dos conceptos:

- ***Exactitud***. Es el error de las medidas obtenidas con dicho aparato. Esto es, lo que una medida se diferencia del valor definido por los estándares internacionales.
- ***Precisión***. Da cuenta de la diferencia mínima entre dos medidas que dicho aparato es capaz de distinguir.

En general, la exactitud y la precisión de un aparato no coinciden.

A.2. Error de una Medida Directa

Se entiende por ***error de una medida*** a su desviación del valor establecido por los estándares internacionales o bien del predicho por un modelo. La naturaleza de esta desviación permite clasificar un error en:

- ***Error de escala***. Aquel debido a la precisión del aparato, esto es, a la diferencia mínima necesaria para que dicho aparato distinga dos medidas.
- ***Error estadístico***. Aquel debido a causas fuera del control del experimentador y que exhiben una naturaleza aleatoria. La magnitud de este error se determina a través de la *desviación estándar*, definida para un conjunto N de medidas según la ecuación (A.1).

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{1}{N}(x_i - \bar{x})^2} \tag{A.1}$$

  Donde $\bar{x}$ es la *media* definida según la ecuación (A.2).

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{N} \tag{A.2}$$

- ***Error sistemático***. Aquel debido a causas fuera del control del experimentador pero que producen en la medida una desviación *sistemática*. Frente a este tipo de errores es posible poner en práctica los procedimientos siguientes:
  - ***Calibración***. Consiste en correlacionar las medidas obtenidas del instrumento a los estándares internacionales o a otro instrumento previamente calibrado. Un concepto importante en este procedimiento es el de *ecuación de correlación*.
  - ***Ecuaciones de Corrección***. Corrigen el valor predicho por el modelo para incluir aquellos efectos que dan origen al error sistemático.

A.3. Error de una Medida Derivada

Se denomina ***medida directa*** a aquella suministrada por un instrumento de medida. El error asociado a una medida directa se dice ***error de escala*** si tiene su origen en la sensibilidad del aparato, esto es, el número de dígitos de la medida. Se dice ***error estadístico***[1] al debido a factores aleatorios que no están bajo el control del experimentador. Según predominen uno tipo de error u otro, una medida directa se clasificará como ***magnitud estadística*** o ***no-estadística***. En lo que sigue, se asume que, para toda medida directa, su error y la naturaleza de éste son conocidos.

Se denomina ***magnitud derivada*** a aquella calculada a partir de otras magnitudes. A la hora de determinar el error asociado a una magnitud derivada se distinguen los casos siguientes. Si se calcula a partir de:

[1] Para su descripción matemática se supondrá que siguen una distribución gaussiana.

- *solamente magnitudes estadísticas.* En este caso el error asociado con la magnitud derivada es, a su vez, de naturaleza estadística y se determina por medio de la ecuación (A.3).

$$\sigma = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \sigma_i^2} \tag{A.3}$$

- *solamente magnitudes no-estadísticas.* En este caso el error asociado con la magnitud derivada se estima por medio de la ecuación (A.4).

$$\Delta f = \sum_i |\frac{\partial f}{\partial x_i}| \, \Delta x_i \tag{A.4}$$

- *magnitudes estadísticas y no-estadísticas.* Este es el caso general y el más frecuente. Se acostumbra a estimar su error por medio de la ecuación anterior (A.4). Ya que se demuestra trivialmente que los errores calculados a partir de la ecuación (A.4) son mayores que aquellos obtenidos de (A.3).

A.4. Media Ponderada

A.4.1. Media Ponderada por Errores Estadísticos

En aquellos casos en los que se disponga de varias medidas de una misma magnitud, la manera de sintetizar la información que de ellas se deriva es el cálculo de la *media*. La ecuación (A.2) permite determinar esta media en el supuesto de que la desviación estándar asociada a cada medida sea la misma. Sin embargo, en el caso más general de que el error estadístico varíe de un medida a otra, la determinación de la media debiera estar ponderada, de tal forma, que cuanto mayor sea el error de una medida, menor sea su peso.

El ***método de la máxima probabilidad*** permite obtener una expresión para esta media ponderada. Supóngase que el espacio estadístico definido por un conjunto de medidas $\{X_1, X_2, \ldots, X_N\}$ sigue una distribución gaussiana de media μ y desviaciones estándar $\{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N\}$. Bajo estas condiciones la probabilidad de obtener los resultados $\{x_1, x_2, \ldots, x_N\}$ viene determinada por la ecuación (A.5).

$$P(\mu) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^N \frac{1}{\prod \sigma_i} \exp\left[-\frac{1}{2}\sum\left(\frac{x_i - \mu}{\sigma_i}\right)^2\right] \tag{A.5}$$

Se asume, entonces, como criterio, que la media μ toma un valor tal que esta probabilidad es máxima, criterio que matemáticamente se expresa por medio de la ecuación (A.6).

$$\frac{\partial P(\mu)}{\partial \mu} = 0 \tag{A.6}$$

De donde se deriva la ecuación (A.7) que define la ***media ponderada por errores estadísticos***.

$$\mu = \frac{\sum \frac{1}{\sigma_i^2} x_i}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \tag{A.7}$$

Por último, considerando la media ponderada como una magnitud derivada, es posible utilizar la ecuación (A.3) para obtener la relación (A.8) que define la ***desviación estadística asociada a una media ponderada***.

$$\sigma(\mu) = \frac{1}{\sqrt{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}}} \tag{A.8}$$

En el caso particular de que todas las medidas tengan la misma desviación estadística, $\sigma_i = \sigma$, la expresión anterior se simplifica como sigue:

$$\sigma(\mu) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \tag{A.9}$$

De donde se concluye que con errores de naturaleza estadística, el cálculo de la media reduce dicho error en un factor $\sqrt{N}$.

A.4.2. Media Ponderada por Errores No-Estadísticos

La ***media ponderada por errores no-estadísticos*** se define por analogía con la expresión obtenida para errores estadísticos tal como sigue.

$$\mu = \frac{\sum \frac{1}{(\Delta x_i)^2} x_i}{\sum \frac{1}{(\Delta x_i)^2}} \tag{A.10}$$

Considerando la media ponderada como una magnitud derivada, es posible utilizar la ecuación (A.4) para obtener la relación (A.11) que define la ***error no-estadístico asociado a una media ponderada***.

$$\Delta\mu = \frac{\sum \frac{1}{\Delta x_i}}{\sum \frac{1}{(\Delta x_i)^2}} \tag{A.11}$$

En el caso particular de que todas las medidas tengan el mismo error no-estadístico, $\Delta x_i = \Delta x$, la expresión anterior se simplifica como sigue:

$$\Delta\mu = \Delta x \tag{A.12}$$

De donde se concluye que con errores de naturaleza no-estadística, el cálculo de la media no reduce dicho error.

A.5. Determinación por Pesada de la Composición de una Mezcla

En la presente tesis, la composición de una mezcla siempre ha sido determinada por pesada. Es decir, pesando la celda de mezcla tres veces: inicialmente vacía, posteriormente con el primer componente y finalmente con la mezcla. Aunque siempre se tuvo en cuenta la corrección de la pesada por efecto del empuje, tal como se describe en el apéndice (B), su contribución al cálculo de errores ha sido ignorada. Esto es perfectamente justificable ya que la magnitud de la propia corrección es minúscula.

Supóngase que, tras haber pesado, se conocen las masas, m_1 y m_2, de ambos componentes, así como los errores relativos con los que fueron determinadas, $\%(m_1)$ y $\%(m_2)$. Las siguientes expresiones determinan las cantidades de materia en moles de cada componente y del total, junto con sus errores relativos. M_{mi} representa la masa molecular del componente i.

$$\begin{aligned} n_i &= m_i/M_{mi} && \text{(A.13)} \\ \%(n_i) &= \%(m_i) + \%(M_{mi}) && \text{(A.14)} \\ n &= n_1 + n_2 && \text{(A.15)} \\ \%(n) &= x_1\,\%(n_1) + x_2\,\%(n_2) \\ \%(n) &< \text{máx}\{\,\%(n_1),\,\%(n_2)\} && \text{(A.16)} \end{aligned}$$

Se procede análogamente con las fracciones molares.

$$\begin{aligned} x_i &= n_i/n && \text{(A.17)} \\ \%(x_i) &= \%(n_i) + x_1\,\%(n_1) + x_2\,\%(n_2) \\ \%(x_i) &< 2 \times \text{máx}\{\,\%(n_1),\,\%(n_2)\} && \text{(A.18)} \end{aligned}$$

Las masas moleculares de los componentes han sido calculadas a partir de los valores recomendados por la IUPAC el año 1995 y publicados en la referencia [142]. Puede observarse en el cuadro (A.1) que el ***error relativo de las masas moleculares*** de compuestos orgánicos no supera el ±0,007 %.

Cuadro A.1: Masas moleculares y errores relativos de algunos compuestos orgánicos

Compuesto	Masa Molecular	Error relativo
Metano	16,04246	±0,00673 %
Agua	18,01528	±0,00244 %
n-Hexano	86,17536	±0,00671 %
n-Hexadecano	226,44116	±0,00670 %
Tri-*n*-etilamina	101,19004	±0,00585 %
Tri-*n*-propilamina	143,26978	±0,00610 %
Tri-*n*-butilamina	185,34952	±0,00624 %
Tetrahidrofurano	72,10572	±0,00563 %

El error relativo de la pesada depende de la exactitud de la balanza. En la *medición de equilibrios líquido-líquido* esta exactitud fue de $\pm 0{,}001g$. Puesto que nunca se midieron cantidades menores que $10g$, el error relativo de la pesada fue siempre mejor que ±0,01 %. En la *medición de entalpías de exceso* la exactitud de la pesada fue de $\pm 0{,}0001g$. En general se midieron cantidades mayores que $1g$, por lo que nuevamente el error relativo de la pesada fue mejor que ±0,01 %. Y por último, en la *medición de volúmenes de exceso* la exactitud de la balanza era de $\pm 10^{-5}g$. Igual que en el caso anterior, en general se medían cantidades mayores que $1g$, lo que quiere decir que el error relativo de la pesada era mejor ±0,001 %. Esta última es una estimación muy optimista. Por ello, se considerará que el ***error relativo de la pesada*** fue de ±0,01 % en los tres casos.

Llevando las estimaciones anteriores a las ecuaciones (A.14), (A.16) y (A.18) se derivan las correspondientes para las cantidades de materia y fracciones molares. Bajo las condiciones descritas en este apartado, se espera alcanzar un

error relativo en la cantidad de materia molar mejor que el ±0,017 % y un ***error relativo en la fracción molar*** mejor que el ±0,03 %. Este último dato es el que justifica que se hayan utilizado cuatro decimales para expresar las fracciones molares.

Por último comentar que la razón de expresar los errores como errores relativos es únicamente matemática, ya que de esta forma su manipulación se suele simplificar.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Apéndice B

Estimaciones y Correcciones Varias

BIBLIOTECA VIRTUAL

Se presentan de forma concisa las ecuaciones y los argumentos que a ellas conducen, de varias estimaciones y correcciones. Estas correcciones pretenden reducir en lo posible el error sistemático de una magnitud. Las correcciones aquí expuestas no dejan de ser estimaciones, por lo que se debe cuestionar la validez de una técnica experimental en aquellas circunstancias en las que la corrección es comparable con la propia medida.

B.1. Estimación de la Densidad de una mezcla

Se estimará la densidad de una mezcla por medio de la ecuación (B.1) que da la densidad de la mezcla ideal.

$$\rho_m \approx \frac{M_1 + M_2}{V_1 + V_2} \tag{B.1}$$

Las ecuaciones (B.2) y (B.3) se obtienen al reescribir la ecuación (B.1) en las variables adecuadas.

$$\frac{1}{\rho_m} \approx \frac{1}{\rho_1}\frac{M_1}{M_1 + M_2} + \frac{1}{\rho_2}\frac{M_2}{M_1 + M_2} \tag{B.2}$$

$$\rho_m \approx \rho_1\frac{V_1}{V_1 + V_2} + \rho_2\frac{V_2}{V_1 + V_2} \tag{B.3}$$

B.2. Corrección de la Pesada por efecto del empuje

La pesada en una balanza, cuando las necesidades de precisión lo requieran, debe ser corregida por efecto del empuje; esto es, la fuerza que todo objeto inmerso en un fluido sufre. La corrección por este efecto es función de las densidades del aire y de las pesas de calibrado. Se toma, de forma estándar, como valores de estas densidades los listados en las ecuaciones (B.4) y (B.5).

$$\rho_a = 0{,}0012\, g\, cm^{-3} \quad \text{(B.4)}$$
$$\rho_a = 8{,}0\, g\, cm^{-3} \quad \text{(B.5)}$$

Corrección de una Pesada sin Tara

La ecuación (B.6) plantea la igualdad de fuerzas de la pesada y de las pesas, donde M^* es el valor de la pesada sin corregir, M el de la pesada corregida, ρ_a es la densidad del aire y ρ_p la de las pesas.

$$F_{pesas} = F_{muestra} \quad \text{(B.6)}$$
$$M^*g - M^*g\frac{\rho_a}{\rho_p} = Mg - Mg\frac{\rho_a}{\rho} \quad \text{(B.7)}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL

Simplificando y despejando la pesada corregida se obtiene la ecuación (B.8) que da la *corrección para una pesada sin tara*.

$$M = M^* \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho}} \quad \text{(B.8)}$$

Corrección de una Pesada con Tara

La ecuación (B.9) plantea la igualdad de fuerzas de la tara y de sus pesas. Mientras que la ecuación (B.11) plantea la igualdad de la fuerza del peso de la tara y la muestra, y la de sus correspondientes pesas. M_0^* y M_1^* son las pesadas sin corregir, de la tara y de la muestra con la tara. M es la pesada corregida de la muestra.

$$F_{pesas-tara} = F_{tara} \quad \text{(B.9)}$$
$$M_0^* g\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) = F_{tara} \quad \text{(B.10)}$$

$$F_{pesas} = F_{tara} + F_{muestra} \quad \text{(B.11)}$$
$$M_1^* g\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) = M_0^* g\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}\right) + Mg\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho}\right) \quad \text{(B.12)}$$

Combinando ambas ecuaciones (B.10) y (B.12) y despejando la pesada corregida de la muestra se obtiene la ecuación (B.13) que da la *corrección para una pesada con tara*. Nótese que la dependencia con la densidad de la tara ha desaparecido.

$$M = (M_1^* - M_0^*)\frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_p}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho}} \quad \text{(B.13)}$$

B.3. Corrección de la Entalpía de Exceso por Efecto de la Evaporación

El lector puede encontrar en la referencia [143] un detallado estudio de M. L. McGlashan sobre el diseño de celdas para la medida de entalpías de mezcla. Destacan los argumentos dedicados a la evaporación, donde McGlashan llega a mostrar casos en los que el calor de evaporación es del mismo orden que la entalpía de mezcla. En el capítulo (1) dedicado al microcalorímetro Tian-Calvet, las correcciones por efecto de la evaporación han sido tenidas en cuenta. Sus ecuaciones y los argumentos que conducen a ellas se presentan a continuación. Estas ecuaciones coinciden con las introducidas por C. Casanova y expuestas en la tesis de J. C. Cobos [15]. No así, la notación y argumentación que han sido modificadas ligeramente.

Descripción

BIBLIOTECA VIRTUAL

El proceso de mezcla en el microcalorímetro Tian-Calvet utilizado en el presente trabajo tiene lugar en una celda de vidrio cerrada con un tapón de teflón. El proceso de preparación de la mezcla es como sigue. Inicialmente, el experimentador pesa la celda vacía con su tapón y sello. A continuación introduce uno de los líquidos, generalmente el menos denso, cierra la celda y repite la pesada. En este punto parte del líquido introducido se evapora, pero no escapa de la celda, gracias al sello. Seguidamente, en un jeringa prepara el segundo líquido. Quita parte del sello para colocar la jeringa sobre el tapón, previniendo en todo momento cualquier goteo. Finalmente introduce el conjunto en el microcalorímetro, donde, una vez termostatado, para conseguir la mezcla procederá a achuchar el émbolo de la jeringa. En este momento, no solamente el líquido inyectado desplazará parte del vapor presente en la celda, sino que también parte de este líquido inyectado se evaporará. El calor de esta segunda evaporación se sumará al calor de la mezcla.

Por lo tanto, es necesario corregir, tanto el efecto de la evaporación en la composición de la mezcla final, como el del calor de evaporación sobre la medida de la entalpía de mezcla.

El proceso de mezcla será descrito en cuatro etapas. La *primera etapa* se corresponde con la figura (B.1). Representa el estado de la celda tras haber introducido y pesado el líquido menos denso y justo antes del inicio de la evaporación. En las ecuaciones siguientes se define la notación usada.

$$m_2 = \textit{la masa del líquido} \tag{B.14}$$
$$n_2 = \textit{la cantidad de sustancia en moles} \tag{B.15}$$
$$V_2 = \textit{su volumen} \tag{B.16}$$
$$\rho_2 = \textit{su densidad} \tag{B.17}$$
$$M_{m2} = \textit{su masa molecular} \tag{B.18}$$

La *segunda etapa* se corresponde con la figura (B.2). Representa el estado de la celda una vez que el líquido ha alcanzado el equilibrio con su vapor. En las ecuaciones siguientes se define la notación usada.

Figura B.1: Líquido 2 antes del inicio de la evaporación.

$$\Delta m_2 = \textit{la masa en forma de vapor} \tag{B.19}$$
$$\Delta n_2 = \textit{la cantidad de sustancia en forma de vapor} \tag{B.20}$$
$$\Delta V_2 = \textit{el volumen del l}\text{íquido que se ha evaporado} \tag{B.21}$$
$$m_2^* = \textit{la masa del l}\text{íquido tras la evaporación} \tag{B.22}$$
$$n_2^* = \textit{la cantidad de sustancia en forma l}\text{íquida} \tag{B.23}$$
$$V_2^* = \textit{su volumen tras la evaporación} \tag{B.24}$$
$$M_2 = \textit{la pesada del l}\text{íquido 2 (corregido el empuje)} \tag{B.25}$$

Obsérvese que la pesada en la balanza del líquido introducido se realiza en esta etapa. Esta pesada coincide con la masa del líquido, ya que se asume la *hipótesis* de que no se ha escapado vapor de la celda. Las ecuaciones siguientes traducen esta hipótesis en forma matemática.

$$m_2^* = m_2 - \Delta m_2 \tag{B.26}$$
$$n_2^* = n_2 - \Delta n_2 \tag{B.27}$$
$$V_2^* = V_2 - \Delta V_2 \tag{B.28}$$
$$M_2 = m_{\text{líquido}} + m_{vapor} = m_2 - \Delta m_2 + \Delta m_2 = m_2 \tag{B.29}$$

La *tercera etapa* se corresponde con la figura (B.3). Representa el estado de la celda una vez que el segundo líquido ha sido inyectado y antes del inicio de una nueva evaporación. En las ecuaciones siguientes se define la notación usada.

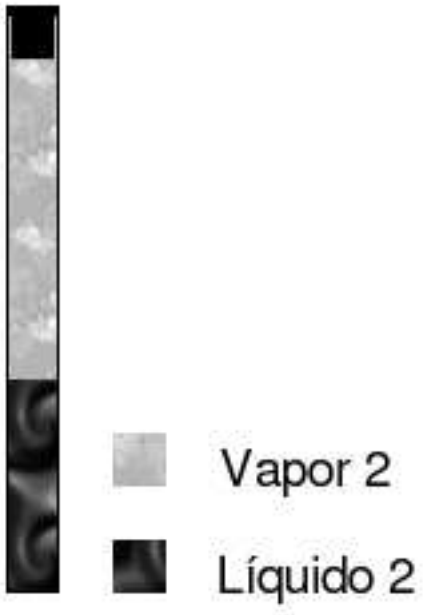


Figura B.2: Líquido 2 en equilibrio con su vapor.

$$m_1 = \textit{la masa del l}\text{íquido inyectado} \quad \text{(B.30)}$$
$$n_1 = \textit{la cantidad de sustancia en moles} \quad \text{(B.31)}$$
$$V_1 = \textit{su volumen} \quad \text{(B.32)}$$
$$\rho_1 = \textit{su densidad} \quad \text{(B.33)}$$
$$M_{m1} = \textit{su masa molecular} \quad \text{(B.34)}$$
$$\Delta m_2^* = \textit{la masa de vapor desplazada} \quad \text{(B.35)}$$
$$\Delta n_2^* = \textit{la cantidad de sustancia desplazada} \quad \text{(B.36)}$$

Y por último, la *cuarta etapa* se corresponde con la figura (B.4). Representa el estado de la celda una vez que el líquido inyectado ha alcanzado el equilibrio con su vapor. En las ecuaciones siguientes se define la notación usada.

$$\Delta m_1 = \textit{la masa en forma de vapor} \quad \text{(B.37)}$$
$$\Delta n_1 = \textit{la cantidad de sustancia en forma de vapor} \quad \text{(B.38)}$$
$$\Delta V_1 = \textit{el volumen del l}\text{íquido inyectado que se ha evaporado} \quad \text{(B.39)}$$
$$m_1^* = \textit{la masa del l}\text{íquido inyectado tras la evaporación} \quad \text{(B.40)}$$
$$n_1^* = \textit{la cantidad de sustancia en forma l}\text{íquida} \quad \text{(B.41)}$$
$$V_1^* = \textit{su volumen tras la evaporación} \quad \text{(B.42)}$$
$$M_1 = \textit{la pesada del l}\text{íquido 1 (corregido el empuje)} \quad \text{(B.43)}$$

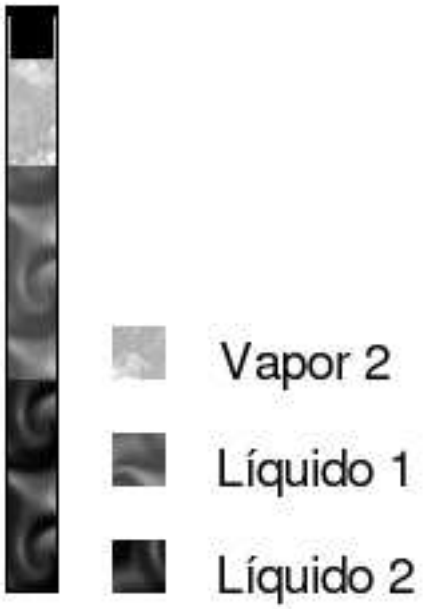


Figura B.3: El líquido 1 ha desplazado del interior parte del vapor 2. El líquido 1 aún no ha iniciado su evaporación.

Obsérvese que la pesada en la balanza del líquido inyectado se realiza al final de esta etapa. Esta pesada *no* coincide con la masa del líquido inyectado, ya que parte del vapor del primer líquido introducido escapó de la celda en la tercera etapa. Por sencillez se asumirá como *hipótesis* que el volumen de vapor desplazado en la tercera etapa es igual al del líquido inyectado. Las ecuaciones siguientes traducen esta hipótesis en forma matemática.

$$m_1^* = m_1 - \Delta m_1 \tag{B.44}$$
$$n_1^* = n_1 - \Delta n_1 \tag{B.45}$$
$$V_1^* = V_1 - \Delta V_1 \tag{B.46}$$
$$M_1 + M_2 = m_2^* + m_1^* + \Delta m_2 - \Delta m_2^* + \Delta m_1 \tag{B.47}$$
$$M_1 = m_1 - \Delta m_2^* \tag{B.48}$$

Como *hipótesis* final se asume el comportamiento ideal de los vapores y de su mezcla. Lo que nos permite aplicar las ecuaciones del gas ideal y afirmar que el calor de mezcla de los vapores es nulo.

Corrección de la Composición

La composición de la mezcla líquida no se corresponde con la calculada a partir de las pesadas por dos razones:

Figura B.4: El líquido 1 ha alcanzado el equilibrio con su vapor. El líquido 2 continúa en equilibrio con su vapor.

- parte de los líquidos introducidos se evapora y no se mezcla en el líquido.
- parte del vapor del primer líquido introducido escapa de la celda al inyectar el segundo líquido.

Se procede a calcular la masa de cada uno de los líquidos en la mezcla habiendo tenido en cuenta estos efectos. La masa en la mezcla del primer líquido (subíndice 2) se calcula combinando la ecuación de la primera pesada (B.29) junto con las siguientes:

- La ecuación (B.49) que se deriva de la definición de densidad.
- La ecuación (B.50) que se deriva de considerar que el vapor es un gas ideal que se encuentra a una presión igual a la presión de vapor del líquido y que ocupa todo el volumen que deja libre el líquido.

P_v denotará la presión de vapor de un líquido dado y V_c el volumen de la celda.

$$V_2^* = \frac{m_2^*}{\rho_2} \tag{B.49}$$

$$P_{v2}\left(V_c - V_2^*\right) = \Delta n_2 RT \tag{B.50}$$

Se obtiene la ecuación (B.51), que da la corrección sobre la masa del primer líquido (subíndice 2) por efecto de la evaporación.

$$\Delta m_2 = M_{m2} P_{v2} \left(\frac{d_2 V_c - M_2}{d_2 RT - M_{m2} P_{v2}} \right) \tag{B.51}$$

La masa en la mezcla del segundo líquido (subíndice 1) se calcula combinando la ecuación de la segunda pesada (B.29) y la ecuación anterior (B.51) junto con las siguientes:

- La ecuación (B.52) que se deriva de la definición de densidad.
- La ecuación (B.53) que se deriva de volver a aplicar la ecuación del gas ideal sobre el vapor del primer líquido. Esta vez para determinar la cantidad desplazada al inyectar el segundo líquido.
- La ecuación (B.54) que se deriva de considerar que el vapor del segundo líquido es un gas ideal que se encuentra a una presión igual a la presión de vapor de su líquido y que ocupa todo el volumen que dejan libre los líquidos.

BIBLIOTECA VIRTUAL

$$V_1^* = \frac{m_1^*}{\rho_1} \tag{B.52}$$

$$P_{v2} V_1 = \Delta n_2^* RT \tag{B.53}$$

$$P_{v1} \left(V_c - V_2^* - V_1^* \right) = \Delta n_1 RT \tag{B.54}$$

Se obtiene la ecuación (B.55), que da la corrección sobre la masa del segundo líquido (subíndice 1) por efecto de la evaporación.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m_1}{\left(\frac{M_{m1} P_{v1}}{(d_1 RT - M_{m1} P_{v1}) d_2} \right)} &= d_1 d_2 V_c - d_1 M_2 - d_2 M_1 \\ &\quad + d_1 M_{m2} P_{v2} \left(\frac{d_2 V_c - M_2}{d_2 RT - M_{m2} P_{v2}} \right) \\ &\quad - d_2 M_1 \left(\frac{M_{m2} P_{v2}}{d_1 RT - M_{m2} P_{v2}} \right) \end{aligned} \tag{B.55}$$

Corrección de la Entalpía de Mezcla

Finalmente la ecuación (B.56) determina el calor necesario para la evaporación del segundo líquido (subíndice 1), lo que permite calcular la entalpía de mezcla corregida, ecuación (B.57). ΔH_{v1} es la entalpía molar de evaporación del segundo líquido, Q_{v1} es el calor absorbido por la evaporación de este segundo líquido, Q es el calor de mezcla sin corregir y H_m^E es la entalpía molar de mezcla corregida.

$$Q_{v1} = \Delta n_1 \Delta H_{v1} \tag{B.56}$$

$$H_m^E = \frac{Q - \Delta n_1 \Delta H_{v1}}{n_1 + n_2} \tag{B.57}$$

Apéndice C

Breviario de la Termodinámica de Mezclas

BIBLIOTECA VIRTUAL

The last question was asked for the first time, half in jest, on May 21, 2061, at a time when humanity first stepped into the light. The question came about as a result of a five-dollar bet over highballs, and it happened this way:

ISAAC ASIMOV, The Last Question.

A continuación se encuentran las principales relaciones termodinámicas usadas a los largo de esta tesis. Se pretende tanto introducir la notación como evitar la repetición de ecuaciones. Asimismo se esboza una forma de introducir los principios termodinámicos, que este autor espera sirva para justificar su forma de razonar. Los lectores en busca de un detalle mayor de los fundamentos de la termodinámica pueden acudir al esclarecedor libro de Guggenheim [144]. Para un mayor detalle sobre la termodinámica de mezclas acuda al segundo volumen del libro de Tejerina [145]. Y para una completísima colección de fórmulas de la termodinámica de mezclas, al libro de Van Ness y Abbot [146].

C.1. Fundamentos de la Termodinámica

C.1.1. Definiciones

Magnitudes Microscópicas y Macroscópicas Se dice que *la mecánica* estudia las propiedades microscópicas, *la estadística* las relaciones entre propiedades micro y macroscópicas, y *la termodinámica* las propiedades macroscópicas.

Magnitudes Intensivas y Extensivas Dentro de las *magnitudes macroscópicas* se introduce la clasificación magnitudes intensivas y extensivas, bajo la cual subyace el teorema de Euler de las funciones homogéneas de grado cero y uno, respectivamente.

Configuraciones y Estados de Equilibrio Mientras que las *magnitudes microscópicas* permiten definir la configuración de un sistema, las *magnitudes macroscópicas* definen el estado de equilibrio del mismo. Las configuraciones de un sistema caerán dentro del ámbito de la mecánica y la estadística. Los estados de equilibrio, dentro del ámbito de la estadística y la termodinámica. Se dice que un sistema se encuentra en un estado de equilibrio si es posible determinar sus magnitudes macroscópicas.

Interacciones Térmica, Mecánica y Másica Se distinguen tres causas por las que un sistema puede cambiar de *estado de equilibrio*: intercambio de calor o interacción térmica, intercambio de trabajo o interacción mecánica, e intercambio de materia o interacción másica. Bajo estos conceptos subyace el *primer principio de la termodinámica*.

Procesos Termodinámicos. Procesos Cuasiestáticos Proceso termodinámico es la acción y efecto de las *interacciones termodinámicas* anteriormente descritas. Un proceso termodinámico se denomina cuasiestático si verifica que en todo momento es posible determinar las magnitudes macroscópicas del sistema.

Procesos Reversibles e Irreversibles Se dice que un *proceso termodinámico* es reversible si dicho proceso y el inverso son *posibles*. Se dice irreversible si dicho proceso es posible pero el inverso no. Bajo estos conceptos subyace el *segundo principio de la termodinámica*. A la hora de discutir el carácter de irreversibilidad de un proceso es importante tener en cuenta el concepto de ***sistema universo***. No obstante, en este breviario no es necesario profundizar tanto.

C.1.2. Descripción Matemática de los Estados de Equilibrio

Se denominan ***variables de estado*** al conjunto de *magnitudes macroscópicas* utilizadas en la descripción del *estado de equilibrio* de un sistema dado. El resto de magnitudes macroscópicas se determinan a través de la ***ecuación de estado*** y de sus derivadas parciales.

Las *transformaciones de Legendre* aplicadas al concepto de ecuación de estado permiten determinar la ecuación de estado más adecuada a un conjunto dado de variables de estado. Las siguientes ecuaciones definen de esta forma la ***energía interna*** U, la ***entalpía*** H, la ***función de Helmhotz*** A y la ***función de Gibbs*** G.

$$U = +TS - pV + \sum \mu_k n_k \tag{C.1}$$

$$H = +TS + \sum \mu_k n_k \tag{C.2}$$

$$A = -pV + \sum \mu_k n_k \tag{C.3}$$

$$G = +\sum \mu_k n_k \tag{C.4}$$

C.1.3. Descripción Matemática de los Procesos Termodinámicos

El primer y segundo principio de la termodinámica describen los *procesos termodinámicos*. El *primer principio* determina el efecto de las *interacciones térmica, mecánica y másica* sobre la energía interna, ecuación (C.5). Mientras que el *segundo principio* determina el efecto de la *interacción térmica* sobre la entropía en función del carácter de reversibilidad o irreversibilidad del proceso termodinámico, ecuaciones (C.6), (C.7), (C.8) y (C.9). Esta forma de introducir el segundo principio aparece en el libro de Guggenheim [144].

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta M \tag{C.5}$$

$$dS = d_e S + d_i S \tag{C.6}$$

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \tag{C.7}$$

$$d_i S = 0 \quad (Proceso\, reversible) \tag{C.8}$$

$$d_i S > 0 \quad (Proceso\, irreversible) \tag{C.9}$$

C.1.4. Descripción Matemática de los Procesos Cuasiestáticos de un Sistema Monofásico

Todo proceso cuasiestático en un sistema monofásico es un proceso reversible. La siguiente cita, extraída del libro de Guggenheim [144, apartado 1.16], resulta particularmente esclarecedora a este respecto.

> Si un sistema está en equilibrio completo, cualquier cambio infinitesimal concebible en él debe ser reversible. No puede ser natural, ya que un proceso natural tiende hacia el equilibrio y el sistema ya está en equilibrio. No puede ser artificial, pues en este caso el cambio infinitesimal contrario sería natural y esto se contradice con la hipótesis de que el sistema estaba ya en equilibrio. La única posibilidad que queda es que cualquier cambio infinitesimal sea reversible.

Lo anterior justifica que escribamos las siguientes ecuaciones asumiendo que se trata de un proceso reversible.

La *descripción matemática de los procesos cuasiestático de un sistema monofásico* se lleva a cabo a través de las siguientes ecuaciones. Las ecuaciones (C.10), (C.11), (C.12) y (C.13) se obtienen de diferenciar las ecuaciones de estado (C.1), (C.2), (C.3) y (C.4) teniendo en cuenta los resultados del teorema de Euler. La ecuación (C.14) es conocida como ecuación de Gibbs-Duhem y también se deriva de los resultados del teorema de Euler. Por último, la ecuación (C.15) representa las relaciones de Maxwell; por brevedad, se ha prescindido de hacer explicitas todas las relaciones de Maxwell.

$$dU = +TdS - pdV + \sum \mu_k dn_k \tag{C.10}$$

$$dH = +TdS + Vdp + \sum \mu_k dn_k \tag{C.11}$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_k dn_k \tag{C.12}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_k dn_k \tag{C.13}$$

$$0 = -SdT + Vdp - \sum n_k d\mu_k \tag{C.14}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial a \partial b} = \frac{\partial^2 F}{\partial b \partial a} \tag{C.15}$$

C.1.5. Descripción Matemática de los Procesos Cuasiestáticos de un Sistema Multifásico

Las ecuaciones que siguen se derivan del carácter extensivo de la *energía interna*, la *entalpía*, la *función de Helmholtz* y la *función de Gibbs* y de aplicar el primer y segundo principio de la termodinámica tal como aparecen en las ecuaciones (C.5), (C.6), (C.7), (C.8) y (C.9). Las relaciones de Maxwell, ecuación (C.15), siguen siendo válidas para este tipo de sistemas.

$$dU = -\sum_\alpha T_\alpha d_i S_\alpha + \sum_\alpha \left(+T_\alpha dS_\alpha - p_\alpha dV_\alpha + \sum_k \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} \right) \tag{C.16}$$

$$dH = -\sum_\alpha T_\alpha d_i S_\alpha + \sum_\alpha \left(+T_\alpha dS_\alpha + V_\alpha dp_\alpha + \sum_k \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} \right) \tag{C.17}$$

$$dA = -\sum_\alpha T_\alpha d_i S_\alpha + \sum_\alpha \left(-S_\alpha dT_\alpha - p_\alpha dV_\alpha + \sum_k \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} \right) \tag{C.18}$$

$$dG = -\sum_\alpha T_\alpha d_i S_\alpha + \sum_\alpha \left(-S_\alpha dT_\alpha + V_\alpha dp_\alpha + \sum_k \mu_{k\alpha} dn_{k\alpha} \right) \tag{C.19}$$

$$0 = \sum_\alpha \left(-S_\alpha dT_\alpha + V_\alpha dp_\alpha - \sum_k n_{k\alpha} d\mu_{k\alpha} \right) \tag{C.20}$$

Un concepto que surge en los sistemas multifásicos es el de la ***estabilidad***. Las ecuaciones (C.21), (C.22), (C.23) y (C.24) establecen las condiciones que garantizan que un sistema multifásico se encuentre en un *estado de equilibrio* bajo unas condiciones determinadas. Las derivación de estas condiciones viene de imponer a las ecuaciones de arriba (C.16), (C.17), (C.18) y (C.19) que todo proceso diferencial que tenga como origen un estado de equilibrio es un proceso reversible. Esta condición fue mencionada en el apartado (C.1.4), donde se citó el libro de Guggenheim [144, apartado 1.16].

$$(S,\ V\ y\ n_k\ constantes)\ U\ es\ un\ minimo \tag{C.21}$$
$$(S,\ p\ y\ n_k\ constantes)\ H\ es\ un\ minimo \tag{C.22}$$
$$(T,\ V\ y\ n_k\ constantes)\ A\ es\ un\ minimo \tag{C.23}$$
$$(T,\ P\ y\ n_k\ constantes)\ G\ es\ un\ minimo \tag{C.24}$$

C.2. Resultados y Definiciones Varias de la Termodinámica

C.2.1. Coeficientes Térmicos y Coeficientes Energéticos

Se define el ***coeficiente de dilatación isobárico*** en la ecuación (C.25), el ***coeficiente piezotérmico*** en la ecuación (C.26), la ***compresibilidad isoterma*** en la ecuación (C.27) y la ***compresibilidad adiabática*** en la ecuación (C.28). Estos coeficientes se denominan ***coeficientes térmicos***.

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{C.25}$$
$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{C.26}$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{C.27}$$
$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \tag{C.28}$$

Se definen la ***capacidad calorífica isobárica*** c_p, la ***capacidad calorífica isocórica*** c_V y los ***calores latentes*** l, h, λ y μ en las ecuaciones (C.29), (C.30) y (C.31). Estos coeficientes se denominan ***coeficientes energéticos***.

$$\delta Q = TdS = nc_V dT + ldV \tag{C.29}$$
$$\delta Q = TdS = nc_p dT + hdp \tag{C.30}$$
$$\delta Q = TdS = \lambda dV + \mu dp \tag{C.31}$$

A continuación se listan una serie de relaciones entre los coeficientes térmicos y energéticos. Estos se obtienen de aplicar a las ecuaciones anteriores las relaciones de Maxwell (C.15) y la relación cíclica (C.32).

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1 \tag{C.32}$$

$$\alpha_p = p\beta\kappa_T \tag{C.33}$$
$$\kappa_T = \kappa_S \frac{c_p}{c_V} \tag{C.34}$$

$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = Tp\beta \quad \text{(C.35)}$$

$$h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -TV\alpha_p \quad \text{(C.36)}$$

$$nc_p = nc_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nc_V + pVT\beta\alpha_p \quad \text{(C.37)}$$

C.2.2. Gas Ideal

El gas ideal y la mezcla ideal de gases ideales son dos modelos que se tomarán como referencia a la hora de estudiar las propiedades de los fluidos reales y de sus mezclas. Las siguientes son ecuaciones que un gas ideal verifica.

$$PV = nRT \quad \text{(C.38)}$$

$$dU = nc_V dT \quad \text{(C.39)}$$

$$dH = nc_p dT \quad \text{(C.40)}$$

$$c_V = c_V(T) \quad \text{(C.41)}$$

$$c_p = c_p(T) \quad \text{(C.42)}$$

$$c_p = c_V + R \quad \text{(C.43)}$$

$$dS = nc_v d\ln T + nRd\ln V \quad \text{(C.44)}$$

$$dS = nc_p d\ln T - nRd\ln p \quad \text{(C.45)}$$

$$d\mu = RTd\ln p - \frac{S}{n}dT \quad \text{(C.46)}$$

C.2.3. Reglas de Mezcla. Mezcla Ideal

Las ***reglas de mezcla*** establecen los métodos de cálculo de la *ecuación de estado* de la mezcla a partir de las ecuaciones de estado de sus componentes.

Regla de mezcla a S y V fijos

$$U(S,V,n_i) = \sum_k U_k^0(S,V,n_k) \quad \text{(C.47)}$$

Regla de mezcla a S y p fijos

$$H(S,p,n_i) = \sum_k H_k^0(S,p,n_k) \quad \text{(C.48)}$$

Regla de mezcla a T y V fijos

$$A(T,V,n_i) = \sum_k A_k^0(T,V,n_k) \quad \text{(C.49)}$$

Regla de mezcla a T y p fijos

$$G(T,p,n_i) = \sum_k G_k^0(T,p,n_k) \quad \text{(C.50)}$$

Es muy importante hacer notar que estas reglas de mezcla no son equivalentes entre si. A continuación se mostrará esta afirmación estudiando la *regla de mezcla ideal*.

La *regla de mezcla a T y V fijos* se denomina ***regla de mezcla ideal***. Una mezcla ideal verifica las siguientes relaciones.

$$A(T,V,n_i) = \sum_k A_k^0(T,V,n_k) \tag{C.51}$$

$$S(T,V,n_i) = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n_j} = \sum_k S_k^0(T,V,n_k) \tag{C.52}$$

$$p(T,V,n_i) = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_j} = \sum_k p_k^0(T,V,n_k) \tag{C.53}$$

$$\mu_j(T,V,n_i) = +\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \mu_i^0(T,V) \tag{C.54}$$

Combinando las expresiones anteriores es posible determinar el resto de las *funciones de Legendre*.

$$U = +TS - pV + \sum \mu_k n_k = \sum_k U_k^0(T,V,n_k) \tag{C.55}$$

$$H = +TS + \sum \mu_k n_k = \sum_k H_k^0(T,V,n_k) \tag{C.56}$$

$$A = -pV + \sum \mu_k n_k = \sum_k A_k^0(T,V,n_k) \tag{C.57}$$

$$G = +\sum \mu_k n_k = \sum_k G_k^0(T,V,n_k) \tag{C.58}$$

Obsérvese que:

- únicamente la *función de Helmhotz A* está escrita en sus *variables naturales*.
- las reglas de mezcla definidas anteriormente, en general, no son equivalentes entre si ya que:

$$U = \sum_k U_k^0(T,V,n_k) \neq \sum_k U_k^0(S,V,n_k)$$
$$H = \sum_k H_k^0(T,V,n_k) \neq \sum_k H_k^0(S,p,n_k)$$
$$G = \sum_k G_k^0(T,V,n_k) \neq \sum_k G_k^0(T,p,n_k)$$

C.2.4. Mezcla Ideal de Gases Ideales

Considérese un conjunto de *gases ideales* y la *mezcla ideal* de los mismos. Se desea determinar las ***propiedades de una mezcla ideal de gases ideales*** en función de sus variables naturales y de las propiedades de los constituyentes.

Una mezcla ideal de gases ideales verifica:

- Por ser cada uno de ellos un gas ideal se verifica que $p_k^0 V_k^0 = n_k R T_k^0$.
- Por tratarse de una mezcla ideal se verifica que $G(T, V, n_i) = \sum_k G_k^0(T, V, n_k)$.

Como resultado previo es necesario determinar la ***ecuación térmica de la mezcla ideal de gases ideales***. Esta ecuación se deriva de las *reglas de mezcla* expuestas en el apartado anterior (C.2.3), en particular de la ecuación (C.53).

$$PV = \left(\sum_k n_k \right) RT \tag{C.59}$$

Una ecuación frecuentemente usada es la relación entre la presión p de la mezcla y las ***presiones parciales*** p_k^0.

$$p_k^0 = x_k p \tag{C.60}$$

La *función de Gibbs* se expresará en las variables T, p y n_i como sigue.

$$\begin{aligned} G(T, p, n_i) &= G(T, V, n_i) \\ &= \sum_k G_k^0(T, V, n_k) \\ &= \sum_k n_k \mu_k^0(T, V) \\ &= \sum_k n_k \mu_k^0(T, p_k^0) \\ &= \sum_k n_k \mu_k^0(T, x_k p) \\ &= \sum_k n_k \left(\mu_k^0(T, p) + RT \ln \frac{x_k p}{p} \right) \end{aligned}$$

Finalmente la ecuación (C.61) expresa la ***función de Gibbs de la mezcla ideal de gases ideales***.

$$G(T, p, n_i) = \sum_k G_k^0(T, p, n_k) + nRT \sum_k x_k \ln x_k \tag{C.61}$$

De forma análoga se determina la ***entropía de la mezcla ideal de gases ideales***.

$$\begin{aligned} S(T, p, n_i) &= S(T, V, n_i) \\ &= \sum_k S_k^0(T, V, n_k) \\ &= \sum_k S_k^0(T, p_k^0, n_k) \\ &= \sum_k S_k^0(T, x_k p, n_k) \\ &= \sum_k S_k^0(T, p, n_k) - n_k R \ln \frac{x_k p}{p} \end{aligned}$$

$$S(T,p,n_i) = \sum_k S_k^0(T,p,n_k) - nR\sum_k x_k \ln x_k \tag{C.62}$$

Igualmente con el resto de propiedades de la mezcla ideal de gases ideales.

$$\begin{aligned} T &= T_k^0 && \text{(C.63)}\\ V &= V_k^0 && \text{(C.64)}\\ U &= \sum_k U_k^0(T,V,n_k) && \text{(C.65)}\\ H &= \sum_k H_k^0(T,V,n_k) && \text{(C.66)}\\ A &= \sum_k A_k^0(T,V,n_k) + nRT\sum_k x_k \ln x_k && \text{(C.67)}\\ G &= \sum_k G_k^0(T,V,n_k) + nRT\sum_k x_k \ln x_k && \text{(C.68)} \end{aligned}$$

C.2.5. Magnitudes Molares Parciales

A continuación se introducen una serie de herramientas matemáticas para facilitar el estudio de sistemas de composición variable. En concreto, se definirán las *magnitudes molares parciales* y se describirá como formular varias expresiones en los conjuntos de variables (T,p,n_i), $(T,p,x_{i\neq N},n)$ y (T,p,x_i,n).

El Teorema de Euler

El teorema de Euler aplicado a una magnitud extensiva, ecuación (C.69).

$$M(T,p,n_i) = \sum_k n_k \left(\frac{\partial M}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}} \tag{C.69}$$

El teorema de Euler aplicado a una magnitud intensiva, ecuación (C.70).

$$0 = \sum_k n_k \left(\frac{\partial M}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}} \tag{C.70}$$

Dada una magnitud M cualquiera, en la ecuación (C.71) se define su ***magnitud molar parcial para el componente i***.

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{C.71}$$

El Conjunto de Variables (T,p,n_i)

Dada una *ecuación de estado* como la ecuación (C.72), su diferencial vendrá dada por la expresión (C.73).

$$\begin{aligned} F &= F(T,p,n_i) && \text{(C.72)}\\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}} dn_k && \text{(C.73)} \end{aligned}$$

Una *magnitud molar parcial* se calcula por medio de la expresión (C.74).

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{C.74}$$

Para una *magnitud extensiva*, las magnitudes molares parciales verificarán las siguientes relaciones.

$$\sum_k n_k \bar{F}_k = F \tag{C.75}$$

$$\sum_k n_k d\bar{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp \tag{C.76}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \bar{F}_i = \lim_{x_i\to 1} \frac{F}{n} = \frac{F_i^0}{n_i^0} \tag{C.77}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} = 0 \tag{C.78}$$

Para una *magnitud intensiva*, las magnitudes molares parciales verificarán las siguientes relaciones.

$$\sum_k n_k \bar{F}_k = 0 \tag{C.79}$$

$$\sum_k n_k d\bar{F}_k = -\sum_k \bar{F}_k dn_k \tag{C.80}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \bar{F}_i = 0 \tag{C.81}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} = 0 \tag{C.82}$$

La ecuación (C.83) se deriva de aplicar la *relación de Schwartz* en la definición de magnitud molar parcial.

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} = \left(\frac{\partial \bar{F}_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{k\neq i}} \tag{C.83}$$

El Conjunto de Variables $(T, p, x_{i\neq N}, n)$

Dada una *ecuación de estado* como la ecuación (C.84), su diferencial vendrá dada por la expresión (C.85).

$$F = F(T,p,n_i) = F(T,p,x_{i\neq N},n) \tag{C.84}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,x_{j\neq N},n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,x_{j\neq N},n} dp + \\ + \sum_{k\neq N} \left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,N},n} dx_k + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_{j\neq N}} dn \tag{C.85}$$

Una *magnitud molar parcial* se calcula por medio de las expresiones (C.86) y (C.87).

$$\begin{aligned}\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} &= \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_{j\neq N}} + \\ &+\frac{1}{n}\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{T,p,x_{j\neq i,N},n} - \\ &-\frac{1}{n}\sum_{k\neq N} x_k\left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,N},n} \qquad \text{(C.86)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{F}_N = \left(\frac{\partial F}{\partial n_N}\right)_{T,p,n_{j\neq N}} &= \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_{j\neq N}} - \\ &-\frac{1}{n}\sum_{k\neq N} x_k\left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k,N},n} \qquad \text{(C.87)}\end{aligned}$$

Para una *magnitud extensiva*, las magnitudes molares parciales verificarán las siguientes relaciones.

$$\sum_k n_k\bar{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_{j\neq N}} = \frac{F}{n} \qquad \text{(C.88)}$$

$$\begin{aligned}n\sum_k x_k d\bar{F}_k &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,x_{j\neq N},n} dT + \\ &+\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,x_{j\neq N},n} dp \qquad \text{(C.89)}\end{aligned}$$

$$\lim_{x_i\to 1}\bar{F}_i = \lim_{x_i\to 1}\frac{F}{n} = \frac{F_i^0}{n_i^0} \qquad \text{(C.90)}$$

$$\lim_{x_i\to 1}\left(\frac{\partial\bar{F}_i}{x_j}\right)_{T,p,x_{k\neq j,N},n} = 0 \qquad \text{(C.91)}$$

Para una *magnitud intensiva*, las magnitudes molares parciales verificarán las siguientes relaciones.

$$\sum_k x_k\bar{F}_k = 0 \qquad \text{(C.92)}$$

$$\sum_k x_k d\bar{F}_k = -\sum_k \bar{F}_k dx_k \qquad \text{(C.93)}$$

$$\lim_{x_i\to 1}\bar{F}_i = 0 \qquad \text{(C.94)}$$

$$\lim_{x_i\to 1}\left(\frac{\partial\bar{F}_i}{x_j}\right)_{T,p,x_{k\neq j,N},n} = 0 \qquad \text{(C.95)}$$

El Conjunto de Variables (T, p, x_i, n)

Este apartado está dedicado a los *die-hard*. Este conjunto de variables aunque puede simplificar ciertas expresiones, en otros muchos casos obliga a extremar la cautela, ya que su uso es propenso a errores.

Dada una *ecuación de estado* como la ecuación (C.96), su diferencial vendrá dada por la expresión (C.97).

$$F = F(T,p,n_i) = F(T,p,x_i,n) \tag{C.96}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,x_j,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,x_j,n} dp + + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k},n} dx_k + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_j} dn \tag{C.97}$$

Una *magnitud molar parcial* se calcula por medio de la expresión (C.98).

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_j} + + \frac{1}{n}\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)_{T,p,x_{j\neq i},n} - - \frac{1}{n}\sum_k x_k \left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k},n} \tag{C.98}$$

Para una *magnitud extensiva*, las magnitudes molares parciales verificarán las siguientes relaciones.

$$\sum_k n_k \bar{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,p,x_j} = \frac{F}{n} \tag{C.99}$$

$$n\sum_k x_k d\bar{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,x_j,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,x_j,n} dp \tag{C.100}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \bar{F}_i = \lim_{x_i\to 1} \frac{F}{n} = \frac{F_i^0}{n_i^0} \tag{C.101}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{x_j}\right)_{T,p,x_{k\neq j},n} = 0 \tag{C.102}$$

Para una *magnitud intensiva*, las magnitudes molares parciales verificarán las siguientes relaciones.

$$\sum_k x_k \bar{F}_k = 0 \tag{C.103}$$

$$\sum_k x_k d\bar{F}_k = -\sum_k \bar{F}_k dx_k \tag{C.104}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \bar{F}_i = 0 \tag{C.105}$$

$$\lim_{x_i\to 1} \left(\frac{\partial \bar{F}_i}{x_j}\right)_{T,p,x_{k\neq j},n} = 0 \tag{C.106}$$

C.2.6. Magnitudes de Exceso

A continuación se definirán las *magnitudes de exceso*. Las magnitudes de exceso dan cuanta de la diferencia entre las propiedades de una mezcla y las de la *mezcla ideal de gases ideales*, y serán utilizadas constantemente en la argumentación de esta tesis. También se definirán las *magnitudes de mezcla*, ya que en general, las medidas obtenidas en el laboratorio son magnitudes de mezcla y no magnitudes de exceso. Esto es así, porque la definición de las magnitudes de mezcla toma como referencia el valor de la magnitudes de los componentes puros en las mismas condiciones de temperatura T y presión p.

Definiciones

La ecuación (C.107) define las ***magnitudes de mezcla***. $M_k^0(T,p,n_k)$ es la correspondiente magnitud del componente k en las mismas condiciones de temperatura y presión.

BIBLIOTECA VIRTUAL

$$\Delta M(T,p,n_i) = M(T,p,n_i) - \sum_k M_k^0(T,p,n_k) \tag{C.107}$$

La ecuación (C.108) define las ***magnitudes de mezcla ideal***.

$$\Delta M_{ideal}(T,p,n_i) = M_{ideal}(T,p,n_i) - \sum_k M_k^0(T,p,n_k) \tag{C.108}$$

Las ecuaciones siguientes expresan la definición de *magnitud de mezcla ideal* para la *entropía* S, el *volumen* V, la *energía interna* U, la *entalpía* H, la *función de Helmholtz* A y la *función de Gibbs* G. En la derivación de las mismas se ha hecho uso de las ecuaciones (C.62), (C.64), (C.65), (C.66), (C.67) y (C.68) expuestas en el apartado (C.2.4), dedicado a la mezcla ideal de gases ideales.

$$\begin{aligned}
\Delta S_{ideal}(T,p,n_i) &= -nR\sum_k x_k \ln x_k && \text{(C.109)}\\
\Delta V_{ideal}(T,p,n_i) &= 0 && \text{(C.110)}\\
\Delta U_{ideal}(T,p,n_i) &= 0 && \text{(C.111)}\\
\Delta H_{ideal}(T,p,n_i) &= 0 && \text{(C.112)}\\
\Delta A_{ideal}(T,p,n_i) &= nRT\sum_k x_k \ln x_k && \text{(C.113)}\\
\Delta G_{ideal}(T,p,n_i) &= nRT\sum_k x_k \ln x_k && \text{(C.114)}\\
& && \text{(C.115)}
\end{aligned}$$

La ecuación (C.116) define las ***magnitudes de exceso***.

$$\begin{aligned}
M^E(T,p,n_i) &= M(T,p,n_i) - M_{ideal}(T,p,n_i)\\
&= \Delta M(T,p,n_i) - \Delta M_{ideal}(T,p,n_i) && \text{(C.116)}
\end{aligned}$$

Representación Gráfica de una Función de Exceso de un Sistema Binario

Habitualmente se representa la magnitud molar de exceso en función de la concentración de uno de los componentes. Las magnitudes de exceso se anulan siempre en los límites de dilución $x_i \to 1$. Véase la figura (C.2.6).

$$\lim_{x_1 \to 0} M_m^E = 0$$
$$\lim_{x_1 \to 1} M_m^E = 0$$

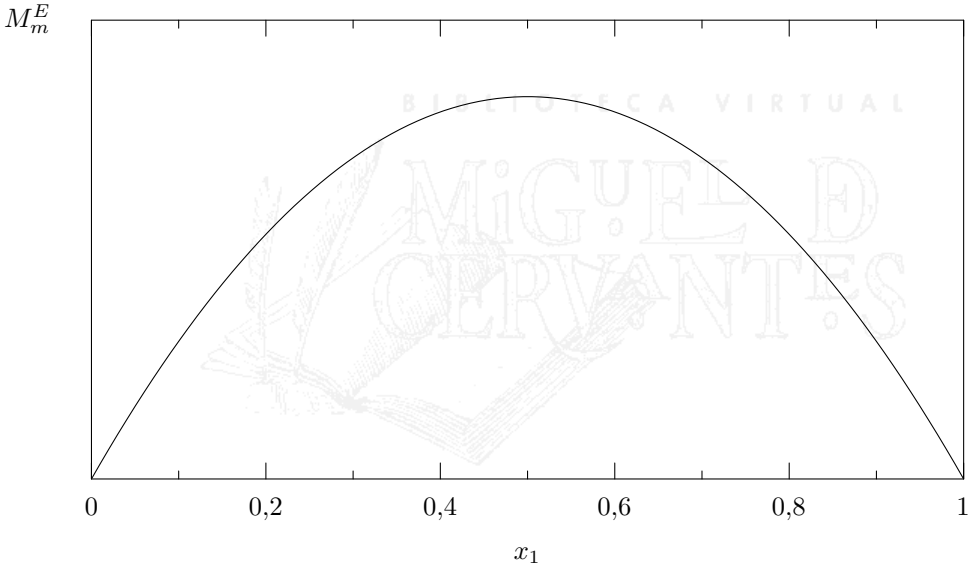


Figura C.1: Ejemplo de representación gráfica de M_m^E en función de x_1.

Representación Gráfica de una Función de Exceso Reducida de un Sistema Binario

También es habitual representar la ***magnitud molar de exceso reducida*** $\frac{M_m^E}{x_1 x_2}$, lo que permite determinar las ***magnitudes molares parciales de exceso a dilución infinita*** $M_1^{E,\infty}$ y $M_2^{E,\infty}$. Los valores a dilución han sido derivados de las expresiones expuestas en la sección dedicada a las *propiedades molares parciales* (C.2.5). Véase la figura (C.2.6).

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{M_m^E}{x_1 x_2} = M_1^{E,\infty}$$
$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{M_m^E}{x_1 x_2} = M_2^{E,\infty}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

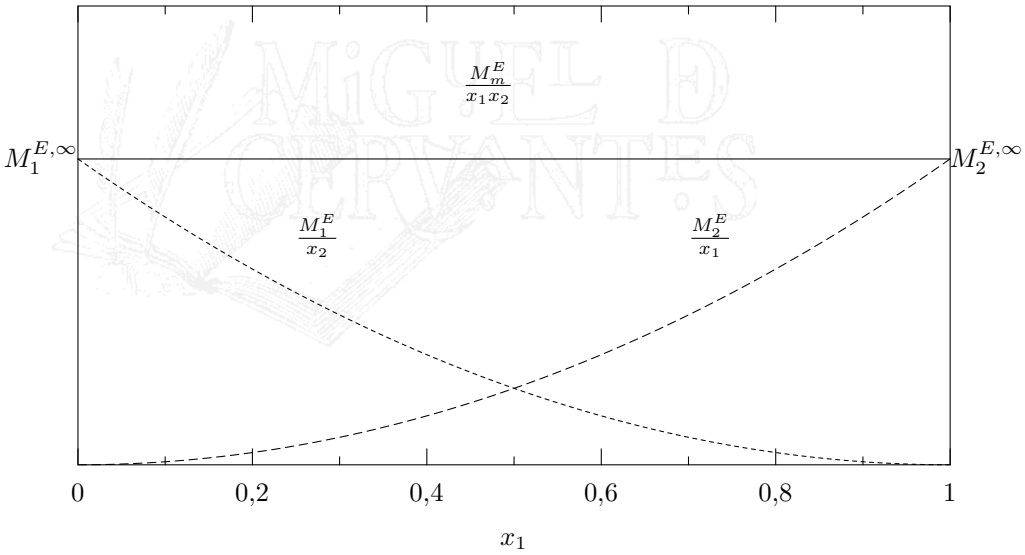


Figura C.2: Ejemplo de representación gráfica de $\frac{M_m^E}{x_1 x_2}$, $\frac{M_1^E}{x_2}$ y $\frac{M_2^E}{x_1}$ en función de x_1.

C.2.7. Actividad y Coeficiente de Actividad

La actividad y el coeficiente de actividad se introducen en el estudio de la energía de Gibbs de las *mezclas reales* en un intento de conservar expresiones similares a las que se obtienen para la *mezcla ideal de gases ideales*. Para una mezcla ideal de gases ideales, la energía de Gibbs de mezcla, lo que se denomina *energía de Gibbs de mezcla ideal*, viene determinada por la ecuación (C.114). Esta ecuación aparece ligeramente modificada a continuación.

$$\Delta G_{ideal}(T, p, n_i) = RT \sum_k n_k \ln x_k \tag{C.117}$$

Se definirá la *actividad* a_k de modo que satisfaga una relación similar para la *energía de Gibbs de mezcla* para una mezcla real, ecuación (C.118).

$$\Delta G(T,p,n_i) = RT\sum_k n_k \ln a_k \tag{C.118}$$

Se definirá el *coeficiente de actividad* γ_k de modo que satisfaga una relación similar para la *energía de Gibbs de exceso* para una mezcla real, ecuación (C.119).

$$G^E(T,p,n_i) = RT\sum_k n_k \ln \gamma_k \tag{C.119}$$

Definiciones

Se define la ***actividad*** a_k por medio de las siguientes ecuaciones (C.120) y (C.121).

BIBLIOTECA VIRTUAL

$$\begin{aligned} \mu_k(T,p,n_i) &= \mu_k^0(T,p) + RT\ln a_k & \text{(C.120)}\\ d\mu_k(T,p,n_i)|_T &= d\mu_k^0(T,p)|_T + RTd\ln a_k & \text{(C.121)} \end{aligned}$$

Se define el ***coeficiente de actividad*** γ_k por medio de la ecuación (C.122).

$$\gamma_k = \frac{a_k}{x_k} \tag{C.122}$$

Nótese que para una *mezcla ideal de gases ideales*, la actividad de un componente coincide con su fracción molar y el coeficiente de actividad es la unidad.

C.2.8. Equilibrio entre Fases a T y p Constantes

Del carácter extensivo de la energía de Gibbs se deriva la posibilidad de expresar la energía de Gibbs de un sistema con $i \in \{1,\ldots,N\}$ componentes y con $\alpha \in \{1,\ldots,\pi\}$ fases como la suma de las energías de Gibbs de cada una de las fases.

$$G(T,p,n_i^\alpha) = \sum_\gamma G^\gamma(T,p,n_i^\alpha) \tag{C.123}$$

Tal como se mencionó en la sección (C.1.5), dedicada a los procesos cuasiestáticos en sistemas multifásicos, el estado de equilibrio bajo unas ligaduras de T, p, $n_k = \sum_\gamma n_k^\gamma$ constantes, vendrá dado por unos valores de T, p, n_k^γ que minimicen la energía de Gibbs. Las ecuaciones siguientes formulan matemáticamente las *condiciones de suficiencia* para que la energía de Gibbs se minimice bajo las citadas ligaduras.

$$\left.\begin{array}{lcl} dG=0 & \Rightarrow & dG = \sum_{k,\gamma}\mu_k^\gamma dn_k^\gamma \\ dT=0 & \Rightarrow & \\ dp=0 & \Rightarrow & \\ dn_k=0 & \Rightarrow & dn_k^\pi = -\sum_{\gamma\neq\pi} n_k^\gamma \end{array}\right\} \Rightarrow dG = \sum_{k,\gamma\neq\pi}(\mu_k^\gamma - \mu_k^\pi)dn_k^\gamma = 0 \tag{C.124}$$

De donde, finalmente, se deducen el sistema de ecuaciones (C.125) que constituyen el ***teorema de Duhem***.

$$\begin{array}{ccccccc} \mu_1^1 & = & \mu_1^2 & = & \cdots & = & \mu_1^\pi \\ \vdots & & & & \ddots & & \vdots \\ \mu_N^1 & = & \mu_N^2 & = & \cdots & = & \mu_N^\pi \end{array} \tag{C.125}$$

Como corolario a este teorema, se deriva la conocida como ***regla de las fases*** que afirma que el número de grados de libertad de un sistema multifásico como el descrito en este apartado viene dada por la expresión (C.126).

$$F = 2 + (N-1)\pi - N(\pi - 1) = 2 + N - \pi \tag{C.126}$$

Por último, las *condiciones de necesidad* para que la energía de Gibbs alcance un mínimo, se expresan matemáticamente afirmando que su *hessiano* debe ser una *forma definida positiva*. Se deriva de ello entre otras la siguiente expresión, válida para sistemas multifásicos en la región de miscibilidad y generalizable para sistemas monofásicos en todo el rango de concentraciones:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right) > 0 \tag{C.127}$$

C.2.9. Fugacidad y Coeficiente de Fugacidad

La fugacidad y el coeficiente de fugacidad se introducen para estudiar el equilibrio líquido-vapor. Se definirá la actividad tanto para sistemas mono como multicomponentes. Para un *gas ideal monocomponente*, la fugacidad coincide con su presión. Para una *mezcla ideal de gases ideales*, la fugacidad de un componente coincide con su presión parcial. Para *fluidos reales*, las fugacidades se suelen aproximar por sus presiones de vapor o presiones parciales de vapor, según se trate de un sistema mono o multicomponente.

La Fugacidad y el Coeficiente de Fugacidad de un Sistema Monocomponente

La dependencia del potencial químico de un *gas ideal monocomponente* en un proceso isotermo:

$$d\mu_{ideal}|_T = RTd\ln p|_T \tag{C.128}$$

Por analogía se define la ***fugacidad*** para un fluido real como:

$$d\mu|_T = RTd\ln f|_T \tag{C.129}$$

$$\lim_{p\to 0} \frac{f}{p} = 1 \tag{C.130}$$

Se define el ***coeficiente de fugacidad*** como una medida de lo que la fugacidad se desvía de su valor ideal:

$$\phi = \frac{f}{p} \tag{C.131}$$

La Fugacidad y el Coeficiente de Fugacidad de un Sistema Multicomponente

El potencial químico de una *mezcla real de gases ideales* viene dado por:

$$\begin{aligned} \mu_k(T,p,n_i) &= \mu_k^0(T,p) + RT\ln a_k && \text{(C.132)} \\ d\mu_k(T,p,n_i)|_T &= d\mu_k^0(T,p)|_T + RTd\ln a_k \\ &= RTd\ln p|_T + RTd\ln a_k \\ &= RTd\ln pa_k|_T && \text{(C.133)} \end{aligned}$$

Por analogía se define la ***fugacidad*** del componente i en una mezcla como:

$$d\mu_i|_T = RTd\ln f_i|_T \quad \text{(C.134)}$$

$$\lim_{p\to 0}\frac{f_i}{a_i p} = 1 \quad \text{(C.135)}$$

$$\lim_{x_i\to 1}\frac{f_i}{f_i^0} = 1 \quad \text{(C.136)}$$

Se define el ***coeficiente de fugacidad*** como una medida de lo que la fugacidad se desvía de su valor ideal:

$$\phi = \frac{f_i}{a_i p} \quad \text{(C.137)}$$

Relación entre la Fugacidad y la Actividad

$$\left.\begin{aligned} \mu_k(T,p,n_i) &= \mu_i^0(T,p) + RT\ln a_k \\ \mu_k(T,p,n_i) &= \mu_i^0(T,p) + RT\ln\tfrac{f_i}{f_i^0} \end{aligned}\right\} \Rightarrow a_k = \frac{f_i}{f_i^0} \quad \text{(C.138)}$$

La Fugacidad de un Vapor

$$f_k^v \approx f_{k,ideal} = y_k p \quad \text{(C.139)}$$

La Fugacidad de un Líquido

$$f_k^l \approx x_k p_k^v \quad \text{(C.140)}$$

La Ley de Raoult

$$\mu_k^l = \mu_k^v \Leftrightarrow f_k^l = f_k^v \Leftrightarrow y_k p \approx x_k p_k^v \quad \text{(C.141)}$$

Apéndice D

Los Exponentes Críticos y la Teoría de Renormalización de Grupos

La determinación del *equilibrio líquido-líquido* es una técnica especialmente adecuada para estudiar el comportamiento en el entorno de una *región crítica*, ya que su *región asintótica* es más extensa que en otro tipo de equilibrios. A continuación encontrará una breve introducción a los *exponentes críticos* y algunos resultados de la *teoría de renormalización de grupos*, extraídos del libro de Novák, Matouš y Pick [41].

D.1. El Punto Crítico

Se ha podido comprobar que dentro de la curva de coexistencia de un equilibrio entre fases, aparecen ciertos puntos, denominados ***puntos críticos*** y definidos matemáticamente por las siguientes ecuaciones, dónde las magnitudes termodinámicos exhiben un comportamiento anómalo.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} = 0 \tag{D.1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n_i} = 0 \tag{D.2}$$

La región crítica, al ser parte de la curva de coexistencia, separa las regiones monofásica y bifásica. Cuando un sistema *se aproxima a la región crítica desde la región bifásica*, las propiedades de sus fases conjugadas también se aproximan entre si y tienden hacia las propiedades del punto crítico. Es entonces, cuando se observa que pequeñas fluctuaciones en la energía son capaces de generar grandes fluctuaciones en la composición de las fases. Este hecho se pone de manifiesto con una intensa dispersión de la luz, efecto conocido como ***opalescencia crítica***. El tamaño de las regiones de fluctuación se mide a través de la ***longitud de correlación*** ξ. En el caso de equilibrios líquido-líquido alcanza valores de $10^2 nm$ y diverge a infinito en la región crítica.

D.2. Los Exponentes Críticos

Las proximidades de la región crítica han recibido un creciente interés debido a la incapacidad del modelo clásico, de dar cuenta de su comportamiento. Los exponentes críticos fueron introducidos para caracterizar matemáticamente dicho comportamiento.

Se define el exponente crítico de una magnitud $f(\tau)$ que diverge a infinito o converge a cero en el punto crítico a través de las siguientes ecuaciones. Donde ϵ es el ***exponente crítico*** de la magnitud $f(\tau)$ y a es su ***amplitud***. τ es la ***temperatura reducida*** y viene definida por la ecuación (D.6). T_c es la *temperatura crítica*.

$$f(\tau) = a\tau^{\epsilon}(1 + b\tau^{\Delta} + \ldots) \tag{D.3}$$

$$\epsilon = \lim_{\tau \to 0} \frac{\ln f(\tau)}{\ln \tau} \tag{D.4}$$

$$a = \lim_{\tau \to 0} \frac{f(\tau)}{\tau^{\epsilon}} \tag{D.5}$$

$$\tau = \frac{|T - T_c|}{T_c} \tag{D.6}$$

Las siguientes son algunas de las magnitudes críticas habitualmente estudiadas:

El parámetro de orden Δx Se define por medio de la ecuación (D.7), donde x' y x'' son las concentraciones en dos de las fases en equilibrio. El exponente crítico de Δx coincide con el que se obtiene para la *fracción de masa*, la *fracción de volumen* o la *velocidad del sonido*, no así, sus correspondientes amplitudes.

$$\Delta x = x'' - x' = B\tau^{\beta} \tag{D.7}$$

La capacidad calorífica a presión y composición constantes C_{p,x_i} El exponente crítico de C_{p,x_i} coincide con el que se obtiene el *coeficiente de dilatación a presión y composición constantes* α_{p,x_i}.

$$C_{p,x_i} = A\tau^{-\alpha} \tag{D.8}$$

La derivada de la función de Gibbs con la composición La medida del scattering de luz en el equilibrio líquido-líquido permite medir $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_k^2}\right)$ de forma muy precisa. Su exponente crítico coincide con el de $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_k^2}\right)$ y $\left(\frac{\partial^2 H^E}{\partial x_k^2}\right)$.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_k^2}\right)_{T,p,x_{i\neq k}} = C\tau^{\gamma} \tag{D.9}$$

La longitud de correlación ξ

$$\xi = \xi_0 \tau^{-\nu} \tag{D.10}$$

Cuadro D.1: Valores de los exponentes críticos

Exponente	Teorías			Experimental
	RG	Ising	Clásica	
α	$0{,}1098 \pm 0{,}0022$	$0{,}125 \pm 0{,}02$	0	$0{,}08 - 0{,}12$
β	$0{,}325 \pm 0{,}001$	$0{,}312 \pm 0{,}005$	0,5	$0{,}33 - 0{,}34$
γ	$1{,}2402 \pm 0{,}009$	$1{,}250 \pm 0{,}007$	1	$1{,}24 - 1{,}27$
ν	$0{,}630 \pm 0{,}008$	$0{,}638 \pm 0{,}008$	–	$0{,}62 - 0{,}64$

En la tabla (D.1) encontrará los valores experimentales y los predichos teóricamente para estos exponentes críticos.

D.3. La Teoría de Renormalización de Grupos

La ***teoría de renormalización de grupos*** afirma que el comportamiento de la región crítica está definido por lo que denomina *universalidades*. Una ***universalidad*** viene determinada por su ***dimensión espacial*** d y por su ***dimensión de spin*** D. A continuación se presenta una serie de importantes resultados que se derivan de esta teoría.

Las ecuaciones siguientes expresan lo que se conoce como ***leyes de escala***. Establecen que los exponentes críticos α, γ y ν calculados aproximándose desde la región heterogénea (superíndice -) coinciden con los calculados aproximándose desde la región homogénea (superíndice +). También establecen que conocidos dos de ellos el tercero queda determinado.

$$\alpha^- = \alpha^+ \tag{D.11}$$
$$\gamma^- = \gamma^+ \tag{D.12}$$
$$\nu^- = \nu^+ \tag{D.13}$$
$$2 - \alpha = \gamma + 2\beta \tag{D.14}$$

La ecuación (D.15) establece otra relación más entre los exponentes críticos y la dimensión espacial d. Se conoce como ***relación de hiperescala***.

$$\nu d = 2 - \alpha \tag{D.15}$$

La teoría de renormalización de grupos también suministra relaciones fuera de las proximidades de la región crítica, entre las que destacan las siguientes:

$$x'' - x' = B_0\tau^{\beta}\left[1 + B_1\tau^{\Delta_1} + B_2\tau^{2\Delta_1} + \ldots\right] \quad , \Delta_1 = 0{,}5 \tag{D.16}$$
$$(x'' + x')/2 = x_c\left[1 + A_1\tau + A_2\tau^{1-\alpha} + \ldots\right] \tag{D.17}$$

Apéndice E

Correlaciones Redlich-Kister

BIBLIOTECA VIRTUAL

Los datos experimentales de entalpías y volumenes de exceso que aparecen en esta tesis han sido ajustados por el método de mínimos cuadrados a una correlación Redlich-Kister. El conjunto de coeficientes usados en estas correlaciones ha sido elegido a priori para satisfacer los siguientes criterios:

- que el número de coeficientes sea el menor posible.
- que todos los coeficientes pasen el *criterio del test-F*.
- que la desviación estandar de la correlación sea menor que el 1 % del máximo de la función de exceso.

A continuación se describirán brevemente las correlaciones Redlich-Kister, listando las ecuaciones que expresan una magnitud de exceso y sus correspondientes magnitudes molares parciales. Todo ello ha sido extraído de los cursos de doctorado del programa de termodinámica que imparte el Doctor Cobos. Y seguidamente, se describirán los fundamentos estadísticos del test-F. El lector interesado en una mayor detalle de estos fundamentos puede acudir al libro de Bevington [50].

E.1. Ecuaciones

La ecuación (E.1) formula la ***correlación Redlich-Kister*** para una magnitud de exceso.

$$M^E = x(1-x)\sum_k A_k(2x-1)^k \tag{E.1}$$

Las ecuaciones (C.86) y (C.87), expuestas en el apartado (C.2.5) dedicado a expresar las magnitudes molares parciales en el conjuto de variables $(T, p, x_{i\neq N}, n)$, permiten escribir las expresiones de las ***magnitudes molares parciales de una correlación Redlich-Kister***.

$$A_{M+1} = 0 \tag{E.2}$$

$$B_k = (k+1)\left[A_k + A_{k+1}\right] \tag{E.3}$$

$$C_k = (k+1)\left[A_k - A_{k+1}\right] \tag{E.4}$$

$$\bar{M}_1^{E,\infty} = \sum_{k=0}^{M} (-1)^k A_k \tag{E.5}$$

$$\bar{M}_2^{E,\infty} = \sum_{k=0}^{M} A_k \tag{E.6}$$

$$\bar{M}_1^{E} = x_2^2 \sum_{k=0}^{M} B_k (2x-1)^k \tag{E.7}$$

$$\bar{M}_2^{E} = x_1^2 \sum_{k=0}^{M} C_k (2x-1)^k \tag{E.8}$$

E.2. El test-F

Se procede a estudiar estadísticamente la correlación de un conjunto de datos experimentales (x_1, y_1), (x_2, y_2) ... (x_N, y_N) a una función objetivo $y(x) = y(x; a_1, a_2 \ldots a_n)$. Con este fin, para un valor dado de los parámetros $a_1, a_2 \ldots a_n$ se toma la hipótesis que el espacio de sucesos $(y_1, y_2 \ldots y_N)$ sigue una distribución gaussiana centrada en los puntos $y(x_1)$, $y(x_2)$ ... $y(x_N)$ y de desviación estandar $\sigma_1, \sigma_2 \ldots \sigma_N$.

La bondad de la correlación se medirá a través de la ***función*** χ^2, definida como sigue.

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^{N} \left(\frac{y(x_k; a_1, a_2 \ldots a_n) - y_k}{\sigma_i} \right)^2 \tag{E.9}$$

Habitualmente, a fin de no complicar en exceso las expresiones y definiciones, se asume que $\sigma_1 = \sigma_2 = \cdots = \sigma_N = \sigma$.

El ***test-F*** compara la bondad de la correlación con n parámetros, χ_n^2, con la bondad de la correlación con $n-1$ parámetros, χ_{n-1}^2, definiendo la siguiente función.

$$F_\chi = \frac{\chi_{n-1}^2 - \chi_n^2}{\chi_n^2/(N-n-1)} \tag{E.10}$$

La función F_χ toma valores pequeños cuando no se produce una mejora apreciable en la correlación por efecto de la adición de un nuevo parámetro. La estadística de los valores de F_χ es conocida y se encuentra en tablas cuando la función objetivo $y(x) = y(x; a_1, a_2 \ldots a_n)$ es una función lineal en los parámetros $a_1, a_2 \ldots a_n$. En el caso general debiera ser determinada, sin embargo lo habitual es aproximarla por la obtenida para funciones lineales.

El ***criterio del test-F*** establece un valor de F_χ por encima del cual el nuevo parámetro es aceptado y por debajo del cual rechazado. Este límite se corresponde con el dado para unas poblaciones estadísticas del 5 %, o del 1 %, a criterio del experimentador.

Apéndice F

Aparatos para la Medida de Entalpías de Exceso, Equilibrios Líquido-Líquido y Volúmenes de Exceso

Se listan brevemente las técnicas experimentales más comunes para la medida de entalpías de exceso H^E, equilibrios líquido-líquido y volúmenes de exceso V^E. La información sobre los aparatos para la medida de entalpías y volúmenes de exceso ha sido extraída de la tesis de Cobos [15], y la relativa a la medida de los equilibrios líquido-líquido de la tesis de licenciatura de Rubio [147]. En dichas referencias encontrará en mayor detalle lo aquí expuesto.

F.1. Medida de Entalpías de Exceso

La medida de una entalpía de exceso se lleva a cabo determinando el calor de mezcla. Aunque el nombre que recibe el aparato que mide un intercambio de calor es único, *calorímetro*, la cantidad de técnicas aplicadas para realizar una mezcla y medir su calor es enorme. A continuación encontrará una clasificación de las mismas en función del método de mezcla y del método de medida del intercambio de calor, finalizando con una breve discusión de sus ventajas e inconvenientes.

Clasificación según el Método de Mezcla

De Inyección Directa Se parte del recipiente calorimétrico inicialmente ocupado por uno de lo líquidos y se mide el calor que se intercambia al inyectar el segundo componente.

De Dilución o Titración Se parte del recipiente calorimétrico inicialmente ocupado por uno de los líquidos y se mide el calor de mezcla al añadir sucesivas cantidades de un segundo líquido, habitualmente denominado

titrant. De esta forma, en cada medida se barre un rango amplio de concentraciones.

De flujo En este caso, los dos componentes a mezclar son bombeados con los flujos adecuados para que cuando se mezclen en el recipiente calorimétrico lo hagan en la concentración adecuada.

De batch En este tipo de calorímetros, los dos componentes a mezclar se encuentran inicialmente separados por un vidrio o por una barrera de mercurio. La mezcla se produce cuando el vidrio separador se rompe o la barrera de mercurio se retira.

Clasificación según el Método de Medida

Isotermo Se mide el calor necesario para mantener recipiente calorimétrico a temperatura constante.

Adiabático Se impide cualquier intercambio de calor del recipiente calorimétrico con el exterior y se mide su temperatura.

De Conducción Se mantiene constante la temperatura del recipiente externo que contiene al recipiente calorimétrico. Y se mide el intercambio de calor entre ambos.

De Barrido Se mide la potencia necesaria para que el recipiente calorimétrico siga un programa de temperatura.

Discusión sobre los Diferentes Tipos de Calorímetros

Los *calorímetros de batch* suelen garantizar una mezcla perfecta y no se ven afectados por los efectos de evaporación, sin embargo en algunos casos el mercurio puede reaccionar con los componentes de la mezcla y puede ser necesaria la corrección del efecto térmico debido a las paletas de agitación.

Los *calorímetros de flujo* aunque no se ven afectados por los efectos de evaporación, tienen tiempos de respuesta muy cortos y dan gran cantidad de medidas. Sin embargo, presentan problemas de flujo y mezcla con líquidos viscosos y requieren grandes cantidades de los componentes. E incluso, en algunos casos, presentan problemas con la aparición de burbujas. No obstante, son especialmente convenientes para trabajar a altas temperaturas y presiones.

Los *calorímetros de inyección directa* permiten la determinación de la composición de la mezcla sin técnicas extremadamente sofisticadas. Se ven afectados por los efectos de evaporación antes y durante la mezcla.

Los *calorímetros adiabáticos* tienen el inconveniente de que es necesario realizar una corrección de las fugas térmicas que es función de la capacidad calorífica del conjunto.

F.2. Medida de Equilibrios Líquido-Líquido

Método Analítico Directo Se prepara la mezcla y se lleva a la temperatura a la que se desea determinar el equilibrio líquido-líquido. Una vez conseguida la mezcla y el equilibrio entre fases se extrae una muestra de cada una de

las fases y se determina sus composiciones. En general, la dificultad de esta técnica estriba en la determinación de la composición de cada fase, ya que en muchos casos requiere de un calibrado previo de otra propiedad de la mezcla. Tiene la ventaja de que por cada medida, se obtienen dos puntos en la curva de las fases.

Método Volumétrico Similar al anterior, salvo que ahora lo que se determina es el volumen de las fases en equilibrio. Para cada valor de la temperatura es necesario repetir la medida con dos mezcla iniciales diferentes. El balance de masas y el volumen de cada una de las fases, de las dos medidas, permite determinar la composición en cada fase.

Método Turbidimétrico Se basa en la aparición de una turbidez, denominada opalescencia crítica, en el momento que un sistema pasa de un región monofásica a una región con un equilibrio entre fases. En esta técnica, inicialmente se prepara una mezcla en la región monofásica, para posteriormente, variar de forma controlada su temperatura, presión o composición hasta alcanzar la región de opalescencia crítica, momento, en el cual se anotan sus valores de presión, temperatura y composición.

Método Calorimétrico Un cambio de fase lleva consigo un comportamiento especial de su entalpía y de su capacidad calorífica, lo que permite la aplicación de técnicas calorimétricas en la determinación del equilibrio líquido-líquido.

F.3. Medida de Volúmenes de Exceso

El volumen de exceso puede ser determinado midiendo el volumen o la densidad de una mezcla. A continuación se repasan algunas técnicas para la medida de volúmenes y densidades usadas en la determinación de volúmenes de exceso.

Medida del Volumen

Dilatómetro Tipo Batch Existen muy variados diseños de este tipo de instrumentos. Se caracterizan por medir el volumen de un líquido a través de la posición del menisco de mercurio en un capilar de precisión. El diseño geométrico es tal que el mercurio evita que los líquidos entren en contacto entre si o con el ambiente. Solamente después de haber logrado el equilibrio térmico del conjunto, se inicia un movimiento de rotación o mecedura que permite que los dos líquidos entren en contacto y se mezclen. En todo momento la posición del menisco de mercurio indicará el volumen de la mezcla, que se mantendrá fijo una vez que la mezcla se haya completado.

La precisión de este tipo de aparatos es de $0{,}5\,cm^3/mol$ en el volumen de exceso.

Las siguientes dificultades deben tenerse en cuenta:

- La compresión de los líquidos por sobrepresión debida a la columna de mercurio.
- La columna de mercurio no está completamente sumergida en el baño termostático.

- La evaporación del líquido durante la inyección en el mercurio.

Dilatómetro de Dilución Sucesiva Se trata de un dilatómetro de tipo batch modificado con una bureta calibrada que permite la dilución sucesiva de la mezcla. Se parte de una cantidad de líquido en el dilatómetro que se va diluyendo con líquido proveniente de la bureta.

Se logra una precisión en el volumen de exceso de $\pm 0{,}001 cm^3/mol$

Las siguientes dificultades deben tenerse en cuenta:

- Habitualmente la bureta se une al dilatómetro por medio de una llave de paso; abrir y cerrar la llave de paso modifica el volumen del dilatómetro en un orden de $0{,}00005 cm^3$.
- La grasa de la rosca de la llave de paso puede contaminar la mezcla.
- Los métodos de dilución sucesiva llevan consigo una acumulación de errores en la determinación de la composición.
- Siguen siendo aplicable lo comentado para los dilatómetros de tipo batch.

Medida de la Densidad

Picnómetro Es un recipiente calibrado con el que se puede pesar un volumen de líquido. La medida de las pesadas del picnómetro vacío, del picnómetro con un líquido de densidad conocida a la temperatura de trabajo y del picnómetro con el líquido muestra, permiten el cálculo de la densidad del líquido muestra. El rango recomendado de volúmenes de un picnómetro va de $10 cm^3$ a $30 cm^3$. Es necesario tener en cuenta la corrección de la pesada por empuje y la corrección en la composición por efecto de la evaporación. Se obtiene una precisión de cinco cifras significativas en la densidad.

Densímetros de Oscilación Mecánica Existen dos variantes de densímetros que utilizan la oscilación de un elemento mecánico como técnica de medición. Por un lado, los que miden la frecuencia de resonancia de un oscilador mecánico que en su interior contiene el líquido muestra. Pueden alcanzar exactidudes de hasta $10^{-6}\ g/cm^3$. Y por otro lado, los que miden la amplitud de las oscilaciones de un disco plano en la muestra líquida. Aunque esta técnica permite no sólo la medida de la densidad sino también de la viscosidad, su tratamiento matemático depende de la geometría del disco y en general es muy compleja.

Densímetros Hidrostáticos Por medio de una balanza de precisión miden el empuje que sufre una plomada sumergida en el líquido muestra. Logran precisiones de $10^{-6} g/cm^3$ o mejores. La principal fuente de errores se asocia con el efecto de la tensión superficial sobre el hilo fino del que se sustenta la plomada.

Densímetros de Flotador Magnético Similares a los hidrostáticos, salvo que la balanza de precisión ha sido sustituida por un solenoide que genera un campo magnético que compensa el peso de la plomada, en este caso una plomada dispuesta de un elemento magnético permanente. En esta técnica se calibra el campo magnético que atraviesa el solenoide con la densidad

del líquido en el que se sumerge la muestra. Se logran exactitudes del orden de $10^{-5} g/cm^3$ o mejores.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Apéndice G

Descripción de los Programas Informáticos Desarrollados

En este apartado encontrará una breve descripción del manejo de los programas desarrollados en la presente tesis para el calorímetro Tian-Calvet y para la celda óptica de flujo. La descripción de los programas para el modelo de Flory fue expuesta en el trabajo de licenciatura de este autor [112] y no será repetida aquí. Los cálculos para la aproximación cero del modelo *DISQUAC* fueron realizados con la ayuda del software *Gnuplot 3.4.3*.

G.1. Calorímetro Tian-Calvet

Los programas desarrollados en el capítulo (1) han sido escritos, o bien en el entorno de programación *VEE* de Agilent, o bien en el lenguaje de programación *C++*. El programa *TM.vee* registra la temperatura medida con el termómetro digital de precisión *F250 MkII* de Automatic Systems Laboratories $A\Sigma\Lambda$. El programa *Calvet.vee* posee tres funciones: registrar el voltaje Seebeck del calorímetro, generar un potencia de calibración y registrar dicha potencia. El resto de programas han sido escritos en *C++* y permiten procesar los ficheros de registro del programa *Calvet.vee*

G.1.1. TM.vee

La figura (G.1) muestra una captura de la ventana principal del programa *TM.vee*. A continuación se describe cada una de sus componentes:

La gráfica Probe A En ella se representan las medidas de la temperatura en función del tiempo del canal A del termómetro digital de precisión *F250 MkII* de Automatic Systems Laboratories $A\Sigma\Lambda$. La escala de esta gráfica es actualizada automáticamente.

La gráfica Probe B En ella se representan las medidas de la temperatura en función del tiempo del canal B del termómetro digital de precisión *F250*

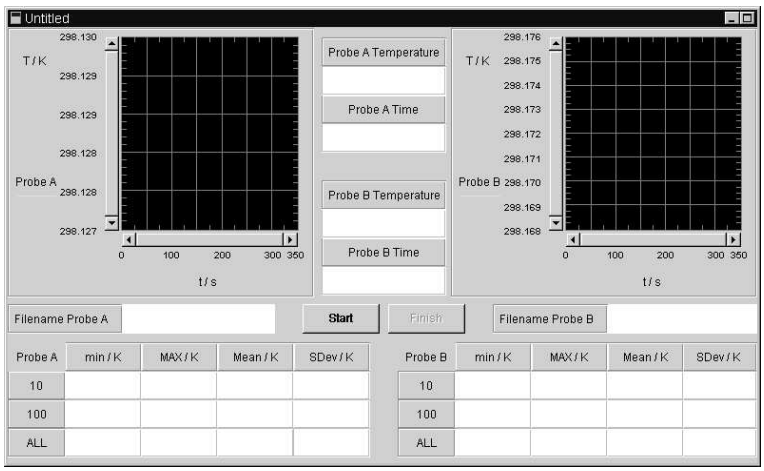


Figura G.1: Programa *TM.vee* para la monitorización de la temperatura.

MkII de Automatic Systems Laboratories $A\Sigma\Lambda$. La escala de esta gráfica es actualizada automáticamente.

Probe A Temperature Última medida leída desde el canal A.

Probe A Time Instante en que se leyó la última medida desde el canal A.

Probe B Temperature Última medida leída desde el canal B.

Probe B Time Instante en que se leyó la última medida desde el canal B.

Start Cuando se pulsa este botón el programa comienza a registrar las medidas de temperatura de los canales A y B del termómetro digital de precisión *F250 MkII* de Automatic Systems Laboratories $A\Sigma\Lambda$.

Finish Cuando se pulsa este botón se detiene el registro de medidas.

Filename Probe A Nombre del fichero donde se guardarán las medidas leídas desde el canal A. El nombre de este fichero es generado automáticamente y es de la forma `ProbeA_XXXXXXXXXXXXX.dat`, donde `XXXXXXXXXXXXX` es un número generado a partir de la fecha y hora en que se inició el registro de la temperatura. Este fichero se encuentra en el mismo directorio que el programa *TM.vee*.

Filename Probe B Nombre del fichero donde se guardarán las medidas leídas desde el canal B. El nombre de este fichero es generado automáticamente y es de la forma `ProbeB_XXXXXXXXXXXXX.dat`, donde `XXXXXXXXXXXXX` es un número generado a partir de la fecha y hora en que se inició el registro de la temperatura. Este fichero se encuentra en el mismo directorio que el programa *TM.vee*.

Para facilitar el estudio de la estabilidad de la temperatura, en la parte inferior de la ventana de este programa se han incluído para cada canal una tabla, donde aparecen la menor medida, la mayor medida, la media de las medidas y su desviación estándar, calculadas con las 10 últimas medidas, con las 100 últimas medidas o con todas las medidas.

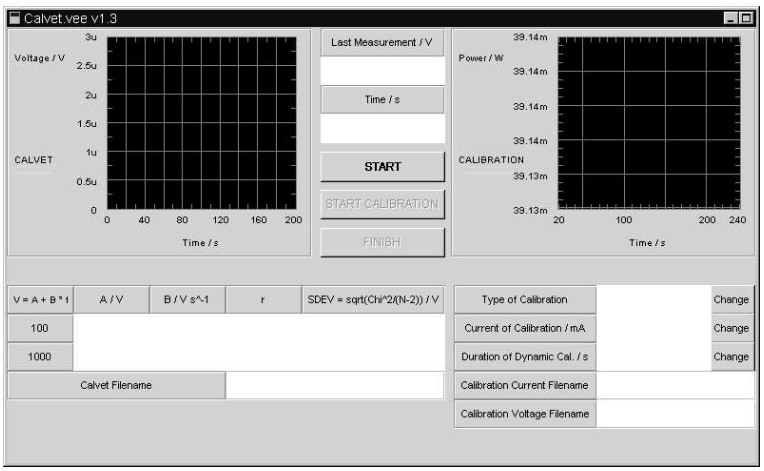


Figura G.2: Programa *Calvet.vee* para la adquisición de datos y calibración del calorímetro Tian-Calvet.

G.1.2. Calvet.vee

La figura (G.2) muestra una captura de la ventana principal del programa *Calvet.vee*. Cuando se inicia la ejecución de este programa, se solicita al usuario que defina las escalas de las gráficas donde se representarán el voltaje Seebeck y la potencia de calibración. También se pide al usuario que defina la velocidad de medición del voltaje Seebeck. Esta velocidad puede tomar valores entre 1 y 4, siendo 1 la velocidad más lenta y precisa. El valor utilizado en la presente tesis fue 2. A continuación se describe cada una de sus componentes que aparecen en la figura (G.2):

La gráfica Calvet En la parte superior izquierda, en la gráfica etiquetada como Calvet, se presenta el voltaje Seebeck en función del tiempo.

La gráfica Calibration En la parte superior derecha, en la gráfica etiquetada como Calibration, se presenta la potencia de calibración en función del tiempo. Está gráfica únicamente se encuentra en funcionamiento si se ha pulsado el botón *START CALIBRATION*.

Last Measurement / V Última medida del voltaje Seebeck.

Time / s Instante en que se leyó la última medida del voltaje Seebeck.

START Cuando se pulsa este botón el programa comienza a registrar las medidas del voltaje Seebeck.

START CALIBRATION Cuando se pulsa este botón el programa comienza el procedimiento de calibración.

FINISH Cuando se pulsa este botón se detiene el registro de medidas.

Calvet Filename Nombre del fichero donde se guardarán las medidas del voltaje Seebeck. El nombre de este fichero es generado automáticamente y es de la forma `Calvet_XXXXXXXXXXXXX.dat`, donde `XXXXXXXXXXXXX` es un

número generado a partir de la fecha y hora en que se inició el registro del voltaje Seebeck. Este fichero se encuentra en el mismo directorio que el programa *Calvet.vee*.

Calibration Current Filename Nombre del fichero donde se guardarán las medidas de la intensidad de la corriente que para por la resistencia de calibración. El nombre de este fichero es generado automáticamente y es de la forma `Current_XXXXXXXXXXXXX.dat`, donde `XXXXXXXXXXXXX` es un número generado a partir de la fecha y hora en que se inició el registro del voltaje Seebeck. Este fichero se encuentra en el mismo directorio que el programa *Calvet.vee*.

Calibration Voltage Filename Nombre del fichero donde se guardarán las medidas del voltaje en los extremos de la resistencia de calibración. El nombre de este fichero es generado automáticamente y es de la forma `Voltage_XXXXXXXXXXXXX.dat`, donde `XXXXXXXXXXXXX` es un número generado a partir de la fecha y hora en que se inició el registro del voltaje Seebeck. Este fichero se encuentra en el mismo directorio que el programa *Calvet.vee*.

Type of Calibration Puede tomar dos valores: *static* y *dynamic*. El procedimiento de calibración estática consiste en suministrar ininterrumpidamente un corriente constante a través de la resistencia de calibración. En el procedimiento de calibración dinámica en cambio la corriente de calibración se suministra durante un intervalo de tiempo finito.

Current of Calibration / mA Intensidad de la corriente que atraviesa la resistencia durante el proceso de calibración.

Duration of Dynamic Cal. / s Intervalo de tiempo durante el que se suministra corriente a la resistencia de calibración. Este parámetro sólo tiene efecto si el tipo de calibración seleccionado es la calibración dinámica.

Para facilitar el estudio de la estabilidad del voltaje Seebeck, en la parte inferior izquierda de la ventana de este programa se ha incluido una tabla con los resultados de la correlación lineal del voltaje Seebeck con el tiempo. En esta tabla aparecen: A y B, que son la ordenada en el origen y la pendiente de la regresión, respectivamente; r, el cofienciente de correlación; y $SDEV$, la desviación estándar. La regresión lineal es calculada con las 100 o las 1000 últimas medidas.

G.1.3. Calibración Estática

En este apartado se ilustrará el manejo de los programas utilizados para procesar los ficheros de medidas obtenidos durante una calibración estática. El procedimiento de calibración ha sido detallado en el apartado (1.4.1):

Ficheros de medidas En los ejemplos que sigan se asume que las medidas del voltaje Seebeck se encuentran en el fichero `Calvet_2002112638070.dat`, las medidas de la intensidad de la corriente de calibración en el fichero fichero `Current_2002112638070.dat` y las del voltaje de calibración en el fichero fichero `Voltage_2002112638070.dat`. Además se asumirá que

la línea base se alcanzó en el instante 3811 s y el régimen, en el instante 8331 s.

Determinación de la línea base Ejecútese el siguiente comando en el mismo directorio donde se encuentran los ficheros de datos:

```
SCA  Calvet_2002112638070.dat   Current_2002112638070.dat
     Voltage_2002112638070.dat  BaselineOutput_12.dat
     3811 0.3e-6 -1
```

Este comando lee en el fichero `Calvet_2002112638070.dat` las medidas del voltaje Seebeck y busca el intervalo de tiempo donde el voltaje Seebeck fue estable. Esta región de estabilidad es determinada de la siguiente forma. Se construye un intervalo inicial tomando el punto medido aproximadamente en el instante 3811 s y los nueve puntos medidos inmmediatamente antes. Se calcula la media y la desviación estándar de estos diez puntos. Mientras la desviación estándar sea menor que $0{,}3\,10^{-6}\,V$, se procede iterativamente, se añade al intervalo el punto medido inmediatamente antes y se recalcula la media y la desviación estándar. La desviación estándar del intervalo de estabilidad final no superará el límite de $0{,}310^{-6}\,V$. Si se desea construir el intervalo con los puntos medidos con posterioridad al instante 3811 s, en el anterior comando debe sustituirse el -1 por 1. Una vez encontrado el intervalo de estabilidad, el programa calcula la media y la desviación estándar del voltaje Seebeck, y guarda los resultados en el fichero `BaselineOutput_12.dat`. El siguiente es un ejemplo real del contenido de este fichero:

```
Command: D:\DATOS\NRF\PhD\1_Projects\08_Programs\EXE\SCA.exe
Calvet_2002112638070.dat Voltage_2002112638070.dat
Current_2002112638070.dat BaselineOuput_12.dat
3811 0.3e-6 -1
Range of stability:                (2665, 3812) s
Calvet output mean:                -0.00000155 V
Calvet output standard deviation:  0.00000030 V
Power mean:                        Not Available
Power standard deviation:          Not Available
```

Determinación del voltaje Seebeck en el régimen estacionario Ejecútese el siguiente comando en el mismo directorio donde se encuentran los ficheros de datos:

```
SCA  Calvet_2002112638070.dat   Current_2002112638070.dat
     Voltage_2002112638070.dat  CalibrationOutput_12.dat
     8331 0.3e-6 -1
```

Obsérvese que es el mismo comando que en el paso anterior, salvo que ahora el intervalo de estabilidad se busca en el instante 3811 s y los resultados son guardados en el fichero `CalibrationOutput_12.dat`. El siguiente es un ejemplo real del contenido de este fichero:

```
Command: D:\DATOS\NRF\PhD\1_Projects\08_Programs\EXE\SCA.exe
Calvet_2002112638070.dat Voltage_2002112638070.dat
Current_2002112638070.dat CalibrationOuput_12.dat
8331 0.3e-6 -1
Range of stability:                (6955, 8332) s
Calvet output mean:                0.00227157 V
Calvet output standard deviation:  0.00000029 V
Power mean:                        -0.03919198846 W
Power standard deviation:          0.00000411174 W
```

Determinación de la constante del Calvet De los resultados en los fichero `BaselineOutput_12.dat` y `CalibrationOutput_12.dat`, la constante del Calvet ha sido estimada como:

$$\frac{0{,}039192\,W}{0{,}0022716\,V\ -\ (-0{,}0000016\,V)}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL

G.1.4. Calibración Dinámica

En este apartado se ilustrará el manejo de los programas utilizados para procesar los ficheros de medidas obtenidos durante una calibración dinámica. El procedimiento de calibración ha sido detallado en el apartado (1.4.1):

Ficheros de medidas En los ejemplos que sigan se asume que las medidas del voltaje Seebeck se encuentran en el fichero `Calvet_2002121835429.dat`, las medidas de la intensidad de la corriente de calibración en el fichero fichero `Current_2002121835429.dat` y las del voltaje de calibración en el fichero fichero `Voltage_2002121835429.dat`. Además se asumirá que la línea base se alcanzó en el instante $1210\,s$.

Integración del voltaje Seebeck Ejecútese el siguiente comando en el mismo directorio donde se encuentran los ficheros de datos:

```
Integrator Calvet_2002121835429.dat CalibrationOutput_20.dat
           1210 1.0e-6 -1 100 5.0e-6 -1.5e-9
```

Este comando lleva a cabo las siguientes acciones:

- Lee en el fichero `Calvet_2002121835429.dat` las medidas del voltaje Seebeck y busca el intervalo de tiempo donde el voltaje Seebeck fue estable. Esta región de estabilidad es determinada de la siguiente forma. Se construye un intervalo inicial tomando el punto medido aproximadamente en el instante $1210\,s$ y los noventa y nueve puntos medidos inmmediatamente antes. Se calcula la media y la desviación estándar de estos 100 puntos. Mientras la desviación estándar sea menor que $1{,}0\,10^{-6}\,V$, se procede iterativamente, se añade al intervalo el punto medido inmediatamente antes y se recalcula la media y la desviación estándar. La desviación estándar del intervalo de estabilidad final no superará el límite de $1{,}0\,10^{-6}\,V$. Si se desea construir el intervalo con los puntos medidos con posterioridad al instante $1210\,s$, en el anterior comando debe sustituirse el -1 por 1.

- Determina el intervalo de integración. El inicio de este intervalo viene definido por el punto en el que el voltaje Seebeck se diferencia de la media calculada en el intervalo de estabilidad en más de $5{,}0\,10^{-6}\,V$. Para determinar el final del intervalo de integración, el programa lee las siguientes mil medidas y calcula una regresión lineal. Iterativamente, el programa continua calculando regresiones lineales hasta encontrar un intervalo de mil puntos en que la pendiente de la regresión lineal cruce el umbral de $-1{,}5\,10^{-6}\,Vs^{-1}$. En cualquier caso, el programa garantizará que el número de medidas en el intervalo de integración no sea inferior a 100.
- A continuación del intervalo de integración, el programa busca un nuevo intervalo de estabilidad, que se ha de corresponder con la recuperación de la línea base.
- Calcula la integral del voltaje Seebeck restando la contribución debida a las líneas bases inicial y final.
- Y finalmente almacena en el fichero `CalibrationOutput_20.dat` los resultados. El siguiente es un ejemplo real del contenido de este fichero:

```
Command: C:\PhD\1_Projects\08_Programs\Exe\Integrator.exe
Calvet_2002121835429.dat CalibrationOutput_20.dat
1210 1.0e-6 -1 100 5.0e-6 -1.5e-9
Initial interval of stability:       (2, 1210) s
Initial interval mean:               -0.00000290 V
Initial interval standard deviation: 0.00000073 V
Final interval of stability:         (5187, 7081) s
Final interval mean:                 -0.00000291 V
Final interval standard deviation:   0.00000070 V
Interval of integration:             (1368, 5187) s
Final linear regression (V=A+Bt) A:  5.120e-06 V
Final linear regression (V=A+Bt) B:  -1.493e-09 V s^-1
Integral estimation:                 3.07358686 V s
Absolute error:                      0.07071333 V s
Relative error:                      0.02300678
High limit integral estimation:      3.14430019 V s
Low limit integral estimation:       3.00287353 V s
Baseline correction:                 -0.01111393 V s
```

Integración de la potencia de calibración Ejecútese el siguiente comando en el mismo directorio donde se encuentran los ficheros de datos:

```
Integrator2  Voltage_2002121835429.dat
             Current_2002121835429.dat
             CalibrationOutput_12_Power.dat
```

Este comando lee las medidas de la intensidad y del voltaje de calibración en los ficheros `Voltage_2002121835429.dat` y `Current_2002121835429.dat`, multiplica las medidas de voltaje e intensidad e integra esta potencia calculada en todo el intervalo de calibración. Los resultados son guardados en

el fichero `CalibrationOutput_20_Power.dat`. El siguiente es un ejemplo real del contenido de este fichero:

```
Command: C:\PhD\1_Projects\08_Programs\Exe\Integrator2.exe
Voltage_2002121835429.dat Current_2002121835429.dat
CalibrationOutput_20_Power.dat
Interval of integration:              (1237, 2044) s
Integration result:                   53.20035075 J
Absolute error:                       0.70622816 J
Relative error:                       0.01327488
```

Determinación de la constante del Calvet De los resultados en los fichero `CalibrationOutput_20.dat` y `CalibrationOutput_12_Power.dat`, la constante del Calvet ha sido estimada como:

$$\frac{53{,}2\ J}{3{,}07\ Vs}$$

BIBLIOTECA VIRTUAL

G.1.5. Medición de un Calor de Mezcla

En este apartado se ilustrará el manejo de los programas utilizados para procesar los ficheros de medidas obtenidos durante la medición de un calor de mezcla. El procedimiento de medición de entalpías de exceso ha sido detallado en el apartado (1.4.2):

Ficheros de medidas En los ejemplos que sigan se asume que las medidas del voltaje Seebeck se encuentran en el fichero `Calvet_2002120932127.dat`. Además se asumirá que la línea base se alcanzó inicialmente en el instante $6500\ s$.

Integración del voltaje Seebeck Ejecútese el siguiente comando en el mismo directorio donde se encuentran los ficheros de datos:

```
Integrator Calvet_2002120932127.dat Measurement_01.dat
           6500 1.0e-6 -1 3000 5.0e-6 -1.5e-9
```

Los detalles del funcionamiento de este comando ya fueron expuestos en el apartado anterior. Una vez ejecutado los resultados serán guardados en el fichero `Measurement_01.dat`. El siguiente es un ejemplo real del contenido de este fichero:

```
Command: C:\PhD\1_Projects\08_Programs\Exe\Integrator.exe
Calvet_2002120932127.dat Measurement_01.dat
6500 1.0e-6 -1 3000 5.0e-6 1.5e-9
Initial interval of stability:        (3254, 6500) s
Initial interval mean:                -0.00000595 V
Initial interval standard deviation:  0.00000100 V
Final interval of stability:          (9572, 9837) s
Final interval mean:                  -0.00000787 V
Final interval standard deviation:    0.00000050 V
Interval of integration:              (6531, 9572) s
Final linear regression (V=A+Bt) A:   -2.223e-05 V
```

```
Final linear regression (V=A+Bt) B:   1.497e-09 V s^-1
Integral estimation:                  -0.22230443 V s
Absolute error:                       0.00123898 V s
Relative error:                       0.00557333
High limit integral estimation:       -0.22106545 V s
Low limit integral estimation:        -0.22354340 V s
Baseline correction:                  -0.02394272 V s
```

Determinación del calor de mezcla De los resultados almacenados en los fichero `Measurement_01.dat` y suponiendo que la constante del Calvet es $C = 17{,}20 \pm 0{,}02\, mW/mV$, el calor de mezcla integrado será:

$$Q = 17{,}20 \times 0{,}2223\, J$$

G.2. Celda Óptica de Flujo

Los programas desarrollados en el capítulo (2) han sido escritos, o bien en el entorno de programación *VEE* de Agilent, o bien en el lenguaje de programción *C++*. El programa *PPPM.vee* registra las medidas del transductor de presión, del fotodiodo, de la resistencia de platino situada en la celda óptica y del termopar situado en el precalentador. El resto de programas han sido escritos en *C++* y permiten procesar los ficheros de registro del programa *PPPM.vee*

G.2.1. PPPM.vee

La figura (G.3) muestra una captura de la ventana principal del programa *PPPM.vee*. El manejo de este programa es muy directo, únicamente son posibles tres acciones: iniciar el registro de medidas, configurar el programa y detener el registro de medidas. Es posible cambiar la configuración del programa en cualquier momento incluso una vez iniciado el registro de medidas. El menú de configuración permite definir varias opciones, entre ellas: el nombre y el directorio de los ficheros de registro, los parámetros de calibración de la resistencia de platino... Las opciones de uso más frecuente son las que configuran el algoritmo de control de la temperatura del precalentador, téngase en cuenta que es conveniente garantizar que en el precalentador la mezcla se encuentra en la región monofásica. A continuación se describen cada una de las gráficas que aparecen en la figura (G.3):

La gráfica Pressure / Bar Muestra la presión medida en el transductor en función del tiempo.

La gráfica Photodiode Muestra el voltaje generado en el circuito del fotodiodo en función del tiempo.

La gráfica RTD Muestra en función del tiempo la temperatura de una de las resistencias de platino situadas en el interior de la celda óptica.

La gráfica Thermocouple Muestra en función del tiempo la temperatura del termopar situado en el precalentador.

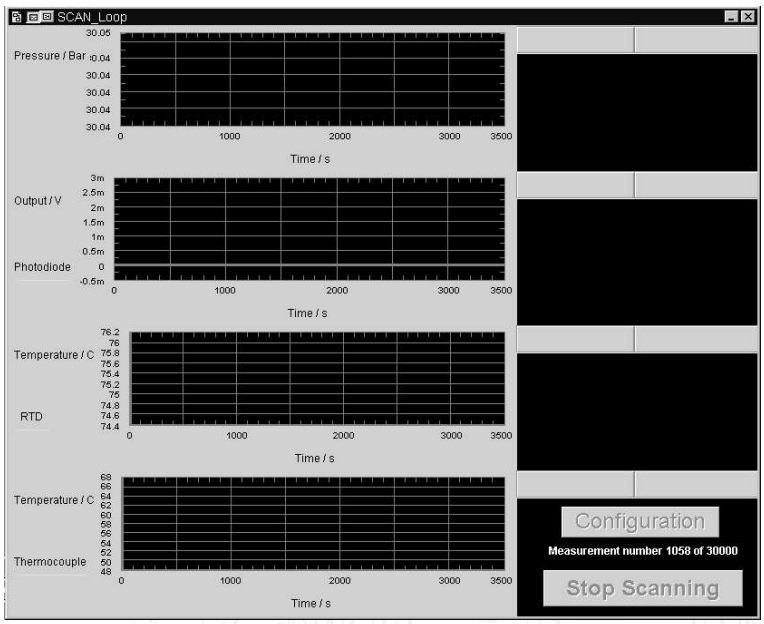


Figura G.3: Programa *PPPM.vee* para la adquisición de datos y calibración de la celda óptica de flujo.

G.2.2. Determinación de la Temperatura del Cambio de Fase

En este apartado se ilustrará el manejo de los programas utilizados para procesar los ficheros de medidas obtenidos con el programa *PPPM.vee*. El procedimiento de medición ha sido detallado en el apartado (2.2.7):

Ficheros de medidas En los ejemplos que sigan se asume que las medidas del transductor de presión se encuentran en el fichero `Pressure.dat`, las del fotodiodo en el fichero `Photodiode.dat`, las de la resistencia de platino en el fichero `RTD.dat` y las del termopar en `Thermocouple.dat`.

Regresión lineal Para analizar la señal óptica, el primer paso ha sido calcular una regresión lineal con las medidas obtenidas en un intervalo de tiempo durante el que la señal óptica fue estable. Con este fín se ejecuta el comando:

```
dd2 Photodiode.dat Measurement01.dat 123 322
```

Este comando lee el fichero `Photodiode.dat` que contiene las medidas del fotodiodo. El fichero `Photodiode.dat` es un fichero de texto, en el que cada línea está formada por dos números separados por una coma. El primer número es la señal en voltios registrada en el circuito del fotodiodo y el segundo número es el instante en segundos en que se obtuvo la medida. Utilizando estos datos, el programa *dd2* calcula una regresión lineal con las medidas comprendidas entre las líneas 123 y 322, lo que permite crear el fichero `Measurement01.dat`. Este fichero se construye a partir del fichero

`Photodiode.dat` añadiendo a cada línea un tercer número separado por una coma. Este número añadido es el error relativo de la medida calculado a partir de la regresión lineal.

Criterio para la determinación de la caída de la señal óptica En la presente tesis se ha utilizado como criterio para determinar que la la señal óptica ha caído que el error relativo de una medida sea mayor o igual que 0,10, es decir mayor o igual que el 10 %.

A continuación y para ilustrar este criterio se muestra una porción de un fichero ejemplo `Measurement01.dat`:

```
0.536934, 866.615, 0.000636373
0.536644, 876.276, 0.00137928
0.535786, 885.934, 0.00106367
0.534472, 895.594, -0.000106255
0.533733, 905.255, -0.00020139
0.533696, 914.916, 0.00101933
0.532256, 924.576, -0.000391103
0.532491, 934.236, 0.001343
0.527702, 943.896, -0.00641782
0.527555, 953.558, -0.00539378
0.526359, 963.219, -0.00636987
0.507347, 972.879, -0.0427273
0.519436, 982.539, -0.0171345
0.520842, 992.199, -0.0130679
0.394423, 1001.86, -0.336028
0.478163, 1011.52, -0.100612
0.390253, 1021.18, -0.346779
0.117642, 1030.84, -3.46183
0.344169, 1040.5, -0.523114
0.417455, 1050.17, -0.254075
0.159787, 1059.83, -2.27206
```

Utilizando el criterio expuesto arriba, la línea donde la caída de la señal óptica tuvo lugar es:

```
0.394423, 1001.86, -0.336028
```

Es necesario anotar el número de línea de esta medida, ya que este dato permitirá extraer del resto de ficheros la presión y la temperatura a la que tuvo lugar dicha caída de la señal óptica.

Determinación de la temperatura y la presión del cambio de fase Por comodidad, todos los comandos necesarios para la determinación de la temperatura y la presión a la que tuvo lugar el cambio de fase ha sido agrupados en el fichero de lotes `results.bat`. Por lo tanto, ejecútese:

```
results.bat
```

Este fichero de lotes está preparado para extraer varias medidas, téngase en cuenta que en un mismo fichero de datos pueden haberse medido

varias transiciones de fase. Teclee el número de línea determinado según el procedimiento anterior, pulse *enter*. Teclee el siguiente número de línea que desee extraer y vuelva a pulsar *enter*. Cuando haya terminado de teclear los números de línea, presione la tecla *F6*. El programa creará entre otros el fichero `output.dat`. Este fichero contiene en cada línea la presión en bares, la resistencia de platino en ohmios y la temperatura en grados Celsius de cada una de las líneas extraídas.

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Bibliografía

[1] J.C.Cobos, M.A.Villamañán, and C.Casanova. Excess enthalpies of (n-alkanol + 2,5-dioxahexane) at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 16:861–864, 1984.

[2] J.C.Cobos and C.Casanova. Excess enthalpies of some cellosolves with 1-butanol at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 20:155–160, 1985.

[3] C.Casanova, J.Rey, and J.C.Cobos. Excess enthalpies of some normal alkanones (C4-C9) + dibutyl ether, + 2,5-dioxahexane or + 3,6,9-trioxaundecane. *International DATA Series, Series A. Selected data on Mixtures*, 14:102–122, 1986.

[4] J.C.Cobos and C.Casanova. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents I. H_m^E with di-n-butylether at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 19:751–755, 1987.

[5] I.García, J.C.Cobos, J.A.González, and C.Casanova. Excess enthalpies of diethyl carbonate + some normal alkanes (C6-C14), + cyclohexane, + methylcyclohexane, + benzene, + toluene, or + tetrachloromethane. *International DATA Series, Series A. Selected data on Mixtures*, 15:164–173, 1987.

[6] I.García, J.C.Cobos, J.A.González, C.Casanova, and M.J.Cocero. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. I. Excess enthalpies of dimethyl carbonate + hydrocarbons or + tetrachloromethane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 33:423–426, 1988.

[7] I.García, J.C.Cobos, R.Escarda, and C.Casanova. Excess enthalpies of (butyric anhydride + n-alkane) at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 20:1097–1100, 1988.

[8] I.García, J.C.Cobos, R.Escarda, and C.Casanova. Excess enthalpies of (heptanoic anhydride + n-alkane) at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 20:1457–1460, 1988.

[9] J.C.Cobos, I.García, and C.Casanova. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents. V. Excess enthalpies of 2-butoxyethanol with normal alkanes at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne De Chimie*, 66:2618–2620, 1988.

[10] I.García, J.C.Cobos, J.A.González, and C.Casanova. Thermodynamics of binary mixtures of alkanone + chloroalkane. I. Heat of mixing of *n*-alkanone + 1-chlorohexadecane mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 128:209–214, 1988.

[11] J.C.Cobos, I.García, C.Casanova, G.Roux-Desgranges, and J.-P.E.Grolier. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents. IV. H^E, V^E and Cp^E with 2-methoxyethanol at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 137:241–246, 1989.

[12] J.C.Cobos, I.García, J.A.González, and C.Casanova. Excess enthalpies of (3,6,9-trioxaundecane + an *n*-alkan-1-ol) at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22:383–386, 1990.

[13] J.C.Cobos, I. García de la Fuente, and J.A.González. Molar excess enthalpies for some systems containing the OH and (or) O groups in the same or in different molecules. *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne De Chimie*, 80:292–301, 2002.

[14] J.C.Cobos. Montaje y puesta a punto de un microcalorímetro Tian-Calvet. Master's thesis, Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1979.

[15] J.C.Cobos. *Estudio Termodinámico de Mezclas Líquidas de Alcoxi-Etanoles con Disolventes Orgánicos*. PhD thesis, Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1987.

[16] E.Calvet and H.Prat. *Microcalorimètrie. Applications Physico-Chimiques et Biologiques*. Mason et Cie. Paris, 1956.

[17] S.Tanaka. Theory of the heat conduction calorimeter. *Thermochimica Acta*, 61:147–159, 1983.

[18] E.Rojas. *Sistemática de un Microcalorímetro y Análisis Armónico de la Respuesta*. PhD thesis, Universidad de Barcelona, 1971.

[19] E.Rojas, V.Torra, and J.Navarro. Linealidad del microcalorímetro Tian-Calvet. *Anales de Física*, 67:359–366, 1971.

[20] J.Navarro, E.Cesari, V.Torra, J.L.Mcqueron, J.P.Dubes, and H.Tachoire. Description du comportement des calorimètres à conduction à l'aide de modeles. *Thermochimica Acta*, 52:175–193, 1982.

[21] J.Navarro, V.Torra, E.Cesari, J.L.Mcqueron, R.Prost, J.P.Dubes, and H.Tachoire. Mise au point: Calorimètrie à conduction et thermogenèse. déconvolution de signaux. I. Introduction. méthodes numériques utilisant la totalité de la fonction de transfert instrumentale. *Bull.Soc.Chim. France*, 1-2:I49–I53, 1982.

[22] J.Navarro, V.Torra, E.Cesari, J.L.Mcqueron, R.Prost, J.P.Dubes, and H.Tachoire. Mise au point: Calorimètrie à conduction et thermogenèse. déconvolution de signaux. II. Filtrages numériques et Électronique inverses. asservissements. *Bull.Soc.Chim. France*, 1-2:I54–I64, 1982.

[23] G.Laville. Théorie générale du microcalorimètre Calvet. *C.R.Acad.Sci.*, 240:1060–1062, 1955.

[24] G.Laville. Étalonnage expérimental du microcalorimètre Calvet. *C.R.Acad.Sci.*, 240:1195–1197, 1955.

[25] R.Roux and H.Tachoire. Étude théorique de la constante de temps intrinsèque du microcalorimètre E. Calvet. *C.R.Acad.Sci.Paris*, 261:331–333, 1965.

[26] M.Carr. AN-CNTL-13. PID control and controller tuning techniques. Technical report, Eurotherm, April 1986. Downloaded from http://www.eurotherm.com.

[27] F.Sarmiento, M.-I.Paz Andrade, J.Fernández, R.Bravo, and M.Pintos. Excess enthalpies of 1-heptanol + n-alkane and di-n-propylamine + normal alcohol mixtures at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 30:321–323, 1985.

[28] P.Pérez, F.Royo, M.Gracia, and C.Gutiérrez. H_m^E and V_m^E of some (1-chlorobutane + alkanol or cyclohexanol) mixtures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 17:711–718, 1985.

[29] K.N.Marsh. Excess enthalpy: Benzene(1) + cyclohexane(2). *International DATA Series, Series A. Selected data on Mixtures*, page 2, 1973.

[30] R.Philippe and G.Delmas. Excess enthalpies of triethylamine or tripropylamine + some normal or branched alkanes $C_5 - C_{16}$. *International DATA Series, Series A. Selected data on Mixtures*, pages 154–168, 1983.

[31] K.N.Marsh and R.H.Stokes. Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25 ^0C. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1:223–225, 1969.

[32] I.Wadsö and R.N.Goldberg. Standards in isothermal microcalorimetry. *Pure and Applied Chemistry*, 73(10):1625–1639, 2001.

[33] K.N.Marsh. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1987.

[34] R.Sabbah. Reference materials for calorimetry and thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 331:93–204, 1999. Special Issue.

[35] J.A.González, I.García, J.C.Cobos, and C.Casanova. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. IV. Liquid liquid equilibria of dimethyl carbonate + selected n-alkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36:162–164, 1991.

[36] M.A.Rubio, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvents mixtures - VIII. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-methoxyethanol and alkanes (C_6H_{12} and $CH_3 - (CH2)_u - CH_3$, u=3, 4, 6, 8). *Fluid Phase Equilibria*, 143:111–123, 1998.

[37] M.A.Rubio, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. IX. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-methoxyethanol or 2-ethoxyethanol and selected n-alkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43:811–814, 1998.

[38] F.J.Carmona, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. X. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-methoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy) or 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, and selected alkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44:892–895, 1999.

[39] R.Martínez, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of *n*-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. XIV. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol and selected alkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45:1036–1039, 2000.

[40] M.Aboy, S.Villa, N.Riesco, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Liquid-liquid equilibria for acetic anhydride + selected alkanes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47:950–953, 2002.

[41] J.P.Novák, J.Matouš, and J.Pick. *Liquid-Liquid Equilibria*. Elsevier. Amsterdam, 1987.

[42] J.B.Ott, I.F.Hölscher, and G.M.Schneider. (Liquid + liquid) phase equilibria in (methanol + heptane) and (methanol + octane) at pressures from 0.1 to 150 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 18:815–826, 1986.

[43] I.F.Hölscher, G.M.Schneider, and J.B.Ott. Liquid-liquid phase equilibria of binary mixtures of methanol with hexane, nonane and decane at pressures up to 150 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 27:153–169, 1986.

[44] U.Haarhaus and G.M.Schneider. (liquid + liquid) phase equilibria in (methanol + pentane) at pressures from 0.1 to 140 MPa. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 20:1121–1129, 1988.

[45] R.Stryjek and M.Luczszyk. *Correlation of Binary Liquid-Liquid Equilibrium and/or Solubility Data for Science Technology*. CODATA, North-Holland, Amsterdam, 1983.

[46] P.Horowitz and W.Hill. *The Art of Electronics*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1989.

[47] Centrovision. A primer on photodiode technology. Technical report, An OSI SYSTEMS Incorparated, 2001. Downloaded from http://www.centrovision.com/tech2.htm.

[48] J.Matouš, J.P.Novák, J.Šobr, and J.Pick. Phase equilibria in system tetrahydrofuran (1) - water (2). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 37:2653, 1972.

[49] J.M.Sørensen and W.Arlt. *Liquid - Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems*, volume V. Part 1. Chemistry Data Series. Dechema, 1979.

[50] P.R.Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill. New York, 1969.

[51] P.Picker, E.Tremblay, and C.Jolicoeur. A high precision digital readout flow densimeter for liquids. *Journal of Solution Chemistry*, 3:377–384, 1974.

[52] H.Stabinger, H.Leopold, and O.Kratky. A new precision method for determination of density of liquids (short communication). *Monatshefte Fur Chemie*, 98:436–438, 1967.

[53] O.Kratky, H.Leopold, and H.Stabinger. Determination of density of liquids and gases to an accuracy of 10^{-6} g/cm^3, with a sample volume of only 0,6 cm^3. *Zeitschrift Fur Angewandte Physik*, 27:273–277, 1969.

[54] H.Leopold. Die digitale messung von flüssigkeiten. *Elektronik*, 19:297–302, 1970.

[55] J.F.Rodríguez Cogollos. Instalación y control por ordenador de un densímetro de oscilación mecánica. Calibrado. Medida de los V^E de 1-nonanol + n-alcano. Master's thesis, Departamento de Física Aplicada II. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1990.

[56] A.Serna Gutiérrez. Determinación de los V_m^E de los sistemas n-alcohol + mono y poliéteres mediante un densímetro de oscilación mecánica. Master's thesis, Departamento de Física Aplicada II. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1994.

[57] F.J.Carmona del Río. Estudio experimental de volúmenes de exceso de mezclas líquidas de metanol y etanol con poliéteres lineales a 298.15 K. Master's thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1997.

[58] F.J.Arroyo Maestu. Estudio experimental de volúmenes de exceso de mezclas líquidas de n-heptanol y n-nonanol con poliéteres lineales a 298.15 K. Master's thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1997.

[59] S.Villa Vallejo. Estudio experimental de los V_m^E de sistemas binarios formados por 1-propanol y 1-hexanol con éteres lineales a 318.15 K. Master's thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1999.

[60] T.Romero Albillos. Estudio experimental de los volúmenes de exceso en sistemas binarios formados por cetonas con éteres lineales a 298.15 K. Master's thesis, Departamento de Termodinámica y Fisica Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 2000.

[61] F.J.Carmona. *Estudio Termodinámico de Mezclas de Alcoxietanoles con Hidrocarburos o Éteres*. PhD thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Universidad de Valladolid, 2001.

[62] A.J.Treszczanowicz, T.Treszczanowicz, and G.C.Benson. Review of experimental and recommended data for the excess molar volumes of 1-alkanol + n-alkane binary-mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 89:31–56, 1993.

[63] J.A.Gates, R.H.Wood, J.C.Cobos, C.Casanova, A.H.Roux, G.Roux-Desgranges, and J.-P.E.Grolier. Densities and heat capacities of 1-butanol + decane from 298 K to 400 K. *Fluid Phase Equilibria*, 27:137–151, 1986.

[64] J.C.Cobos, I.García, C.Casanova, G.Roux-Desgranges, and J.-P.E.Grolier. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents. III. V^E and Cp^E with butan-1-ol at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 131:73–78, 1988.

[65] J.C.Cobos, C.Casanova, G.Roux-Desgranges, and J.-P.E.Grolier. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents. II. V_m^E and Cp_m^E with di-n-butylether at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 19:791–796, 1987.

[66] I. García de la Fuente, J.F.Rodríguez, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess molar volumes of (n-nonan-1-ol + n-decane or n-tetradecane) at the temperatures 298.15 K, 308.15 K, and 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 24:23–27, 1992.

[67] I. García de la Fuente, J.F.Rodríguez, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess molar volumes of 1-nonanol with n-heptane at 25, 35 and 45 ^0C. *Journal of Solution Chemistry*, 21:425–431, 1992.

[68] A.Serna, I.G. de la Fuente, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess molar volumes of 1-alcohol + aliphatic monoethers at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 110:361–367, 1995.

[69] A.Serna, I.G. de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Excess molar volumes of 1-propanol + n-polyethers at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 133:187–192, 1997.

[70] A.Serna, S.Villa, I. García de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Excess molar volumes of binary mixtures of hexanol and polyethers at 25 ^0C. *Journal of Solution Chemistry*, 30:253–261, 2001.

[71] F.J.Carmona, F.J.Arroyo, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Excess molar volumes of methanol or ethanol + n-polyethers at 298.15 K. *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne De Chimie*, 77:1608–1616, 1999.

[72] F.J.Carmona, J.A.González, I. García de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. XVI. Excess molar volumes at 298.15 K for 2-alkoxyethanol + n-polyether systems. *Thermochimica Acta*, 403:223–229, 2003.

[73] F.J.Arroyo, F.J.Carmona, J.A.González, I.G. de la Fuente, and J.C.Cobos. Excess molar volumes of binary mixtures of 1-heptanol or 1-nonanol with n-polyethers at 25 ^0C. *Journal of Solution Chemistry*, 29:743–756, 2000.

[74] S.Villa, N.Riesco, F.J.Carmona, I. García de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Temperature dependence of excess properties in alcohols+ethers mixtures. I. Excess molar volumes of 1-propanol or 1-hexanol+ethers at 318.15 K. *Thermochimica Acta*, 362:169–177, 2000.

[75] T.Romero, N.Riesco, S.Villa, I. García de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Excess molar volumes at 298.15 K of binary liquid organic mixtures containing n-alkanones and linear ethers. Application of Flory's theory. *Fluid Phase Equilibria*, 202:13–27, 2002.

[76] I. García de la Fuente, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess molar volumes for dimethylcarbonate + heptane, decane, 2,2,4-trimethylpentane, cyclohexane, benzene, toluene, or tetrachloromethane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37:535–537, 1992.

[77] I. García de la Fuente, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess molar volumes of diethyl carbonate with hydrocarbons or tetrachloromethane at 25 ^0C. *Journal of Solution Chemistry*, 24:827–835, 1995.

[78] R.Escarda, I.García, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess molar volumes of (butanoic anhydride or heptanoic anhydride + n-alkane) at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 21:431–435, 1989.

[79] B.Barbés, I.García, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess properties of (an n-alkoxyethanol + an organic-solvent). 6. V_m^E $(xCH_3(CH_2)_{v-1}O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH + (1-x)C_6H_5CH_3)$ for v=1,2, and 4 at the temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 26:791–795, 1994.

[80] B.Barbés, I.García, J.A.González, J.C.Cobos, and C.Casanova. Excess properties of mixtures of some n-alkoxyethanols with organic solvents. Part 7. V^E with toluene at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 257:103–110, 1995.

[81] S.Villa, N.Riesco, I. García de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 5. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanols+dipropylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilibria*, 190:113–125, 2001.

[82] S.Villa, N.Riesco, I. García de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 6. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanols + dibutylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilibria*, 198:313–329, 2002.

[83] S.Villa, N.Riesco, I. García de la Fuente, J.A.González, and J.C.Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. VII. Excess molar volumes at 25 ^0C for 1-alkanol + N-methylbutylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *Journal of Solution Chemistry*, 32:179–194, 2003.

[84] S.Villa, J.A.González, I. García de la Fuente, N.Riesco, and J.C.Cobos. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. II. Excess molar volumes at 25 ^0C for methylbutylamine + alkane systems and ERAS characterization of linear secondary amine + alkane mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, 31:1019–1039, 2002.

[85] N.Riesco, S.Villa, J.A.González, I. García de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. I. Excess molar volumes at 298.15 K for triethylamine or tributylamine + n-alkane systems. Comparison with Flory results. *Fluid Phase Equilibria*, 202:345–358, 2002.

[86] N.Riesco, J.A.González, S.Villa, I. García de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. III. Molar excess volumes at 298.15 K for tripropylamine + n-alkane systems. Application of the Flory theory to N,N,N-trialkylamine + n-alkane mixtures. *Physics and Chemistry of Liquids*, 41:309–321, 2003.

[87] F.J.Carmona, J.A.González, I. García de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. XVIII. Excess molar volumes at 298.15 K for 2- (2-alkoxyethoxy) ethanol + n-polyether. Thermochimica Acta. In press, 2003.

[88] G.C.Benson and H.D.Pflug. Molar excess volumes of binary systems of normal alcohols at 25 ^0C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15:382–386, 1970.

[89] N.Riesco, S.Villa, J.A.González, I. García de la Fuente, and J.C.Cobos. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvent mixtures. XIII. Application of the Flory theory to 2-methoxyethanol + n-alkoxyethanols systems. *Thermochimica Acta*, 362:89–97, 2000.

[90] L.Wang, G.C.Benson, and B.C.-Y.Lu. Excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + n-hexane + (n-decane or n-dodecane) ternary mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 213:83–93, 1993.

[91] S.Zhu, S.Shen, G.C.Benson, and B.C.-Y.Lu. Excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + (cyclohexane or 2,3-dimethylbutane) + n-decane ternary mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 235:161–169, 1994.

[92] Z.-L.Jin, G.C.Benson, and B.C.-Y.Lu. Excess molar enthalpies of some 2,2-dimethyl-3,6-dioxaheptane + n-alkane binary mixtures at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 255:17–22, 1995.

[93] P.M.Morse. *Vibration and Sound*. McGraw-Hill Book Company, Incorparated, second edition, 1948.

[94] J.A.Riddick, W.B.Bunger, and T.K.Sakano. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, volume II. Wiley-Interscience. New York, 4th edition, 1986.

[95] Y.P. Handa and G.C.Benson. Volume changes on mixing two liquids. a review of the experimental techniques and the literature data. *Fluid Phase Equilibria*, 3:185–249, 1979.

[96] I.Ferino, B.Marongiu, V.Solinas, S.Torrazza, and H.V.Kehiaian. Thermodynamics of binary mixtures containing tertiary amines. I. Excess enthalpies of some N,N-dialkylmethylamine + normal alkane mixtures. Measurement and analysis in terms of group contributions. Estimation of excess Gibbs energies. *Fluid Phase Equilibria*, 9:49–65, 1982.

[97] R.Philippe, G.Delmas, and P.N.Hong. Excess heats of tri-n-alkylamines and tetraalkyl tin compounds in linear and branched alkanes. correlations of molecular orientations and steric hindrance effect. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 57:517–525, 1979.

[98] R.Philippe and G.Delmas. Excess enthalpies of tributilamine, tridecylamine, or tridodecylamine + some normal or branched alkanes $C_5 - C_{16}$. *International DATA Series, Series A. Selected data on Mixtures*, pages 51–72, 1982.

[99] T.M.Letcher and J.W.Bayles. Thermodynamics of some binary liquid mixtures containing aliphatic amines. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16:266–271, 1971.

[100] T.M.Letcher. Thermodynamics of aliphatic amine mixtures. I. Excess volumes of mixing for primary, secondary, and tertiary aliphatic amines with benzene and substituted benzene compounds. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 4:159–173, 1972.

[101] M.Bender, J.Hauser, and A.Heintz. Thermodynamics of the ternary mixture propan-1-ol + triethylamine + n-heptane. Experimental results and ERAS-model calculations of H^E and V^E. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 95:801–811, 1991.

[102] S.K.Suri. Thermodynamic properties of solutions containing an aliphatic amine. II. Excess volumes of binary mixtures of triethylamine with 12 hydrocarbons at 313,15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 25:390–393, 1980.

[103] P.J.Flory, R.A.Orwoll, and A.Vrij. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 86:3507–3514, 1964.

[104] P.J.Flory, R.A.Orwoll, and A.Vrij. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II. Liquid mixtures of normal paraffin hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 86:3515–3520, 1964.

[105] P.J.Flory. Statistical thermodynamics of liquids mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, 87:1833–1838, 1965.

[106] A.Abe and P.J.Flory. The thermodynamic properties of mixtures of small, nonpolar molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 87:1838–1846, 1965.

[107] R.A.Orwoll and P.J.Flory. Thermodynamic properties of binary mixtures of n-alkanes. *Journal of the American Chemical Society*, 89:6822–6829, 1967.

[108] J.H.Hilderbrand and R.L.Scott. *Solubility of Non-Electrolytes*. Reinhold Publishing Corp., New York, 3rd edition, 1950.

[109] J.H.Hilderbrand and R.L.Scott. *Regular Solutions*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey., 1962.

[110] L.Tonks. The complete equation of state of one, two and three - dimensional gases of hard elastic spheres. *Physical Review*, 50:955–963, 1936.

[111] P.T.Landsberg, editor. *Problems in Thermodynamics and Statistical Physics.* Pion Limited, 207 Brondesbury Park, London NW2 5JN, 1971.

[112] N.Riesco. Aplicación del modelo de Flory al estudio de las propiedades de las mezclas entre hidroxiéteres. Master's thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1999.

[113] P.J.Howell, B.J.Skillerne de Bristowe, and D.Stubley. Enthalpies of mixing of carbon tetrachloride with some methyl-substituted benzenes. Part III. Analisys of results by use of Flory's theory of liquid mixtures. *Journal of the Chemical Society (A)*, pages 397–400, 1971.

[114] E.A.Guggenheim. *Mixtures. The Theory of The Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys.* Oxford at the Clarendon Press, 1952.

[115] R.Fowler and E.A.Guggenheim. *Statistical Thermodynamics. A version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry.* Cambridge at the University Press, 1965.

[116] H.V.Kehiaian, J.-P.E.Grolier, and G.C.Benson. Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasichemical theory in terms of group surface interactions. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 75:11–12, 1978.

[117] H.V.Kehiaian. Group contribution methods for liquid mixtures. A critical review. *Fluid Phase Equilibria*, 13:243–252, 1983.

[118] H.V.Kehiaian. Thermodynamics of binary liquid organic mixtures. *Pure and Applied Chemistry*, 57:15–30, 1985.

[119] H.V.Kehiaian. *Thermochimistry and Thermodynamics*, volume 10 of *MTP International Review of Science. Physical Chemistry. Series One.* Butterworth. London, 1972.

[120] H.V.Kehiaian. Thermodynamics of liquid-mixtures of hydrocarbons with related substances. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 81:908–921, 1977.

[121] A.Bondi. Van Der Waals volumes + radii. *Journal of Physical Chemistry*, 68:441–451, 1964.

[122] A.Bondi. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses.* John Wiley, New York, 1968.

[123] S.N.Bhattacharyya, M.Costas, D.Patterson, and H.-V.Tra. Thermodynamics of mixtures containing alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 20:27–45, 1985.

[124] D.Patterson. Structure and the thermodynamics of nonelectrolyte mixtures. *Journal of Solution Chemistry*, 23:105–120, 1994.

[125] R.C.Reid, J.M.Prauznitz, and B.E.Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill. New York, 4th edition, 1987.

[126] J.S.Rowlinson and F.L.Swinton. *Liquid and Liquid Mixtures*. Butterworths, 3rd edition, 1982.

[127] E.Wilhelm. Thermodynamics of (a halogenated ethane or ethene + an *n*-alkane). V^E and Cp^E of mixtures containing either 1,1,2,2-tetrachlorethane or tetrachloroethene. *Fluid Phase Equilibria*, 49:233–250, 1989.

[128] E.Wilhelm. Thermodynamics of solutions. selected aspects. *Thermochimica Acta*, 162:43–57, 1990.

[129] A.L.McClellan. *Tables of Experimental Dipole Moments*. W.H.Freeman and Company, 1963.

[130] A.L.McClellan. *Tables of Experimental Dipole Moments*, volume 2. Rahara Enterprises, 1973.

[131] A.L.McClellan. *Tables of Experimental Dipole Moments*, volume 3. Rahara Enterprises, 1989.

[132] R.Philippe, G.Delmas, and P.N.Hong. Heats of mixing of trialkylamines. disorder and steric hindrance contributions. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 56:2856–2865, 1978.

[133] U.Domanska. The excess molar volumes of (hydrocarbon + branched chain ether) systems at 298.15 K and 308.15 K, and the application of PFP theory. *Fluid Phase Equilibria*, 130:207–222, 1997.

[134] M.Witek, A.Goldon, T.Hofman, and U.Domanska. Densities and excess volumes of methyl 1,1-dimethylpropyl ether + benzene, or cyclohexane, or an alkane ($C_6 - C_{16}$) at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42:60–63, 1997.

[135] U.Domanska and S.Malanowski. Studies on thermodynamic properties of (a hydrocarbon + a branched chain ether) mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 158–160:991–999, 1999.

[136] U.Domanska and J.Lachwa P.Morawski. Phase equilibria and volumetric properties in binary mixtures containing branched chain ethers (methyl 1,1-dimethylethyl ether or ethyl 1,1-dimethylethyl ether or methyl 1,1-dimethylpropyl ether or ethyl 1,1-dimethylpropyl ether). *Journal of Chemical and Engineering Data*, 44:974–984, 1999.

[137] U.Domanska and J.Lachwa. Excess molar volumes of (hydrocarbon + ethyl 1,1-dimethylpropyl ether) at T = (298.15 and 308.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 32:857–875, 2000.

[138] L.Wang, G.C.Benson, and B.C.-Y.Lu. Excess enthalpies for (di-*n*-propyl ether + *n*-alkane) at 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 20:975–979, 1988.

[139] S.Zhu, S.Shen, G.C.Benson, and B.C.-Y.Lu. Excess enthalpies of (methyl 1,1-dimethylpropyl ether + an n-alkane) at the temperature 298.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 26:35–39, 1994.

[140] J.M.Fernández Martínez. *Estudio de la Hipótesis de Mezcla al Azar*. PhD thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Universidad de Valladolid, 1996.

[141] V.P.Spiridonov and A.A.Lopatkin. *Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químicos*. Ed. Mir Moscu, 1973.

[142] T.B.Coplen. Atomic weights of the elements 1995. *Pure and Applied Chemistry*, 68(12):2339–2359, 1996.

[143] M.L.McGlashan. *Experimental Thermochemistry*, volume II. Interscience (N.4), 1962.

[144] E.A.Guggenheim. *Termodinámica para Químicos y Físicos*. Editorial Tecnos. Madrid, 1970.

[145] F.Tejerina. *Termodinámica*, volume II. Facultad de Ciencias de la Universidad de Valencia, 1974.

[146] H.C.Van Ness and M.M.Abbott. *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions. With Applications to Phase Equilibria*. McGraw-Hill Book Company. New York, 1982.

[147] M.A.Rubio. Determinación experimental mediante el método de la opalescencia crítica de las curvas de coexistencia de equilibrio líquido-líquido de sistemas formados por 2-metoxietanol o 2-etoxietanol con alcanos. Master's thesis, Departamento de Termodinámica y Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1998.

Índice de figuras

1.1. Corte transversal de un calorímetro Calvet. 6
1.2. Elemento microcalorimétrico. 7
1.3. Nuevo sistema de control de la temperatura del Calvet. 17
1.4. Circuitos eléctricos para la determinación de la potencia disipada por la celda de calibración. 22
1.5. Sistema de mezcla. 25
1.6. Entalpía de exceso del ciclohexano (1) + n-hexano (2) a 298.15K. Los puntos rellenos (•) son las medidas del presente trabajo. La línea continua (−) es su correlación Redlich-Kister. Y las cruces (+) son las medidas de Marsh. En la parte inferior se han representado la función de exceso reducida y las entalpías molares parciales 38

2.1. Clasificación de los equilibrios líquido-líquido según la forma de la curva de coexistencia. 46
2.2. Energía de Gibbs y actividad a_i a T y P constantes de un sistema inmiscible. 47
2.3. Energía de Gibbs y actividad a_i a T y P constantes de un sistema miscible. 48
2.4. Ejemplo de las curvas binodal y espinodal. 49
2.5. Dispositivo experimental para la medición del equilibrio líquido-líquido de una mezcla en flujo. 52
2.6. Cuerpo central de la celda óptica de flujo. 56
2.7. Sección del cuerpo central de la celda óptica de flujo. 57
2.8. Cuerpo óptico de la celda óptica de flujo. 60
2.9. Sección del colimador. 60
2.10. Funcionamiento ideal del sistema óptico. 61
2.11. Haz convergente saliendo del colimador. 62
2.12. Haz divergente saliendo del colimador. 62
2.13. Tolerancia en la posición de la fibra óptica receptora. 63
2.14. Circuito conductor del LED. 66
2.15. Circuito amplificador del fotodiodo. 67
2.16. ELL del sistema tetrahidrofurano (1) + agua (2) a presión atmosférica (○), a 5 *bar* (●), a 30 *bar* (■) y a 60 *bar* (♦). 75
2.17. Efecto de la velocidad de calentamiento / enfriamiento en la determinación del ELL. 75
2.18. Efecto del flujo de mezcla en la determinación del ELL. 77

2.19. Efecto de la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica en la determinación del ELL. 79

3.1. Dispositivo experimental para la medición de densidades. 86

4.1. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano(•) o n-heptano(−), tri-n-propilamina + n-hexano(■) o n-heptano(□) y tri-n-butilamina + n-hexano(⧫) o n-heptano(◊). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 93
4.2. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-heptano. La línea continua es la correlación Redlich-Kister publicada por Letcher, los circulos (•) son las medidas de Bender. 94
4.3. V_m^E a 313,15K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano(•), n-octano(■) o n-dodecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 94
4.4. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-hexano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 96
4.5. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-octano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 97
4.6. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-decano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 98
4.7. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-tetradecano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 99
4.8. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla trietilamina + n-hexadecano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 100
4.9. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-propilamina + n-hexano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 101
4.10. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-propilamina + n-octano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 102
4.11. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-propilamina + n-decano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 103
4.12. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-propilamina + n-dodecano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 104
4.13. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-propilamina + n-hexadecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 105
4.14. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-n-butilamina + n-hexano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 106

4.15. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-octano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 107
4.16. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-decano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 108
4.17. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-dodecano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 109
4.18. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-tetradecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 110
4.19. V_m^E, $\frac{V_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{V}_i^E$ de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-hexadecano(•) a 298,15 K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 111
4.20. Comparación de los volúmenes de exceso de la mezcla trietilamina + *n*-hexano obtenidos en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(*o*). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 117
4.21. Comparación de los volúmenes de exceso de la mezcla tri-*n*-propilamina + *n*-hexano obtenidos en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(*o*). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 118
4.22. Comparación de los volúmenes de exceso de la mezcla tri-*n*-butilamina + *n*-hexano obtenidos en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(*o*). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 118
4.23. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + *n*-hexano(*o*), *n*-octano(□), *n*-decano(◊), *n*-dodecano(•), *n*-tetradecano(■) o *n*-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 120
4.24. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-*n*-propilamina + *n*-pentano(×), *n*-octano(□), *n*-dodecano(•) o *n*-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 120
4.25. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-*n*-butilamina + *n*-pentano(×), *n*-hexano(*o*), *n*-octano(□), *n*-decano(◊), *n*-dodecano(•), *n*-tetradecano(■) o *n*-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 121
4.26. H_m^E, $\frac{H_m^E}{x_1x_2}$ y $\bar{H}_i^E$ de la mezcla trietilamina + *n*-hexano(•) a 298,15K y presión atmosférica. La línea continua es su correlación Redlich-Kister. 123
4.27. Comparación de las entalpías de exceso de la mezcla trietilamina + *n*-hexadecano obtenidas en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(*o*). Las curvas son las correspondientes correlaciones Redlich-Kister. 125

6.1. Ejemplo de estructura cuasicristalina. 148

7.1. Tres ejemplos de la estructura de una mezcla. 161
7.2. Extremos de las curvas de H_m^E a 298,15 K para las mezclas amina terciaria +n-alcano. (•) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla. 164
7.3. Extremos de las curvas de V_m^E a 298,15 K para las mezclas amina terciaria +n-alcano. (•) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla. 166
7.4. V_m^E a composición equimolar y 298,15 K para las mezclas éter ramificado +n-alcano. (•) mezclas etil terc-butil éter (ETBE) + n-alcano. (■) mezclas etil terc-amil éter (ETAE) + n-alcano. (⧫) mezclas terc-amil metil éter (TAME) + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla. 166
7.5. Parámetro energético χ_{12} del modelo de Flory ajustado a las medidas de la entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano. (•) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla. 168
7.6. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 171
7.7. Comparación de las entalpías de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano obtenidas en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura(o). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory con el parámetro χ_{12} ajustado a las medidas de este trabajo. La línea discontinua es el cálculo del modelo de Flory con el parámetro χ_{12} ajustado a las medidas de la literatura.171
7.8. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×) o n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 172
7.9. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 172
7.10. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano(×), n-hexano(o), n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 173
7.11. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 173
7.12. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o) u n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 175
7.13. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-decano(◊), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 175

7.14. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□) o n-dodecano(•). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 176
7.15. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-hexadecano(⧫). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory. 176
7.16. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-hexano (o) o n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 177
7.17. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-decano(◊) o n-dodecano(•). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 177
7.18. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory. 178
7.19. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 180
7.20. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 180
7.21. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-heptano (+). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 181
7.22. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-heptano (+). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 181
7.23. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-octano (□). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 182
7.24. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-octano (□). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 182
7.25. V_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-decano (◊). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 183
7.26. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-decano (◊). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 183
7.27. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□) o n-dodecano(•). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 185
7.28. V_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-hexadecano(⧫). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 185
7.29. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□). La línea continua es el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 186

7.30. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo del modelo de Flory ajustado a las medidas del volumen de exceso. 186
7.31. Contribuciones a la entalpía de exceso a composición equimolar según el modelo de Flory. Símbolos rellenos representan las contribuciones de la ecuación de estado. Símbolos huecos representan las contribuciones interaccionales. (•, o) mezclas trietilamina + n-alcano. (■, □) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫, ◊) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla. 188
7.32. $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas trietilamina + n-hexano (o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 191
7.33. Comparación para la mezcla trietilamina + n-hexadecano del valor del parámetro $\chi_{12}(H_m^E)$ calculado a partir de las medidas obtenidas en el presente trabajo(•) con los calculados a partir de las medidas publicadas en la literatura (o). La línea continua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso obtenidas en el presente trabajo. La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso de la literatura. 191
7.34. $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×) u n-octano(□). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 192
7.35. $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 192
7.36. $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano(×), n-hexano (o), n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 193
7.37. $\chi_{12}(H_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 193
7.38. $\chi_{12}(V_m^E)$ para la mezcla trietilamina + n-hexano (o). La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 195
7.39. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas trietilamina + n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 195
7.40. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas trietilamina + n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 196
7.41. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-propilamina + n-octano(□), n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. . 196
7.42. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-hexano (o). La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 197

7.43. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-octano(□). La línea discontinua representa el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 197
7.44. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-decano(◊) o n-dodecano(•). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 198
7.45. $\chi_{12}(V_m^E)$ para las mezclas tri-n-butilamina + n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas discontinuas representan el valor ajustado a las medidas de la entalpía de exceso. 198
7.46. Parámetro de intercambio $C_{an,2}^*$ de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* ajustado a las medidas de la entalpía de exceso de las mezclas amina terciaria + n-alcano. (•) mezclas trietilamina + n-alcano. (■) mezclas tri-n-propilamina + n-alcano. (⧫) mezclas tri-n-butilamina + n-alcano. n es el número de carbonos del alcano lineal en la mezcla. 200
7.47. H_m^E a 298,15 K y presión atmosférica de las mezclas trietilamina + n-hexano (o), n-octano(□), n-decano(◊), n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. 202
7.48. Comparación de las entalpías de exceso de la mezcla trietilamina + n-hexadecano obtenidas en el presente trabajo(•) con los publicados en la literatura (o). La línea continua es el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* con el parámetro de intercambio ajustado a las medidas de este trabajo. La línea discontinua es el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC* con el parámetro de intercambio ajustado a las medidas de la literatura. 203
7.49. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-pentano(×) o n-octano(□). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. 203
7.50. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-propilamina + n-dodecano(•) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. 204
7.51. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-pentano(×), n-hexano (o), n-octano(□) o n-decano(◊). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. 204
7.52. H_m^E a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas tri-n-butilamina + n-dodecano(•), n-tetradecano(■) o n-hexadecano(⧫). Las líneas continuas son el cálculo de la aproximación cero del modelo *DISQUAC*. 205

B.1. Líquido 2 antes del inicio de la evaporación. 226
B.2. Líquido 2 en equilibrio con su vapor. 227
B.3. El líquido 1 ha desplazado del interior parte del vapor 2. El líquido 1 aún no ha iniciado su evaporación. 228
B.4. El líquido 1 ha alcanzado el equilibrio con su vapor. El líquido 2 continúa en equilibrio con su vapor. 229

C.1. Ejemplo de representación gráfica de M_m^E en función de x_1. . . . 244

C.2. Ejemplo de representación gráfica de $\frac{M_m^E}{x_1 x_2}$, $\frac{M_1^E}{x_2}$ y $\frac{M_2^E}{x_1}$ en función de x_1. 245

G.1. Programa *TM.vee* para la monitorización de la temperatura. . . 262
G.2. Programa *Calvet.vee* para la adquisición de datos y calibración del calorímetro Tian-Calvet. 263
G.3. Programa *PPPM.vee* para la adquisición de datos y calibración de la celda óptica de flujo. 270

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Índice de cuadros

1.1. Características básicas de los termopares en el calorímetro Calvet 8
1.2. Exactitud y precisión de las medidas de la potencia de calibración 21
1.3. Estimación del voltaje Seebeck generado en el Calvet durante un proceso de calibración 31
1.4. Estimación del voltaje Seebeck generado en el Calvet por una serie de mezclas 31
1.5. Resultados de la calibración estática 34
1.6. Resultados de la calibración dinámica 34
1.7. Pureza de los líquidos del sistema test 36
1.8. Entalpías molares de exceso del ciclohexano + n-hexano a 298,15K y presión atmosférica 36
1.9. Correlación Relich-Kister del sistema ciclohexano + n-hexano a 298,15 K y presión atmosférica 37

2.1. Estimaciones sobre el sistema de refrigeración 58
2.2. Parámetros de configuración del controlador *PID* 59
2.3. Tolerancia en la posición de la fibra óptica 64
2.4. *ELL* del sistema tetrahidrofurano(1) + agua(2) a presión atmosférica, a 5 *bar*, a 30 *bar* y a 60 *bar* 74
2.5. Correlación de la curva de coexistencia del sistema tetrahidrofurano(1) + agua(2) a varias presiones 76
2.6. Efecto de la velocidad de calentamiento / enfriamiento en la determinación del *ELL* 77
2.7. Efecto del flujo de mezcla en la determinación del *ELL* 77
2.8. Efecto de la diferencia de temperaturas entre el precalentador y la celda óptica en la determinación del *ELL* 78

3.1. Datos tomados en la correlación de la constante del densímetro *Anton Paar* 89

4.1. Pureza de los líquidos utilizados para la medición de volúmenes de exceso 95
4.2. Medidas del volumen molar de exceso de las mezclas trietilamina(1) + n-alcano(2) a 298,15 K y presión atmosférica 113
4.3. Medidas del volumen molar de exceso de las mezclas tri-n-propilamina(1) + n-alcano(2) a 298,15 K y presión atmosférica 114
4.4. Medidas del volumen molar de exceso de las mezclas tri-n-butilamina(1) + n-alcano(2) a 298,15 K y presión atmosférica 115

4.5. Correlaciones Redlich-Kister para los volúmenes de exceso a 298,15K y presión atmosférica de las mezclas amina terciaria(1) + n-alcano(2) 116
4.6. Pureza de los líquidos utilizados para la medición de entalpías de exceso 122
4.7. Medidas de la entalpía molar de exceso de la mezcla trietilamina(1) + n-hexadecano(2) a 298,15 K y presión atmosférica 124
4.8. Correlación Redlich-Kister de la entalpía de exceso a 298,15 K y presión atmosférica de la mezcla trietilamina(1) con n-hexadecano(2)124

7.1. Polaridad de las aminas 163
7.2. Magnitudes características de los líquidos en el modelo de Flory . 167
7.3. Ajuste del modelo de Flory a las entalpías de exceso 169
7.4. Ajuste del modelo de Flory a las volúmenes de exceso 179
7.5. Ajuste de la aproximación cero del modelo de *DISQUAC* a las entalpías de exceso 201

A.1. Masas moleculares y errores relativos de algunos compuestos orgánicos 221

D.1. Valores de los exponentes críticos 251

BIBLIOTECA VIRTUAL MIGUEL DE CERVANTES

Dice Antonio Machado:

« *Caminante, son tus huellas*
»*el camino, y nada más;*
»*caminante, no hay camino,*
»*se hace camino al andar.* »

« *Al andar se hace camino,*
»*y al volver la vista atrás*
»*se ve la senda que nunca*
»*se ha de volver a pisar.* »

« *Caminante, no hay camino,*
»*sino estelas en la mar.* »

BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES