

**La Investigación del Grupo
Especializado de Termodinámica de
las Reales Sociedades Españolas de
Física y de Química.
Volumen 3. Año 2006.**

Editores: *José María Ortiz de Zárate Leira*
Mohamed Khayet Souhaimi



**Real Sociedad Española de Física
Madrid, 2006**

Este volumen contiene una selección de las comunicaciones presentadas en la reunión: *Termo-2006: X Encuentro Inter-bienal del Grupo Especializado de Termodinámica (GET) de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química*. El Escorial, 13-15 septiembre de 2006.

Comité Organizador Termo-2006

José María Ortiz de Zárate Leira
Manuel Domínguez Alonso
Pedro Dimas Sanz Martínez
Mohamed Khayet Souhaimi

Comité Científico Termo-2006

Carlos Casanova Roque (Universidad de Valladolid)
Francisco Cuadros Blázquez (Universidad de Extremadura)
Manuel Domínguez Alonso (Instituto del Frío - CSIC)
Josefa Fernández Pérez (Universidad de Santiago de Compostela)
M^a Rosario Heras Celemín (Ciemat)
José Antonio Ibáñez Mengual (Universidad de Murcia)
José María Ortiz de Zárate Leira (Universidad Complutense)

Grupo Especializado de Termodinámica - RSEF

Presidente: Jaime Amorós Arnau
Vicepresidentes: José Luis Legido Soto, María Teresa Mora Aznar
Secretario: José Ramón Solana Quirós
Tesorero: Eulogio Jiménez Cuesta
Vocales: David Jou Mirabent, Carlos Casanova Roque, Cristóbal Fernández Pineda, Santiago Matos López, Josefa Fernández Pérez, M^a Rosario Heras Celemín, Gerardo Pardo Sánchez, Angela Calvo Redondo

Editores de este volumen

José María Ortiz de Zárate Leira (Universidad Complutense)
Mohamed Khayet Souhaimi (Universidad Complutense)

©Real Sociedad Española de Física

Edita: Real Sociedad Española de Física, Facultad de Física, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España

ISBN: 84-934738-3-9

Depósito Legal: M-51611-2006

Maquetación: Grupo A.D.I., Martín de los Heros, 66, 28008 Madrid, España

Presentación

Siguiendo lo que ya puede considerarse una tradición del Grupo Especializado de Termodinámica (GET) de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química, tenemos el gusto de presentar el tercer volumen de la serie: *La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica...* Como en ocasiones anteriores, se recoge en este volumen una versión más larga de algunas de las comunicaciones que fueron presentadas en la X Reunión Inter-bienal del GET. Dicha reunión tuvo lugar en El Escorial (Madrid) entre los días 15 y 17 de septiembre de 2006.

Publicar una versión más larga de sus comunicaciones permite a los autores hacer una descripción más completa y detallada de su trabajo, liberándose de las restricciones de espacio que se suelen exigir en los cuadernos de resúmenes que se entregan en el congreso. Además, publicar dentro de un libro proporciona un formato estable y duradero que contribuye a aumentar el valor de los trabajos. Precisamente, el principal deseo de los editores al compilar las distintas contribuciones ha sido que el producto sea útil no sólo para evaluar el estado de la Termodinámica en España, sino también como obra de consulta y referencia. Por ese motivo se han añadido índices de autores y materias, para que resulte rápido y sencillo localizar la información presentada en el libro. También hemos procurado que el índice de materias sirva a los propios autores para localizar trabajos de otros compañeros que pueden estar relacionados con el suyo.

El libro se ha estructurado en cuatro partes, en paralelo a los cuatro simposios en los que se dividieron las comunicaciones presentadas en la reunión de El Escorial. Esta división también refleja, *grosso modo*, las diversas inquietudes científicas de los miembros del GET en este momento.

La primera parte del libro se dedica a comunicaciones relacionadas con *Medio Ambiente*. Obviamente, éste es un tema amplio e interdisciplinar, por lo que puede parecer que las contribuciones son un tanto heterogéneas, aunque sin duda estas comunicaciones serán las de mayor interés para la audiencia no especialista.

La segunda parte del libro se titula *Ciencia y Tecnología de Membranas*. El correspondiente simposio en El Escorial se nombró *Simposio Juan I. Mengual*, como homenaje al recientemente fallecido Catedrático de Física Aplicada de la Universidad Complutense. Los dos editores de este libro fueron discípulos de Juan, y desde estas líneas también queremos rendirle homenaje, en particular, en su aspecto de formador de investigadores.

La tercera parte del libro: *Propiedades Termofísicas: Medida y modelización*, es la más extensa, como no podía ser de otra forma. En ella se incluye la contribución de Claudio Cerdeiriña, que fue presentada como Conferencia Plenaria Invitada en El Escorial. Es de destacar el balance que existe en esta parte del libro entre teoría y experimentos, en la línea que siempre ha sido tradicional en el desarrollo histórico de la Termodinámica.

La última parte del libro, titulada *Teoría y Simulación* recoge algunas de las contribuciones presentadas en El Escorial dentro del simposio homónimo. En esta parte del libro se recogen temas que pueden considerarse en la frontera entre la Termodinámica tradicional y la Física Estadística.

Nos gustaría concluir esta breve presentación recordando los días transcurridos en El Escorial el pasado septiembre. La Reunión Inter-Bienal, como es ya casi tradicional, se desarrolló en régimen de convivencia. Tanto las conferencias y presentaciones como las comidas y alojamiento tuvieron lugar en la *Residencia S. José*, a cuyo personal también deseamos transmitir nuestro agradecimiento desde estas líneas. Dicha reunión, como todas, no sólo supuso una ocasión de intercambio científico, sino también de relaciones personales y un hito muy importante en la marcha del GET.

Tanto la reunión de El Escorial como la edición del presente libro no hubieran sido posibles sin el apoyo financiero y logístico de la Universidad Complutense de Madrid, que los editores agradecen desde estas líneas. También deseamos agradecer a la Real Sociedad Española de Física por las facilidades recibidas tanto para la organización de la Reunión como para la edición del presente libro. Asimismo debemos gratitud a los miembros de los Comités Organizador y Científico del congreso Termo-2006, por su desinteresada colaboración en este proyecto.

Madrid,
noviembre 2006

José María Ortiz de Zárate Leira
Mohamed Khayet Souhaimi

Nota añadida en pruebas: Cuando ya se habían redactado las palabras de presentación que preceden, se ha producido el triste fallecimiento de D. José Aguilar Peris, Catedrático de Termología de la Universidad Complutense, Académico de la Real Academia de Medicina y Presidente-Fundador del GET. Los editores quieren reflejar el sentir de la mayoría de los autores dedicando este volumen como homenaje a su memoria.

Palabras de presentación del Presidente del GET: El Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química promueve Encuentros Científicos entre sus miembros durante los años en que no se celebran Bienales. El último tuvo lugar en Septiembre de 2006 y su contenido detallado se recoge en esta Publicación. Deseo resaltar el elevado nivel científico de este Congreso, felicitar a sus organizadores y agradecer la participación de todas las Entidades colaboradoras. Espero y deseo que esta actividad se mantenga en años venideros.

Santander,
noviembre 2006

Jaime Amorós Arnau
Presidente del GET

Índice general

Presentación	3
I Medio Ambiente	9
COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE CERRAMIENTOS CON MATERIALES DE CAMBIO DE FASE <i>M. Domínguez, C. García, J. M Arias y F. G. Alique</i>	11
CARACTERIZACIÓN TERMOFÍSICA DE PELOIDES PARA USOS EN MEDICINA TERMAL <i>J.L. Legido, M.L. Mourelle, C. Medina y R. Meijide</i>	18
FUNDAMENTO Y DISEÑO DE UN DESALADOR TÉRMICO DE AGUA DE MAR CON RECOBRO SALINO <i>J.A. Ibáñez Mengual, R.P. Valerdi Pérez y J.A. García Gamuz</i>	27
ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ALBÚMINA EN LA VISCOELASTICIDAD DE GELES DE SURIMI <i>L. Campo y C.A. Tovar</i>	33
II Ciencia y Tecnología de Membranas	41
EFFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO EN LA PREDICCIÓN DE LA PERMEABILIDAD DE MEMBRANAS HIDRÓFOBAS: DESTILACIÓN EN MEMBRANA CON GAS DE BARRIDO <i>M. Khayet y J. Rodríguez-López</i>	43
ESTUDIO DE DIFERENTES ALTERNATIVAS COMO MEMBRANA DE INTERCAMBIO IÓNICO PARA SU USO EN PILAS DE COMBUSTIBLE <i>F.J. Fernández Carretero, V. Compañ, A. Quijano y E. Riande</i>	57
MODELIZACIÓN DEL ENSUCIAMIENTO DE MEMBRANAS EN ULTRAFILTRACIÓN DE DISOLUCIONES DE POLIETILENGLICOL <i>M.C. Vincent, E. Bergantiños, S. Álvarez Blanco y J. Lora</i>	70

EFEECTO DE LA VELOCIDAD DE EXPULSIÓN EN LAS CARACTERÍSTICAS DE MEMBRANA DE FIBRA HUECA DE FLUORURO DE POLIVINILIDENO <i>I. Palacio, C. García Payo y M. Khayet</i>	84
---	----

III Propiedades Termofísicas: Medida y Modelización 103

COMPORTAMIENTO CRÍTICO DE SISTEMAS ASIMÉTRICOS: LA ANOMALÍA YANG-YANG EN LAS TRANSICIONES LÍQUIDO-LÍQUIDO <i>C.A. Cerdeiriña, M.A. Anisimov y J.V. Sengers</i>	105
---	-----

ENTALPÍAS DE EXCESO, DENSIDADES Y VELOCIDADES DEL SONIDO PARA LA MEZCLA (2,2,2-TRIFLUOROETANOL + 1,3-DIOXOLANO) A 283.15, 298.15 Y 313.15 K <i>J. Sanz, M. Domínguez, E. Langa, J. Pardo, A. Mainar y J. Urieta</i>	119
--	-----

TERMODINÁMICA DE DISOLUCIONES EN LA REGIÓN CRÍTICA <i>P. Losada, G. Pérez-Sánchez, C.A. Cerdeiriña, J. Troncoso y L. Romaní . . .</i>	132
--	-----

VISCOSIDAD DINÁMICA A ALTA PRESIÓN: CALIBRACIÓN DE UN VISCOSÍMETRO DE BOLA RODANTE EN EL RANGO $1.6 \text{ MPa s} \leq \eta \leq 213 \text{ MPa s}$ <i>A. S. Pensado, M. J.P. Comuñas, y J. Fernández</i>	144
--	-----

PREDICCIÓN DE DENSIDADES LÍQUIDAS DE SATURACIÓN DE VARIAS FAMILIAS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A PARTIR DE 9 MODELOS BASADOS EN EL PRINCIPIO DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES <i>A. Mulero, I. Cachadiña y M.I. Parra</i>	161
--	-----

MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES DE LOS SISTEMAS BINARIOS CO_2 +OCTACOSANO O ESCUALANO UTILIZANDO EL MODELO PCSAFT <i>X. Paredes, J. García y J. Fernández</i>	169
--	-----

DENSIDAD E ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE SISTEMAS BINARIOS DEL LÍQUIDO IÓNICO BMINBF_4 CON METANOL, 1-3 DICLOROPROPANO Y CARBONATO DE DIMETILO <i>M. A. Iglesias, J. Troncoso, E. Carballo y L. Romaní</i>	186
--	-----

DESVIACIÓN DE LA IDEALIDAD DE SISTEMAS BINARIOS DE LÍQUIDOS IÓNICOS QUE PRESENTAN UN IÓN COMÚN <i>J. Troncoso, P. Navia, G. García-Miaja y L. Romaní</i>	196
---	-----

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA DEL SISTEMA TERNARIO PROPANOATO DE PROPILO + HEXANO + ETILBENCENO A 25.00 °C <i>Domínguez-Pérez, Freire, Vila, Segade, Cabeza, Franjo y Jiménez</i>	206
--	-----

ANOMALÍA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA Y DE LA VISCOSIDAD DE UNA MEZCLA BINARIA DE COMPOSICIÓN CRÍTICA: CARBONATO DE DIMETILO + DODECANO <i>M. Souto-Caride, J. Troncoso, J. Peleteiro y E. Carballo</i>	215
ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES MOLECULARES ENTRE LOS COMPUESTOS DE LA MEZCLA <i>n</i> -NONANO + 1-HEXANOL A PARTIR DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL <i>J. Vijande, J. García, M. M. Piñeiro y J. L. Legido</i>	228
INFLUENCIA DE LA LONGITUD DE LA CADENA DEL ALCOHOL EN LOS PARÁMETROS CRÍTICOS DE LAS MEZCLAS: NITROMETANO + ALCOHOL <i>M. Souto-Caride, J. Troncoso, J. Peleteiro y E. Carballo</i>	239
SOLUBILIDADES DE GASES EN LÍQUIDOS: NUEVO EQUIPO PARA SISTEMAS CO ₂ + LUBRICANTE <i>O. Fandiño, E. R. López, L. Lugo y J. Fernández</i>	248
TERMOTROPISMO Y LIOTROPISMO EN SISTEMAS BINARIOS ALCANOATO DE TALIO(I) Y ÁCIDO ALCANOICO: N-DODECANOATO + N-DODECANOICO <i>M. Fernández-García et al</i>	263
IV Teoría y Simulación	273
CÁLCULO DE LOS PRIMEROS TÉRMINOS PERTURBATIVOS DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE FLUIDOS CON POTENCIAL DE VAN DER WAALS MEDIANTE MONTE CARLO Y TEORÍA DE ECUACIONES INTEGRALES <i>A. Díez Pedrero y J. R. Solana</i>	275
APROXIMACIÓN SHS PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS BINARIAS DE ESFERAS DURAS NO ADITIVAS <i>E. Escandón, C. Barrio y J. R. Solana</i>	284
ECUACIÓN DE ESTADO DE UN SISTEMA DE DISCOS DUROS: AVANCES RECIENTES <i>J. R. Solana</i>	291
ECUACIONES DE ESTADO PRECISAS Y SENCILLAS PARA EL FLUIDO DE DISCOS DUROS A PARTIR DE APROXIMANTES <i>J. R. Solana</i>	306
COMPORTAMIENTO UNIVERSAL APARENTE EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR <i>A. Mulero, F. L. Román, S. Velasco y J. A. White</i>	314
Índice de autores	327
Índice de materias	328

Parte I

Medio Ambiente

Comportamiento térmico de cerramientos con materiales de cambio de fase

Manuel Domínguez Alonso, Carmen García, José María Arias
y Fernando González Alique

*Instituto del Frío C.S.I.C. Ciudad Universitaria
28040 Madrid*

e-mail de contacto: dominguez@if.csic.es

Resumen

Se estudia el posible comportamiento en condiciones reales, es decir, en régimen periódico, de unos posibles muros de edificios, que a parte de materiales tradicionales contengan materiales de cambio de fase. Se discuten los tamaños de las cápsulas que contienen a los MCF, analizándose también la zona de acumulación de calor y los espesores de los aislantes.

Se llega a considerar que, optimizando los cerramientos que empleen sustancias de cambio de fase, se pueden después de un adecuado desarrollo de nuevos sistemas constructivos, contribuir de forma muy grande en el deseado ahorro energético en la edificación.

1. Introducción

Es bien conocido, que una de las mayores fuentes de consumo energético es la construcción, por lo que se le debe prestar gran atención. Se sabe que aislando mucho y bien, se puede reducir grandemente el consumo energético en los edificios, lo que puede ayudar a cumplir con los objetivos de Kyoto. Sin embargo, un buen aislamiento lleva a un costo elevado y a una pérdida de espacio muy importante en las edificaciones.

Se piensa, que introduciendo sustancias de cambio de fase en los cerramientos, se podría mejorar mucho el confort térmico, sin necesidad de perder grandes espacios. Desde hace años hemos ido publicando estas ideas y hasta se hizo una patente de cómo podría realizarse [1, 2].

El tema de la transmisión de calor incluido el cambio de fase, no es sencillo y hasta los potentes ordenadores actuales lo resuelven con dificultad. Nosotros habíamos visto que utilizando la analogía eléctrica resuelta con ordenador, que hemos dado a conocer en [3, 4], se podría realizar con ordenadores personales.

Se han realizado algunas instalaciones experimentales [5, 6] con muros mixtos que tienen una capa aislante y otra conteniendo el acumulador con buen funcionamiento en

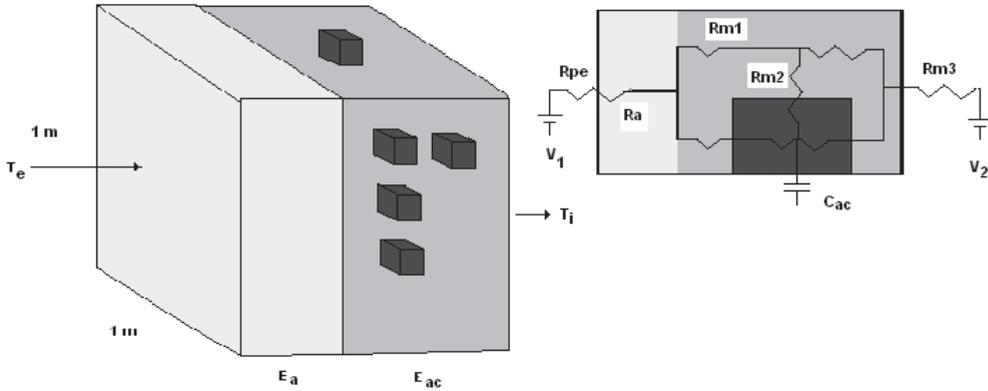


Figura 1: Esquema de principio de un muro que contiene acumuladores de cambio de fase microencapsulado uniformemente repartido con el esquema de simulación analógico seguido.

ciertas épocas del año y en ciertos climas. Ahora se ha pensado que antes de proceder a la construcción de nuevos sistemas experimentales se debería poder conocer el posible comportamiento de los sistemas y proceder a su optimización con el objeto de reducir costos a cortar la duración de la investigación.

El objeto de este trabajo es describir el estudio realizado y los primeros resultados obtenidos, así como unas posibles soluciones encontradas, que se espera puedan servir de partida para desarrollar nuevos sistemas constructivos incorporándoles materiales de cambio de fase.

2. Transmisión de calor en medios heterogéneos con cambio de fase

La transmisión de calor con cambio de fase en medios heterogéneos es compleja, pero fundamental, si se quiere potenciar el empleo de los Materiales de Cambio de Fase (MCF) en la construcción. Se considera que en éste caso, el estudios en dos dimensiones y en régimen estacionario no tiene sentido. Se considera necesario realizarlo en régimen periódico con una onda portadora senoidal anual y una diaria también senoidal, haciendo la malla equivalente muy elemental, en dos direcciones, pero introduciendo las en el calculo de las resistencias y de las capacidades las áreas y los volúmenes es decir su comportamiento tridimensional.

En la Figura 1 se indica la base de la simulación correspondiente a un área del muro de un metro por un metro, de espesores respectivos del aislante E_a y de la zona de acumulador E_{ac} y la malla elemental de la analogía eléctrica.

Las resistencias y la capacidad térmica se pueden calcular mediante las ecuaciones

Tabla 1: Dimensiones y unidades utilizadas en las simulaciones.

Muro	a	e	E_a	E_{ac}	R_1	R_2	R_3	R_4	C_{ac}
ref	mm	mm	mm	mm	m ² K/W	m ² K/W	m ² K/W	m ² K/W	$\frac{\text{MJ}}{\text{kgK}}$
1	1	0.1	60	100	1.558	0.2880	0.000680	0.166	15.54
2	1	1	60	100	1.558	0.0667	0.000173	0.166	2.586
3	5	5	60	100	1.558	0.0667	0.004300	0.166	2.586
4	1	0.1	40	120	1.058	0.0605	0.000570	0.166	18.65
5	1	1	40	120	1.058	0.0800	0.000140	0.166	3.100
6	5	5	40	120	1.058	0.0800	0.003600	0.166	3.100

siguientes:

$$n_c = \frac{E_{ac}}{(a+e)}, \quad n = n_c \frac{1}{(a+e)^2}, \quad S_a = na^2, \quad (1)$$

$$S_e = ne^2, \quad R_{ac} = \frac{a}{2\lambda_a S_a}, \quad R_{m1} = \frac{E_m}{2\lambda_m S_e}, \quad (2)$$

$$C_{ac} = \rho_c c_{ac} n a^3, \quad R_{m2} = R_m + R_{ac}, \quad R_{m3} = R_{pin}. \quad (3)$$

Siendo: λ_a , el coeficiente de conductividad del aislante
 λ_{ac} , el coeficiente de conductividad del acumulador
 c_{ac} , el calor específico aparente del acumulador en el cambio de fase
 h_e , coeficiente superficial exterior
 h_i , coeficiente superficial interior
 T_e , temperatura exterior
 T_i , temperatura interior
 ρ_{ac} , densidad del acumulador
 a , distancia entre celdillas
 e , longitud media de las celdillas, consideradas cubos
 n , el número de celdillas por m²
 n_c , el número de celdillas por capa en m²
 E_a , espesor del aislamiento
 E_{ac} , espesor de la zona donde esta el acumulador

En la Tabla 1 se han recogido los valores que se han obtenido de las diversas resistencias y capacidades, variando los valores de a , e , E_a y E_{ac} , para los valores fijos de las otras magnitudes que se han indicado en la Tabla 2. En la Figura 2 se recogen algunos de los resultados obtenidos en el muro n° 6 para unas variaciones de temperatura del interior y del exterior como se pueden ver variables a lo largo del año y en cada día, en la Figura 3 se ha ampliado la curvas para unos días de primavera u otoño y en la Figura 4 para unos días de verano.

Los flujos medios de calor en el periodo de dos años, de entrada y salida, son similares del orden de 3,25 W/m², como el salto medio de temperatura es de 23-15°C, le corresponde a una resistencia aparente media de 8/3.25=2.46 m²K/W, que supone una mejora del 104,7% con respecto a la del régimen permanente, que es de 1.395 m²K/W

Tabla 2: Valores de los parámetros usados en las simulaciones.

Material	Magnitud	Símbolo	Unidades	Valor
aislante	Coefficiente de conductividad	λ_a	W/m K	0.04
mortero	Coefficiente de conductividad	λ_m	W/m K	1.0
mortero	Densidad	ρ_m	Kg/m ³	1 800
acumulador	Coefficiente de conductividad	λ_{ac}	W/m K	0.3
acumulador	Densidad	ρ_{ac}	Kg/m ³	1 100
acumulador	Calor específico equivalente	c_{ac}	kJ/ kg K	188.1
Aire	Coefficiente sup. interior	h_i	W/m ² K	8.14
Aire	Coefficiente sup. exterior	h_e	W/m ² K	23.3

3. Discusión

Se ha visto, que cargar y descargar térmicamente los MCF a través de la fachada exterior del edificio retardando 6 meses la onda de temperaturas anual, conducía a muros muy anchos y antieconómicos, también se ha visto que únicamente sería estable o sostenible, cuando la temperatura media de la superficie exterior fuese la del cambio de fase y esta la de confort 23°C, en nuestras latitudes solamente podría ser en fachadas sur o en el poniente, pues la media anual del ambiente es del orden de 15°C.

Si se deja que pueda cargarse y descargarse con facilidad por la superficie interior, se reduce mucho las cantidades necesarias de acumulador y los espesores de aislamiento y se puede llegar a sistemas constructivos económicos, (de dimensiones equivalentes a las de las construcciones empleadas en la actualidad).

Se ha visto que hay inestabilidad en los primeros momentos en el programa de cálculo, a pesar de tomar tiempos de cálculo pequeños, se han probado hasta dividir por 30 000 el tiempo máximo de cálculo, como puede verse en la figura para los resultados no tiene importancia esta inestabilidad.

El muro que se propone estaría formado, de afuera hacia dentro, por: ladrillo macizo de medio pie, sobre el que se sujetaría un aislante tradicional, como puede ser una plancha de poliestireno de espesor 6 cm y sobre ella aplicar un mortero conteniendo al acumulador, de 10 cm de espesor, con un contenido de acumulador del 10% en peso, es decir, 18 kg/m² y terminado con un mortero normal de 2 cm de espesor.

Se pueden obtener otras soluciones posibles, que es el objetivo que nos hemos propuesto en el proyecto de desarrollo que se ha presentado a la Comunidad Europea [7].

Las diferencias de comportamiento de los 6 prototipos de muros no son muy importantes entre sí, lo que hace pensar que los tamaños de las micro cápsulas o macro cápsulas conteniendo el acumulador, no va a ser lo más importante. Lo serán: la cantidad del acumulador, su temperatura, el aislamiento térmico y la colocación relativa.

Se destaca del estudio realizado, que el poder de regulación de la temperatura en el interior de los edificios con los muros con MCF, es muy importante, desde el punto

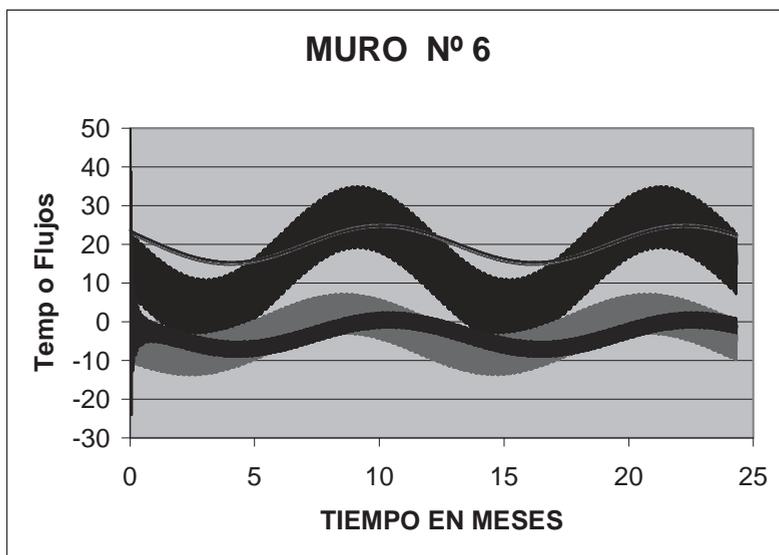


Figura 2: Variación de las temperaturas exterior e interior en la zona superior y de los correspondientes flujos de calor en la parte inferior, para dos años sucesivos, para el muro nº 6. Las variaciones mayores corresponden a la zona exterior.

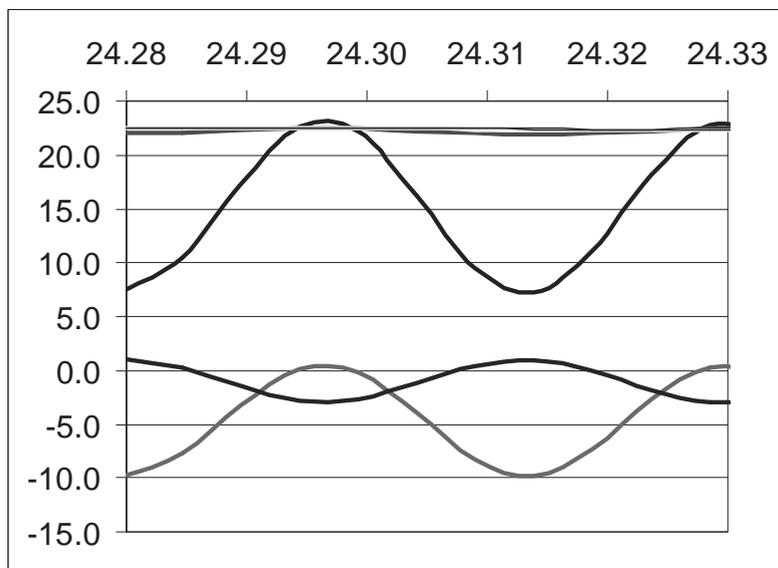


Figura 3: Variación de las temperaturas exterior e interior en la zona superior y de los correspondientes flujos de calor en la parte inferior, para dos días sucesivos de invierno. Las variaciones mayores corresponden a la zona exterior.

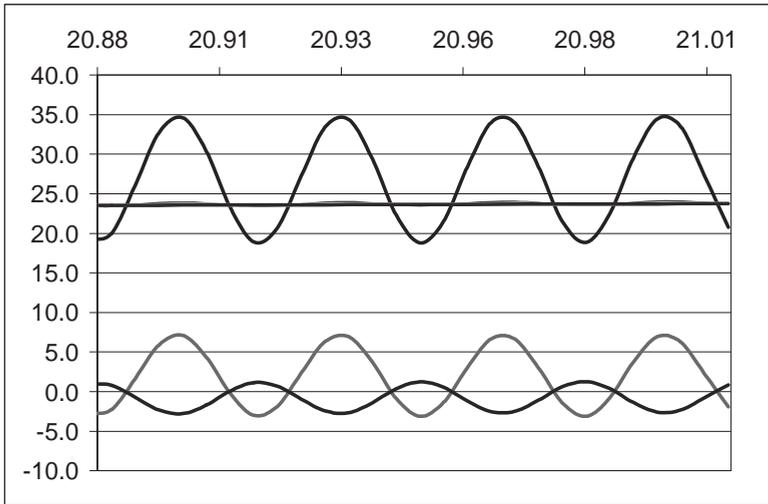


Figura 4: Variación de las temperaturas exterior e interior en la zona superior y de los correspondientes flujos de calor en la parte inferior, para cuatro días sucesivos de verano. Las variaciones mayores corresponden a la zona exterior.

de vista de alcanzar el deseado confort y en el consumo energético de los edificios, pudiendo disminuir la potencia instalada y aprovechar, calores residuales o energías renovables como la solar y el aprovechamiento de tarifas horarias de la electricidad.

Se considera que las suposiciones realizadas para simplificar el cálculo que se han descrito pueden conducir a un resultado satisfactorio para estos estudios, en los cuales se pretendía simular el posible comportamiento de soluciones posibles constructivas. Se espera se puedan desarrollar y construir sistemas similares para su demostración, que permitan validar estas suposiciones.

4. Conclusion

Se considera que los muros con materiales de cambio de fase distribuidos en su interior, cuya temperatura de cambio sea próxima a la de confort y que contengan materiales aislantes hacia el exterior pueden ser unas interesantes soluciones para contribuir al ahorro energético y a las mejoras medio ambientales.

También se considera que la técnica de simulación empleada basada en la analogía eléctrica resuelta con ordenador con las hipótesis simplificadorías realizadas en este trabajo conduce a resultados satisfactorios.

Bibliografía

- [1] M.Domínguez, P.López, F.González, J M. Arias. "Ventajas que aportan en la construcción los acumuladores de calor con cambio de fase". www.recol.es, octubre 2000

- [2] Patente: M. Dominguez, J.A Carrasco, J. M. Diaz. "Acumulador captador termico". Titular: C.S.I.C. Número de registro 533462. Invención. España. Año :1984
- [3] M. Dominguez, O. Herrera, I. Alvarez. "Comprobación del método de las redes en la resolución de la ecuación de transmisión de calor en muros multicapa". Montajes & Instalaciones, 186,41,44,1986
- [4] M. Dominguez, J.M. Pinillos, J.M. Arias. "Estudio de la transmisión de calor con cambio de fase líquido-sólido". Refrigeración-Frial. 34.47,52.1995
- [5] L.E. Gómez, M. Dominguez. "Proyecto de edificaciones escolares bioclimáticas en Colombia". El Instalador especial jul-agosto N° 338 2002 Energías renovables II.64,72.
- [6] M. Dominguez, J.M. Arias, R. Diaz, J. Velasco. "Incorporación de acumuladores de cambio de fase en la construcción". Conarquitectura N° 5 Junio 2002. 65,72
- [7] Proyecto LIFE. Cantercoop

Caracterización termofísica de peloides para usos en medicina termal

José Luis Legido¹, M^a Lourdes Mourelle¹, Carlos Medina¹
y Rosa Meijide²

¹*Dpto. Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Vigo.
Campus As Lagoas Marcosende s/n, 36310 -Vigo*

²*Dpto. Medicina de la Facultad de Ciencias de la Salud.
Universidad de A Coruña*

e-mail de contacto: xllegido@uvigo.es

Resumen

En este trabajo se presentan algunas de las investigaciones que se están realizando en el campo de las propiedades termofísicas de peloides para usos en centros termales (balnearios, centros de talasoterapia y SPAs) con fines en medicina termal. Se estudian arcillas de diferentes yacimientos españoles, (bentonita Labstain comercial, Sabhasana y una arcilla de la provincia de Lugo) con el objetivo de determinar cuales presentan las mejores características para la preparación de peloides, en función de su composición y comportamiento térmico. En el análisis de los resultados se observa que la bentonita presenta mejores propiedades térmicas para su aplicación en peloterapia.

1. Introducción

La peloterapia consiste en la aplicación, por vía tópica, general o local, de fangos termales o peloides con un fin terapéutico, constituyendo una de las técnicas de elección en la terapia o cura termal que se lleva a cabo en los balnearios y estaciones termales.

La peloterapia se utiliza en balnearios debido su principal acción, la termoterápica, aunque en los últimos años se ha demostrado que el paso de iones y otras sustancias a través de la piel intervienen en sus acciones terapéuticas, fundamentalmente medianando en los mecanismos inflamatorios. El peloide se considera un medicamento natural con acciones analgésicas y antiinflamatorias que debe ser aplicado bajo prescripción médica.

En la composición de un peloide interviene un sustrato sólido –con una fracción mineral y una fracción orgánica– y un componente líquido, más frecuentemente agua mineromedicinal, de mar o de lago salado. La fracción mineral del peloide puede

estar constituida por precipitados de las aguas mineromedicinales, por sedimentos finos procedentes de procesos erosivos en la corteza terrestre (arcillas y limos), o por turbas; existen por tanto diferentes tipos de peloides en función de su composición y su origen [1].

Las arcillas son una de las principales materias primas para la preparación de peloides [2]; de hecho, en el sur de Europa, principalmente Francia, Italia, Portugal y España, un gran número de balnearios preparan sus peloides de una arcilla. Para ello, se procede a mezclar ésta con el agua mineromedicinal y se somete a un proceso de maduración –en piscinas o tanques– que puede tener duración variable, de unos meses a varios años [3]. Esto permite la obtención de un peloide maduro, que se distingue del peloide extemporáneo, en el cual la mezcla no ha sido sometida al proceso de maduración.

La propiedad fundamental de los peloides es la termoterápica y cada vez más se requiere que los productos utilizados con este fin tengan una caracterización química y física adecuada. Para la preparación de los peloides es preciso, pues, estudiar las propiedades físicas y fisico-químicas de las arcillas que intervienen en su composición.

Los principales factores que determinan la naturaleza de un peloide elaborado a partir de arcillas son: composición y granulometría de la arcilla inicial, cinética de enfriamiento, composición del agua mineral con la que se ha mezclado y forma de realizar el proceso de maduración [3-7]. Para que un peloide sea apropiado para su uso en peloterapia se requieren ciertas propiedades como una cinética de enfriamiento lenta, alta capacidad de absorción, alta capacidad de intercambio catiónico, buena adhesividad, facilidad de manejo y sensación agradable cuando se aplica sobre la piel [2]. De todas estas propiedades, la cinética de enfriamiento es una de las más importantes, ya que el principal efecto de un peloide es el termoterápico, por tanto el calor que aporta contribuirá de manera fundamental a su acción terapéutica. Para ello, el peloide debe mantenerse a una temperatura superior a la temperatura corporal durante el tiempo de aplicación al paciente, y es deseable que el tiempo de enfriamiento sea alto para optimizar el efecto terapéutico.

El comportamiento térmico de los peloides y arcillas ha sido estudiado por diferentes autores y en diferentes países [3,5,8-12]. Para la determinación de las propiedades térmicas de los peloides, Lewis describe en 1935 [8], un método en el que emplea un calorímetro de cilindros concéntricos, que se utiliza en la actualidad, con el que determina la cinética de enfriamiento. Este autor propone que a medida que aumenta el porcentaje de agua, el calor específico aumenta, la conductividad térmica descende y por tanto la retentividad –término que se introduce por primera vez para la caracterización de peloides– aumenta. Por su parte Berbenni en 1965 [9] estudia los índices de retención del calor de algunos peloides italianos y sugiere que cada fango posee una cantidad de agua óptima que se corresponde con la máxima capacidad de retención del calor, y que cuanto más pequeño sea el tamaño de la partícula de la arcilla menor será su enfriamiento.

Otro estudio significativo es el de Rambaud et al. [10] que investiga peloides de diferentes países; para ello realiza un análisis matemático de las curvas de enfriamiento entre 47°C y 37°C, ajustando las curvas de enfriamiento a una exponencial con dos constantes; una de ellas describe el comportamiento térmico del agua y la otra tiene en cuenta la inercia térmica del sistema, estableciendo una relación entre el grado de

Tabla 1: Características de los materiales.

Muestra	Procedencia	Porcentaje de agua (%)	Tipo de material
B LABSTAIN	Comercial (Labstain)	85-95	Bentonita
SABHASANA	Málaga (España)	35-50	Arcilla común
ARCILLA LUGO	Lugo (España)	30-40	Arcilla común

humedad del peloide y ambas constantes.

Los primeros estudios sobre mezclas de arcillas han sido realizados por Ferrand & Yvon en 1991 [5]; a partir de las curvas de enfriamiento de diferentes mezclas de arcillas y agua, estos autores determinan una función lineal del contenido en agua que permite obtener el calor específico de una pasta de arcilla. A partir de estos estudios, el grupo de Cara et al. en 2000 [11] obtiene resultados similares, en este caso, estudiando la cinética de enfriamiento en peloide elaborados con arcillas italianas. A partir de estos valores se obtiene también la temperatura que el peloide alcanza después de 20 minutos de su aplicación.

Un amplio estudio realizado por Veniale et al. [3] con diferentes muestras de fangos madurados con distintos tipos de aguas termales ofrece, entre otros, datos sobre el comportamiento térmico, observando que éste varía en función del tipo de agua termal usada en el proceso de maduración, observando mejores resultados con las aguas sulfatadas. Además, determina que la temperatura que alcanza el peloide, después de 20 minutos de aplicación, depende de la capacidad de retención de agua. Otro estudio reciente de Rebelo et al. [12] muestra los resultados obtenidos con diferentes arcillas usadas en los balnearios portugueses, en el que se incluyen, entre otros, datos sobre el calor específico y la cinética de enfriamiento.

2. Experimental

En este trabajo se estudian arcillas de diferentes yacimientos españoles, Tabla 1, (bentonita Labstain comercial, Sabhasana y una Arcilla de la provincia de Lugo) con el objetivo de determinar cuales presentan las mejores características para la preparación de peloide, en función de su composición y comportamiento térmico. Las muestras se han caracterizado desde el punto de vista mineralógico por medio de difracción de rayos X. Los resultados de estas determinaciones se pueden observar en la tabla 2 para cada una de las arcillas estudiadas; estos análisis fueron realizados por el Centro de Apoyo Científico Tecnológico a la Investigación (C.A.C.T.I) de la Universidad de Vigo. Para el estudio de su comportamiento térmico se han realizado y analizado las curvas de enfriamiento de diferentes mezclas de arcilla con agua destilada, obteniéndose datos sobre las constantes que rigen este enfriamiento, y sobre las temperaturas que se alcanzan en diferentes tiempos, datos que permiten determinar cuales presentan un mejor comportamiento térmico y por tanto cuales son más aptas para peloterapia.

Para la determinación de la cinética de enfriamiento se empleó un equipo experimental que consiste en una celda de teflón dónde se deposita la muestra (50 ml) en

Tabla 2: Mineralogía de las muestras.

Tabla 2.1. Mineralogía de la muestra B LABSTAIN								
Fase cristalina	Esmectita (beidellita, saponita y montmorillonita)	Cristobalita	Cuarzo	Microclina	Albita	Calcita		
Clase	Silicatos	SiO ₂	Silicato	Silicato	Silicato	Carbonato		
Subclase	Filosilicato	SiO ₂	SiO ₂	Tectosilicato	Tectosilicato			
%	94,94	2,38	Trazas (0,6)	Trazas (0,6)	1,07	Trazas (0,4)		
Tabla 2.2. Mineralogía de la muestra ARCILLA LUGO								
Fase cristalina	Moscovita	Caolinita	Cuarzo	Microclina	Albita	Calcita		
Clase	Silicatos	Silicato	Silicato	Silicato	Silicato	Carbonato		
Subclase	Filosilicato	Filosilicato	SiO ₂	Tectosilicato	Tectosilicato			
%	49,95	1,58	8,39	3,67	4,47	31,94		
Tabla 2.3. Mineralogía de la muestra SABHASANA								
Fase cristalina	Clorita	Illita	Caolinita	Cuarzo	Microclina	Albita	Calcita	Dolomita
Clase	Silicatos	Silicatos	Silicato	Silicato	Silicato	Silicato	Carbonato	Carbonato
Subclase	Filosilicatos	Filosilicato	Filosilicato	SiO ₂	Tectosilicato	Tectosilicato		
%	8,25	12,16	2,37	27,08	1,58	3,86	36	8,7

la cual se inserta una sonda termométrica Dostmann P400 conectada a un sistema de adquisición de datos. Las muestras se calientan hasta 70°C y a continuación se introducen en un baño a 35°C (Mourelle, 2006) [1]. La toma de datos se lleva a cabo a partir de 60°C. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 1.

3. Resultados y discusión

Las curvas de enfriamiento responden a una función del tipo:

$$T = A + B \cdot e^{-Kt} \tag{1}$$

donde: T es la temperatura de la muestra, A y B son dos constantes relacionadas con la temperatura del baño y la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura del baño, t el tiempo de enfriamiento y K es un parámetro que depende de las propiedades térmicas del sistema.

Para una temperatura dada, K se relaciona con las pérdidas caloríficas (P) y con la capacidad calorífica del sistema CS a esa temperatura mediante

$$K = P(T)/C(T) \tag{2}$$

en donde $C(T)$ es la capacidad calorífica del sistema y viene expresada en términos de dos contribuciones: por un lado la capacidad calorífica del recipiente C_r y por otro el calor específico de muestra c_p por la masa m .

$$C = C_r + m c_p. \tag{3}$$

Los detalles del procedimiento experimental fueron publicados por Mourelle (2006) [1].

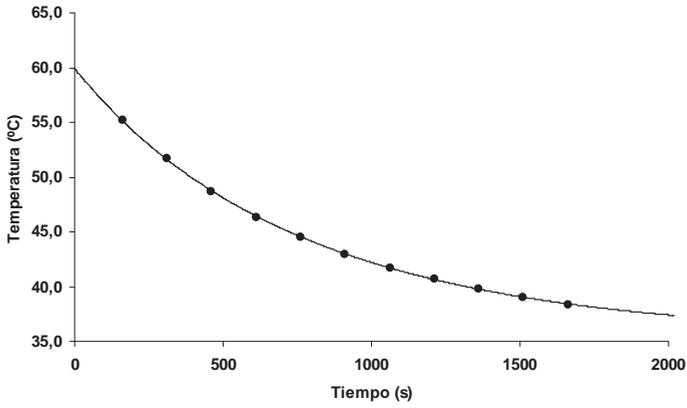


Figura 1: Curvas de enfriamiento de las mezclas: ● B LABSTAIN al 85 % de agua.

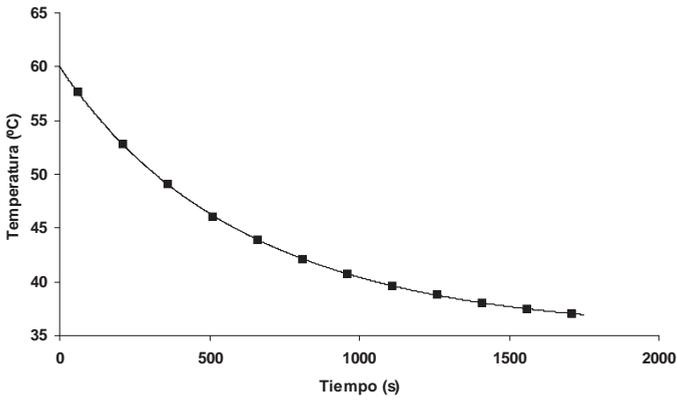


Figura 2: Curvas de enfriamiento de las mezclas: ■ ARCILLA DE LUGO al 30 % de agua.

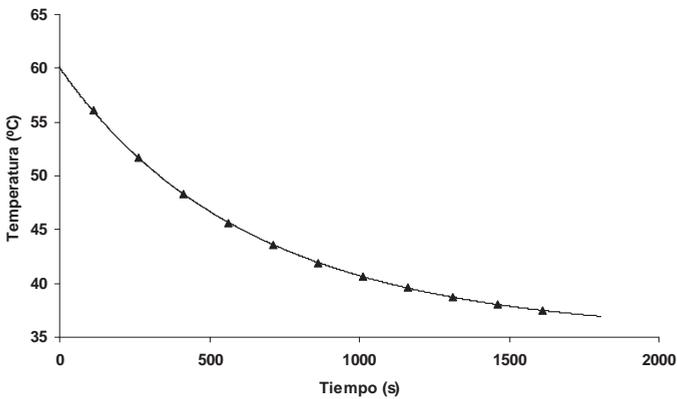


Figura 3: Curvas de enfriamiento de las mezclas: ▲ SABHASANA al 40 % de agua.

Tabla 3: Parámetros del ajuste y valores de K a 40°C según la ecuación (1) para las muestras a distintas concentraciones de agua.

Muestra	%H ₂ O	A(°C)	B(°C)	K(40) × 10 ⁻³ s
SABHASANA	50	35.25	24.76	1.45 ± 0.04
	40	35.26	24.84	1.49 ± 0.05
	35	35.14	24.84	1.55 ± 0.04
ARCILLA LUGO	40	35.18	24.86	1.42 ± 0.04
	35	35.21	24.90	1.46 ± 0.05
	30	35.32	24.72	1.55 ± 0.04
B LABSTAIN	85	35.40	24.58	1.19 ± 0.04
	90	35.47	24.55	1.24 ± 0.04
	95	35.46	24.47	1.26 ± 0.04

Las curvas de enfriamiento cinético -utilizando los datos entre 60 y 37 °C- se ajustaron mediante el algoritmo de Marquart [13]. La desviación estándar se obtiene aplicando la ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_{\text{cal},i} - T_{\text{exp},i})^2}{n}}, \quad (4)$$

donde T_{cal} es la temperatura que proporciona el ajuste, T_{exp} es la temperatura medida experimentalmente y n el número de datos que registra el sistema de adquisición.

En la tabla 3 se muestran los resultados del ajuste de la ecuación (1) para las distintas muestras estudiadas con distintas proporciones de agua. El parámetro A presenta valores muy próximos a 35 °C que es la temperatura del baño, mientras que el parámetro B se sitúa sobre los 25 °C que sería la diferencia entre 60 °C, que es la temperatura que tomamos como inicial en el ajuste, y 35 °C. En la misma tabla se muestran los valores de K a 37 °C.

En las Figura 1, 2 y 3 se representan las curvas de enfriamiento de varios de los sistemas estudiados.

En la tabla 4 se proporcionan los tiempos de enfriamiento para todas las muestras desde 60 a 37 °C, 50 a 37°C y la temperatura que alcanza la muestra a los 20 minutos desde los 60°C y los 50°C. Como se puede observar, cuanto mayor es el porcentaje de agua mayor es el tiempo de enfriamiento.

En la tabla 5 se muestran los resultados de los calores específicos, estimados a partir de las ecuaciones (2) y (3) a la temperatura de 40°C. El calor específico de las pastas estudiadas es mayor cuanto mayor es la concentración de agua. Comparados los valores del calor específico con datos de otras pastas a temperatura ambiente [3,5,8,9,11,12] se observa un aumento del c_p con la temperatura; este comportamiento está de acuerdo con los valores obtenidos por Skauge para arcillas a diferentes temperaturas [14]. En la Figura 4 se muestra la variación del c_p con el porcentaje de agua para las muestras estudiadas.

En el análisis de los resultados se observa que la bentonita presenta la cinética de enfriamiento más favorable para la aplicación, es decir, su enfriamiento es más

Tabla 4: Tiempos de enfriamiento (min.) entre 60° C y 37 °C y entre 50 y 37 °C, y temperatura a 20 minutos (desde 60 °C y 50 °C) de las muestras de arcillas.

Muestra	%H ₂ O	$t_{60-37^{\circ}\text{C}}$	$t_{50-37^{\circ}\text{C}}$	$T_{20} (t_0 = 60^{\circ}\text{C})$	$T_{20}(t_0 = 50^{\circ}\text{C})$
SABHASANA	50	30.6	24.9	39.5	37.9
	40	30.1	24.5	39.3	37.8
	35	28.1	22.7	39.0	37.5
ARCILLA LUGO	40	29.0	23.4	39.3	37.6
	35	29.8	24.3	39.5	37.8
	30	29.1	23.8	39.2	37.6
B LABSTAIN	95	38.6	31.8	41.1	38.9
	90	37.8	31.2	40.9	38.8
	85	37.1	30.7	40.7	38.7

lento que el de las otras arcillas. La razón de este comportamiento se atribuye a que el enfriamiento de las pastas depende principalmente de su contenido en agua, y la bentonita es un mineral con gran contenido en esmectita, arcilla hinchable que favorece la absorción de agua, mientras que las otras arcillas contienen una menor proporción. Esto concuerda con otros estudios realizados en nuestro laboratorio [1,2] que sugieren que para obtener un mejor rendimiento térmico es preciso utilizar arcillas con un alto porcentaje de esmectitas.

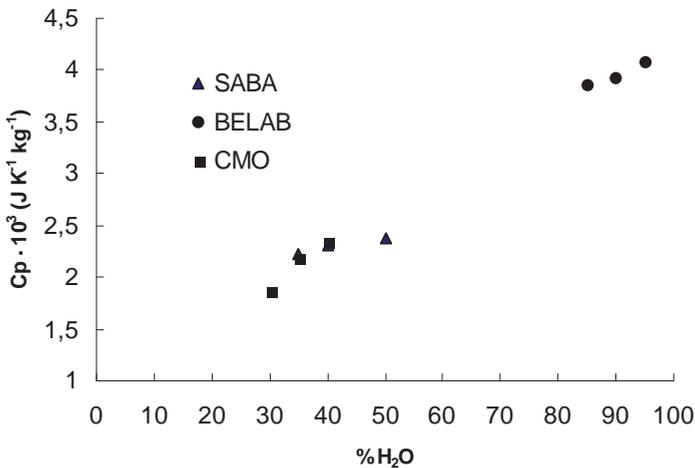


Figura 4: Variación del calor específico con el contenido en agua de cada muestra.

Agradecimientos

Agradecemos a Silvia Miramontes y al Centro de Apoyo Científico Tecnológico a la Investigación (C.A.C.T.I) de la Universidad de Vigo, su colaboración en la preparación y el análisis químico de las muestras estudiadas.

Muestra	%H ₂ O	$c_p \times 10^3$ J K ⁻¹ kg ⁻¹
SABHASANA	50	2.37
	40	2.30
	35	2.22
ARCILLA LUGO	40	2.53
	35	2.19
	30	1.87
B LABSTAIN	95	4.07
	90	3.92
	85	3.86

Tabla 5: Valores de los calores específicos de las mezclas de arcillas analizadas a $T = 40^\circ\text{C}$.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Investigación y Ciencia, cofinanciado con fondos FEDER en el marco del proyecto de investigación REN2003-09796-C02-01/CLI.

Bibliografía

- [1] M.L. Mourelle. Caracterización termofísica de peloides para aplicaciones termoterapéuticas en centros termales. Tesis doctoral. Universidad de Vigo, 2006.
- [2] J.L. Legido, C. Medina, M.L. Mourelle, M.I. Carretero, M. Pozo. Comparative study of cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy (en imprenta).
- [3] F. Veniale, E. Barberis, G. Carcangiu, N. Morandi, M. Setti, M. Tamanini, D. Tessier. Formulation of muds for pelotherapy: effects of maturation by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.* **25** (2004), pp. 135-148.
- [4] R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Fraioli, A. Lagana, A. Marino, B. Messina. Instrumental multiparametric study of the maturing of therapeutic muds of some Italian spas. *Thermochimica Acta*, **157**(2) (1990), pp. 377-393.
- [5] T. Ferrand, J. Yvon. Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Applied Clay Science*, **6** (1991), pp. 21-38.
- [6] C.J. Sánchez, J. Parras, M.I. Carretero. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic-smectitic clays for pelotherapy. *Clay Minerals*, **37** (2002), pp. 457-463.
- [7] M.I. Carretero, C. Gomes, F. Tateo. Clay minerals and health. In: *Handbook of Clay Science*. F. Bergaya, B. Theng & G. Lagaly (Eds.). Elsevier (The Netherlands), 2006.
- [8] J. Lewis. Thermal properties of peloids. Part II. *Arch. Med. Hydrol.* **13** (1935), pp. 56-57.
- [9] P. Berbenni. L'indice di capacità di ritenzione di calore, caratteristica chimico-fisica essenziale nella scelta di un peloide. *Thermae*, **2** (1965), pp. 13-21.
- [10] A. Rambaud, J. Rambaud, G. Berger, B. Mesure et étude du comportement thermique des boues thermales. *Journal Français d'Hydrologie*, **17** (1986), pp. 293-302.
- [11] S. Cara, G. Carcangiu, G. Paladino, M. Palomba, M. Tamanini. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinian (Italy). *Applied Clay Science*, **16** (2000), pp. 125-132.
- [12] M. Rebelo, P. Gonçalves, E. Silva, F. Rocha. Some portuguese clay sediments used as

raw materials for curative clay pastes: a study of physical and technological properties. *Acta Geodyn. Geomater.* **2**(2) (2005), pp. 151-155.

- [13] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. App. Math.* **11**(2) (1963), pp. 431-441.
- [14] A. Skauge, N. Fuller, L.G. Hepler. Specific heats of clay minerals: sodium and calcium kaolinites, sodium and calcium montmorrillonites, illite, and attapulgite. *Thermochemica Acta* **61**(1983), pp. 139-145.

Fundamento y diseño de un desalador térmico de agua de mar con recobro salino

José A. Ibáñez Mengual¹, Ramón P. Valerdi Pérez²
y José Antonio García Gamuz³

¹*Dpto. Física , Fac. Química. Campus de Espinardo.
Universidad de Murcia, 30071 Murcia.*

²*Dpto. Física Médica , Fac. Medicina. Campus de Espinardo.
Universidad de Murcia, 30071 Murcia.*

³*Colegio Diocesano Santo Domingo. Orihuela. 03300 Alicante.*

e-mail de contacto: labmem@um.es

Resumen

Se presenta el diseño de un desalador por efecto térmico no convencional, que puede permitir una producción eficiente tanto de agua dulce como de sal, a partir de agua de mar. El funcionamiento está basado en el control de las presiones de vapor. El diseño contempla dos compartimentos conectados, en uno de los cuales se produce la evaporación de agua de mar hacia una cámara de vacío, condensando el vapor de agua en el otro compartimento que contiene agua dulce. Ambos compartimentos se mantienen a diferentes temperaturas, mediante un sistema frío/calor, que utiliza el calor latente de condensación del agua evaporada.

1. Las presiones de vapor del agua de mar y del agua dulce

Entre 0 y 100°C, la presión de vapor del agua dulce es aproximadamente 1,84 % superior a la del agua de mar, aumentando esta diferencia con la temperatura [1,2] (Fig 1).

Si dos recipientes, uno con agua dulce y otro con agua de mar, a la misma temperatura en el rango considerado, se conectan por su parte superior, el agua dulce destilará en el recipiente de agua salada, a menos que el nivel libre de la primera estuviese muy por debajo del de la segunda, para compensar así hidrostáticamente, la diferencia de presiones de vapor. Si por algún procedimiento se eleva la presión de vapor del agua de mar, se invertirá el efecto, siendo este agua la que destilaría sobre el agua dulce. Esto se puede conseguir si la temperatura del agua dulce se mantiene por debajo de la temperatura del agua salada, en una cuantía adecuada (Fig 2).

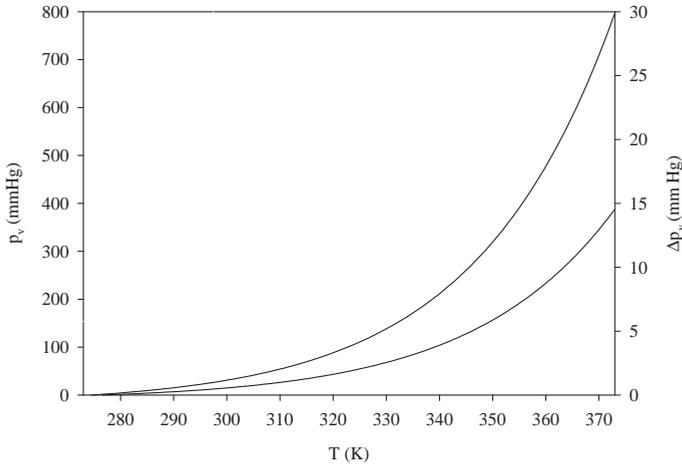


Figura 1: Dependencia con la temperatura, de la presión de vapor, p_v , del agua dulce y de la diferencia de presión de vapor, Δp_v , entre el agua dulce y el agua de mar, en el rango de temperaturas de 273 a 373 K.

2. Funcionamiento del sistema

Se trata de un diseño con dos cámaras (Fig 3), apoyado por un sistema frío/calor, que funcionaría de la siguiente forma. El agua de mar se hace fluir de manera continua hacia una de las cámaras, a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente T_a , donde esta temperatura se eleva ligeramente hasta un valor conveniente T_s . El agua dulce se mantiene en su cámara a temperatura ambiente. El agua de mar se evapora hacia la cámara de vacío que la conecta a la cámara del agua dulce, difundiéndose el vapor de agua a través de la misma y condensando sobre el agua dulce. El apoyo energético necesario lo aporta un sistema frío/calor, que puede ser del tipo compresión de vapor. Los gases disueltos en el agua de mar (fundamentalmente, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono) y que se liberan en el proceso de evaporación de ésta, se pueden evacuar de manera continua, al objeto de mantener el adecuado grado de vacío. Esta evacuación podría incluso no ser necesaria, al redisolverse estos gases en el agua dulce, aunque pueda resultar conveniente por problemas de corrosión. El agua dulce se bombeará desde el fondo de su cámara, a través de una salida adecuada, mientras que las sales no volátiles del agua de mar, se evacuarán formando parte de la salmuera, a través de otra salida de la primera cámara. Un montaje en serie de sucesivos dispositivos como el descrito, en los que como agua de alimentación cada uno recibe la salmuera del dispositivo anterior, permitirá el aumento de concentración de ésta, hasta la precipitación de las sales, que deberán retirarse del fondo del evaporador, mediante procedimientos mecánicos.

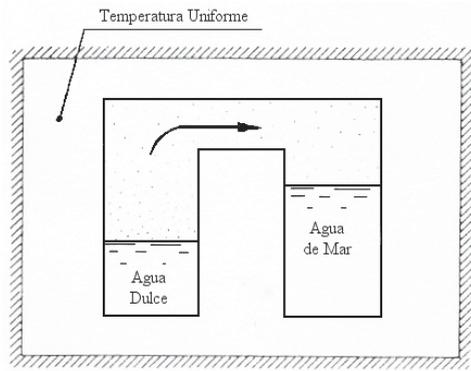


Figura 2: Dos recipientes que contienen agua dulce y de mar desaireadas y a la misma temperatura T ($273 < T < 373$) están conectados por su parte superior. El agua destila desde el recipiente con agua dulce al de agua de mar, a menos que la diferencia de niveles entre el agua dulce y el agua de mar fuese tal que compensase la diferencia de presión de vapor entre ambas.

3. Eficiencia energética del proceso

El sistema frío/calor es una termobomba que funciona actuando como foco frío el agua dulce a temperatura ambiente T_a y como foco caliente la de mar, cuya temperatura se pretende elevar hasta T_s (Fig. 4). En este sistema se produce una absorción de calor Q_a procedente de la condensación del vapor de agua a la temperatura T_a , liberándose el calor Q_s requerido para elevar la temperatura del agua salina de alimentación desde T_a a la temperatura T_s .

La eficiencia de la termobomba viene dada [3] por la ecuación

$$\varepsilon_t = \frac{|Q_s|}{|W|} = \frac{|Q_s|}{|Q_s| - |Q_a|} \tag{1}$$

que supuesto comportamiento ideal, se reduce a

$$\varepsilon_t = \frac{1}{1 - \frac{|Q_a|}{|Q_s|}} = \frac{1}{1 - \frac{T_a}{T_s}} = \frac{T_s}{T_s - T_a} \tag{2}$$

Puesto que la diferencia de temperaturas entre el agua dulce y la salada $T_s - T_a$ es pequeña, y tomando $T_s = 298$ K y $T_a = 293$ K, el sistema frío/calor ha de resultar altamente eficiente. En el supuesto de funcionamiento ideal, la termobomba del sistema, que tiene el agua salada como foco caliente y el agua dulce como foco frío, exhibiría una eficacia de valor 60. Llevado este resultado a la Ec (1), puede obtenerse $|Q_a|/|Q_s|$:

$$60 = \frac{1}{1 - \frac{|Q_a|}{|Q_s|}} \Rightarrow 1 - \frac{|Q_a|}{|Q_s|} = \frac{1}{60} \Rightarrow \frac{|Q_a|}{|Q_s|} = 1 - \frac{1}{60} = \frac{59}{60} \Rightarrow |Q_s| = \frac{60}{59} |Q_a| \tag{3}$$

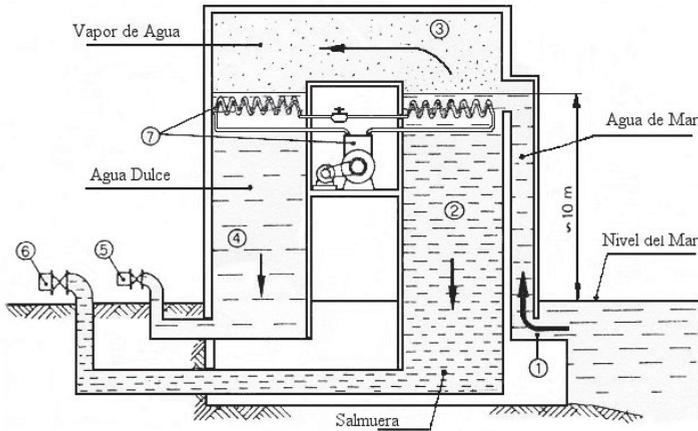


Figura 3: Diagrama esquemático simplificado del desalador térmico. Los números tienen el siguiente significado: (1), entrada de agua de mar; (2), cámara de agua de mar; (3), vapor de agua, gases de la atmósfera y cámara de vacío; (4), cámara de agua dulce destilada; (5), salida de agua dulce; (6), salida de salmuera; (7), bomba de compresión de vapor y sistema de refrigeración - calefacción. Un sistema de ventilación (no mostrado) mantiene una presión adecuadamente baja, en la cámara de vacío.

Para los calores Q_a y Q_s^* siendo este último el calor necesario para calentar una masa m_s de agua de mar desde T_a a T_s y para su posterior evaporación a esa temperatura, y Q_a el calor liberado en la condensación de la misma masa m_s de agua a la temperatura T_a , se tiene

$$Q_s^* = m_s c_e (T_s - T_a) + l_s (T_s) m_s \quad (4)$$

$$Q_a = l_a (T_a) m_s \quad (5)$$

Para 1 kg de agua a 293 K, Q_a vale 2454 kJ, mientras que el calor requerido para elevar la temperatura de 1 kg de agua salada 5 K y producir su evaporación a 298 K, Q_s^* vale 2461 kJ. Para alcanzar los resultados apuntados, se ha tomado para el calor específico del agua, un valor de 4.182 J/(g K) y para el calor latente de vaporización a 293 K y a 298 K, los valores 2453.8 kJ/kg y 2440 kJ/kg, respectivamente obtenidos de la Figura 4 [4]. Como $Q_s = 2495$ kJ, el dispositivo podría funcionar de forma satisfactoria en el rango térmico elegido, puesto que produce algo más de calor necesario para calentar y evaporar agua de mar a 298 K. Aunque en la práctica las eficacias serían más bajas, aun se daría una alta eficiencia energética.

4. Conclusiones

El dispositivo propuesto es conceptualmente simple y versátil, y como se ha visto perfectamente plausible desde el punto de vista energético, y aunque en cualquier proceso de destilación, la transferencia de calor es un factor crítico, de carácter limitante,

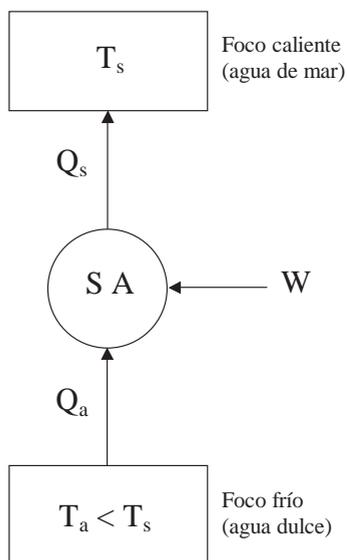


Figura 4: Esquema de una termobomba. SA representa el sistema activo y W es el trabajo suministrado al mismo en cada ciclo para su funcionamiento.

en nuestro caso, la regulación de esa transferencia es posible, ajustando el valor de la diferencia de temperaturas de operación y mediante variación del área de la superficie de transferencia. Por otra parte, las pérdidas caloríficas no deseadas, deberán controlarse mediante el aislamiento adecuado de las cámaras. Como las temperaturas de operación son próximas a la de ambiente, los problemas de precipitación cristalina [5], presentes en otros procesos de desalación por destilación, no se dan aquí.

El dispositivo puede funcionar con energías renovables, tales como la solar o la eólica, aparte de poder emplear otras fuentes industriales de calor residual de las que

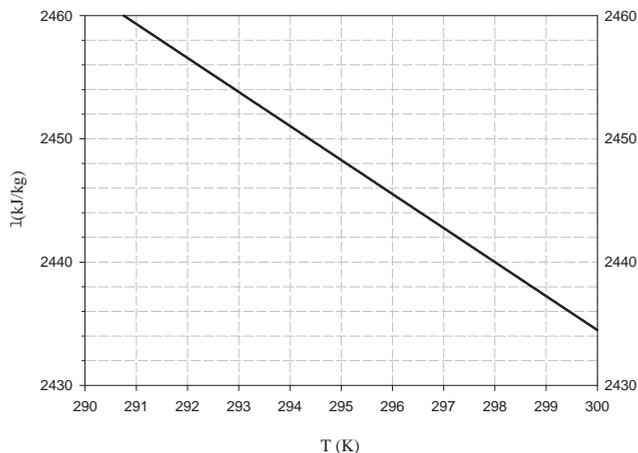


Figura 5: Dependencia del calor latente de vaporización del agua, l, con la temperatura, en el rango 290 a 300 K.

se pueda disponer. Con energía solar se puede calentar directamente el agua de mar o

generar, vía fotovoltaica, la energía eléctrica requerida por el sistema, al igual que con la energía eólica, que también podría usarse en el calentamiento, mediante un sistema de palas movidas por la acción del viento.

Bibliografía

- [1] K. S. Splieger. Salt-water purification. Plenum Press. Nueva York, 1977.
- [2] Handbook Chemistry and Physics, 86th ed. 2005-2006. CRC Press. Cleveland, 2005.
- [3] M. R. Ortega y J.A. Ibáñez. Lecciones de Física. Termología. Ed. DM. Murcia 2003.
- [4] N.B. Vergaftik. Tables of the thermophysical properties of liquids and gases. Hemisphere Pub.Co. Washington DC, 1975.
- [5] H.G.Heitmann, ed. Saline water processing. VCH. Winheim, 1990.

Análisis de la influencia de la concentración de albúmina en la viscoelasticidad de geles de surimi

Laura Campo y Clara Asunción Tovar

Dpto. Física Aplicada, Universidad de Vigo, Facultad de Ciencias, As Lagoas 32004
Ourense

e-mail de contacto: lcampo@uvigo.es

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de la viscoelasticidad de geles derivados de surimi mediante ensayos de reología dinámica. Para ello se han utilizado dos reómetros: un Bohlin CVO [1] que controla el esfuerzo aplicado a la muestra y otro RS600 de Haake que controla además la deformación y la velocidad de cizalla aplicadas.

Las muestras analizadas son dos tipos de *palitos de cangrejo* elaborados con surimi 1 procedente de Abadejo de Alaska, y surimi 3 de Merluza del Pacífico, a los que se le han añadido diferentes concentraciones de albúmina de huevo (1.5, 2 y 2.5 %).

A partir de ensayos de diferente naturaleza (ensayos de carga y recuperación y ensayos oscilatorios en función del tiempo) se han obtenido valores de *fuerza de gel*. De esta forma, se ha observado que a medida que la concentración de ovoalbúmina aumenta, la *fuerza de gel* se hace mayor, tanto para los *palitos 1* como para los 3. Sin embargo, cabe destacar que las muestras 1 necesitan menos cantidad de proteína de huevo para alcanzar valores óptimos de gelificación en comparación con las muestras 3. Este hecho permite concluir que existe una cantidad idónea de concentración de albúmina en torno al 2 % para los *palitos 1* y en torno al 2.5 % para las muestras 3. Destacando también una mejor calidad del surimi de Abadejo de Alaska frente al de Merluza del Pacífico.

1. Introducción

El surimi es un concentrado de proteínas miofibrilares de pescado con alta funcionalidad, generalmente procedente de Abadejo de Alaska (*Therama Chalcogramma*) y Merluza del Pacífico (*Merluccius Productus*). Sus principales propiedades son: la capacidad de formación de gel que le permite, con pequeñas variaciones, adquirir una gama variada de textura, y la capacidad de conservación durante largos períodos en estado congelado debido a la acción de crioprotectores [2].

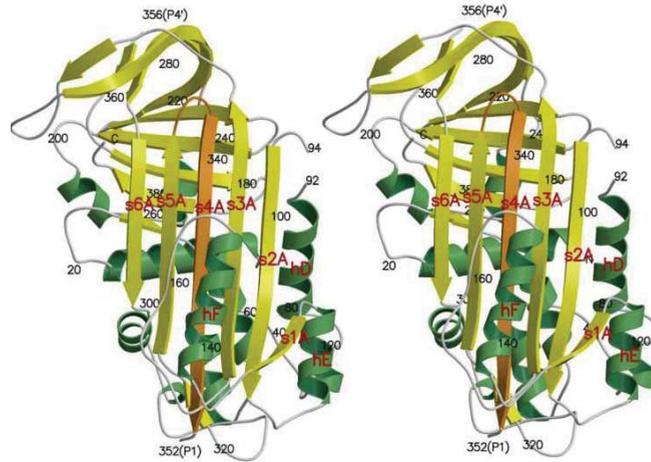


Figura 1: Estructura globular de la ovoalbúmina.

Los geles naturales son sustancias intermedias entre un sólido y un fluido, están formados por moléculas poliméricas o partículas submicroscópicas, que interactúan para formar una red tridimensional inmersa en un medio líquido. La gelificación ocurre cuando las condiciones son tales que las moléculas se agregan mediante una gran variedad de mecanismos, como enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas, que forman uniones covalentes (*geles químicos*); e interacciones físicas entre las cadenas: electrostáticas, fuerzas de van der Waals, hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno y puentes salinos, que contribuyen a la estabilidad del gel (*geles físicos*) [3].

Uno de los ingredientes que se añaden al surimi para formar la pasta característica de los *palitos de cangrejo*, es la ovoalbúmina. Esta proteína presenta una estructura globular, en contraposición con la miosina que es fibrilar (Figuras 1 y 2).

Sus propiedades funcionales, interacciones proteína-agua, proteína-proteína y proteína-lípido-agua, son importantes para la estabilidad de la estructura de gel. La diferencia de tamaño y forma de ambas proteínas favorece la capacidad de gelificación, y su efecto cemento incrementa los valores de tensión y deformación del surimi. Además, su gran capacidad de retención de agua favorece la formación final de una estructura reticular más compacta [4,5].

El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia de distintas concentraciones de ovoalbúmina (1.5, 2 y 2.5 %) en las magnitudes viscoelásticas (v.e.) de dos clases de palitos de cangrejo, elaborados con surimi 1 y 3. La nomenclatura utilizada es la siguiente: *1r*, *1k* y *1n* para los palitos elaborados con surimi 1 con 1.5, 2 y 2,5 % de ovoalbúmina respectivamente; y *3r*, *3k* y *3n* para los palitos 3 a las mismas concentraciones que para los 1.

2. Análisis de los resultados

2.1. Ensayo en barrido de tensión

Es un ensayo de carácter oscilatorio armónico, consiste en aplicar un esfuerzo de amplitud creciente a una frecuencia constante de 1 Hz. Se fija una deformación máxima del 100 %. El intervalo de tensiones programado es de 10 a 2500 Pa para

Miosina

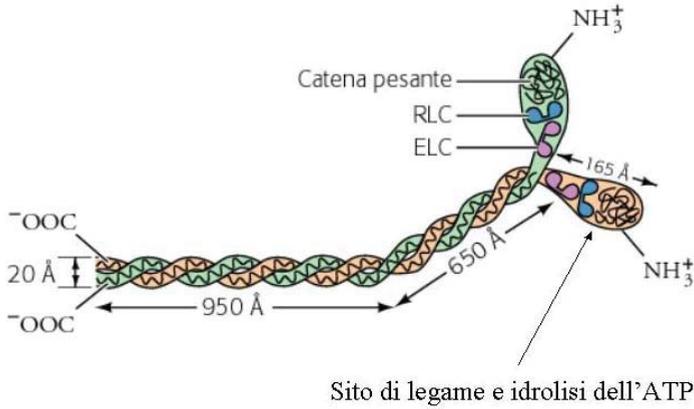


Figura 2: Estructura miofibrilar de la miosina.

Tabla 1: Parámetros físicos límites del intervalo v.e. lineal.

	σ_{\max} (Pa)	% $\gamma_{\max} \pm \text{D.E.}$	$(G^* \pm \text{D.E.}) \times 10^{-4}$ (Pa)
1r	300	1.92 ± 0.07	1.62 ± 0.06
1k	250	1.71 ± 0.06	1.60 ± 0.06
1n	250	1.40 ± 0.10	2.0 ± 0.2
3r	300	2.53 ± 0.10	1.18 ± 0.05
3k	330	1.75 ± 0.06	1.93 ± 0.07
3n	400	2.11 ± 0.09	1.89 ± 0.08

todas las muestras.

En las Figuras 3 y 4 se muestra el módulo complejo frente a la deformación. Se observa que para las muestras 1, los *palitos* con menor cantidad de albúmina presentan valores de G^* idénticos e intervalos de deformación mayores en contraposición con la 1n, que presenta valores significativamente menores de deformación y cuyos valores altos de G^* indican una estructura más rígida, consistente y quebradiza. Por el contrario, en las muestras 3, los *palitos* con mayor cantidad de albúmina muestran valores iguales de G^* , siendo la muestra 3r la que presenta un intervalo de deformación mayor que las restantes, reflejando de este modo una estructura más deformable y estable.

Estos resultados se corroboran con los límites característicos de la región lineal mostrados en la tabla 1.

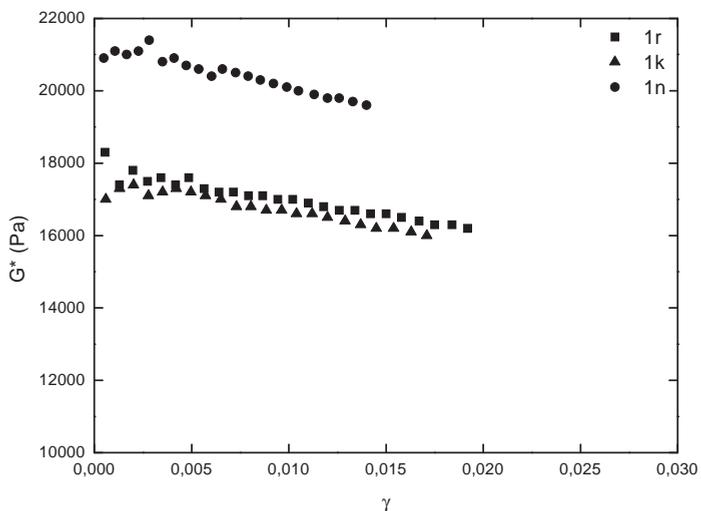


Figura 3: Influencia del contenido de albúmina en la amplitud del intervalo v.e. lineal, palitos 1 a 20°C.

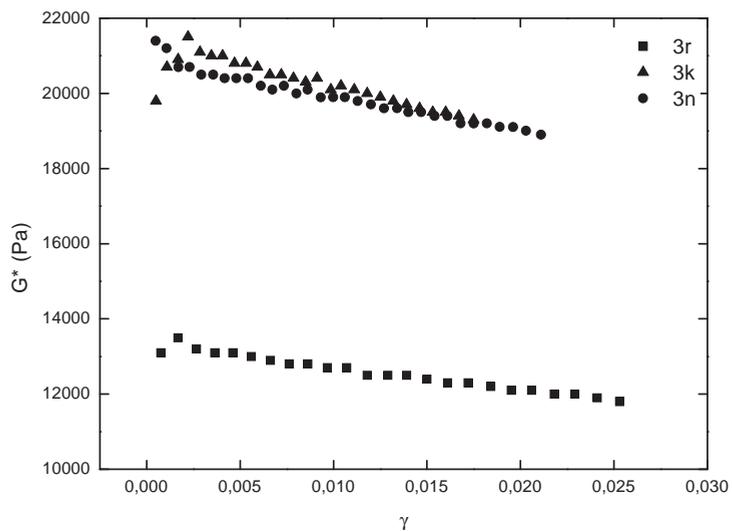


Figura 4: Influencia del contenido de albúmina en la amplitud del intervalo v.e. lineal, palitos 3 a 20°C.

Tabla 2: Valores de fuerza de gel y exponente de relajación, palitos 1 y 3 a 20°C.

Muestra	% albúmina	$(S \pm \text{D.E.}) \times 10^{-4} \text{ (Pa} \cdot \text{s}^n)$	$n \pm \text{D.E.}$
1r	1.5	1.267 ± 0.003	0.113 ± 0.002
1k	2.0	1.504 ± 0.004	0.114 ± 0.002
1n	2.5	1.710 ± 0.003	0.109 ± 0.001
3r	1.5	1.035 ± 0.002	0.110 ± 0.002
3k	2.0	1.284 ± 0.003	0.109 ± 0.001
3n	2.5	1.498 ± 0.003	0.112 ± 0.001

2.2. Ensayo de carga y recuperación

El siguiente test tiene carácter estático, es decir, se aplica una tensión continua durante un cierto tiempo (600 s en este caso) y después se retira el esfuerzo observando la respuesta del material en función de la capacitancia de carga ($J(t)$) durante otros 600 s. Las tensiones aplicadas son las siguientes: 85 Pa para la muestra 1r, 80 Pa para la 1k, 100 Pa para la 1n, 60 Pa para la 3r, 100 Pa para la 3k y 95 Pa para la muestra 3n, todas ellas se corresponden con una deformación del 0,5% para asegurar las medidas dentro del intervalo v.e lineal.

A partir de $J(t)$ se obtienen los valores de *fuerza de gel* (S) que se muestran en la tabla 2 según la ecuación 1:

$$G(t) = S \cdot t^{-n} \quad (1)$$

donde S es la *Fuerza de gel* y n el *exponente de relajación* [3].

Se observa que a medida que se incrementa la concentración de albúmina se incrementan también los valores de S , siendo las muestras 1 las que poseen mayores *fuerzas de gel*.

Este hecho refleja una mayor calidad estructural del surimi 1 de Abadejo de Alaska, ya que necesita menos cantidad de ovoalbúmina para conseguir una buena gelificación. En contraposición con el surimi de Merluza que precisa el máximo de concentración para conseguir resultados óptimos de gelificación.

Estos datos se pueden comparar con un estudio realizado anteriormente en nuestro laboratorio con *palitos* catalogados como buenos mediante análisis organolépticos, cuya fuerza de gel resultó de $1.41 \times 10^4 \text{ Pa s}^n$, permitiendo concluir la existencia de una concentración óptima menor del 2% para las muestras 1, al contrario para los *palitos* 3, el máximo de albúmina es insuficiente siendo la cantidad óptima próxima al 2,5%.

2.3. Ensayo de oscilación en función del tiempo

Es un ensayo oscilatorio a frecuencia y amplitud constantes durante un tiempo fijo (900 s). Este es el único ensayo realizado con el reómetro RS600. La elección de la frecuencia se ha obtenido a partir del espectro mecánico, de tal manera que la diferencia de los módulos v.e. presente similitud con el parámetro S . La deformación del 0,5% fijada en este ensayo permite asegurar que los datos obtenidos estén dentro del intervalo lineal. Según las Figuras 5 y 6, se observa como los módulos v.e. (G' y

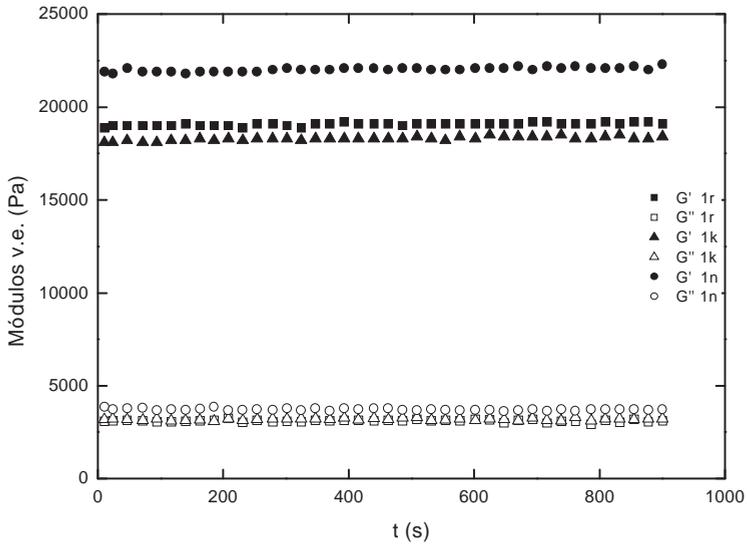


Figura 5: Evolución de los módulos v.e. con el tiempo, palitos *1* a 20°C.

G'') se mantienen constantes, esto es indicio de una gran estabilidad de esta clase de geles.

Las diferencias entre los módulos v.e. permiten expresar valores de fuerza de gel iguales a S (tabla 3). Ya que las diferencias entre el módulo elástico y viscoso cuantifica la mayor capacidad de almacenar energía con respecto a la capacidad de perderla.

2.4. Test de fluencia

Este tipo de ensayo es de carácter rotatorio, y consiste en aplicar un intervalo creciente de tensiones (de 20-1500 Pa para las muestras *1r*, *1k* y *1n*, y de 10-1000 Pa para las muestras *3r*, *3k* y *3n*) durante 10 minutos. En la Figura 7 se observa un punto

Tabla 3: Relación entre parámetros estáticos y oscilatorios a frecuencias óptimas.

Muestra	$[(G' - G'') \pm \text{D.E.}] \times 10^{-4}$ (Pa)	Frecuencia (Hz)	$[S \pm \text{D.E.}] \times 10^{-4}$ (Pa·s ⁿ)
1r	1.24 ± 0.13	0.2	1.267 ± 0.003
1k	1.5 ± 0.2	1	1.504 ± 0.004
1n	1.7 ± 0.2	0.4	1.710 ± 0.003
3r	1.2 ± 0.2	1	1.035 ± 0.002
3k	1.30 ± 0.06	0.15	1.284 ± 0.003
3n	1.57 ± 0.10	0.15	1.498 ± 0.003

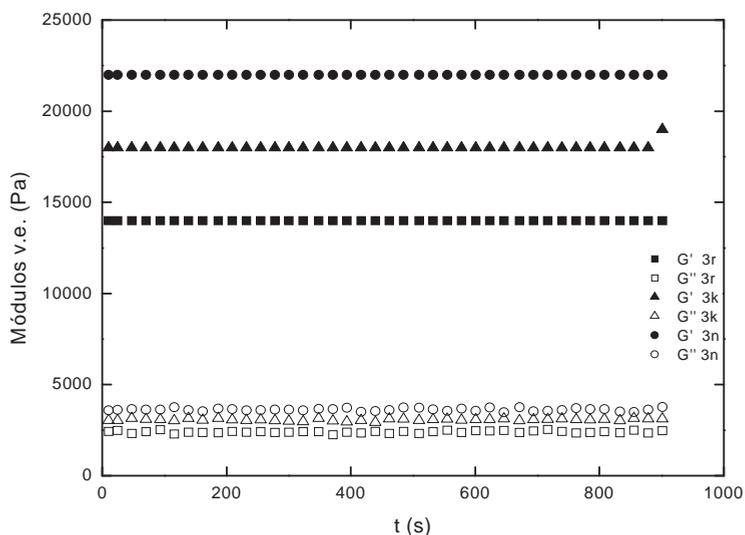


Figura 6: Evolución de los módulos v.e. con el tiempo, palitos 3 a 20°C.

máximo que se corresponde con el umbral de fluencia, que indica el punto crítico de tensión y viscosidad para cada muestra, a partir del cual la estructura colapsa.

Como se observa, los valores más bajos de los puntos críticos se corresponden con las muestras con menor cantidad de albúmina. Estas medidas están realizadas fuera del intervalo lineal y por lo tanto no son comparables con los datos obtenidos de los ensayos realizados hasta este momento. Destacar también que la concentración de albúmina no es suficiente para observar cambios significativos en esta clase de test.

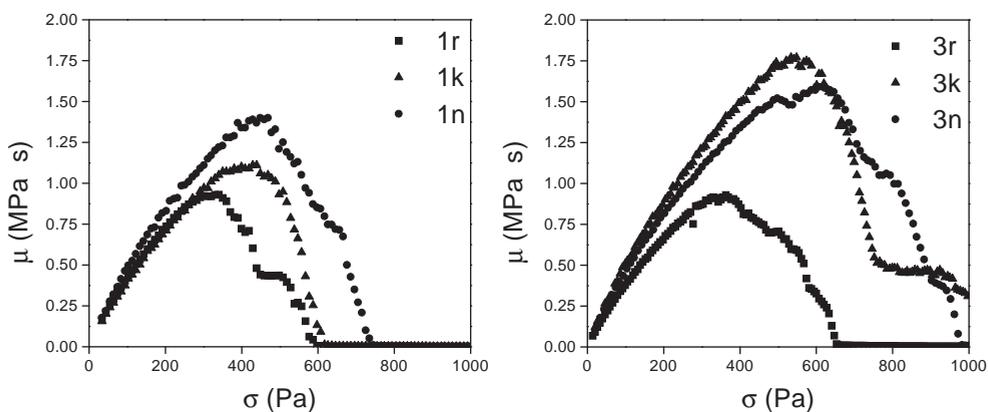


Figura 7: Curvas de fluencia: izquierda para las muestras 1 a 20°C, derecha para las muestras 3 a 20°C.

3. Conclusiones

Ensayos reológicos de diferente naturaleza (estáticos y dinámicos), han permitido obtener parámetros reológicos que proporcionan valores similares de *fuera de gel*.

Los valores de *fuera de gel* ponen de manifiesto la consistencia que proporciona la albúmina en las muestras, ya que a medida que se incrementa su concentración esta fuerza aumenta.

El hecho de que en las muestras 3 los palitos con mayor cantidad de albúmina presenten menos *fuera de gel*, ponen de manifiesto la mayor calidad de las muestras 1 sobre las 3. Ya que poca cantidad de albúmina es suficiente para el proceso de gelificación, mientras en las muestras 3 es necesaria una concentración máxima para alcanzar valores óptimos.

Estos resultados permiten concluir también, la existencia de una concentración óptima entre el 1,5 y el 2% para las muestras 1, al contrario que en las muestras 3, en las que el intervalo está comprendido entre el 2 y el 2,5%.

Bibliografía

- [1] Collyer, A.A. y Clegg, D.W. *Rheological measurement*. 2nd ed. Chapman & Hall, London, 1998.
- [2] Tejada, M. y Borderías, A.J. Productos derivados del surimi. *Rev. Agroquímica Tecnol. Aliment.*, 27 (2) (1987).
- [3] Lapasin, R. y Pricl S. *Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications*. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 1999.
- [4] Damodaran, S. y Paraf, A. *Food Proteins and their applications*. Marcel Dekker, Inc. New York. N.Y. USA, 1997.
- [5] Park, J.W. *Surimi and Surimi Seafood*. Marcel Dekker, Inc. New York. N.Y. USA, 2000.

Parte II

Ciencia y Tecnología de Membranas

Esta parte está dedicada a la memoria de Juan I. Mengual, Catedrático de Física
Aplicada de la Universidad Complutense de Madrid

Efecto de la distribución de tamaño de poro en la predicción de la permeabilidad de membranas hidrófobas: Destilación en membrana con gas de barrido

Mohamed Khayet y Jaime Rodríguez-López

*Dpto. Física Aplicada I, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense,
Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid
e-mail de contacto: khayetm@fis.ucm.es*

Resumen

Se ha estudiado el efecto de la distribución de tamaño de poro de dos membranas hidrófobas sobre la predicción de la permeabilidad y/o flujo de permeado considerando el proceso de destilación en membrana con gas de barrido. Se ha desarrollado un modelo teórico considerando la distribución de tamaño de poro de la membrana y el tipo de mecanismo de transporte a través de los poros. Se han comparado los resultados teóricos obtenidos para los flujos de permeado considerando por un lado la distribución de tamaño de poro, y por otro lado el tamaño de poro medio. A su vez estos resultados teóricos se han comparado con los valores experimentales. Para las dos membranas utilizadas, el comportamiento de los flujos de permeado teóricos es similar al del flujo de permeado experimental bajo diferentes condiciones de operación. Sin embargo, los flujos de permeado teóricos son mayores que los valores experimentales salvo en condiciones de flujos de permeado pequeños. Además el flujo calculado por medio de la distribución de tamaño de poro es siempre mayor que el flujo calculado con el tamaño de poro medio. Para altos flujos de permeado existe una mayor discrepancia entre los modelos teóricos y los resultados experimentales, siendo en este caso, el modelo basado en el tamaño de poro medio el que mejor predice los resultados experimentales.

1. Introducción

La destilación en membrana (DM) es una técnica de separación en la que la disolución líquida acuosa a tratar se pone en contacto directo con una cara de una membrana porosa e hidrófoba [1-4]. Debido a su carácter hidrófobo, el agua no puede penetrar dentro de los poros de la membrana siempre que la presión hidrostática aplicada a través de la misma sea menor que la presión de intrusión. Esta presión

es un parámetro característico de cada membrana ya que depende del tamaño de poro máximo y de su grado de hidrofobicidad. La diferencia de presiones de vapor entre ambos lados de los poros de la membrana es la fuerza motriz en este proceso de separación. Existen varias modalidades en la DM. En este trabajo, se aplica la destilación en membrana con gas de barrido (DMGB) usando aire para recoger el vapor de agua producido y agua pura como alimento para predecir la permeabilidad de la membrana. En esta configuración la membrana separa líquido (agua destilada) del gas (aire) que se mantiene a una temperatura más baja que la del líquido. El permeado se recoge fuera del módulo de membrana por medio de un condensador [1-4].

2. Desarrollo teórico

El sistema a estudiar es una membrana hidrófoba porosa que se encuentra entre dos cámaras. Por una circula agua destilada (a cierta temperatura) y por la otra circula el gas de barrido (a una temperatura más fría). Ambos fluidos circularán tangencialmente a la membrana como puede verse en la Figura 3. La diferencia de temperaturas dará lugar a una diferencia de presiones de vapor que generará un flujo de agua a través de la membrana.

El flujo de permeado J se puede escribir como [1-4]:

$$J = B\Delta P = B'\Delta P', \quad (1)$$

donde ΔP es la diferencia de presiones de vapor en el seno de los fluidos, $\Delta P'$ es la diferencia de presiones de vapor en la superficie de la membrana, B es el coeficiente de permeabilidad global (considerando las capas límite) y B' es el coeficiente de permeabilidad de la membrana.

Se debe mencionar aquí que el flujo de permeado es afectado por el fenómeno denominado polarización de temperaturas. Esto implica que existe un gradiente de temperaturas a lo largo del eje y perpendicular a la membrana. Como consecuencia, la temperatura en el seno del agua (T_w) y la temperatura del aire (T_a) es diferente a las correspondientes temperaturas en la superficie de la membrana (T'_w y T'_a). Este fenómeno se cuantifica con el denominado coeficiente de polarización de temperaturas [1-4]:

$$\Theta = \frac{T'_w - T'_a}{T_w - T_a} = \frac{\Delta T'}{\Delta T}. \quad (2)$$

En la referencia [3] se había desarrollado un modelo teórico para la configuración DMGB capaz de dilucidar los perfiles longitudinales de las temperaturas (T_w , T_a , T'_w y T'_a) en el mismo módulo de membrana utilizado en este trabajo. Las expresiones de los perfiles de temperaturas son los siguientes:

$$T_w(x) = T_{win} \left(\frac{T_{wout}}{T_{win}} \right)^{\frac{x}{l}}, \quad (3)$$

$$T'_w(x) = T_w(x) \frac{1}{\cos(\beta d)} - \frac{Q}{k_w \beta} \tan(\beta d), \quad (4)$$

$$T_a(x) = T_w(x) - \left[\Delta T_l - \frac{T_{wout} - T_{win}}{l\alpha} \right] \exp(\alpha(l-x)) - \frac{T_{wout} - T_{win}}{l\alpha}, \quad (5)$$

$$T'_a(x) = T'_w(x) - \frac{\lambda - B \left(\frac{dP}{dT} \right) \Delta H_v}{\lambda_m} (T_w(x) - T_a(x)). \quad (6)$$

La ecuación (7) se ha empleado para determinar la presión de vapor de agua en la superficie de la membrana:

$$P_v(T'_w) = \exp \left(23.1964 - \frac{38164.44}{T'_w - 46.13} \right). \quad (7)$$

La presión de vapor en el lado del aire se puede escribir en función de la presión total y el cociente de humedad, w , como sigue [5]:

$$P_v(T'_a) = \frac{wP}{w + 0.622}. \quad (8)$$

Sin embargo, w no es conocido a lo largo de la longitud del módulo. Este cociente se puede relacionar con el flujo de aire que circula a través del módulo de membrana cuya humedad si es conocida empleando la siguiente expresión [3]:

$$w = w_{in} + \left(\frac{JA}{\dot{m}_a} \right). \quad (9)$$

De las ecuaciones (1), (7), (8) y (9) se puede llegar a una ecuación de segundo grado del flujo de permeado, J (Ecuación 19).

En la expresión (1) también aparece el término B' que es el coeficiente de permeabilidad de la membrana. En este trabajo se calcula B' considerando por un lado el tamaño de poro medio y por otro la distribución de tamaño de los poros.

El coeficiente de permeabilidad, B' , depende del modelo de transporte de masa al que obedezcan las moléculas de vapor de agua dentro de cada poro por lo que debemos tener en cuenta los diferentes mecanismos posibles. Para ello en primer lugar se calcula el recorrido libre medio, λ_w , de las moléculas de vapor de agua que cruzan los poros de la membrana sometida a diferentes parámetros de operación, y se compara cada valor obtenido con el tamaño de poro [2,6].

$$\lambda_w = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \bar{p} \sigma_w^2}, \quad (10)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura media en el poro, \bar{p} la presión media en los poros y σ_w el diámetro de colisión (para el agua es 2.641Å).

Por otra parte, de acuerdo con las refs. [2,4,6], la naturaleza física del flujo de permeado a través de la membrana puede obedecer a diferentes modelos de transporte: tipo Knudsen, Poiseuille, Difusión molecular o combinaciones entre ellos.

Si el recorrido libre medio de las moléculas de vapor de agua en el poro es mayor que el tamaño de poro ($r < \lambda_w/2$), las colisiones molécula/pared del poro es la más

dominante en comparación con las colisiones molécula/molécula. Por consiguiente, el mecanismo de transporte es de tipo Knudsen.

Si el tamaño de poro es mayor que el recorrido libre medio de las moléculas de vapor de agua en el poro, las colisiones molécula/molécula son dominantes frente a las colisiones molécula/pared de poro. Por consiguiente el mecanismo de transporte es de tipo Poisseuille. Este mecanismo es aplicable cuando existe una diferencia de presiones hidrostáticas a través de la membrana [1].

Cuando la resistencia a la difusión en el poro es afectada por la presencia de aire atrapado en el mismo, especialmente cuando el tamaño de poro ($r > 50\lambda_w$), el modelo de transporte difusión molecular es el predominante.

El modelo de transporte combinado tiene lugar en condiciones intermedias entre el transporte tipo Knudsen y la difusión molecular cuando ambos mecanismos son aplicables.

2.1. Determinación del coeficiente de permeabilidad de la membrana utilizando el tamaño de poro medio (B'_m)

Se calcula B'_m local (en función de x) considerando que todos los poros de la membrana tienen un tamaño uniforme e igual al valor medio. Dependiendo de cada modelo de transporte citado anteriormente, las expresiones utilizadas son [4]:

1. Para el modelo de transporte tipo Knudsen:

$$B'_m = 1,064 \frac{\langle r \rangle \varepsilon}{\tau \delta} \left(\frac{M}{RT} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

donde $\langle r \rangle$ es el radio de poro medio, ε es la fracción de volumen vacío de la membrana, τ es la tortuosidad de los poros de la membrana, δ es el espesor de la membrana, M es el peso molecular del agua, R es la constante de los gases y T es la temperatura en el poro $\frac{(T'_w + T'_a)}{2}$.

2. Para el modelo de transporte tipo difusión molecular:

$$B'_m = \frac{1}{Y_{lm}} \frac{D \varepsilon}{\delta \tau} \frac{M}{RT}, \quad (12)$$

siendo Y_{lm} la fracción molar de aire y D el coeficiente de difusión del agua.

3. Para el modelo de transporte tipo combinado:

$$B'_m = \frac{M}{RT \delta} \left(\frac{1}{D_{1e}^k} + \frac{P_a}{D_{12e}^0} \right)^{-1}, \quad (13)$$

donde $D_{1e}^k = \frac{2\varepsilon \langle r \rangle}{3\tau} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$, $D_{12e}^0 = \frac{\varepsilon}{\tau} PD$, P_a es la presión del aire dentro del poro y P la presión total.

2.2. Determinación del coeficiente de permeabilidad de la membrana utilizando la distribución de tamaño de poro (B'_{dist})

Se calcula B'_{dist} local (en función de x) considerando cada poro de la membrana de modo individual ya que la membrana exhibe una distribución de tamaño de poro como se verá posteriormente.

Las expresiones utilizadas para cada tipo de transporte son las siguientes [6]:

1. Para el modelo de transporte tipo Knudsen:

$$B'_k = \frac{2\pi}{3} \frac{M}{RT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{r_k^3}{\delta\tau}, \quad (14)$$

donde r_k es el radio de poro que obedece al modelo de transporte tipo Knudsen.

2. Para el modelo de transporte tipo difusión molecular:

$$B'_D = \frac{\pi M PD}{RT P_a} \frac{r_d^2}{\delta\tau} \quad (15)$$

siendo r_d el radio de poro en la región difusión molecular, P_a la presión del aire dentro del poro, $PD = 1,895 \times 10^{-5} T^{2,072}$ y T es la temperatura en el poro.

3. Para el modelo de transporte tipo combinado:

$$B'_c = \frac{M\pi}{RT} \frac{1}{\delta\tau} \left[\left(\frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} r_c^3 \right)^{-1} + \left(\frac{PD}{P_a} r_c^2 \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (16)$$

siendo r_c el radio de poro que obedece al transporte tipo Knudsen y difusión molecular.

Finalmente, el coeficiente de permeabilidad de la membrana puede escribirse como la suma del coeficiente de permeabilidad de cada poro, que dependiendo de la relación del tamaño de poro con el recorrido libre medio adoptará una de las diferentes expresiones expuestas anteriormente. Por lo tanto el coeficiente de la membrana se expresa como:

$$B'_{\text{dist}} = \frac{NM}{\delta} \left[\sum_{j=1}^{m(r=0.5\lambda)} \left(\frac{32\pi}{9MRT} \right)^{1/2} f_j r_j^3 + \sum_{j=m}^{q(r=50\lambda)} \left(\frac{9MRT}{32\pi r_j} + \frac{RTP_a}{\pi PD} \right)^{-1} f_j r_j^2 + \sum_{j=q}^{n(r=r_{\text{máx}})} \frac{\pi PD}{RTP_a} f_j r_j^2 \right], \quad (17)$$

siendo f_j la fracción de poros con radio r_j , N el número de poros por unidad de área calculado como [6]:

$$N = \frac{\varepsilon/\tau}{\sum_{j=1}^n f_j \pi r_j^2}; \quad (18)$$

donde ($\varepsilon_s = \varepsilon/\tau$) es la porosidad superficial de la membrana.

Tabla 1: Características de las membranas: d , diámetro de poro medio; δ , espesor; σ , desviación estándar; τ , tortuosidad; ε_s , porosidad superficial; ε fracción de volumen de vacío.

Membrana	TF200	TF450
$d(\text{nm})$	233.38	491.67
$\delta(\mu\text{m})$	54.81	60.02
σ	1.07	1.10
τ	1.59	1.44
$\varepsilon_s(\%)$	43.18	44.65
$\varepsilon(\%)$	0.69	0.64

2.3. Determinación del flujo de permeado (J)

A partir de las ecuaciones (1,7-9), el flujo de permeado se escribe como sigue [4]:

$$J^2 + u J + s = 0, \quad (19)$$

siendo:

$$u = \left[\left((w_{in} + 0.622) \frac{\dot{m}_a}{A} \right) + B' (P - P_v(T'_w)) \right], \quad (20)$$

$$s = \left[B' \frac{\dot{m}_a}{A} [P w_{in} - P_v(T'_w) (w_{in} + 0.622)] \right], \quad (21)$$

donde $P_v(T'_w)$ indica la presión de vapor en función de la temperatura del agua en la superficie de la membrana.

En estas expresiones cuando se considera el tamaño de poro medio B' será igual a B'_m y el flujo de permeado calculado será J_m ; mientras que cuando se considera la distribución de tamaño de poro B' será igual a B'_{dist} y el flujo de permeado calculado será J_{dist} .

Cabe resaltar que el flujo obtenido J , en cualquiera de las dos situaciones, es un flujo local, es decir es dependiente de x . Para obtener el flujo de permeado global se aproxima $J(x)$ a un polinomio en x y se integra entre $x = 0$ y $x = l$ como sigue:

$$J = \frac{1}{l} \int_0^l J(x) dx \quad (22)$$

3. Parte experimental

3.1. Materiales

Se han utilizado dos membranas porosas e hidrófobas TF200 y TF450 de politerafluoruro de etileno (PTFE, Teflón) con soporte de polipropileno (PP). Las características de las membranas se pueden ver en la Tabla 1 y las distribuciones del tamaño de los poros en las Figuras 1 y 2 [7,8].

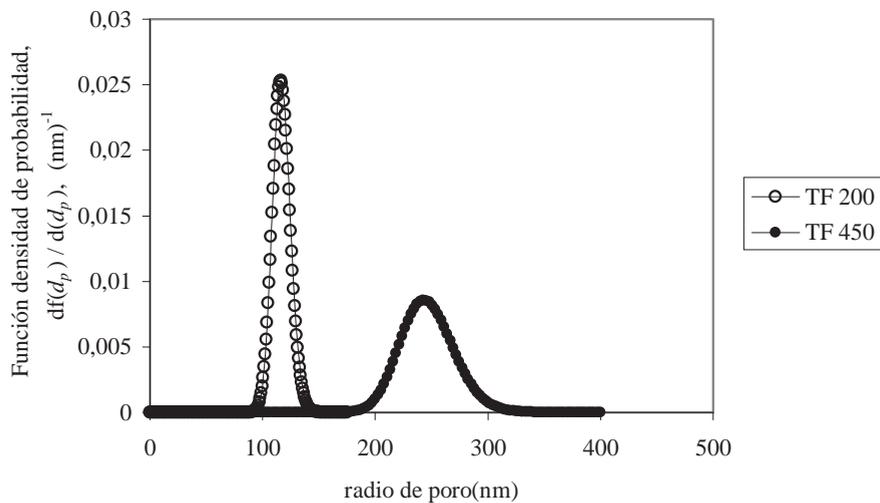


Figura 1: Distribución de tamaño de poro de las membranas TF200 y TF450.

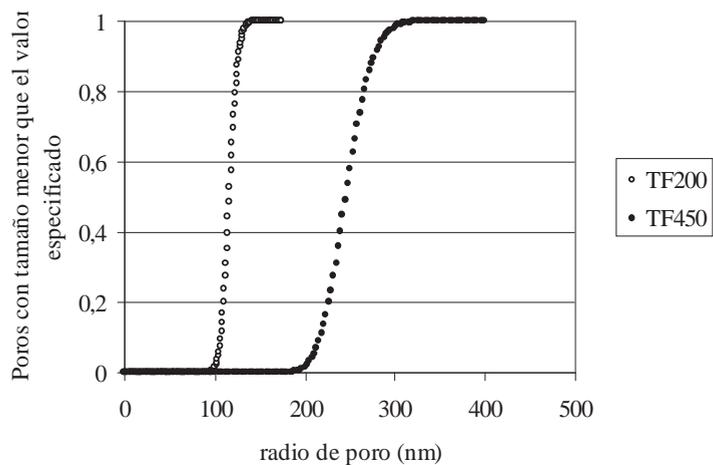


Figura 2: Distribución de tamaño de poro acumulativa de las membranas TF200 y TF450.

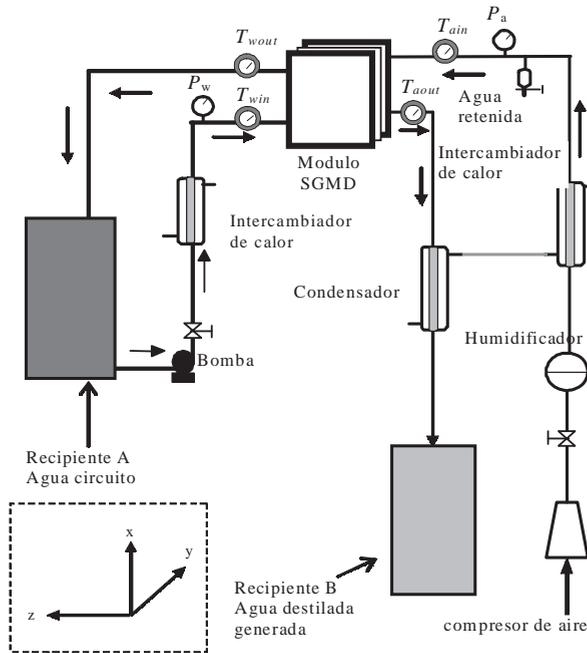


Figura 3: Montaje experimental utilizado en la configuración DMGB.

3.2. Montaje experimental DMGB

El montaje experimental utilizado para llevar a cabo los experimentos de DMGB se muestra en la Figura 3.

La parte central es un módulo de membrana plano Filtron Minisette suministrado por Gelman Science y modificado según nuestras necesidades. Consiste en una membrana colocada entre dos soportes metálicos y de silicona que generan dos cámaras por donde circulan los fluidos a ambos lados de la membrana. La membrana presenta un área efectiva de $56 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Las temperaturas a la entrada y salida del módulo de membrana tanto del agua como del aire se miden mediante sondas Pt 100 previa calibración con la sonda patrón (F250 MK II). La temperatura del agua y del aire se controla con ayuda de un intercambiador de calor. Para la circulación del líquido se utiliza una bomba (Masterflex 7549-40) y se mide el flujo de agua con un fluxímetro (Tecfluid 6001) con precisión del 2%. Se controla la presión de los dos fluidos a la entrada del módulo por medio de dos manómetros para evitar el mojado de los poros.

El flujo del gas de barrido (aire en este caso) se mantiene con un compresor (FIAC 1001, PS 11 bar) y se mide con un fluxímetro (Gilmont 51552) con precisión del 3%. Un humidificador se utiliza para humedecer el aire. Por último un condensador controlado por un termostato (Techne RB12A) se emplea para obtener el agua destilada. Todo el sistema está aislado para evitar pérdidas de energía hacia el exterior.

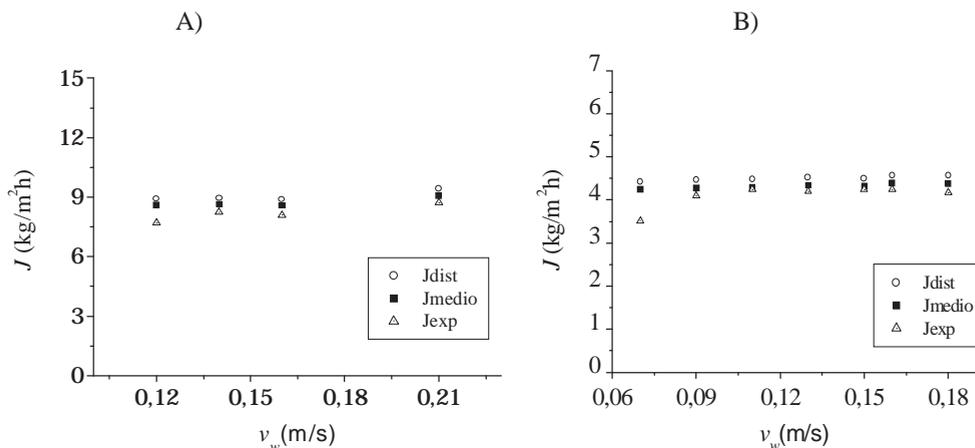


Figura 4: A) Flujo de permeado *vs.* velocidad del agua para la membrana TF450 con $T_{win} = 50^\circ\text{C}$, $T_{ain} = 20^\circ\text{C}$, $v_a = 1.52\text{m/s}$. B) *Idem* para la membrana TF200 con $T_{win} = 50^\circ\text{C}$, $T_{ain} = 20^\circ\text{C}$, $v_a = 0.82\text{m/s}$.

4. Resultados y discusiones

4.1. Efecto del flujo de agua

En este apartado se muestra a modo de ejemplo algunas gráficas (Figuras 4A y 4B) correspondientes a la influencia del flujo de agua, y por tanto de su velocidad de circulación, sobre el flujo de permeado. Gráficas similares fueron dibujadas utilizando otros parámetros de operación DMGB.

De la Figura 4 se observa que la dependencia del flujo de permeado, experimental y teórico, con la velocidad de circulación del agua no es muy significativa si se elimina el primer punto correspondiente a la velocidad de circulación de agua más pequeña. Este resultado es debido al hecho de que el flujo de agua ya ha alcanzado el régimen turbulento provocando una disminución muy importante del espesor de la capa límite térmica en el lado caliente de la membrana (alimento), y con ella, la disminución del efecto de la polarización de temperaturas, provocando que el flujo se mantenga constante. Cabe resaltar que en las Figuras 4A y 4B, el primer punto experimental está ligeramente más bajo que los demás. Esto puede ser porque el flujo de agua a esa velocidad todavía no ha alcanzado el régimen turbulento sino que se encuentra en transición entre el régimen laminar y turbulento.

Por otra parte, en las Figuras se observa que los flujos calculados considerando la distribución de tamaño de poro de las membranas son mayores que los flujos de permeado calculados a partir de los tamaños de poro medios que a su vez son mayores que los flujos experimentales. Este resultado puede ser atribuido a la consideración del sistema sin pérdidas para realizar los cálculos del flujo de permeado.

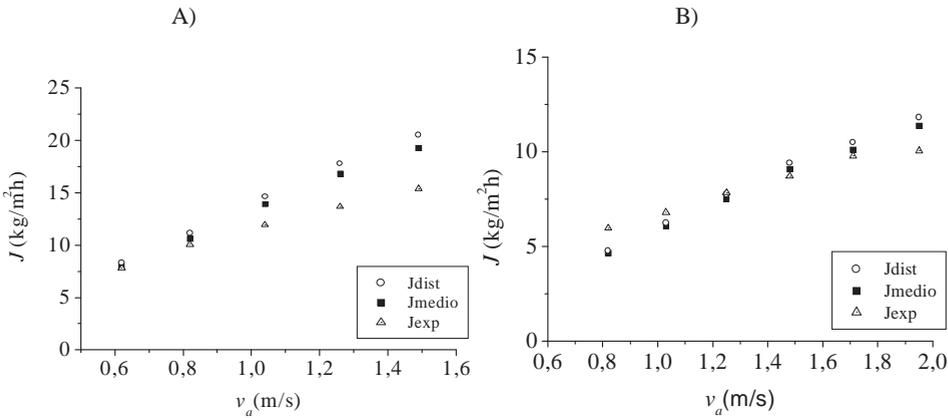


Figura 5: A) Flujo de permeado *vs.* velocidad del aire para TF200 con $T_{win} = 65^\circ\text{C}$, $T_{ain} = 20^\circ\text{C}$, $v_w = 0.16\text{m}/\text{s}$. B) *Idem* para TF450 con $T_{win} = 50^\circ\text{C}$, $T_{ain} = 20^\circ\text{C}$, $v_w = 0.19\text{m}/\text{s}$.

4.2. Efecto del flujo de aire

En este caso se presentan también a título de ejemplo un par de gráficas (Figura 5) correspondientes a las membranas TF200 y TF450.

Para las dos membranas, los flujos de permeado, teóricos y experimentales, aumentan a medida que aumenta la velocidad de circulación del aire. Al aumentar la velocidad de circulación de aire por el módulo de membrana, el flujo de permeado se hace cada vez más turbulento disminuyendo el espesor de la capa límite térmica en el lado de permeado de la membrana. Al disminuir el espesor de esta capa límite, el efecto de la polarización de temperaturas disminuye haciendo que la diferencia de temperaturas del aire entre la superficie de la membrana y el seno de la cámara de aire sea menor. En otras palabras, la temperatura del aire en la superficie de la membrana (T'_a) se aproxima a la temperatura del aire en el seno del aire (T_a) que es menor. Por consiguiente, la presión de vapor en la superficie de la membrana (lado del aire) disminuye, aumentando por lo tanto la diferencia de presiones de vapor y el flujo de permeado (ecuación 1).

Se destaca para la membrana TF450 que el flujo de permeado teórico para velocidades de circulación de aire menores a 1.2 m/s es menor que el flujo de permeado experimental. Para la membrana TF200, la desviación entre los valores de los flujos teóricos y experimentales es menor para velocidades de circulación de aire pequeñas.

El flujo de permeado calculado por medio de la distribución de tamaño de poro es mayor que los flujos calculados con el tamaño de poro medio. Esta diferencia entre los flujos de permeado teóricos se hace más grande a mayor velocidad de circulación de aire.

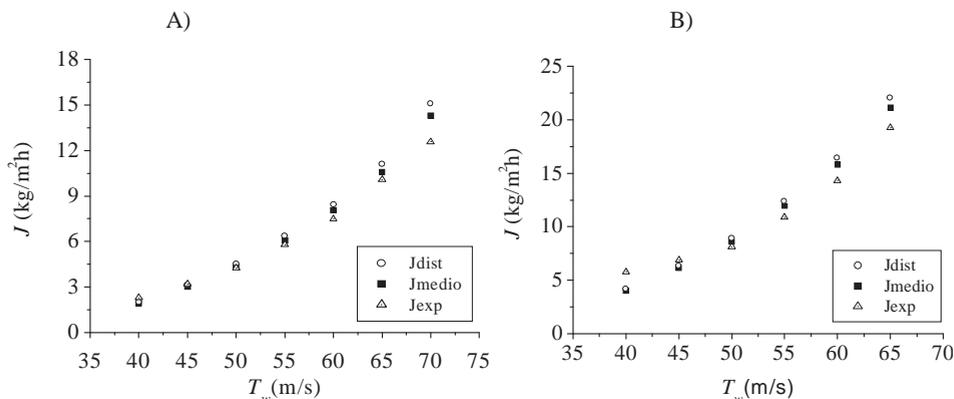


Figura 6: A) Flujo de permeado *vs.* Temperatura del agua para TF200 con $v_w = 0.15\text{m/s}$, $T_{\text{ain}} = 20^\circ\text{C}$, $v_a = 0.82\text{m/s}$. B) *Idem* para TF450 con $v_w = 0.15\text{m/s}$, $T_{\text{ain}} = 20^\circ\text{C}$, $v_a = 1.57\text{m/s}$.

4.3. Efecto de la temperatura del agua

Las Figuras 6A y 6B muestran, a modo de ejemplo, para cada una de las dos membranas la variación del flujo de permeado con la temperatura de agua.

Al estudiar el comportamiento de los flujos respecto a la variación de la temperatura del agua se ha visto, como era de esperar, que el flujo de permeado aumenta con la temperatura del agua. Este resultado reside en la dependencia exponencial de la presión de vapor del agua con la temperatura (Ecuación 7). De nuevo refiriéndonos a la ecuación (1), la diferencia de presiones de vapor aumenta provocando un aumento del flujo de permeado.

Se ha observado que el flujo calculado por medio de la distribución de tamaño de poro es mayor que el flujo de permeado calculado por medio del tamaño de poro medio. En algunos casos, para bajas temperaturas de agua, los flujos de permeado calculados teóricamente coinciden con los valores experimentales. Al aumentar la temperatura del agua la discrepancia entre los valores de los diferentes flujos de permeado aumenta. Para temperaturas de agua menores a 45°C y para la membrana TF450, se ha visto que los flujos de permeado teóricos son menores que los flujos de permeado experimentales.

4.4. Efecto de la temperatura del aire

Por último, se ha estudiado la influencia de la temperatura del aire sobre el flujo de permeado bajo diferentes condiciones experimentales. Las Figuras 7A y 7B presentan, como ejemplo, la variación del flujo de permeado con la temperatura del aire para las dos membranas TF200 y TF450, respectivamente.

Se ha visto un descenso del flujo de permeado con la temperatura del aire. Como se ha comentado anteriormente, este resultado está relacionado con la disminución de la presión de vapor de agua en la superficie de la membrana por el lado del aire, $P_v(T'_a)$. Otra vez se ha observado que el flujo de permeado teórico calculado por medio

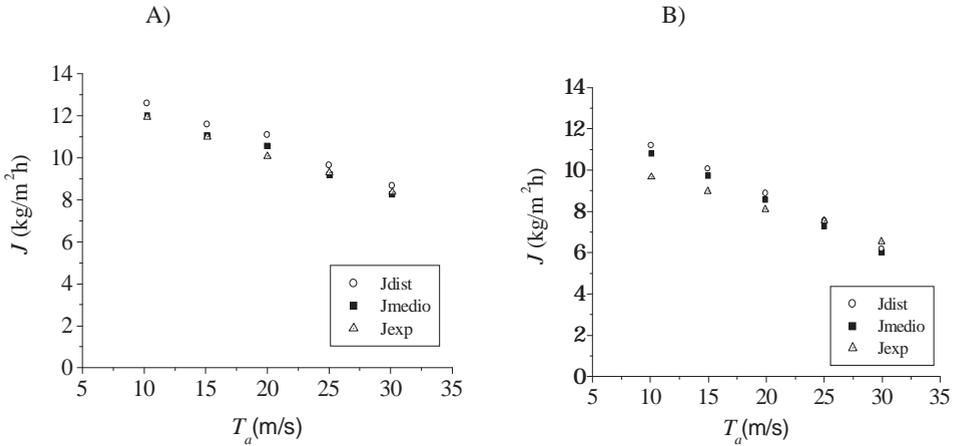


Figura 7: A) Flujo de permeado *vs.* Temperatura del aire para TF200 con $v_w = 0.14\text{m/s}$, $T_{win} = 65^\circ\text{C}$, $v_a = 0.73\text{m/s}$. B) *Idem* para TF450 con $v_w = 0.14\text{m/s}$, $T_{win} = 50^\circ\text{C}$, $v_a = 1.46\text{m/s}$.

de la distribución de tamaño de poro es mayor que el obtenido por medio del tamaño de poro medio. De hecho el comportamiento es similar que los casos anteriores, pero aquí cabe destacar que para la membrana TF200 en la Figura 7A, la desviación entre los flujos teóricos y los experimentales es muy pequeña.

4.5. Resumen de resultados

En las Figuras 8 y 9 se han resumido todos los resultados teóricos y experimentales obtenidos para las dos membranas TF200 y TF450. Los resultados obtenidos con el modelo teórico que considera el tamaño de poro medio se ajustan mejor a los resultados experimentales que los resultados calculados a partir de la distribución del tamaño de poro.

5. Conclusiones

El sistema que se ha estudiado consiste en un módulo formado básicamente por una membrana y dos cámaras adyacentes por los que se ha hecho circular agua por una de las cámaras y aire por la otra a una temperatura más fría, generando un flujo de permeado (destilación en membrana con gas de barrido, DMGB).

Se ha obtenido una expresión teórica para el flujo de permeado local y total considerando por un lado el tamaño de poro medio y por otro lado la distribución del tamaño de poro.

Se han comparado los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales y se ha observado que el comportamiento de los flujos de permeado teóricos es similar al del flujo de permeado experimental.

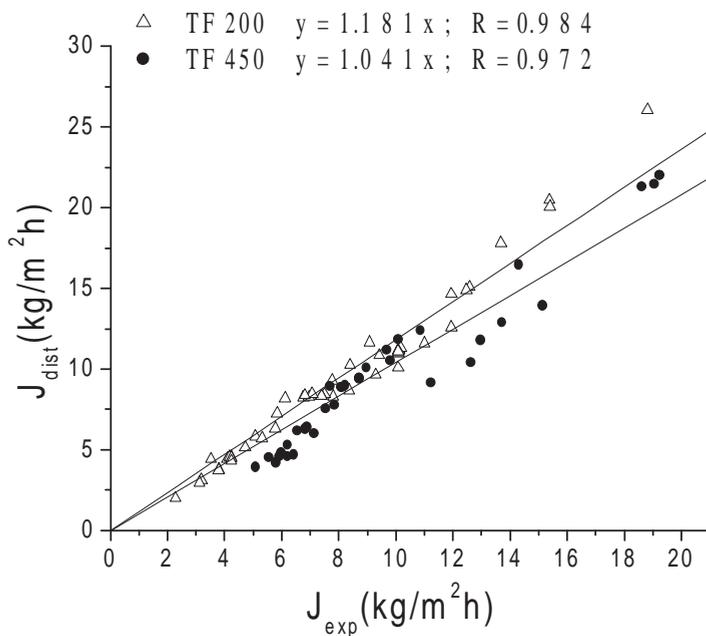


Figura 8: Flujo de permeado teórico calculado a partir de la distribución de tamaño de poro frente al flujo experimental para las membranas TF200 y TF450.

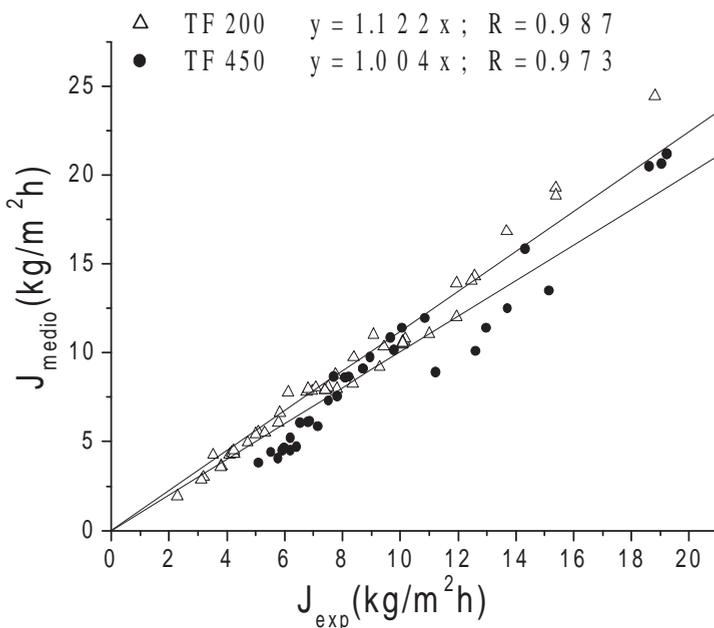


Figura 9: Flujo de permeado teórico calculado a partir del tamaño medio de poro frente al flujo experimental para las membranas TF200 y TF450.

Se ha observado que el flujo calculado por medio de la distribución de tamaño de poro es siempre mayor que el flujo calculado con el tamaño de poro medio.

Por lo general, se ha visto que los flujos de permeado teóricos son mayores que el flujo de permeado experimental salvo en condiciones de velocidades de circulación de aire y temperaturas de agua pequeños bajo los cuales los flujos de permeado experimentales llegan a ser mayores.

Se ha detectado diferencia en el valor del flujo de permeado calculado considerando la distribución de tamaño de poro de la membrana o el tamaño de poro medio. Para flujos de permeado pequeños, la coincidencia es mayor entre ambos flujos de permeado calculados y experimentales. Para flujos mayores existe una mayor discrepancia por un lado entre los valores teóricos y por otro lado entre los valores teóricos y los experimentales, siendo en este caso, el modelo basado en el tamaño de poro medio el que se acerca más satisfactoriamente a los resultados experimentales.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de Ministerio de Educación y Ciencia a través del proyecto PPQ 2003-03299.

Bibliografía

- [1] El-Bourawi, M.S., Ding, Z., Ma. R., Khayet, M., Review: A framework for better understanding membrane distillation separation process, *J. Membr. Sci.*, 285 (2006) 4.
- [2] Lawson, K.W., Lloyd, D.R., Review: Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, 124 (1997) 1.
- [3] Khayet, M., Godino, M.P., Mengual, J.I., Theory and Experiments on Sweeping Gas Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.* 165 (2000) 261.
- [4] Khayet, M., Godino, M.P., Mengual, J.I., Nature of Flow on Sweeping Gas Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, 170 (2000) 243.
- [5] ASHRAE, Brochure on Psy in: Fundamentals Handbook, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, New Cork, (1993).
- [6] Khayet, M., Velázquez, A., Mengual, J.I., Modelling Mass Transport Through a Porous Partition: Effect of Pore Size Distribution, *J. Non. Equilib. Thermodyn.*, 29 (2004) 279.
- [7] Khayet, M., Mengual, J.I., Direct Contact for Nuclear Desalination. Part I: Review of Membranes used in Membrane Distillation and Methods for their Characterisation, *Int. J. Nucl. Desalination*, Vol. 1, N^o. 4 (2005) 435.
- [8] Khayet, M., Mengual, J.I., Matsuura, T., Porous Hydrophobic/Hidrophilic Composite Membranes Application in Desalination using Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.* 252 (2005) 101.

Estudio de diferentes alternativas como membrana de intercambio iónico para su uso en pilas de combustible

Francisco José Fernández Carretero¹, Vicente Compañ Moreno¹,
Alfredo Quijano² y Evaristo Riande García³

¹*Dpto. Termodinámica Aplicada, ETSII, Universidad Politécnica de Valencia, 46022
Valencia.*

²*Instituto de Tecnología Eléctrica. 46980, Valencia*

³*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, (CSIC), 28006, Madrid*

e-mail de contacto: vicommo@ter.upv.es

1. Introducción

Las primeras membranas comerciales para aplicaciones industriales se desarrollaron en Alemania poco después de la segunda guerra mundial. Eran membranas porosas de nitrato de celulosa y acetato de celulosa que se usaban en microfiltración y ultrafiltración a escala de laboratorio [1]. En los años posteriores la tecnología evolucionó rápidamente, permitiendo la aplicación industrial de fenómenos conocidos, muchos años antes, como la diálisis, electrodiálisis, etc. El salto tecnológico en el desarrollo de membranas fue posible, en gran medida, gracias al desarrollo de membranas asimétricas. Estas membranas consisten en una capa densa muy fina que, situada en la parte superior, controla el transporte a través de una capa porosa inferior que sirve únicamente de soporte. En la actualidad las membranas artificiales se emplean en una amplia gama de procesos industriales. Una de las aplicaciones que más interés esta suscitando últimamente es el empleo de membranas de intercambio iónico para sistemas de generación eléctrica [2].

Los estudios de transporte en membranas revisten gran interés, interés que se inicia en la década de 1960 en que Loeb, en California, demostró la utilidad de membranas de celulosa para desalar agua bajo elevados gradientes de presión. Este proceso se denomina ósmosis inversa. La síntesis de membranas a base de materiales poliméricos con gran estabilidad química, mecánica y térmica (poliimididas, polisulfonas, etc.) propició la desalación por ósmosis inversa de agua a precios competitivos para uso familiar e industrial, desbancando el proceso de destilación flash utilizado tradicionalmente [1-4].

En las décadas de los ochenta también se puso de manifiesto la utilidad de la tecnología de membranas para la separación de gases, un proceso hasta entonces reservado a la industria criogénica. Hoy en día se utilizan membranas para obtener atmósferas oxidantes y reductoras a partir del aire, desodorización y de-humidificación del gas natural, separación de gases ligeros (helio, hidrógeno y dióxido de carbono) del gas natural, separación de propano de propeno, etano de etileno, etc. [5,6] Las membranas utilizadas están constituidas por polímeros rígidos con sustituyentes voluminosos y combinan una gran selectividad con elevada permeabilidad. Las elevadas temperaturas de transición vítrea de estos materiales reducen considerablemente los procesos de envejecimiento que disminuyen las prestaciones de las membranas poliméricas. Finalmente los procesos de pervaporación a través de membranas permiten la separación de los componentes de azeótropos [7].

Por otro lado, los polielectrolitos sintéticos centraron el interés de muchos investigadores por el potencial que ofrecían para separaciones iónicas en sus vertientes de resinas y membranas de cambio iónico. Las membranas se utilizaron en electrodiálisis para: a) desmineralización de disoluciones electrolíticas conteniendo únicamente solutos electrodiálizables, por ejemplo, desalación de aguas, y b) separación de un electrolito electrodiálizable de otro no electrodiálizable, por ejemplo, una proteína. El desarrollo y éxito de la ósmosis inversa en la desalación de aguas relegó un tanto el interés por la investigación en membranas de cambio iónico [8].

Hace unas cuatro décadas ya se propusieron las membranas de cambio protónico poliméricas (PEM), como polielectrolitos sólidos para pilas de combustible. Se destacaba como ventajas de estas membranas con respecto a las inorgánicas la facilidad de procesado, flexibilidad y buenas propiedades mecánicas [9]. No es, sin embargo, hasta las últimas dos décadas en que las pilas de combustible se revelan como alternativa económicamente atractiva para la generación de electricidad con potencial uso en la tracción de coches eléctricos. Este hecho ha despertado de nuevo un gran interés por las membranas de cambio iónico. En la actualidad se está poniendo un gran énfasis en el desarrollo de membranas iónicas que reúnan dos propiedades en principio antagónicas: elevada conductividad y gran selectividad (o permselectividad) al transporte de protones a su través. Dado que las pilas de combustible del tipo PEMFC operan a temperaturas cercanas a los 100 °C, las membranas deben exhibir, además, gran estabilidad química para su uso como pilas de combustible. Membranas de cambio iónico también pueden utilizarse como polielectrolitos en pilas secas [8].

2. Membranas de cambio iónico

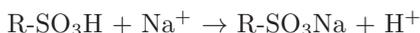
En general, una membrana de cambio iónica polimérica está constituida por un polímero entrecruzado que tiene grupos iónicos fijos, de tipo ácido o básico, covalentemente anclados a las cadenas poliméricas. En el primer caso las membranas son negativas, o de cambio catiónico, porque en presencia de agua el grupo fijo se disocia en un componente aniónico covalentemente unido a la membrana y otro catiónico, libre. En el segundo caso, las membranas de cambio iónico son positivas o de tipo aniónico; la parte positiva del grupo fijo está covalentemente unida a la membrana y la parte básica es móvil. Mientras que membranas de tipo catiónico y aniónico se utilizan en muchos procesos de separación iónica, en el caso de pilas de combustible

sólo se usan membranas de cambio catiónico dado que las membranas sólo actúan como electrolito a través del cual se difunden los protones producidos en la oxidación de combustible en el compartimento anódico. Por esta razón, en lo que sigue, nos centraremos a las membranas cambiadoras de catión o membranas negativas.

Según la naturaleza iónica de los grupos fijos, las membranas se clasifican en fuertes y débiles. Las membranas ácidas fuertes tienen en la mayoría de los casos grupos sulfónicos fijos ($-\text{SO}_3\text{H}$) cuyo aparente pK puede oscilar entre 0 y 1. Sin embargo, también se han desarrollado membranas de cambio protónico fuerte con grupos fosfónicos $-\text{PO}_3\text{H}_2$ fijos, donde $\text{pK}_1 = 2 - 3$ y $\text{pK}_2 = 7 - 8$. Las membranas ácidas con mayor pK , sintetizadas hasta la fecha, tienen grupos $-\text{CF}_2\text{SOOH}$ anclados en su estructura. En este caso, la gran electronegatividad de los átomos de flúor enlazados al carbono aumenta considerablemente la acidez del grupo fijo de tal forma que el pK puede alcanzar el valor de -6 . Las membranas de cambio catiónico débil tienen como grupos fijos residuos de ácidos débiles del tipo $-\text{COOH}$, cuyo pK cae en el intervalo $4 - 6$. Es de resaltar que el grupo $-\text{CF}_2\text{COOH}$ es fuerte ya que su aparente pK puede alcanzar un valor de 2 debido a la fuerte electronegatividad de los átomos de flúor unidos al carbono en posición en α con respecto al residuo ácido [10].

Desde un punto de vista práctico, las membranas de cambio iónico utilizadas como polielectrolitos en pilas de combustible deben reunir las siguientes características:

1. Capacidad de cambio iónico elevada. Esta propiedad se mide valorando los protones que se intercambian por otros cationes, por ejemplo iones sodio, en la reacción



2. Alta conductancia protónica. Esta es una de las principales propiedades que tienen que exhibir las membranas utilizadas como electrolitos en pilas de combustible.
3. Elevada permselectividad. Una membrana idealmente permselectiva es aquella en la que cada Faraday de corriente que pasa a su través transporta un equivalente de contraiones. Antes de continuar es conveniente señalar que se denominan coiones y contraiones, respectivamente, a los iones móviles del mismo y opuesto signo existentes en una fase de la membrana.
4. Baja electro-ósmosis. Por ejemplo, los protones u otros cationes que pasan del ánodo al cátodo en las pilas de combustible deben arrastrar poca agua.
5. Baja difusión libre de electrolito. Esta propiedad que es muy importante en procesos de separación, no lo es tanto en pilas de combustible.
6. Generalmente, las membranas de cambio iónico se utilizan en entornos químicamente hostiles lo que requiere que estén constituidas por materiales de elevada estabilidad química.
7. Gran resistencia mecánica y elevada estabilidad dimensional.

8. Elevada estabilidad térmica. Esta característica es muy importante en pilas de combustible.
9. Baja permeabilidad al combustible.

Muchas de estas propiedades enumeradas que optimizan el rendimiento de una membrana son mutuamente excluyentes. Por ejemplo, una elevada conductancia va en detrimento de la selectividad y de las propiedades mecánicas. Por consiguiente es necesario arbitrar soluciones de compromiso que optimicen las propiedades de las membranas iónicas [11-13]. Junto a la elevada conductividad protónica ($\sigma > 0.1$ S/cm a 80°C), la estabilidad mecánica y térmica son las propiedades más importantes en pilas de combustible. Es importante señalar que a temperaturas elevadas ($> 150^\circ\text{C}$) el platino tolera la presencia de alrededor del 1% de CO en el combustible.

Por razones que se discutirán más tarde relacionadas con fenómenos osmóticos, las membranas de cambio iónico hinchaban en medio acuoso, un proceso, que si es excesivo, puede afectar negativamente las propiedades mecánicas. Para evitarlo, las membranas de intercambio iónico se entrecruzan. Los puntos de entrecruzamiento disminuyen el tamaño molecular de las cadenas elásticas y, por ende, el grado de hinchamiento. Aunque el entrecruzamiento reduce la conductancia del polielectrolito, no siempre afecta muy negativamente a la permselectividad puesto que también disminuye el tamaño de los volúmenes internos que no están bajo la influencia de las cargas fijas. Dicho de otro modo, la densidad de entrecruzamiento óptima resulta de un compromiso entre una aceptable resistencia al transporte, permselectividad y propiedades mecánicas. Así pues lo más interesante es que las membranas combinen una excelente selectividad y una baja resistencia al transporte, alta resistencia física y larga vida media en las condiciones de uso.

2.1. Membranas homogéneas

Las primeras membranas de cambio iónico se desarrollaron en la década de los años 30 del pasado siglo por dispersión de resinas de cambio iónico en un polímero que actuaba como aglutinante. Estas membranas son de tipo heterogéneo. Las membranas homogéneas se caracterizan porque la distribución de grupos iónicos en la fase de la membrana es a nivel microscópico de tipo continuo. Aunque el interés por las membranas de tipo heterogéneo está creciendo en la actualidad, una gran parte del trabajo de investigación en membranas se ha realizado en membranas homogéneas.

Los materiales más atractivos por su estabilidad química para la preparación de membranas homogéneas utilizables en pilas de combustible están basados en polímeros perfluorcarbonados. Nafion es el nombre comercial de un polímero perfluorcarbonado con grupos sulfónicos en su estructura que hasta la fecha se ha utilizado con más frecuencia en pilas de combustible. Además del Nafion[®] de Dupont existe el Flemiom[®], otro polielectrolito perfluorado de Asahi. La estructura general de los polímeros fluorados puede verse en la Figura 1, donde se puede apreciar que el polímero contiene regiones hidrofóbicas ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) y otras hidrofílicas ($-\text{SO}_3\text{H}$).

Los valores de x , y , z pueden variarse a voluntad obteniendo de esta manera membranas de cambio iónico con propiedades diferentes. Estas membranas exhiben buenas propiedades electroquímicas y gran estabilidad química, pero tienen alto precio, presentan deficientes propiedades mecánicas y problemas ambientales debido a la

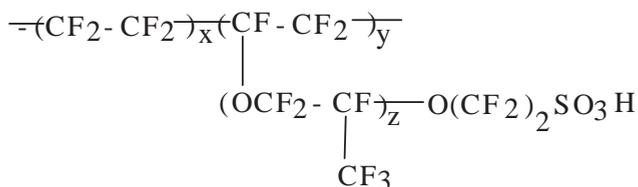


Figura 1: Estructura general de los polímeros fluorados.

dificultad de eliminación. Por otra parte, estas membranas solo son útiles en las pilas generadoras de electricidad que utilizan hidrógeno como combustible. Otros combustibles muy útiles, tales como el metanol, permean fácilmente a su través causando reacciones secundarias en el cátodo que disminuyen la eficiencia de las pilas.

El uso de polímeros no fluorados tales como poliésteres aromáticos, polibenzimidazoles, poliimidias, polisulfonas, poli(aril éter sulfonas) y policetonas, funcionalizadas con grupos ácidos, son opciones alternativas que despiertan el interés de los investigadores en este campo. Membranas con buenas prestaciones pueden ser preparadas a partir de poliarilen-eter-sulfonas [14]. Ionómeros constituidos por injerto de estireno sulfonado en poliestireno exhiben, en principio, propiedades electroquímicas aceptables para su uso en pilas de combustible o como polielectrolitos en baterías secas [15]. También se han descrito métodos para la síntesis de polímeros parcialmente fluorados por injerto por radiación γ de estireno en poli(fluoruro de vinilideno). El estireno injertado es posteriormente sulfonado [16]. Recientemente se ha publicado la síntesis de ácido 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno-2,7-disulfónico. La posterior reacción de este compuesto con 1,4,5,8-naftalenetetracarboxílico dianhidrido conduce a la formación de poliimidias sulfonadas que permiten la preparación de membranas de cambio iónico de conductividad elevada [17,18].

Todos estos polímeros se caracterizan porque tienen temperaturas elevadas de transición vítrea, buena estabilidad química y buenas propiedades mecánicas. La introducción de grupos fijos en la membrana puede realizarse a posteriori por sulfonación de la membrana mediante SO_3 , ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, sulfato de acetilo y otros métodos, dependiendo del tipo de membrana [19-23]. En la Figura 2 se esquematiza la sulfonación de polifosfaceno con grupos fenilo en los grupos laterales utilizando SO_3 como reactivo sulfonante. Este tipo de sulfonación directa se caracteriza porque la distribución de grupos sulfónicos en la membrana puede ser bastante heterogénea.

Se pueden sulfonar las cadenas moleculares por métodos más suaves como se esquematiza en la Figura 3 donde la polifenilsulfona se litia con butil litio.

La reacción posterior de los fenilos litiados con Bu Li permite introducir grupos sulfónicos en las polifenil sulfonas. Sin embargo, siempre que sea posible, es mejor sintetizar el polielectrolito a partir de monómeros funcionalizados, como se indica en el esquema de la Figura 4. Las membranas se obtienen en la mayoría de los casos por evaporación de disoluciones de los polielectrolitos.

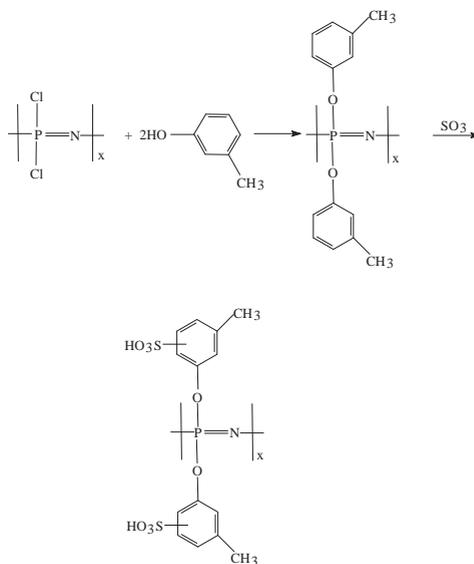


Figura 2: Descripción de la sulfonación de polifosfaceno con grupos fenilo en los grupos laterales.

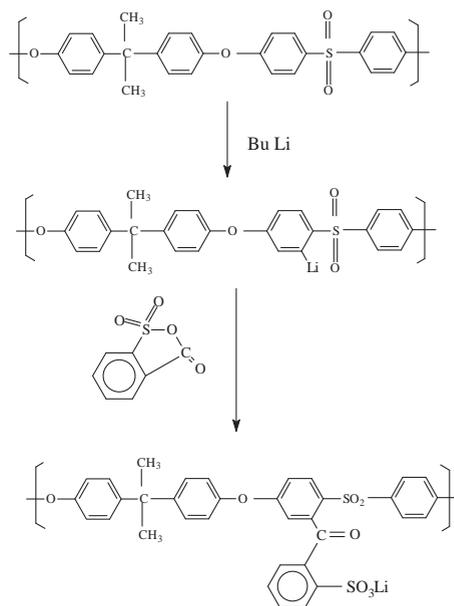


Figura 3: Estructura química de la polifenilsulfona litiada con butil litio.

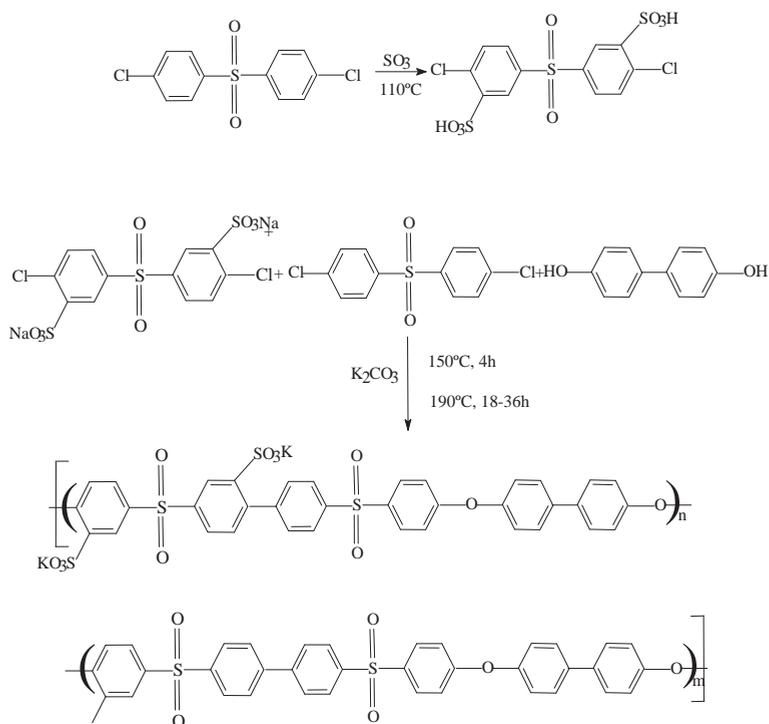


Figura 4: Síntesis de polielectrolitos a partir de monómeros funcionarizados.

2.2. Membranas heterogéneas

El desarrollo de membranas de cambio iónico heterogéneas ha despertado recientemente gran interés. Se han preparado membranas de cambio iónico dispersando resinas de cambio iónico comerciales, tipo poliestireno/divinilbenceno sulfonado, en polímeros perfluorados, tales como polifluoruro de vinilideno, que actúan como aglutinante [24]. También se han preparado mezclas de polielectrolitos y polímeros semicristalinos, por ejemplo EPDM sulfonado y polipropileno [25]. Aunque el polipropileno confiere estabilidad dimensional, la membrana se entrecruza ligeramente a posteriori con un peróxido para contrarrestar problemas osmóticos que pueden dañar su estabilidad mecánica.

Los principales obstáculos para la comercialización a gran escala de las pilas de combustible conteniendo electrolitos poliméricos son la baja conductividad protónica a bajas humedades relativas de las membranas de cambio catiónico conocidas, así como la elevada permeabilidad al metanol y las bajas propiedades mecánicas de estos materiales por encima de 130°C . Una posible solución a estos problemas puede estar en el desarrollo de membranas compuestas donde cargas en forma de partículas de muy pequeño tamaño se dispersan en el seno de la matriz polimérica. Como cargas se emplean sílica, heteropoliácidos, fosfatos metálicos laminares, y fosfonatos metálicos laminares. En este sentido se ha utilizado mucho la preparación de membranas con

fosfonatos de circonio de gran conductividad [2,26-28].

En general todas las membranas de utilidad para su uso como PEMFC consisten en un ionómero (que contienen grupos ácidos o superácidos $-\text{SO}_3\text{H}$) en las que se ha dispersado partículas sólidas inorgánicas u organo-inorgánicas. Por otra parte también se pueden obtener membranas conductoras a partir de una matriz polimérica no conductora porosa que se mezcla con ionómeros o con partículas de alta conductividad. En este sentido [29], Mauritz et al. han creado una gran variedad de nanocomposites compuestos por polímeros orgánico con óxidos inorgánicos con el fin de implementar la cantidad de absorción de agua en la matriz polimérica, disminuir la permeación al metanol e incrementar las propiedades mecánicas del polímero [30-32].

Nano y microcargas (dependiendo del tamaño de partícula del relleno) se utilizan en el desarrollo de membranas compuestas. Dos son los procedimientos usados para este propósito:

1. Dispersión de nano o micro partículas en una solución de ionómero, seguido de la eliminación del disolvente por evaporación.
2. Crecimiento de las partículas in situ en una membrana preformada o en una solución de ionómero.

Veamos a continuación algunos ejemplos de materiales empleados para la obtención de membranas compuesta de intercambio iónico.

Se han utilizado generalmente óxidos metálicos como cargas. Se han obtenido membranas poliméricas con silica o con circonia, estando estas sintetizadas de muchas y diferentes formas, bien mediante dispersión de partículas en una solución del ionómero o por deposición in situ del sólido en la matriz polimérica. Se han obtenido conductividades mayores que para el ionómero solo, mejorando también las propiedades en torno a 100°C , además de reducir la permeabilidad al metanol y al agua [33-36]. Los sólidos utilizados como cargas, además de ser electrocatalíticamente activos, poseen una acidez fuerte y una elevada conductividad protónica cuando se encuentran hidratados. Son apropiados como cargas en membranas para aumentar el número de portadores protónicos y además mejorar el carácter hidrofílico de las membranas [36].

Dentro del grupo de los fosfatos laminares, los ácidos fosfatoantimónicos presentan unas propiedades de hinchamiento similar al de las esmectitas y un fuerte carácter ácido, además de una alta conductividad protónica. Su incorporación a una matriz polimérica, como puede ser una polisulfona sulfonada, mejora la conductividad y disminuye la permeabilidad a gases y el hinchamiento respecto al polímero sin modificar. Dentro de este grupo se encuentran también fosfatos metálicos (IV) tales como el $\alpha\text{-ZrP}$. Este fosfato, no modifica el mecanismo de conducción de las membranas hidratadas. Sin embargo a temperaturas en torno a 130°C , el rendimiento de la membrana es mejor que sin el fosfato debido a la mayor retención de agua, además de disminuir el deterioro de la membrana [37].

Por último se encuentran los fosfonatos metálicos laminares. Hasta la fecha todavía no se han reportado resultados que indiquen la bondad de estos compuestos como cargas, habiendo incluso obtenido conductividades menores que para las membranas sin cargas [38]. Se han empleado también los fosfonatos como cargas de membranas poliméricas porosas, si bien esto viene limitado por las propiedades mecánicas,

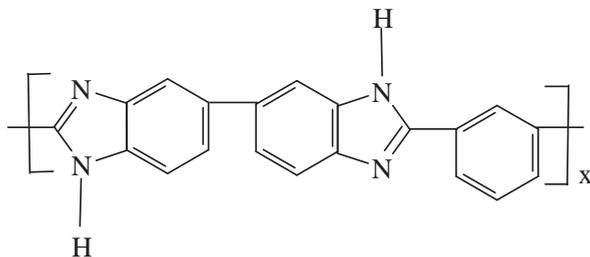


Figura 5: Estructura química del polibenzimidazol (PBI) ($pK = 5.5$).

flexibilidad y resistencia mecánica, de las membranas obtenidas. Superando esta limitación, el desarrollo de membranas híbridas por este método es muy interesante debido a la amplia variedad de membranas protónicas que pueden prepararse, muchas de ellas con un coste menor que el Nafion y con conductividades similares incluso en el rango de temperaturas 130-160°C.

Dentro del desarrollo de membranas para su uso en aplicaciones de pilas de combustible de intercambio iónico (PEMFC y DMFC) se está realizando últimamente un gran esfuerzo por sintetizar materiales que conjuguen todas las propiedades comentadas anteriormente. En este sentido nuestro grupo de investigación está trabajando en la preparación de membranas compuestas tales como: Nafion+Sílice fenil sulfonada, Nafion+Sepiolita fenil sulfonada, HSBR+Sílice fenil sulfonada, HSBR+ Sepiolita fenil sulfonada, con diferentes grados de sulfonación, (HSBR: Copolímero de bloque de estireno butadieno hidrogenado) [39-42].

2.3. Membranas polímero/ácido

Se han desarrollado membranas, con buenas perspectivas para pilas de combustible, basadas en polímeros que contienen funciones de tipo básico (grupos eter, amino o imino) que pueden ser dopados con ácidos fuertes tales como H_3PO_4 . Un polímero de este tipo es el polibenzimidazol (PBI) ($pK = 5.5$) (Figura 5).

La inmersión de membranas de este polímero en ácido fosfórico incrementa notablemente la conductividad y la estabilidad térmica de las mismas. Por ejemplo, el polímero dopado retiene buena resistencia mecánica hasta los 200 °C [43-44]. Dado que su módulo es tres veces superior al del Nafion, se pueden utilizar membranas de polibenzimidazol, de menor espesor que las de Nafion, y con reducida permeabilidad de hidrógeno. La permeabilidad de metanol en una membrana de polibenzimidazol dopado, de espesor 80 μm , es 1/10 de la de una membrana de Nafion de espesor 210 μm [45]. Se ha demostrado que estas membranas podrían utilizarse a temperaturas superiores a 150°C por lo que en principio las pilas de combustible serían tolerantes a concentraciones de CO del orden del 1% en hidrógeno. Se cree que ácido fosfórico dopante es retenido dentro de la matriz polimérica, seguramente debido a la fuerte interacción entre el ácido fosfórico y el PBI, que resulta en la protonación del nitrógeno de los grupos imino formando aniones que están ligados al polímero por fuertes enla-

ces de hidrógeno. La falta de datos de durabilidad impide saber si el ácido fosfórico es retenido largo tiempo en la membrana. Si esto no ocurriera, la conductividad se reduciría considerablemente.

2.4. Membranas preparadas por mezclas de polímeros

Siguiendo la idea de las membranas PBI/H₃PO₄, se han preparado polielectrolitos mezclando ionómeros ácidos y básicos que reaccionan entre si de acuerdo con el siguiente esquema



Como componente ácido de las mezclas se puede utilizar poli(eter-eter-cetona) sulfonada o poli(etersulfona) sulfonada mientras que polibenzimidazol es el componente básico. Las membranas presentan excelentes propiedades térmicas, ya que la temperatura de descomposición cae en el intervalo 270 – 350 °C, así como buena conductividad protónica. Sin embargo, las membranas tienen un durabilidad limitada, de sólo 300 h [46]. Otra mezcla investigada es la formada por poli(óxido de fenileno) sulfonado y poly(fluoruro de vinilideno). En este caso el componente no iónico mejora considerablemente la conductividad protónica de la mezcla. Se debe indicar que las prestaciones de estas mezclas en pilas de combustible a 45 °C son mejores que las membranas de Nafion 112 a la misma temperatura [47].

3. Conclusiones

Como consecuencia de la morfología, estructura química, preparación de las membranas, grado de sulfonación y tipo de cargas dispersas en la matriz, se observan diferentes fenómenos en las membranas de cambio iónico que incluyen permselectividad a cationes o aniones, generación de fuerzas electromotrices cuando separan disoluciones de la misma naturaleza pero diferente concentración, conductividad iónica, difusión de electrolito, fenómenos osmóticos y electro-osmóticos que implican transporte de agua, entre otros. Estos fenómenos que caracterizan el comportamiento electroquímico de las membranas de cambio iónico deberían de analizarse para saber si sus propiedades son optimas para su empleo como parte del ensamblaje membrana/electrodo (MEA), tal y como aparece descrito en la Figura 6.

Con la MEA formada el proceso inmediato sería el montaje de una monocelda para la generación de energía eléctrica.

Agradecimientos

Generalitat Valenciana por la beca del proyecto Grupos 03/030. Grupo de materiales compuestos y electroactivos del ICTP, CSIC. Grupo de caracterización de propiedades de nuevos materiales de la UPV. Instituto de Tecnología Eléctrica.

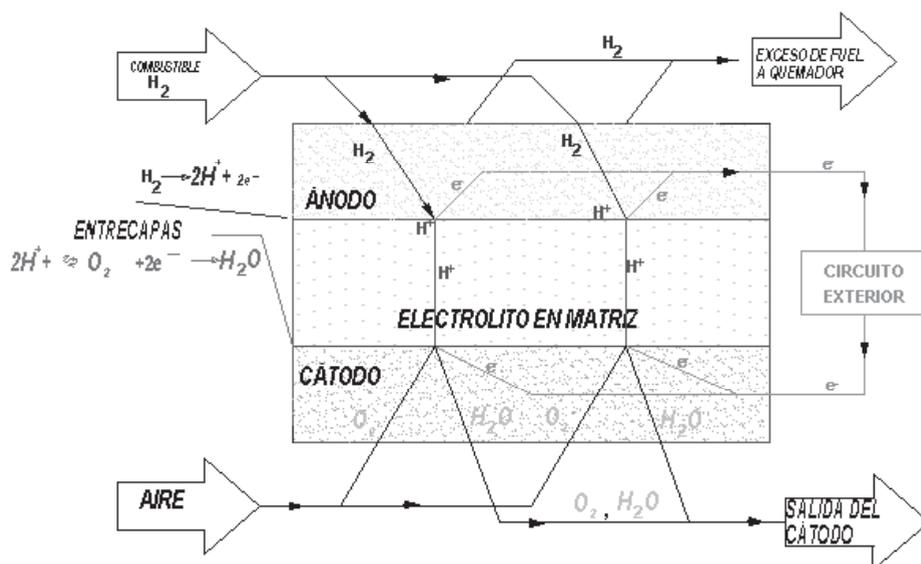


Figura 6: Esquema elemental de una MEA (Membrane Electrode Assembly) con la entrada de gases. Hidrógeno en el ánodo, aire u oxígeno en el cátodo, el electrolito en matriz se corresponde con la membrana de intercambio iónico. Nótese que las reacciones que tienen lugar en las interfases ánodo/membrana y cátodo/membrana también aparecen.

Bibliografía

- [1] W. Pusch, *Angew. Chem.*, 21, 660 (1982).
- [2] Alberti, G., Casciola, M. Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003, 33:129-154.
- [3] B. Baum, W. Holey and J.R. White in *Membrane Separation Processes*, Wiley and Sons, Inc., New York, 1962.
- [4] J. Cabasso, *Materialws Science of Syntetic Membranes*, D.R. Lloyd, Ed., ACS Symposium Series 269, American Chemical Society, Washington, D.C., 1985, pp.305-323.
- [5] Koros, W.J.; Paul, D.R.; *J. Polym. Sci: Phys. Ed.*, 14, 1903 (1976).
- [6] Aitken, C.L., Koros, W.J.; Paul, D.R.; *Macromolecules* 25, 3424 (1992).
- [7] Bondi, A.A.; *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, John Wiley and Sons, New York, 1968.
- [8] Sata T. *Ion Exchange Membranes. Preparation, Characterization, Modification and Application*. RSC Advancing the chemical sciences, UK, 2002.
- [9] H.P. Gregor, *Proc. Ann.Powers Sources Conf*, 15, 4 (1961).
- [10] Riande, E. in *Physics of Electrolytes*, Vol. 1, Academic Press, 1972.
- [11] Koter, S. Transport of simple electrolyte solutions through ion-exchange membranes-the capillary model, *J. Memb. Sci.* 206, 201 (2002)
- [12] Wihelm, F.G., Punt, I.G.M. van der Vegt, N.F.A., Strahmann, H., Wessling, M. Cation permeable membranes of blend of sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(sulfone),

- J. Memb. Sci., 199, 167 (2002)
- [13] Koter, S., Transport number of counterions in ion exchange membranes, *Separ. Purif. Technol.* 22 y 23, 643 (2001)
- [14] Zhang, L.; Chengson, M., Mukerjee, S. Oxygen permeation studies on alternative proton exchange membranes designed for elevated temperature operation, *Electrochim. Acta*, 48, 1845-1859 (2003)
- [15] Ding, J., Chuy, C., Holdcroft, S. A self-organized network of nanochannel enhances ion conductivity through polymers *Chem. Mat.* 13, 2231 (2001)
- [16] Ennari, J. Et al. *Macromol. Symp.* 146, 41-45 (1999)
- [17] Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Petiaud, R.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pinneri, M. *Polymer* 42, 359 (2001).
- [18] Cornet, N., Diat, O., Gebel, G.; Jousse, F.; Marsacq, D.; Mercier, R.; Pinneri, M. *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 3, 33 (2003).
- [19] Makowski et al. U.S. Patent, 4,184,988 22/01/80.
- [20] Guo, Q., Pintauro, P.N., Tang, H., O'Connor, S. *J. Memb. Sci.* (1999), 154, 175
- [21] Harrison, W. et al *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 41, 2264, 2003.
- [22] Genova-Dimitrova, P., Foscallo, D., Poinsignon, C., Sanchez, J.Y. *J. Memb. Sci.*, 185, 59 (2001)
- [23] Wiles, K.B., Bhand, V.A., Wang, F., McGrath, J.E. *Polym. Prep.* 2002, 43, 993.
- [24] M.L. López, V. Compañ, J. Garrido, E. Riande, J.L. Acosta, *J. Electrochem. Soc.*, 148, E372-E377 (2001)
- [25] Compañ, V.; Fernández-Carretero, F.J., Riande, E.; Linares, A., Acosta, J.L. *J. of The Electrochem. Society.* In press, 2006.
- [26] Yang, C. Srinivasan, S., Bocarsly A.B., Tulyani S., Benzinger J.B. A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes. *J. Membr. Sci.* 237 (2004) 145-161.
- [27] Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* 47 (2006) 2217-2262.
- [28] Hogarth, W.H.J., Diniz da Costa J.C. , (Max)Lu, G.Q. Solid acid membranes for high temperature ($> 140^{\circ}\text{C}$) proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 142 (2005) 223-237.
- [29] Hickner, M.A., Ghasemi, H., Kim, Yu S., Einsla B.R., McGrath, J.E. Alternative Polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chem Rev.* 2004, 4587-4612.
- [30] Mauritz KA, Payne JT. *J. Membrane Science* 2000; 168:39.,
- [31] Mauritz K.A., Storey R. F, Mountz D. A., Reuschle D. A.. *Polymer* 43, (2002) 4315-4323.,
- [32] Miyake, N.; Wainright, J.S.; Savinell, R.F.; *J. of The Electrochemical Society*, 148(8) A905-A909 (2001)
- [33] Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. of Membrane Sci.* 185 (2001) 29-39.
- [34] Kreuer, K.D., Fuchs, A., Spaeth, M., Maier, J. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids. *Electrochimica Acta*, Vol. 43 (1998) 1281-1288.
- [35] Dimitrova, P., Friedrich, K.A., Stimming, U., Vogt, B. Modified Nafion-based membranes for use in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 150 (2002) 115-122.
- [36] Buckley, A.; Stuetz, D.E.; Serad, G.A.; in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York, vol 11, 1988.

- [37] J.S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt. *J. Electrochem. Soc.* 142, L121 (1995)
- [38] M. Walter, K.M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Räu chle *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 67 (1999) (A).
- [39] Petropoulos, H. In *Advances in Membrane Phenomena and Processes*, A.M. Mika and T.Z. Winnicki, Eds., Wroclaw Technical University Press, Wroclaw, 1989.
- [40] Petropoulos, H, *J. Membr. Sci.*, 53, 229, (1990).
- [41] Fernández-Carretero, F.J., Compañ V., Riande, E., Berezina, N.P., Kononenko, N.A. *Artículo en preparación*, (2007a).
- [42] Fernández-Carretero, F.J., Compañ V., Riande, E., Sanchez, F., Acosta, J.L.. *Article en phase de publication* (2007b).
- [43] A. Buckley, D.E.Stuetz, G.A.Serad, in *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New Cork, Vol 11, 1988.
- [44] J.S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt. *J. Electrochem. Soc.* 142, L121 (1995)
- [45] Schlögl, R *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 1966, 70, 400; Helfferich, F. *Ion Exchange*, McGraw Hill, New Cork 1962.
- [46] M. Walter, K.M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Räu chle *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 67 (1999) (A).
- [47] Yamabe, Y., Seno, M. *Ion Exchange Resin Membranas*, Gihodo, Tokio, Japan, 1964; p.8.

Modelización del ensuciamiento de membranas en ultrafiltración de disoluciones de polietilenglicol

María Cinta Vincent Vela¹, Enrique Bergantiños Rodríguez², Silvia
Álvarez Blanco¹ y Jaime Lora García¹

¹*Dpto. de Ingeniería Química y Nuclear, Universidad Politécnica de Valencia,
C/Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia*

²*Instituto Superior Politécnico José. A. Echeverría (Cujae), Departamento de
Ingeniería Química, C/ 114, 19390 Marianano, Habana, Cuba.*

e-mail de contacto: mavinve@iqn.upv.es

Resumen

En este trabajo se comparan los resultados experimentales obtenidos en planta piloto con las predicciones realizadas por uno de los modelos más aceptados en ultrafiltración tangencial de macromoléculas, desarrollado por Song y Elimelech [1]. Los ensayos experimentales se llevaron a cabo con membranas tubulares cerámicas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5 KDa de umbral de corte molecular. Se varió la presión transmembranal, la concentración de alimento y la velocidad tangencial, manteniendo una temperatura constante de 25°C. Las disoluciones alimento utilizadas fueron disoluciones acuosas de polietilenglicol (PEG) de 35 KDa de peso molecular. El mejor ajuste entre el modelo y los resultados experimentales se produce para las experiencias llevadas a cabo con velocidad tangencial 1 m/s, para la cual es más probable que se forme capa gel.

1. Introducción

La descripción satisfactoria de un evento mediante un lenguaje matemático, cualquiera que sea su naturaleza, constituye una poderosa herramienta para la comprensión, predicción, control y optimización de resultados de dicho fenómeno.

Los modelos matemáticos permiten la obtención de información sin la necesidad de la realización de experimentos. Con su utilización es posible la optimización de un resultado manipulando, de acuerdo con el modelo, las variables experimentales que influyen en el fenómeno físico o químico. También son utilizados en la industria para el control de procesos productivos, para la simulación por ordenador, etc.

Las ecuaciones diferenciales a que dan origen los Principios de Conservación de la Masa, de la Energía y de la Cantidad de Movimiento, juegan un papel muy importante en el modelado de los procesos químico-físicos. La complejidad de los fenómenos dada

por el alto número de variables que inciden y su interrelación, constituye un reto a la modelización satisfactoria de dichos fenómenos. La Matemática constituye un elemento crucial en la formulación de los modelos y en el desarrollo de las herramientas requeridas para su resolución.

En los últimos quince años se han logrado notables avances en el conocimiento y modelización del proceso de ensuciamiento que provoca directamente el descenso de la densidad de flujo de permeado en los procesos de micro y ultrafiltración. No obstante, el conocimiento de los mecanismos fundamentales de ensuciamiento, de las variables influyentes y su interrelación, constituyen aún un campo de grandes expectativas con resultados insuficientes.

En la literatura sobre membranas se han publicado una cantidad considerable de trabajos dirigidos a estudiar los mecanismos de ensuciamiento y proponer modelos matemáticos que describen la interrelación entre la densidad de flujo de permeado y las variables: presión transmembranal, velocidad tangencial, concentración, tamaño de partículas, etc.

Los primeros modelos propuestos para predecir la disminución de la densidad de flujo de permeado con el tiempo y el establecimiento de un estado estacionario, fueron obtenidos mediante la teoría clásica de filtración. Los modelos de bloqueo de poros y formación de torta han sido empleados para describir este proceso; no obstante, debido a que no tienen en cuenta el efecto del flujo tangencial, estos modelos presentan la limitación física de predecir un continuo descenso del flujo de permeado hasta un valor final cero lo que no resulta real en el caso de la filtración tangencial en membranas.

Otros modelos atendiendo al comportamiento dinámico de este proceso han surgido posteriormente, entre otros pueden citarse:

1. Modelo de aplicación de la teoría de la ultrafiltración transversal en el caso dinámico [2].
2. Modelo dinámico de Song et al. para la ultrafiltración tangencial, que ha sido publicado y perfeccionado en varios artículos: [1,3-7].
3. Modelo dinámico de Bhattacharjee y Bhattacharya para la ultrafiltración controlada por la presión osmótica o por la capa gel indistintamente [8].
4. Modelo dinámico que combina el bloqueo de poros y la formación de capa gel [9].
5. Modelo dinámico para la formación de capa gel [10].

La aplicabilidad de estos modelos ha sido analizada por Vincent [11-16] en la ultrafiltración de polietilenglicol de 35 KDa de peso molecular utilizando membranas cerámicas tubulares.

Los trabajos llevados a cabo por Song *et al.* constituyen un aporte importante en la comprensión y en el modelado del ensuciamiento en micro y ultrafiltración. El modelo propuesto presenta un enfoque general del proceso para las etapas de formación de la capa de polarización y de la capa gel, introduciendo como hipótesis fundamentales el concepto de presión crítica y su relación con la formación de la capa

gel, además de dar continuidad a los trabajos de Wakeman [17] en lo referente a la formación y crecimiento de la capa gel por zonas sobre la superficie de la membrana.

Al igual que la mayoría de los modelos dinámicos propuestos, para su utilización se requiere conocer el valor de algunos parámetros clave que aún requieren su obtención por la vía experimental o deben ser estimados a través de ecuaciones clásicas cuya utilización ha sido extendida a estas aplicaciones pero su fiabilidad no resulta aún comprobada; tal es el caso de la concentración de la capa gel (C_g) y su resistencia intrínseca al flujo de permeado (r_c).

Este trabajo profundiza en el modelo dinámico de Song *et al.* puesto que se considera el modelo más integral y con mayores posibilidades de aplicación práctica.

2. Modelización

Song y Elimelech [1] publicaron una teoría basada en un enfoque con aspectos novedosos de la ultrafiltración tangencial, dirigido a lograr una mejor comprensión del establecimiento de la capa límite y del ensuciamiento por formación y crecimiento de la capa gel; además de proponer modelos matemáticos para la descripción del proceso de transición desde el estado no estacionario inicial propio del proceso de filtración tangencial hasta el estado estacionario final que se alcanza una vez que se forma la capa gel de espesor constante en toda la superficie de la membrana. Esta teoría y su validación fueron estudiadas en la ultrafiltración de suspensiones coloidales.

El modelo presupone la formación gradual de la capa gel, estableciendo dos zonas diferenciadas en la superficie de la membrana. La zona más próxima a la entrada de la disolución alimento donde se forma la capa gel más rápidamente y alcanza el estado estacionario antes que una segunda zona no-estacionaria que lo va alcanzando en la medida que el tiempo de operación transcurre. Existirá una frontera que se desplaza a lo largo de la membrana, que separa la zona estacionaria de la no-estacionaria.

Los autores formulan, para suspensiones de partículas coloidales uniformes y esféricas, el Número de Filtración como el parámetro adimensional:

$$N_F = \frac{4\pi a_p^3}{3kT} \Delta P_c N_F = \frac{4\pi a_p^3}{3kT} \Delta P_c \quad (1)$$

donde a_p es el radio de la molécula; k es la constante de Boltzman; T es la temperatura absoluta y ΔP_c es la pérdida de presión debido a la capa de polarización.

La pérdida de presión en la capa de polarización puede alcanzar un valor máximo o crítico, ΔP_{cc} , a partir del cual comienza la formación de la capa gel como respuesta del sistema para absorber el exceso de presión impuesto. A este valor de presión se le denomina presión crítica, y número de filtración crítico, N_{FC} , al valor asociado a través de la Ec. (1). Cuando la presión aplicada es menor que la presión crítica, solamente existirá una capa de polarización sobre la superficie de la membrana cuya máxima concentración será inferior a la concentración de la capa gel, C_g . Al imponer una presión transmembranal (PTM) superior a la presión crítica, la máxima concentración en la superficie de la membrana alcanza el valor de C_g y comienza la formación y crecimiento de la capa gel.

El número crítico de filtración queda definido [4] según la Ec. (2):

$$N_{FC} = \int_0^{\theta_{GV}} \frac{1 + \frac{2}{3}\theta^5}{1 - \frac{3}{2}\theta + \frac{3}{2}\theta^5 - \theta^6} 3\theta^2 d\theta \quad (2)$$

donde $\theta = C_V^{1/3}$ siendo C_V la concentración expresada en tanto por uno en volumen. Se requiere del conocimiento de la concentración en la capa gel, C_{GV} para evaluar el número crítico de filtración.

Al número crítico de filtración se le atribuye un sentido físico, dado por la relación entre la energía necesaria para transportar una partícula desde el seno de la disolución hasta la superficie de la membrana y la energía térmica de la molécula. Cuanto mayor sea el valor del número crítico de filtración, mayor es la necesidad energética para transportar una partícula hasta la superficie de la membrana.

Una vez hallado el número crítico de filtración mediante la Ec. (2), puede calcularse el valor de la ΔP_{cc} haciendo uso de la Ec. (1).

Según el modelo [6] para procesos controlados por la resistencia de la capa gel, el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario, t_{est} , en el cual el espesor de la capa gel y la densidad de flujo de permeado estabilizan su valor en el tiempo, puede calcularse mediante la Ec. (3):

$$t_{est} = 0.351 \left(\frac{L}{D^2\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{C_g}{C_o} \right)^{1/3} \left(\frac{\Delta P - \Delta P_c}{r_c} \right) \quad (3)$$

donde L es la longitud de la membrana, D es el coeficiente de difusión del soluto, C_g y C_o son las concentraciones de la capa gel y de la alimentación respectivamente, ΔP es la diferencia de presión transmembranal, r_c es la resistencia intrínseca de la capa gel y γ es el valor del gradiente de velocidades.

El valor de la resistencia específica de la capa gel se estima mediante la ecuación de Kozeny Carman (Ec. (4)) para flujo a través de medios porosos:

$$r_c = \frac{45\mu(1-\epsilon)^2}{a_p^2 \epsilon^3}, \quad (4)$$

donde μ es la viscosidad dinámica del permeado, $\epsilon = (1 - C_{GV})$ es la porosidad de la capa gel y a_p es el radio de la molécula de soluto.

Para un tiempo $t < t_{est}$ la densidad de flujo de permeado en la región de no-equilibrio de la membrana, $J(t)$, viene dada por la Ec. (5):

$$J(t) = \frac{(\Delta P - \Delta P_c)}{\mu R_m} \left[1 + \frac{2r_c(\Delta P - \Delta P_c)C_o}{\mu^2 R_m^2 C_g} t \right]^{1/2} \quad (5)$$

Y la localización de la frontera entre la zona que ha alcanzado el equilibrio y la zona que aún no lo ha hecho, $x(t)$, viene dada por la Ec. (6):

$$x(t) = 4.81 (D^2\gamma) \left(\frac{C_o}{C_g} \right)^{1/2} \left(\frac{r_c}{\Delta P - \Delta P_c} t \right)^{3/2} \quad (6)$$

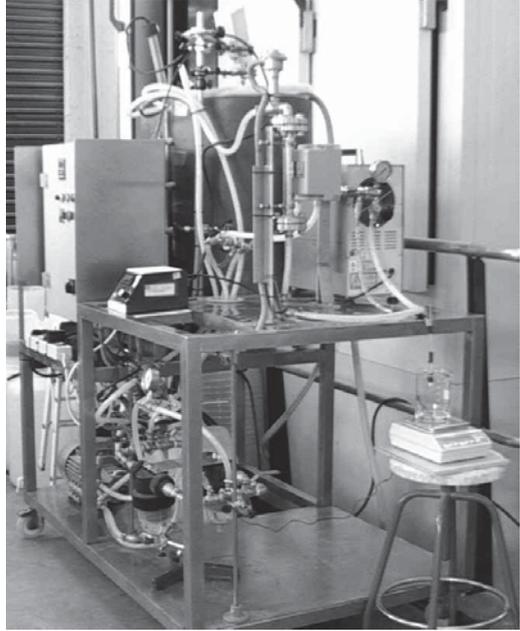


Figura 1: Planta piloto de ultrafiltración con membrana tubular.

La densidad promedio de flujo de permeado a lo largo de la membrana, $J_m(t)$, y en dependencia del tiempo cuando $t < t_{est}$, viene expresada como:

$$J_m(t) = \frac{1.31}{L} \left[\frac{C_g D^2 \gamma}{C_o} x(t)^2 \right]^{1/3} + \frac{L - x(t)}{L} J(t) \quad (7)$$

Cuando $t > t_{est}$ ocurre que: $x(t) = L$, y se alcanza la condición de densidad de flujo de permeado límite, J_{lim} , que resulta independiente del nivel de presión adoptada.

$$J_{lim} = 1.31 \left[\frac{C_g D^2 \gamma}{C_o L} \right]^{1/3} \quad (8)$$

3. Materiales y métodos

Los experimentos de UF fueron realizados en la planta piloto que se muestra en la Fig. 1 y cuyo esquema se presenta en la Fig. 2, la que fue expresamente diseñada para esta investigación en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia.

La planta consiste en dos circuitos: uno para la circulación de la disolución alimento y el otro para la circulación de la disolución de limpieza. Como se puede apreciar en el esquema de la Fig. 2 la planta dispone de dos tanques, uno para la disolución alimento y el otro para la disolución de limpieza. El tanque de alimentación está dotado de un agitador para homogenizar la disolución alimento. Un filtro (F1) de 100 micrómetros está situado con el objetivo de proteger la bomba de pistones de velocidad variable (BA). La bomba está dotada de una válvula de seguridad para prevenir

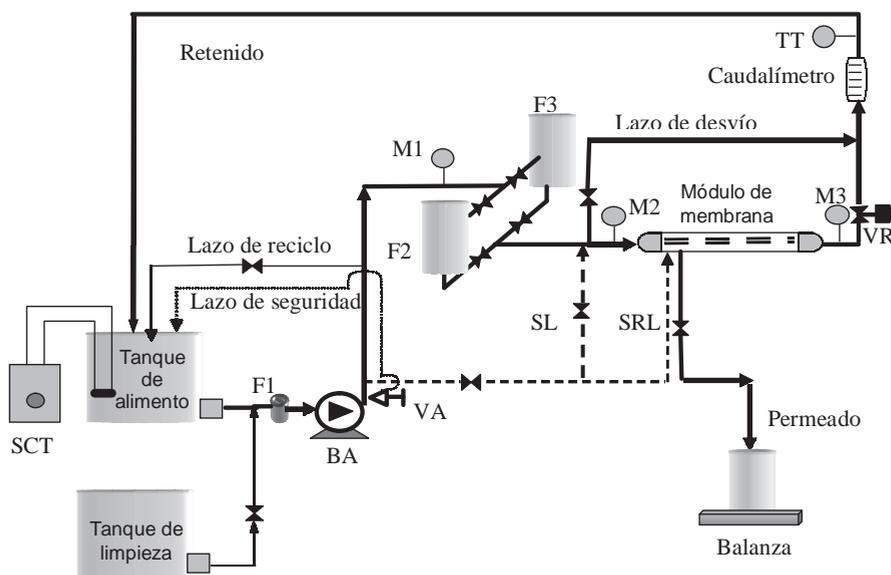


Figura 2: Esquema de la planta de ultrafiltración experimental.

sobrepresiones (VA) que desvía el caudal al tanque de alimentación en caso de que la presión sobrepase los 7 bar. Dos filtros (F2 y F3) de 25 micrómetros están colocados en líneas paralelas para evitar el posible acceso a la membrana de partículas o agregados moleculares que puedan ser transportados en la corriente. Solamente se emplea un filtro en las experiencias, manteniéndose el otro de reserva. Los manómetros (M1 y M2) se utilizan para comprobar las pérdidas de presión en los filtros.

Como parte del módulo de membrana tubular se ubican los manómetros (M2 y M3) que permiten medir las presiones a la entrada y salida del módulo. Además forma parte del mismo la válvula de regulación (VR) tipo aguja, que ofrece una regulación precisa de la presión transmembranal. El caudalímetro se emplea para la medición del flujo de rechazo.

La planta posee un sistema de control de temperatura (SCT) que consta de un intercambiador de calor para refrigerar, una resistencia eléctrica para el calentamiento y un sensor de temperatura (TT) acoplado al panel de control y situado en la corriente de rechazo.

El volumen efectivo del tanque de alimentación es lo suficientemente grande (80 L) para garantizar que no haya una variación significativa en la concentración de la alimentación. Debido a la pequeña superficie de la membrana (35.25 cm²), la cantidad de soluto retenida por la misma es despreciable comparada con la cantidad total de soluto contenida en el tanque de alimentación. La alimentación de las disoluciones se realiza por una bomba de velocidad variable que permite un rango amplio de velocidades axiales en la membrana tubular. El flujo y presión transmembranal requeridos, se logran respectivamente ajustando la velocidad de la bomba pistón y la abertura de la válvula de aguja colocada en el módulo. La medición del flujo y las

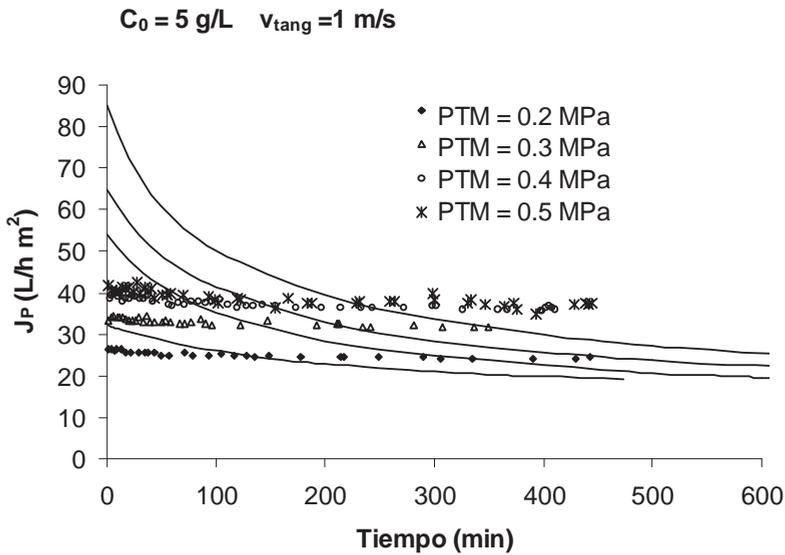


Figura 3: Comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo para una velocidad tangencial de 1 m/s y una concentración de 5 g/L.

presiones se realizan con el caudalímetro y manómetros instalados en la planta. El permeado se recolecta en un recipiente preparado al efecto y pesado de forma continua en una balanza electrónica.

Como otras facilidades, la planta permite el desvío del flujo para evitar el contacto con la membrana hasta ajustar la temperatura; además ofrece la posibilidad del retrolavado de la membrana (SRL).

Los ensayos de ensuciamiento se realizaron utilizando membranas monotubulares cuya capa activa es de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricadas por Industrias Tami, Francia. Consisten en un tubo cilíndrico de 20 cm de longitud, 10 mm de diámetro externo y 6 mm de diámetro interior. El área efectiva de las membranas es de 35.25 cm^2 y su corte molecular de 5 kDa.

Se realizaron un total de 36 ensayos con la membrana Tami. En ellos se varió la presión transmembranal (0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 MPa), la concentración de alimento (5, 10 y 15 g/L) y la velocidad tangencial (1, 2 y 3 m/s), manteniendo una temperatura constante de 25°C. Las disoluciones alimento utilizadas fueron disoluciones acuosas de polietilenglicol (PEG) de 35 KDa de peso molecular.

Todos los ensayos se realizaron a concentración constante para lo cual se recircularon el rechazo y el permeado al tanque de alimentación. Se utilizó la misma membrana en todos los experimentos. Tras cada ensayo de ensuciamiento se efectuó la limpieza de las membranas a 40°C con una disolución acuosa de NaClO de 0.25 g/L llevada a pH 11 mediante la adición de NaOH para evitar la corrosión del acero.

En los ensayos se tomaron muestras de alimento y de permeado para medir su DQO y determinar, de este modo, el índice de rechazo de las membranas. y su

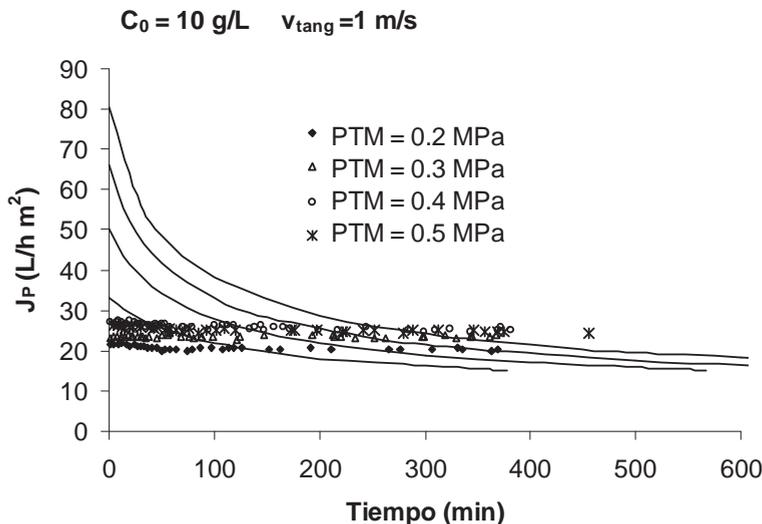


Figura 4: Comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo para una velocidad tangencial de 1 m/s y una concentración de 10 g/L.

evolución con el tiempo.

Finalmente, se realizaron un total de 8 réplicas para comprobar la repetibilidad de los ensayos.

4. Resultados

Los relativamente pequeños valores de concentración de la capa gel estimados influyen en los resultados de la aplicación del modelo dando como resultados valores de ΔP_{cc} no significativos cuando se comparan con la PTM. Por igual razón, la presión osmótica de las disoluciones es también poco significativa.

En las Figs. 3-5. se comparan los resultados predichos por el modelo y los valores experimentales de densidad de flujo de permeado frente al tiempo. Por razones de extensión del trabajo, solamente se muestran las Figuras más representativas. Los mejores resultados se obtuvieron para la velocidad tangencial de 1 m/s puesto que para velocidades tangenciales reducidas es más probable que se forme capa gel.

En el análisis de los resultados expresados en las Figuras, se destaca visualmente la falta de ajuste de los resultados experimentales del trabajo con los predichos por el modelo de Song, acusando una tendencia de desviación semejante a la obtenida en el trabajo presentado por Vincent *et al.* [12]. La desviación es más acentuada en la representación de los valores de densidad de flujo de permeado en la primera parte de la experiencia donde la casi totalidad de los resultados que el modelo predice son muy superiores a los valores experimentales debido a la posible intervención de un mecanismo de ensuciamiento que actúa en los instantes iniciales y que no está previsto

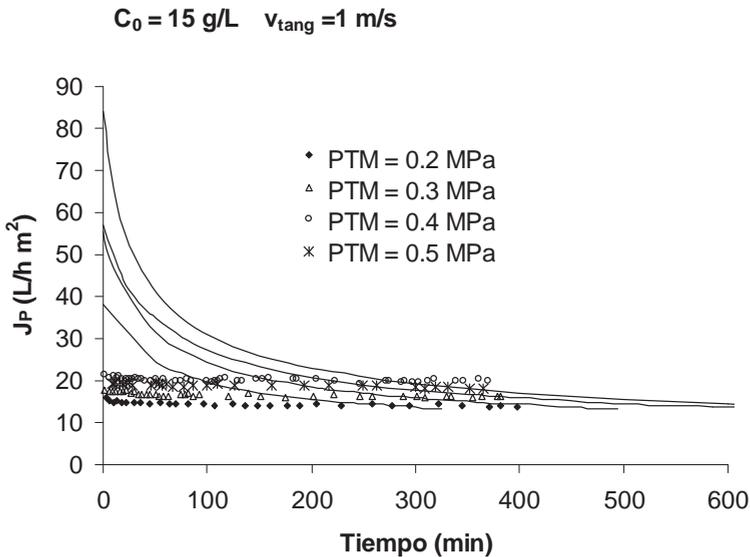


Figura 5: Comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo para una velocidad tangencial de 1 m/s y una concentración de 15 g/L.

en el fundamento del modelo.

Al comparar los resultados obtenidos en la Fig. 3 se aprecia que el mayor acercamiento entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo ocurre a la presión inferior. El modelo predice una densidad de flujo de permeado límite inferior en todos los casos a los valores estacionarios obtenidos experimentalmente y el alcance del mismo se produce también a un tiempo superior al experimental. La posible causa de este comportamiento se atribuye a que el modelo refleja la ultrafiltración de una disolución que termina alcanzando la condición de flujo límite por el crecimiento y consolidación de su capa gel, lo cual no se cumple en todas las condiciones de operación a las que fueron realizadas las experiencias.

Cuando la concentración es de 10 g/L, según puede observarse en la Fig. 4, el comportamiento es semejante. El aspecto esencial es que únicamente la curva a PTM = 0.2 MPa predice una disminución relativamente pequeña de la densidad de flujo de permeado, y tanto el tiempo para alcanzar el flujo límite como su valor son aproximadamente coincidentes los valores experimentales y predichos.

En el caso de concentración de PEG 15 g/L los resultados mostrados en la Fig. 5 indican que solamente a partir de las 4 horas de experimentación hay una cierta coincidencia en los resultados y los valores de densidad de flujo de permeado estacionaria son bastante cercanos a los obtenidos experimentalmente.

Cuando se hace un análisis semejante para los valores de velocidad tangencial de 2 y 3 m/s, se aprecia que la falta de semejanza entre los valores experimentales y los aportados por el modelo, es mayor a la observada con una velocidad tangencial de 1 m/s debido a que las posibilidades de formación de capa gel disminuyen.

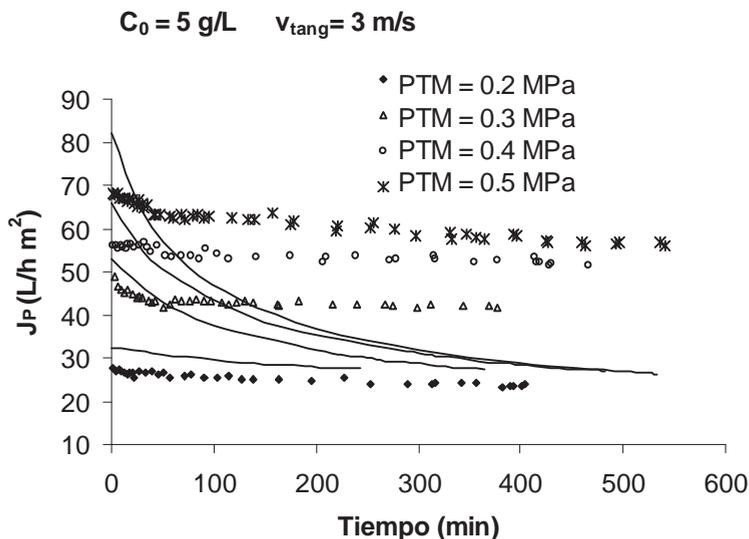


Figura 6: Comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo para una velocidad tangencial de 3 m/s y una concentración de 5 g/L.

Sólo se logra cierto ajuste a la más baja concentración y PTM: 5 g/L y 0.2 MPa (Fig. 6). Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que los valores iniciales de densidad de flujo de permeado estimados por el modelo se aproximan a los valores experimentales, provocando que la curva tenga una menor caída de la densidad de flujo de permeado. Al ser sometida la disolución de más baja concentración a una menor PTM la densidad de flujo de permeado inicial es más pequeña y por tanto disminuye el efecto del ensuciamiento inicial de la membrana atribuido a un taponamiento de poros que provoca brusca caída de la densidad de flujo de permeado.

Cuando se estudian los resultados del ajuste del modelo a los experimentos conducidos al mayor valor de velocidad tangencial (Figs. 6-7) se observa que cuando se trabaja con las disoluciones de concentración 5 g/L, las diferencias entre las densidades de flujo de permeado iniciales son menores lo que puede atribuirse a la disminución del ensuciamiento inicial producto de la acción de los altos esfuerzos tangenciales que actúan. Estas propias diferencias se van incrementando cuando la concentración aumenta sobre la membrana. Siguen siendo los resultados a la menor PTM y concentración los más cercanos a las predicciones del modelo.

El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario disminuye con el incremento de la concentración y aumenta al incrementarse la PTM, tal como es previsto por el modelo propuesto en la Ec. (3). La razón del incremento del tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario debido a un aumento de la presión transmembranal radica en que el espesor de la capa gel aumenta con la presión y por lo tanto se requiere una mayor acumulación de moléculas en la capa como consecuencia de un transporte convectivo de la misma intensidad debido a que la densidad de flujo de per-

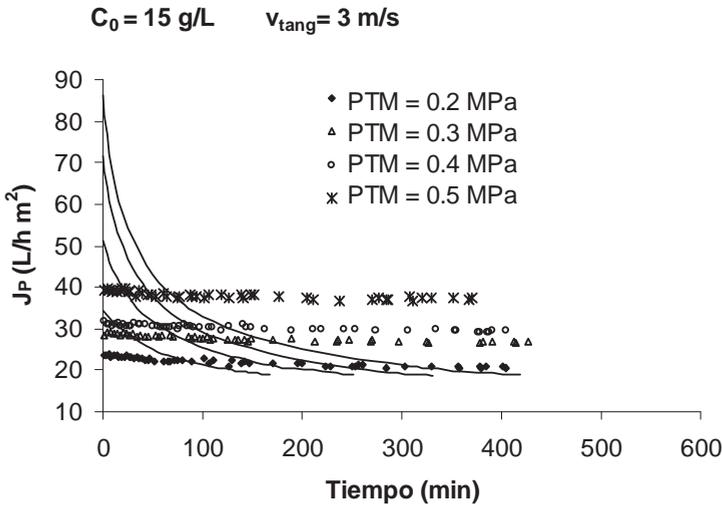


Figura 7: Comparación entre los datos experimentales y las predicciones del modelo para una velocidad tangencial de 3 m/s y una concentración de 15 g/L.

meado permanece constante. Debe tenerse en cuenta la suposición que la resistencia intrínseca de la capa gel no varía con la presión.

En la medida que la concentración y la presión transmembranal son mayores, la diferencia entre los valores iniciales que predice el modelo y la obtenida experimentalmente, se acrecienta significativamente. Esto sugiere que en ese período actúa drásticamente un mecanismo de ensuciamiento no previsto en el modelo, cuya acción es mayor en la medida que aumentan la concentración y la PTM, lo cual podría atribuirse a una adsorción brusca de moléculas y/o una oclusión intensa de los poros. Teniendo en cuenta los resultados, esto no podría ser atribuido a una alta resistencia de la capa de polarización, a causa de los bajos valores de concentración de capa gel obtenidos.

5. Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos con la realización de este trabajo permite llegar a las siguientes conclusiones:

1. La alta resistencia de la membrana de acuerdo a su diámetro de corte, y el pequeño valor de la concentración de la capa gel predicho por los modelos, llevan a concluir que el proceso de ultrafiltración del PEG 35000 en este tipo de membrana es controlado por la resistencia de la membrana y por un ensuciamiento que se produce drásticamente e inmediatamente que puede atribuirse al taponamiento parcial de los poros y/o a un mecanismo de adsorción de moléculas sobre la superficie de la membrana que tiende a favorecerlo. Como consecuencia, la formación de capa gel resulta minimizada

en la mayoría de los ensayos y por ende la densidad de flujo de permeado medida en la gran mayoría de las experiencias, ha tenido muy poca variabilidad en el tiempo. En concordancia con la magnitud de la presión crítica obtenida, se acepta la formación de una capa gel sobre la superficie de la membrana, cuya concentración es muy baja y lejana del límite de solubilidad del PEG. La resistencia que presenta esta capa gel al flujo de permeado es baja por estar directamente relacionada con su concentración y su espesor, por tanto no produce disminuciones sensibles de la densidad de flujo de permeado a partir de los valores iniciales medidos. El espesor alcanzado por la capa gel es muy pequeño debido a que el exceso de presión disponible para su formación es bajo. La pequeña longitud de la membrana contribuye también al alcance del estado estacionario en un tiempo reducido.

2. Sólo se alcanza la densidad de flujo de permeado límite y por tanto espesor máximo de la capa gel a PTMs de 0.4 y 0.5 MPa y velocidad tangencial de 1 m/s.

3. La influencia de la diferencia de presión transmembranal sobre la variación de la densidad de flujo de permeado en el tiempo, está muy relacionada con los valores de velocidad tangencial y concentración prefijados en el experimento.

En la medida en que la velocidad tangencial es mayor, el efecto del incremento de PTM es mayor. Esto va a estar matizado por la concentración de la disolución de macromoléculas, pues este efecto se ve disminuido según la concentración es superior, llegando a ser muy pequeño el efecto de la PTM a altas concentraciones y bajas velocidades tangenciales.

Para igualdad de velocidades tangenciales, en la medida que la concentración se incrementa el efecto de la PTM sobre la densidad de flujo de permeado es menor.

4. La influencia de la velocidad tangencial sobre la variación de la densidad de flujo de permeado en el tiempo, está también relacionada con los niveles de PTM y concentración utilizados en el experimento.

A bajas presiones y concentraciones la influencia de la velocidad tangencial sobre la densidad de flujo de permeado es insignificante, debido a la proximidad al comportamiento del agua pura.

En la medida que la presión es mayor, se logran mayores incrementos de la densidad de flujo de permeado con un aumento dado de la velocidad tangencial. Al incluir el efecto de la concentración sobre este comportamiento, según aumenta la concentración y a bajos niveles de velocidad tangencial, un incremento dado de presión produce mayores aumentos en la densidad de flujo de permeado. Al incrementarse la concentración y a mayores valores de velocidad tangencial, el incremento de la densidad de flujo de permeado que se logra por aumentos de presión es menos marcado.

5. La influencia de la concentración se va perdiendo en la medida que la PTM disminuye y la velocidad tangencial aumenta en los niveles de PTM 0.2 y 0.3 MPa. Para valores de PTM 0.4 y 0.5 MPa la influencia de la concentración es significativa.

6. Se alcanzan índices de rechazo muy elevados, lo cual es consecuente con el diámetro de corte de la membrana y el peso molecular del PEG. Los resultados indican que al inicio el índice de rechazo es menor y se va incrementando en el tiempo hasta valores cercanos a uno; esto ocurre como consecuencia de una mayor limitación de acceso de las moléculas a los poros de la membrana dado por la presencia de moléculas adsorbidas, obstrucción de poros y presencia de capa gel.

7. El modelo comprobado, sólo se ajusta parcialmente a los resultados experi-

mentales y sus discrepancias fundamentales pueden ser explicadas teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

El modelo predice el comportamiento densidad de flujo de permeado-tiempo en un proceso de ultrafiltración que se conduce hasta alcanzarse la densidad de flujo de permeado límite por formación de una capa gel que se consolida y alcanza su espesor máximo. A esta condición se aproximan las experiencias llevadas a cabo con velocidad tangencial 1 m/s, donde se produce el mejor ajuste entre el modelo y los resultados experimentales.

El modelo no contempla la ocurrencia de un brusco descenso de la densidad de flujo de permeado en las etapas iniciales, debido a un ensuciamiento por un posible mecanismo de adsorción y/o taponamiento de los poros por las moléculas del soluto que se ve favorecido por el uso de las presiones más altas en el rango estudiado.

El modelo predice variaciones en la densidad de flujo de permeado cuando cambia la velocidad tangencial, que resultan muy inferiores a los resultados obtenidos en la práctica.

El modelo es muy sensible a la concentración de la capa gel que se utilice en su aplicación. Si tenemos en cuenta las insuficiencias existentes en la estimación de este parámetro, tanto en el orden práctico como teórico, llegamos a la conclusión que la aplicabilidad de éste y otros modelos se ve limitada a consecuencia de esto.

Bibliografía

- [1] L. Song y M. Elimelech Theory of concentration polarization in cross-flow filtration. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995), pp. 3389-3398.
- [2] R.H. Davis, Modeling of fouling of crossflow microfiltration membranes, *Separation and Purification Methods.* **21**(1992), pp. 75-126.
- [3] L. Song Flux decline in cross-flow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modelling of membrane fouling. *J. Membr. Sci.* **139** (1998a), pp. 183-200.
- [4] L. Song A new model for the calculation of the limiting flux in ultrafiltration. *J. of Membr. Sci.***144** (1998b), pp. 173-185.
- [5] L. Wang y L. Song Flux decline in cross-flow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification of fouling dynamics. *J. Membr. Sci.* **160** (1999), pp. 41-45.
- [6] M. Zhang y L. Song Mechanisms and parameters affecting flux decline in cross-flow microfiltration and ultrafiltration of colloids. *Env. Sci. Tech.* **34** (2000a), pp. 3767-3773.
- [7] M. Zhang y L. Song Pressure-dependent permeate flux in Ultra and Microfiltration, *J. Env. Eng.* **126** (2000b), pp. 667-674.
- [8] P.K. Bhattacharya y S. Bhattacharjee Flux decline behaviour with low molecular weight solutes during ultrafiltration in an unstirred batch cell. *J. Membr. Sci.* **72** (1992a), pp. 149-161.
- [9] C.C. Ho y A.L. Zydney A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *J. Coll. Interf. Sci.* **232** (2000), pp. 389-399.
- [10] N. Mugnier, J.A Howell, y M. Ruf, Optimisation of a back-flush sequence for zeolite microfiltration, *J. Membr. Sci.* **175** (2000), pp. 149-161.
- [11] M.C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco y J. Lora-García Crossflow ultrafiltration of cake forming solutes: a non-steady state model. *Desal.* **184** (2005), pp. 347-356.
- [12] M.C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García y E. Bergantiños-Rodríguez Pre-

- diction of flux decline in the ultrafiltration of macromolecules. *Desal.* **192** (2006), pp. 323-329.
- [13] M.C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García y E. Bergantiños-Rodríguez Application of a dynamic model that combines pore blocking and cake formation in cross-flow ultrafiltration. *Desal.* **200** (2006), pp. 138-139.
- [14] M.C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García y E. Bergantiños-Rodríguez Application of a dynamic model for prediction of flux decline in crossflow ultrafiltration. *Desal.* **198** (2006), pp. 303-309.
- [15] M.C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García, J.M. Gozávez-Zafrilla y E. Bergantiños-Rodríguez Modelling of flux decline in crossflow ultrafiltration of macromolecules: comparison between predicted and experimental results. *Desal.* (En prensa)
- [16] M.C. Vincent-Vela, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García, J.M. Gozávez-Zafrilla y E. Bergantiños-Rodríguez Utilization of a shear induced diffusion model to predict permeate flux in the crossflow ultrafiltration of macromolecules. *Desal.* (En prensa)
- [17] R.J. Wakeman, Visualisation of cake formation in crossflow microfiltration, *Trans. IChE-mE.* **72** (1994), pp. 530-540.

Efecto de la velocidad de expulsión en las características de membrana de fibra hueca de fluoruro de polivinilideno

Irene Palacio Rodríguez, Carmen García Payo y Mohamed Khayet
Dpto. Física Aplicada I, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid
Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid
e-mail de contacto: khayetm@fis.ucm.es

Resumen

Las fibras huecas para su aplicación como membranas se fabrican por extrusión de una disolución polimérica a través de una apertura anular llamada *spinneret*. Se ha encontrado, que la extrusión puede ser acelerada aplicando una fuerza externa producida por un rodillo giratorio, cuya velocidad es determinante en el proceso de conversión de la disolución polimérica en una membrana de fibra hueca. En consecuencia, el objetivo de este trabajo ha sido el estudio de la influencia de la velocidad de extrusión tanto en las propiedades físicas, como en la estructura y morfología de membranas huecas de fluoruro de polivinilideno (PVDF).

Las fibras huecas se fabricaron por el método rotacional de inversión de fase mojada y seca *dry/jet wet spinning* utilizando una disolución polimérica que contiene PVDF, el disolvente *N,N*-dimetilacetamida (DMAC) y el aditivo cloruro de litio (LiCl). La proporción utilizada en % peso es la siguiente: 18 (PVDF)/79.5 (DMAC)/2.5 (LiCl). Se ha empleado agua destilada como coagulante externo e interno a temperatura ambiente.

La estructura de la sección transversal de cada fibra se estudió por medio del microscopio electrónico de barrido (SEM). También se determinó su espesor, diámetro externo y porosidad. Por último, se realizaron experimentos de permeación para cada tipo de fibra.

1. Membranas de fibras huecas de PVDF

El material polimérico utilizado para fabricar las membranas de fibra hueca fue el PVDF o fluoruro de polivinilideno. El PVDF es un polímero semicristalino con dos fases: una amorfa y otra cristalina (Sistema cristalino monoclinico). Su estructura molecular es la siguiente:



De todas sus propiedades cabe destacar que:

1. Es resistente a altas temperaturas debido a los grupos fluoruro que contiene.
2. Es químicamente estable.
3. Y quizá su propiedad más importante es su hidrofobicidad.

Estas propiedades hacen del PVDF un polímero muy atractivo para diferentes aplicaciones industriales que incluyen desde la electrónica hasta el procesado químico, la micro, ultra o nanofiltración, separación de gases, etc.

Una membrana es una superficie permeable a través de la que se da una transferencia de masa, purificando, concentrando o separando una mezcla. Existen diferentes tipos de membranas, más o menos gruesas, naturales o sintéticas, neutras o cargadas... Además podemos clasificarlas según su configuración en:

1. Membranas planas.
2. Membranas de fibra hueca.

Éstas últimas son las que se han fabricado en este trabajo. De ellas podemos destacar que presentan una mayor superficie por unidad de volumen y en consecuencia su rendimiento es mayor que el de las membranas planas.

De los diversos métodos de fabricación de fibras huecas el utilizado en este trabajo es el método rotacional de inversión de fase mojada y seca *dry/jet wet spinning*. El *dry/jet wet spinning* es un proceso híbrido en el que la solidificación del polímero tiene lugar en dos fases diferentes, líquido y gas.

Antes de fabricar y caracterizar las membranas, se llevó a cabo un estudio en profundidad de la literatura escrita hasta el momento sobre las membranas de fibra hueca de PVDF. Así se vio qué aspectos del tema se habían estudiado y cuáles no, y sobre todo la influencia de los parámetros externos e internos del sistema y de los disolventes, aditivos, concentraciones de PVDF y tratamientos posteriores sobre las propiedades físicas y la estructura de las membranas. En la Tabla 1 se recogen algunos estudios realizados en la literatura y sus principales resultados.

Con esta tabla se puede intuir hacia dónde se dirigen las investigaciones y qué condiciones pueden resultar útiles para obtener un tipo de fibra u otra dependiendo de la aplicación posterior que se las vaya a dar. Por ejemplo: si lo que se necesita es una fibra con un tamaño de poro grande, se utilizará etilenglicol como no-aditivo [3,4,9], ya que aumenta el tamaño de poro. Si por el contrario se quiere que la fibra hueca tenga poros pequeños se realizará un tratamiento posterior con etanol/hexano [13]. Si lo que se necesita, para alguna aplicación concreta, es una fibra de estructura esponjosa, se utilizará N-metil piperidona (NMP) como coagulante [5]. Si en cambio lo que interesa es una fibra con estructura densa lo que se debe hacer es aumentar la distancia del hueco o gap de aire [7].

Como se ve en la tabla se han recogido muchos estudios realizados sobre la variación de las propiedades de las membranas de fibra hueca al utilizar unos coagulantes u otros, el tipo de aditivo o de tratamiento posterior; sin embargo, no se ha profundizado en la influencia de los parámetros externos del sistema. Hay algunos estudios sobre la influencia de la distancia del gap de aire y sobre la temperatura del coagulante

externo. Por esta razón, se decidió estudiar la influencia de la velocidad del rodillo, y por lo tanto de la extrusión de la fibra, en las características de la membrana.

Las referencias citadas en la Tabla 1 se encuentran al final del trabajo. Las flechas (\uparrow , \downarrow) indican el aumento o la disminución de alguna característica de la fibra, respectivamente. Si no se ha apreciado ninguna influencia sobre la membrana se verá un símbolo de igual (=).

Los diferentes tipos de estructura quedan clasificados como:

- E: esponjosa.
- F: estructura en forma de dedos (finger-like structure)
- D: densa.

2. Fabricación y caracterización de las membranas de fibra hueca de PVDF

2.1. Preparación de la disolución polimérica

Se prepararon dos disoluciones diferentes, cuyas composiciones pueden verse en la Tabla 2.

Se utilizó como disolvente *N,N*-dimetilacetamida (DMAC) y como aditivo cloruro de litio en la disolución 1 y sílica en la disolución 2. Para conseguir la perfecta homogenización de las disoluciones se procedió a dejarlas durante dos días mezclándose a una temperatura de 55°C con ayuda de un agitador magnético.

2.2. Preparación de las membranas de fibra hueca

Una vez preparada la disolución se procedió a la fabricación de las fibras usando el montaje experimental mostrado en la Fig 1.

Con este montaje se fabricaron las fibras huecas mediante el método rotacional de inversión de fase mojada y seca *dry/jet wet spinning*. Antes de introducir la disolución en el depósito (1) hay que asegurarse de que ésta no tenga burbujas. Para ello, o bien se deja reposar, o bien se utilizan los ultrasonidos para eliminar las burbujas. Se mete la disolución en el depósito (1) y se abre la llave de paso del gas (en nuestro caso nitrógeno) que impulsa a la disolución hacia el *spinneret* (3). La forma que tiene el *spinneret* en su interior se muestra en la Fig. 1B. Mediante una bomba peristáltica de velocidad variable, se hace llegar el coagulante interno desde el tanque (2) al *spinneret*, donde se mezcla con la disolución tal y como se observa en la Fig. 1B, dando la forma de tubo hueco a la membrana. Es decir, el *spinneret* es el dispositivo para conformar las membranas huecas. El papel del coagulante interno es solidificar la cara interior de la membrana. Una vez que la fibra hueca sale del *spinneret*, cae en una cuba (primer depósito (4)).

A la distancia entre la salida del *spinneret* y este depósito se le llama *air gap*. El conjunto gap-depósito, es lo que da nombre al método del rotacional de inversión de fase mojada y seca, ya que la coagulación tiene lugar en dos partes, una parcial en el *gap* y una total en el depósito. El depósito contiene el coagulante externo, de

Tabla 1: Literatura para las membranas de fibra hueca de PVDF.

MATERIALES Y SUS CONCENTRACIONES														PARÁMETROS DEL SISTEMA
No-disolvente	Coagulantes externo/interno		Aditivos		Tratamientos posteriores I		Tratamientos posteriores II		PM aditivo	Concentración PVDF	Tamaño air-gap	Temp. del baño		
ETG	Etanol/H ₂ O	NMP/H ₂ O	LiClO ₄	PPVP	LiCl	Etanol	Metanol	Propanol	Etanol	Hexano	Hexano	Hexano		
[3][4][9] ETG > 4.6%	[1][1][4][1][5], [1][3][16]	[5] NMP 25/75%	[5] LiClO ₄ 1-6%	[14] [6] [5] 2.5%	[13][8]		[13]	[13]	[13]			[7] 1.9 cm [15] 5.10,15 cm	[5] 25, 50°C	
<OD>														
<ID>	↓													
LEPW	↓													
% separación soluto	↓													
Densidad poros	↓	↑												
Tamaño poro	↑				↑	↓	↑	↑	↓					
Porosidad	↑				↑	↑	↑	↑	↑					
Porosidad efectiva	↓ ↓ ↓ ↓			↑ ↑	↑	↑	↑	↑	↑					
Tamaño medio de poro	↑ =		↑	=										↑
Permeabilidad	↑		↑ ↓	↑										↑ ↓
Rugosidad														↓
PWP	↑													↓
PR	↑													↓
MWCO	↑													↓
Estructura	=	E		F =										D
Viscosidad			↑											
Rechazo de soluto	↓			↓										↑
Flujo de disolución acuosa	↑			↑										↑
Angulo de contacto					↑									

CARACTERÍSTICAS DE LAS MEMBRANAS HUECAS

Tabla 2: Composición de las disoluciones poliméricas utilizadas en este trabajo.

Disolución 1	Disolución 2
18 % PVDF	18 % PVDF1
2.5 % LiCl	1 % Sílica
79.5 % DMAc	82 % DMAc

tal forma que la disolución terminará por solidificarse en este punto dando lugar a la fibra hueca. Para que la disolución no se aglomere a la salida del *spinneret*, además de la presión del gas que la empuja hacia el *spinneret*, es necesario tirar de ella a la salida del mismo, mediante un rodillo (5), que gira a una velocidad determinada. La influencia de esta velocidad es el parámetro estudiado en este trabajo. A través de este rodillo la membrana hueca pasa a un segundo depósito, también lleno de coagulante externo, donde se la dejará durante dos días para completar la solidificación. Según

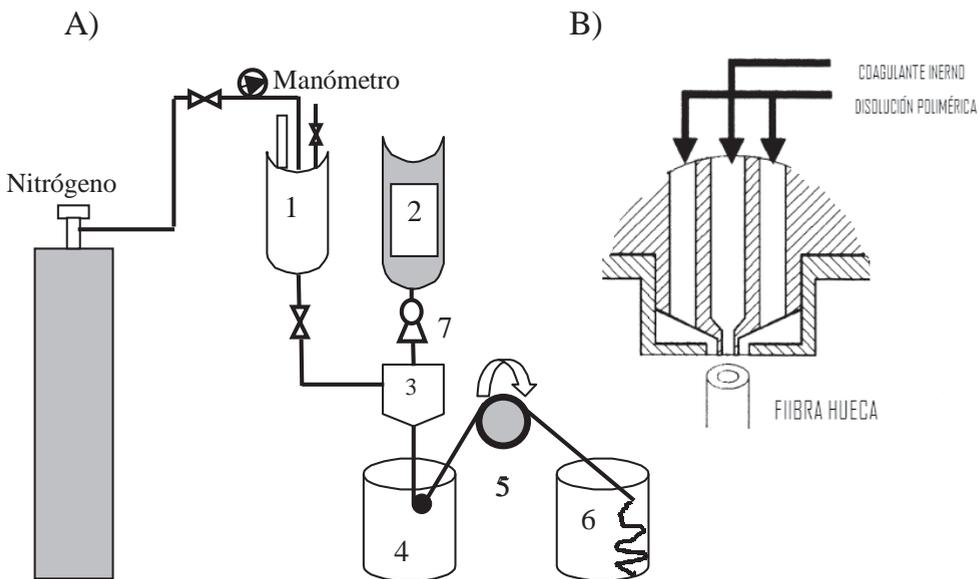


Figura 1: A) Dispositivo experimental para la fabricación de las membranas de fibra hueca. (1) Depósito de la disolución polimérica. (2) Depósito del coagulante interno. (3) *Spinneret* (ver detalle en Fig. 1B). (4) y (6) Recipientes para la coagulación externa. (5) Rodillo. (7) Bomba para regular el flujo del coagulante externo. B) Detalle del *spinneret*.

se varíen los parámetros del sistema, la solidificación será más lenta o más rápida, lo que dará lugar a una estructura más esponjosa o menos respectivamente. Finalmente, después de dejar las membranas en el segundo depósito durante dos días para que finalizaran su solidificación, se colgaron y dejaron secar durante una semana.

En un primer experimento, se usó como coagulante interno una disolución de

Tabla 3: Condiciones experimentales de la fabricación de las membranas.

		Disolución 1	Disolución 2
Coagulante externo	1 ^a recipiente	Agua destilada	Agua destilada
	2 ^a recipiente	Agua	Agua
Coagulante interno		Agua destilada	Agua destilada
Flujo del coagulante interno		47.5 ml/min	50.7 ml/min
Presión del gas		0.5 bar	0.5 bar
Velocidad del rodillo (rpm)		0, 10, 18, 24, 28 y 36	0, 28, 30, 40 y 50

etanol al 60 %, con el fin de ralentizar la coagulación y así conseguir una estructura esponjosa. Sin embargo, finalmente hubo que usar agua destilada como único coagulante ya que si no la solidificación era demasiado lenta y las fibras se partían.

Al final del proceso, el agua ha eliminado todo el DMAC y LiCl de la fibra, es decir las fibras están compuestas solamente de PVDF.

En la Tabla 3 están recopiladas las condiciones experimentales usadas en la fabricación de las fibras. Como puede observarse, todas las condiciones están fijadas excepto la velocidad del rodillo ya que uno de los objetivos del experimento es variar la velocidad del rodillo y ver cómo afecta esto a las propiedades de la membrana.

A simple vista se observan diferencias entre las fibras de la disolución 1 y de la 2. Mientras que con la disolución 1 no hubo problemas a la hora de fabricar las membranas, con la disolución 2 las fibras se quedaban pegadas en el rodillo, se formaban lazos y había que tirar de ellas para conseguir un hilo y no una masa amorfa de polímero, aún así no se consiguieron fibras muy homogéneas. Además, las membranas de la disolución 2 son más finas y rugosas mientras que las otras tienen una superficie externa mucho más lisa, son más gruesas y están mejor formadas. Para estudiar mejor las diferencias se procedió a la completa caracterización de las membranas.

2.3. Caracterización de la disolución polimérica

En primer lugar se caracterizaron las propiedades de la disolución polimérica.

2.3.1. Turbiedad

Las dos disoluciones preparadas mostraron diferencias a simple vista. La disolución 2 era mucho más turbia que la 1. Esto se debe a la Sílica, a pesar de haber añadido sólo el 1 %. De hecho, se pensó en añadir un 2,5 % de Sílica, lo que no se hizo finalmente ya que dada su baja densidad ese porcentaje suponía añadir una gran cantidad.

Con el fin de corroborar nuestras suposiciones medimos las turbiedades de ambas disoluciones con un turbidímetro (Micro 100 IR Turbidimeter). El turbidímetro, es un aparato que mediante ondas electromagnéticas de infrarrojos mide la turbiedad de un compuesto o material en fase líquida. Después de calibrarlo, pasamos a realizar las medidas. Los resultados encontrados se muestran en la primera fila de la Tabla 4.

Los resultados de la Tabla 4 corroboran que la disolución 2 es mucho más turbia que la disolución 1.

Tabla 4: Medidas de la turbiedad de las disoluciones y del ángulo de contacto para membranas fabricadas a partir de cada una de las disoluciones.

	Disolución 1	Disolución 2
Turbiedad	5.89 NTU	51.5 NTU
Ángulo de contacto	85°	75°

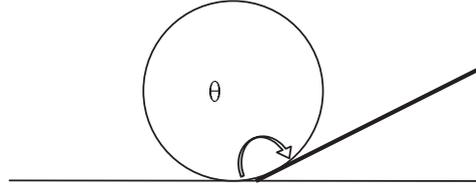


Figura 2: Ángulo de contacto de una gota de fluido con una superficie sólida.

2.3.2. Ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto se utilizaron membranas planas fabricadas a la vez que las fibras, es decir con las mismas disoluciones poliméricas. Se fabricaron dos membranas planas diferentes, la de la disolución 1 y la de la disolución 2.

El ángulo de contacto (θ) es el ángulo que forma la tangente a la superficie libre del fluido y la superficie sólida por la parte interior del fluido (Fig. 2).

Para la medida de ángulos de contacto se utilizó agua destilada como líquido. El montaje experimental consiste en una jeringuilla con bastante precisión que es capaz de poner una pequeña gota de líquido sobre la superficie de la membrana y una cámara unida a un software, de tal manera que en la pantalla del ordenador se ve la gota y la superficie, como se aprecia en la Fig. 3.

Es el propio programa el que realiza los ajustes pertinentes para hallar el ángulo de contacto. El líquido utilizado para medir el ángulo de contacto fue agua destilada, ya que sólo se pretendió obtener el orden de magnitud del ángulo de contacto para el caso de una disolución hidrófoba. Además se utilizaron las membranas planas ya que con las fibras es imposible realizar este experimento, a no ser que se abrieran longitudinalmente, pero esto dañaría la superficie y por tanto las medidas obtenidas. Se midió el ángulo de contacto a la derecha y a la izquierda de la gota y se hizo una media. Como se puede observar en la segunda fila de la Tabla 4, los ángulos de contacto obtenidos para ambas disoluciones fueron diferentes.

Como era de esperar, el ángulo de contacto que forma la gota de agua destilada con la membrana fabricada con la disolución 1 es mayor que el que forma con la membrana fabricada con la disolución 2 debido a que la primera disolución es mucho más hidrófoba que la segunda. La disolución 2 tenía como aditivo la sílica, y es precisamente la sílica, por ser hidrofílica, la que reduce la hidrofobicidad de la membrana.

Aunque teóricamente una disolución hidrófoba debería tener un ángulo de contacto mayor de 90° como ya se ha mencionado, se comprueba que no es así pero se aproxima mucho a 90°. Además, se comparó este resultado con el encontrado en la bibliografía [8] corroborando la validez de la medida.

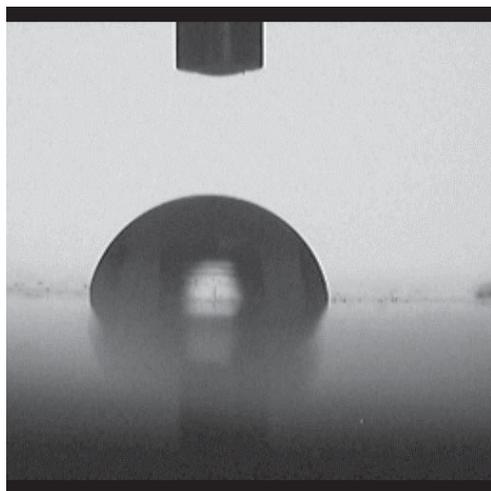


Figura 3: Fotografía de una gota de agua destilada sobre la superficie de la membrana de la disolución 1.

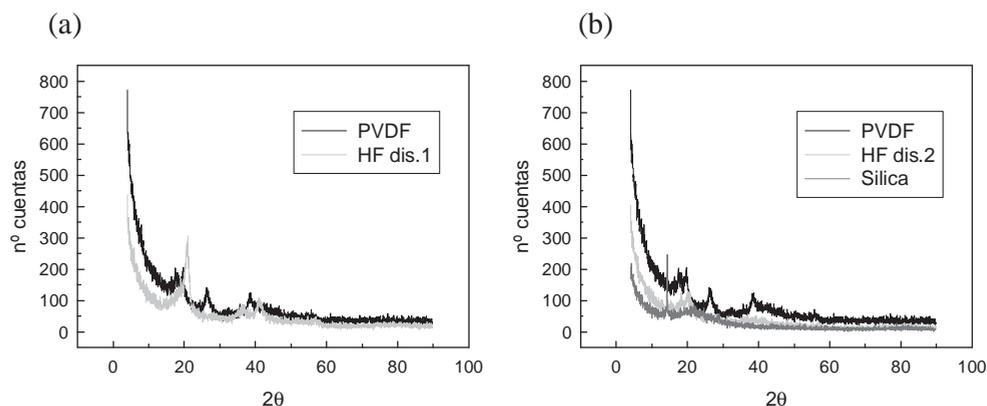


Figura 4: Difractograma comparativo, (a) disolución 1 y (b) disolución 2.

2.3.3. Difractogramas de rayos X

Con objeto de obtener los difractogramas correspondientes, se analizaron en el Centro de Difracción de Rayos X de la UCM dos trozos de membranas, uno de la disolución 1 y otro de la disolución 2.

Estos difractogramas se obtienen mediante difracción de rayos X que verifica la ley de Bragg: $\lambda n = 2d \sin \theta$, donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente sobre el material, n el orden, d la distancia entre planos atómicos y θ el ángulo de difracción. En los difractogramas se representa el número de cuentas, que podríamos entender como la intensidad difractada en función del ángulo 2θ .

A continuación, se compararon los difractogramas de las muestras de membrana con los del polímero puro (PVDF) y los resultados se muestran en la Fig. 4.

El difractograma de la membrana de la disolución 1 y el del PVDF no coinciden. Algunos picos se han extinguido y otros se han desplazado como es el caso del mayor

Tabla 5: Máximos de difracción del PVDF y de la membrana de la disolución 1. I%(100) indica que el pico correspondiente es el de mayor intensidad de todos los que aparecen en el difractograma de una muestra específica.

	2θ ($^{\circ}$)	I%(100)
PVDF	19.725	100
Membrana (Dis 1)	20.830	100

pico, máximo de intensidad (Tabla 5). Este desplazamiento de los picos de intensidad, implica un desplazamiento de los átomos respecto a su posición inicial. Es decir, que al fabricar la membrana estamos variando la estructura del PVDF.

En la Fig. 4b se han comparado el difractograma de la Sílica, el del PVDF y el de las membranas de la disolución 2. En este caso, el difractograma de las membranas es una mezcla de ambos. Las fibras de la disolución 2 tienen sílica, ya que ésta se queda dispersa en el polímero y no se elimina con el disolvente, pero su cristalinidad ha desaparecido.

2.4. Caracterización de las membranas de fibra hueca

Dado que la disolución 2 fue considerada como no apta debido a que las fibras salieron muy finas y deformadas, la caracterización está enfocada esencialmente a las membranas de la disolución 1. Aún así, se ha hecho algún estudio con las fibras de la disolución 2 para corroborar las diferencias visuales apreciadas.

2.4.1. Medida del espesor

Para medir el espesor de las fibras se utilizó un micrómetro dotado de un palpador. La punta de este palpador se posa en la fibra y el espesor puede leerse en el micrómetro.

Para poder medir bien el espesor, una vez calibrado el aparato, se corta la fibra longitudinalmente y se abre. Para evitar que el palpador deforme o aplaste la superficie interna de la fibra se coloca una cuchilla entre el palpador y la muestra. Se cortaron de tres a cuatro trozos de cada membrana con distinta velocidad y se midieron cinco puntos diferentes en cada trozo haciéndose una media de las medidas realizadas.

- **Disolución 1:** A continuación, se ha representado el espesor de las muestras frente a la velocidad del rodillo en la Fig. 5. Con estos datos podemos concluir que el espesor se mantiene aproximadamente constante, dentro del error experimental, al variar la velocidad del rodillo. Es decir, el espesor de las fibras no se ve influido por la velocidad del rodillo.

- **Disolución 2:** En este caso, sólo se midieron dos muestras por velocidad ya que al estar tan estropeadas las fibras, no pudieron encontrarse trozos de las mismas más aptos para la medida. En la Tabla 6 se presentan los resultados con las medias del espesor y sus desviaciones, siendo en este caso el espesor muy variable y los resultados no concluyentes ya que no siguen una tendencia concreta.

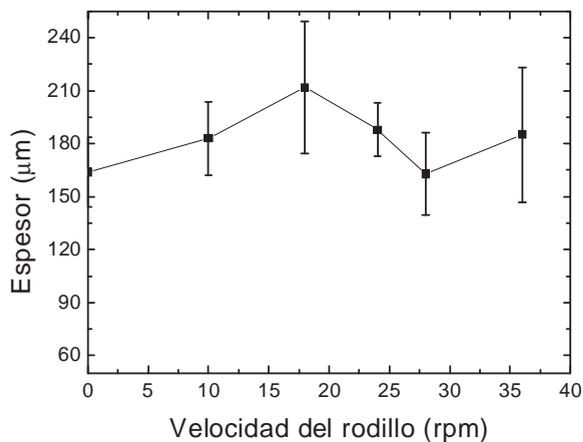


Figura 5: Espesor de las membranas de la disolución 1 en función de la velocidad del rodillo. Las barras de error representan las desviaciones típicas.

En media, puede verse que es mayor el espesor obtenido para la disolución 1 que el obtenido para la 2, además la dispersión media de los espesores es mucho mayor en la disolución 2, lo que vuelve a llevarnos a una de nuestras primeras impresiones sobre la irregularidad de las membranas de la disolución 2 y la uniformidad de las fibras de la disolución 1. Además, hemos visto que las membranas de fibra hueca con sílica (disolución 2) son más finas que las de la disolución 1.

2.4.2. Medida de la fracción de volumen vacío.

Otra de las medidas que caracteriza a una membrana es su fracción de volumen vacío, es decir, el volumen hueco de poros dividido por el volumen total de la membrana. Para realizar esta medida nos servimos de un picnómetro.

Matemáticamente se calcula de la siguiente forma (Ec.1):

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_{pol}}, \quad (1)$$

donde ρ_m es la densidad de la membrana, ρ_{pol} es la densidad del polímero y ε la

Tabla 6: Medidas del espesor de las membranas de la disolución 2 junto con su desviación típica (σ).

Velocidad del rodillo (rpm)	Espesor (μm)	σ (μm)
0	84	25
28	214	11
30	85	14
40	131	26
50	131	15

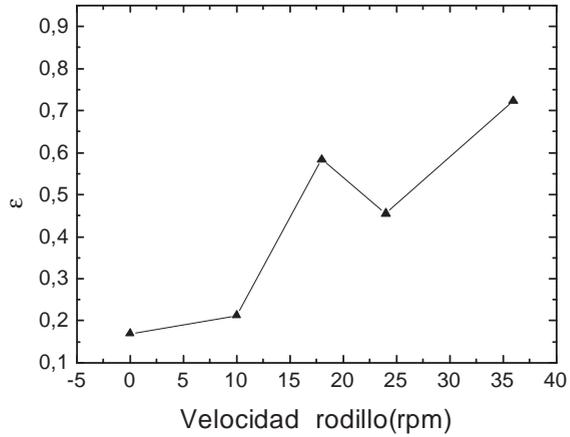


Figura 6: Fracción de volumen vacío en función de la velocidad del rodillo.

fracción de volumen vacío. A su vez, la densidad de la membrana se calcula así (Ec.2):

$$\rho_m = \frac{\rho_{\text{agua}} M_3}{M_1 + M_3 - M_2}, \quad (2)$$

donde, M_3 es la masa de la membrana seca, M_2 la masa del picnómetro con agua y membrana y M_1 la masa del picnómetro con agua. De igual forma la densidad del polímero se calculará (Ec.3):

$$\rho_{\text{pol}} = \frac{\rho_{\text{IPA}} M_3}{M'_1 + M_3 - M'_2}. \quad (3)$$

En este caso se ha introducido en la ecuación la densidad del alcohol isopropílico (ρ_{IPA}), ya que esta serie de medidas se realizan con el picnómetro lleno de este alcohol y no de agua. Este alcohol se utiliza porque penetra dentro de los poros de la membrana, moja a la membrana, mientras que el agua no lo hace al ser la membrana hidrófoba. En esta ecuación M'_1 es la masa del picnómetro con IPA, M'_2 la masa del picnómetro con IPA y membrana y M_3 la masa de la membrana seca.

Las medidas se realizaron de la siguiente manera:

Se elige una fibra específica (por ejemplo, disolución 1 con velocidad 36 rpm). Se cortan unos pocos trozos, pequeños y se abren longitudinalmente con una cuchilla. Con ayuda de una balanza Sartorius tipo 2442, de precisión 0.0001 g, se pesan. Después se rellena el picnómetro con agua y se pesa en la misma balanza. Por último se meten las membranas en el picnómetro con agua y se vuelve a pesar todo. Con estas tres pesadas se tiene M_1 , M_2 y M_3 , y con ello se puede calcular la densidad de la membrana. Para calcular la densidad del polímero se siguen los mismos pasos pero sustituyendo el agua por IPA.

Además para calcular la densidad del agua destilada se utilizó la ecuación 4:

$$\rho_{\text{agua}} = 1.002 + 1.290 \times 10^{-5} t - 6.093 \times 10^{-6} t^2 + 1.919 \times 10^{-8} t^3 \quad [\text{g cm}^{-3}] \quad (4)$$

Siendo t la temperatura del laboratorio en grados Celsius. Esta ecuación ha sido obtenida mediante calibración del agua destilada en un densímetro Anton Paar DMA58

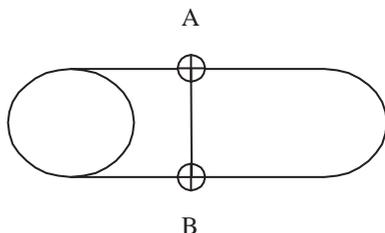


Figura 7: Esquema de medida en el catetómetro.

a diferentes temperaturas. En el momento de la medición $t = 23^{\circ}\text{C}$, y por tanto $\rho_{\text{agua}} = 0.9993 \text{ g/cm}^3$. La densidad del alcohol isopropílico se tomó por interpolación de los datos tabulados como: $\rho_{\text{IPA}} = 0.7854 \text{ g/cm}^3$ [21].

- **Disolución 1:** Con los datos medidos y utilizando la ecuación anterior se ha obtenido la fracción de volumen vacío en función de la velocidad del rodillo. Excepto en la fibra de 28 rpm se ve una tendencia de la fracción de volumen vacío a aumentar a medida que lo hace la velocidad del rodillo, es decir el número de poros por unidad de volumen aumenta, indicando una clara influencia del parámetro externo (velocidad de extrusión) en la morfología de la fibra tal y como se muestra en la Fig. 6.

2.4.3. Medida del diámetro exterior, $\langle \text{OD} \rangle$, con catetómetro

En esta ocasión se midió el diámetro exterior de las fibras con un catetómetro. Un catetómetro es un dispositivo que permite medir la altura de diferentes puntos. Se pone la membrana bastante lejos del aparato y medimos la altura de dos puntos. Uno en la parte superior (A) y otro en la parte inferior (B) de la membrana, lo más alineados posible, como se observa en la Fig. 7.

La diferencia A-B permite obtener el valor del diámetro exterior ($\langle \text{OD} \rangle$). Se tomaron tres medidas por fibra para obtener la media.

- **Disolución 1:** Los resultados se han representado gráficamente en la Fig. 8. Como puede observarse, a medida que aumenta la velocidad del rodillo disminuye el diámetro. Este resultado es razonable ya que aumentar la velocidad del rodillo equivale a tirar con más fuerza de la fibra lo que produce un estiramiento que conduce a un adelgazamiento.

- **Disolución 2:** Repetimos el mismo procedimiento pero para algunas fibras de la disolución 2, los datos encontrados se recogen en la Tabla 7. Debemos destacar que las fibras de la disolución 1 tienen un diámetro mayor que las fibras de la disolución 2, que además tenían las paredes más finas.

2.4.4. Caracterización de la estructura con SEM

En este apartado, se estudia la estructura de la sección transversal de las fibras huecas por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las medidas se realizaron en el Centro de Microscopía de la UCM.

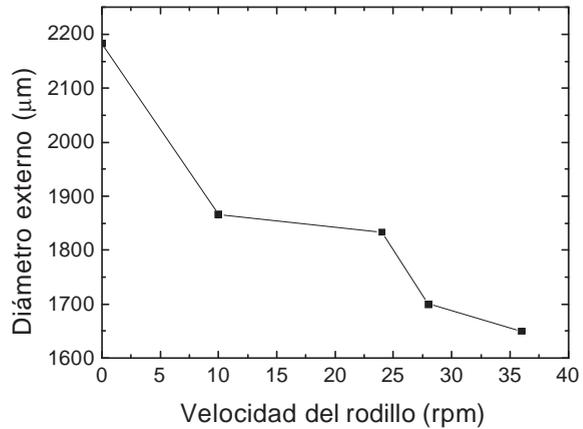


Figura 8: Diámetro externo de las membranas de la disolución 1 en función de la velocidad del rodillo.

Tabla 7: Diámetro externo para diferentes velocidades del rodillo de las membranas de la disolución 2.

Velocidad del rodillo (rpm)	$\langle \text{OD} \rangle$ (cm) ± 0.005 cm
0	0.135
40	0.145

Para ello, lo primero que se hizo fue partir con nitrógeno líquido pequeños trozos de las distintas fibras. Se fracturaron las membranas con nitrógeno líquido para evitar deformar la sección que se va a ver en el microscopio y se pegaron en un portamuestras. Se preparó la superficie de la muestra mediante una deposición metálica, ya que en un SEM es necesario que la muestra sea conductora para evitar problemas de carga debidos al haz de electrones que impedirán la obtención de la imagen. Como se está trabajando con polímeros, es decir un material aislante, es necesario recubrir estas muestras con una fina capa metálica.

Se hicieron dos tipos de fotografías, unas del corte transversal de las fibras y otras del detalle de una parte del corte transversal. Sólo se tomaron fotos de las fibras obtenidas con la disolución 1, ya que definitivamente hemos centrado el estudio en ella, teniendo en cuenta que las fibras de la disolución 2 no reunían la calidad requerida.

En primer lugar, se muestra una fotografía de una sección de la fibra entera para tener una visión general de la morfología de las membranas (ver Fig. 9).

En la Figura 10 se muestran las fotografías del SEM detalladas de la sección transversal para las dos velocidades más extremas.

Como puede apreciarse, en las velocidades más pequeñas hay tres capas bien diferenciadas, que con el aumento de la velocidad quedan reducidas a dos. Estas tres capas son: la más interna con una estructura de dedos, una intermedia esponjosa y una externa con huecos finos y alargados. Como se ha mencionado, esta estructura tan clara pierde su forma en la membrana de velocidad más rápida, donde se aprecian sólo dos capas, la más interna de grandes agujeros y una esponjosa que continua hasta

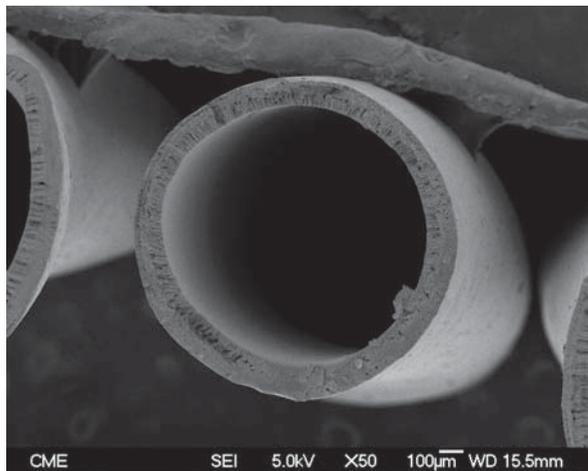


Figura 9: Fotografía hecha con un SEM del corte transversal de la membrana de la disolución 1 fabricada a una velocidad de rodillo de 28 rpm.

la pared exterior de la membrana haciéndose cada vez más densa.

Queda demostrado que cuanto más lenta es la coagulación de las fibras más esponjosa es su estructura. A mayor velocidad del rodillo, menor tiempo pasa la fibra en el coagulante con lo que puede quedarse disolvente dentro, lo que a su vez implica una ralentización del cambio de fase, el polímero no se coagula completamente, es decir se aumenta el tiempo de coagulación y aparece la estructura esponjosa en mayor proporción.

2.4.5. Medida de los permeabilidad líquida de las membranas

Este método de caracterización consiste en hacer pasar agua destilada a través de la membrana de fibra hueca (alimento) bajo una presión determinada y medir el flujo de masa que pasa a través de la membrana pesando el agua que sale por los poros (permeado) en un tiempo determinado.

Para realizar esta medida, se fabricaron unos módulos cilíndricos donde se introdujeron unas pocas membranas de igual tamaño (5 en nuestro caso) y se hizo pasar agua destilada a una determinada presión. La presión se fue aumentando y se midió el permeado para cada presión, es decir, el paso de una determinada cantidad de agua a través de los poros de la membrana.

Con objeto de eliminar la hidrofobicidad de las membranas, antes de llevar a cabo las medidas, se sumergieron en alcohol isopropílico.

Una vez puesto el módulo en el montaje se dejó funcionando media hora antes de empezar a tomar medidas para eliminar el alcohol de dentro de los poros de la membrana.

El montaje experimental, que fue diseñado y desarrollado en el laboratorio, puede verse en la Fig. 11.

En la Fig. 12 se ha representado la masa de permeado por unidad de área efectiva y de tiempo en función de la diferencia de presiones medida con el manómetro, para las membranas fabricadas con diferentes velocidades del rodillo utilizando la disolución 1. Como puede observarse, el flujo de permeado aumenta al aumentar la presión, como

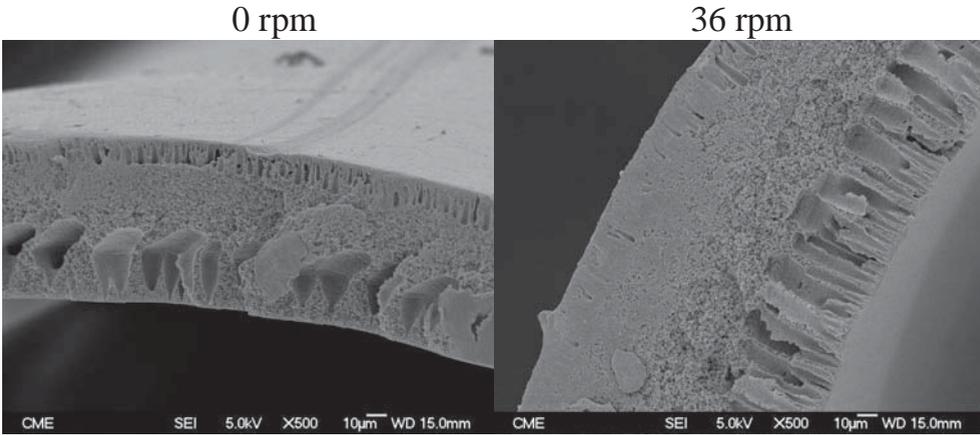


Figura 10: Fotografías hechas con un SEM del corte transversal de las membranas de la disolución 1 fabricadas con las velocidades de rodillo indicadas en la parte superior de cada fotografía.

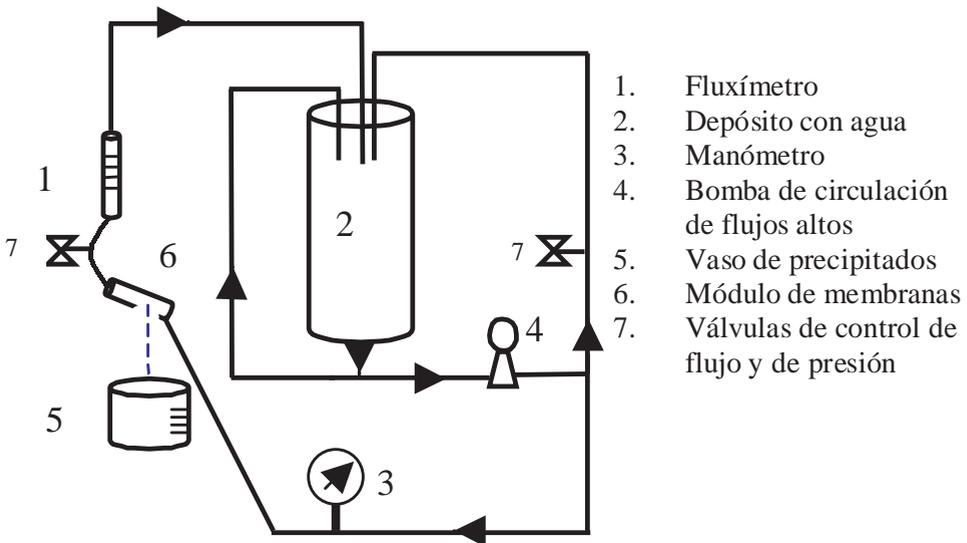


Figura 11: Dispositivo experimental desarrollado en el laboratorio para llevar a cabo las medidas de la permeabilidad líquida de las membranas.

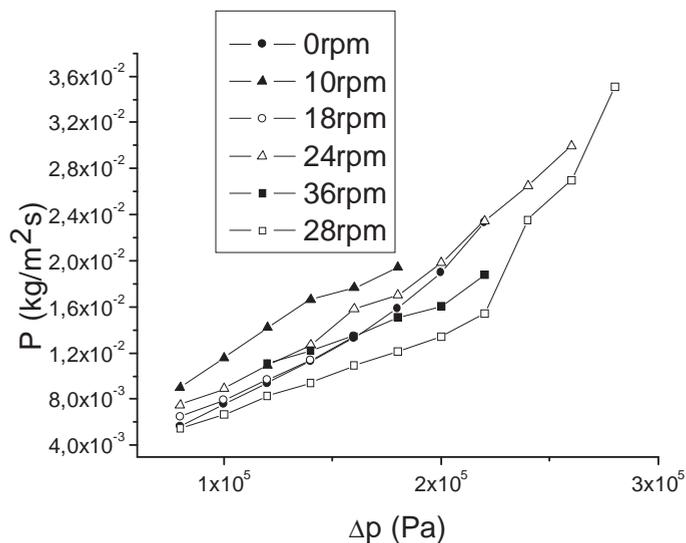


Figura 12: Masa de permeado por unidad de área efectiva y de tiempo en función de la diferencia de presión.

era de esperar, sin embargo la relación entre las velocidades y el flujo no presenta una tendencia clara, aunque para algunos intervalos de velocidad el flujo disminuye al aumentar la velocidad del rodillo. En cualquier caso, las medidas de este experimento eran complicadas de realizar y presentaban problemas de reproducibilidad.

3. Conclusiones

En este trabajo se han fabricado dos tipos distintos de membranas de fibra hueca para estudiar la influencia de la velocidad de extrusión en sus propiedades físicas y morfológicas. En este estudio se han utilizado varias de técnicas de caracterización, como microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y otras técnicas para la medida de la permeabilidad líquida de las membranas.

En conjunto, se puede concluir que, tanto las características morfológicas como las propiedades físicas de las fibras se ven influidas por la velocidad del rodillo.

La fracción de volumen vacío aumenta con la velocidad del rodillo mientras que el diámetro externo disminuye manteniéndose constante el espesor.

En cuanto a la estructura interna de las fibras, la sección fotografiada con SEM, cambia de unas fibras a otras pasando de tener tres capas claramente diferenciadas, interna, intermedia y externa (la más interna con una estructura de dedos, una intermedia esponjosa y una externa con huecos finos y alargados) a tener dos partes, una esponjosa y otra con grandes huecos.

El flujo de permeado no tiene una clara relación con la velocidad que se le imprime al rodillo, aunque puede intuirse una tendencia a decrecer con el aumento de la misma.

Por otra parte, se utilizaron dos disoluciones, con el mismo polímero pero con

diferente aditivo (sílica y LiCl). Se ha visto que ambas disoluciones daban lugar a fibras distintas. Mientras que las de cloruro eran lisas, bien formadas y gruesas, las de sílica eran finas, rugosas y bastante amorfas, lo que condujo a que no pudieran ser utilizadas para la mayoría de las caracterizaciones.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de Ministerio de Educación y Ciencia a través del proyecto PPQ 2003-03299.

Bibliografía

- [1] Scout A. McKelvey, Dominic T. Clausy, William J. Koros. (1997). A guide to establishing hollow fiber macroscopic properties for membrane applications. *Journal of Membrane Science*, 124, 223-232.
- [2] Franck Mougel. (1996). Preparation of a heat resistant PVDF hollow fiber for water treatment. (Report).
- [3] M. Khayet, C. Y. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura. (2002). Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration. *Polymer*, 43, 3879-3890.
- [4] M. Khayet, C. Y. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura. (2002). Study on the effect of a non-solvent additive on the morphology and performance of ultrafiltration hollow-fiber membranes. *Desalination*, 148, 321-327.
- [5] M. L. Yeow, Yutie Liu, K. Li. (2005). Preparation of porous PVDF hollow fibre via a phase inversion method using lithium perchlorate (LiClO₄) as an additive. *Journal of Membrane Science*, 258, 16-22.
- [6] Dar-Jong Lin, Cheng-Liang Chang, Fane-Ming Huang, Liao-Ping Cheng. (2003). Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/Water/DMF/PVDF system. *Polymer*, 44, 413-422.
- [7] M. Khayet. (2003). The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes. *Chemical Engineering Science*, 58, 3091-3104.
- [8] Xiaoyao Tan, S. P. Tan, W. K. Teo, K. Li. (2005). Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water. *Journal of Membrane Science*.
- [9] M. Khayet, T. Matsuura. (2003). Determination of surface and bulk pore sizes of flat-sheet and hollow-fiber membranes by atomic force microscopy, gas permeation and solute transport methods. *Desalination*, 158, 57-64.
- [10] Dar-Jong Lin, Cheng-Liang Chang, Tzung-Chin Chen, Liao-Ping Cheng. (2002). Microporous PVDF membrane formation by immersion precipitation from water/TEP/PVDF system. *Desalination*, 145, 25-29.
- [11] Kang Li. (2002). Designing asymmetric PVDF hollow fibres for soluble gas removal. *Chem. Eng. Technol.* 25, 2.
- [12] K. Li, Jianfeng Kong, Xiaoyao Tan. (2000). Design of hollow fibre membrane modules for soluble gas removal. *Chemical Engineering Science*, 55, 5579-5588.
- [13] Dongliang Wang, K. Li, W.K. Teo. (2000). Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives. *Journal of Membrane Science*, 178, 13-23.

- [14] K. Li, J. F. Kong, Dongliang Wang, W. K. Teo. (1999). Tailor-made asymmetric PVDF hollow fibers for soluble gas removal. *AIChE Journal*, Vol. 45, No.6.
- [15] Dongliang Wang, K. Li, W. K. Teo. (1999). Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 163, 211-220.
- [16] S.P. Deshmukh, K. Li. (1998). Effect of ethanol composition in water coagulation bath on morphology of PVDF hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 150, 75-85.
- [17] Yin Xiuli, Cheng Hongbin, Wang Xiu, Yao Yongxin. (1998). Morphology and properties of hollow-fiber membrane made by PAN mixing with small amount of PVDF. *Journal of Membrane Science*, 146, 179-184.
- [18] K. Jian, P. N. Pintauro. (1997). Asymmetric PVDF hollow fiber membranes for organic/water pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*, 135, 41-53.
- [19] S. Chabot, C. Roy, G. Chowdhury, T. Matsuura. (1997). Development of poly(vinylidene fluoride) hollow-fiber membranes for the treatment of water/organic vapor mixtures.
- [20] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher.
- [21] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology*. Vol. 1. Springer, 1977.

Parte III

Propiedades Termofísicas: Medida y Modelización

Comportamiento crítico de sistemas asimétricos: la anomalía Yang-Yang en las transiciones líquido-líquido

C.A. Cerdeiriña¹, M.A. Anisimov² y J.V. Sengers²

¹*Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Campus de Ourense,
Universidad de Vigo, 32003 Ourense*

²*Department of Chemical and Biomolecular Engineering and Institute for Physical
Science and Technology, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA*

e-mail de contacto: calvarez@uvigo.es

Resumen

La reciente formulación de escala completa (FEC) para la transición líquido-gas de fluidos puros [*Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 696; *Phys. Rev. E* **67** (2003) 061506] predice la existencia de la denominada anomalía Yang–Yang así como la aparición de un término singular adicional en el diámetro de la curva de coexistencia. En este trabajo, se extiende FEC al caso de la transición líquido-líquido de mezclas binarias. Desde un punto de vista conceptual, se clarifica el problema de la búsqueda del mejor parámetro de orden. Por otra parte, se muestra cómo FEC encuentra soporte en los datos bibliográficos del diámetro de la curva de coexistencia temperatura-composición.

1. Introducción

La transición ferromagnético-paramagnético ha jugado un papel crucial en el desarrollo de la *Teoría Moderna de Fenómenos Críticos*. Este hecho tiene su origen en la existencia de un modelo mecano-estadístico, el modelo de Ising en tres dimensiones (*Ising-3D*), que describe perfectamente las características de la transición en lo referente al comportamiento singular cerca del punto de Curie. La solución del modelo Ising-3D fue la obsesión de muchos científicos desde que fue formulado por W. Lenz en 1920. Durante los años 60 se avanzó notablemente en este aspecto –así como en el tema íntimamente relacionado de los fenómenos críticos– de la mano de, entre otros, C. Domb, M.E. Fisher, M.S. Green, R.B. Griffiths, L.P. Kadanoff, A.Z. Patashinskii, V.L. Pokrovskii y B. Widom. Este proceso alcanzó su punto culminante en 1971 con los trabajos de K.G. Wilson, quién desarrolló y aplicó las técnicas del *Grupo de Renormalización* GR para resolver el modelo Ising-3D, descubrimiento que mereció el

Premio Nobel de Física de 1982. La teoría GR no solo permite resolver el modelo de Ising sino que también proporciona un soporte teórico a todas las características básicas del comportamiento crítico, de entre las cuales cabe citar las *leyes potenciales* (con sus *exponentes críticos*), la *propiedad de escala* y la *universalidad*. El lector puede consultar las refs. [1-3] para una descripción detallada de los conceptos básicos de la Teoría Moderna de los Fenómenos Críticos así como de los aspectos históricos del desarrollo de la misma.

El modelo Ising-3D consiste en un conjunto de spines que ocupan los nudos de una red regular tridimensional y que están en presencia de un campo magnético externo H dirigido en el sentido positivo del eje z . Los spines pueden estar en dos microestados, apuntando hacia arriba \uparrow y apuntando hacia abajo \downarrow . La magnetización del sistema M se expresa como $M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$, donde N_{\uparrow} y N_{\downarrow} denotan el número de spines \uparrow y \downarrow . El denominado *modelo de gas reticular* es una mera traducción del modelo de Ising (se dice que son isomorfos) que describe la transición líquido-gas. Así, spines \uparrow y \downarrow se reemplazan por partículas y huecos, mientras que M y H se reemplazan por la densidad ρ y el potencial químico μ -o, de forma más precisa, por sus desviaciones críticas $\rho - \rho_c$ y $\mu - \mu_c$. La idoneidad del gas reticular para la descripción de la transición líquido-gas implica que, en la región crítica (unos cuantos kelvins en torno a la temperatura crítica), los fluidos se comportan de la forma dictada por el modelo Ising-3D. Se dice que el punto crítico líquido-gas de una sustancia pura pertenece a la denominada clase de universalidad Ising-3D.

Una característica particularmente relevante del modelo de Ising (o, equivalentemente, del gas reticular) es la *simetría*, *i.e.* las propiedades son invariantes bajo la inversión del sentido de H (o el cambio de signo de $\mu - \mu_c$). La manifestación más clara de esta propiedad es, tal y como se puede observar en la Fig. 1a, la simetría de la curva de magnetización espontánea en el plano TM . De forma análoga, la curva de coexistencia líquido-gas en el plano $T\rho$, que es el análogo de la curva de magnetización espontánea, es simétrica en el modelo de gas reticular. En relación a esto, es importante señalar que la simetría tiene implicaciones directas en el comportamiento crítico de la capacidad calorífica isocórica C_V de un fluido puro. Esta idea parte de la relación termodinámica exacta

$$C_V = VT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V - NT \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_V, \quad (1)$$

que expresa a C_V como suma de dos contribuciones debidas a p y μ . A principio de los años 60 se descubrió experimentalmente que C_V diverge a infinito en el punto crítico. En este contexto, Yang y Yang [4] se plantearon cómo se reparte la divergencia en las dos contribuciones del segundo miembro de la Eq. (1). Para una transición simétrica, *i.e.* descrita por el modelo de gas reticular, $(\partial^2 p / \partial T^2)_V$ diverge mientras que $(\partial^2 \mu / \partial T^2)_V$ alcanza un valor finito en el punto crítico. Una *anomalía Yang-Yang* significa, en este contexto, que ambos términos contribuyen a la divergencia de C_V .

La existencia de la anomalía Yang-Yang está, por tanto, en contradicción con la idea de que el modelo de gas reticular describe *perfectamente* las características de la transición líquido-gas. ¿Qué hace pensar, entonces, en la posibilidad de la existencia de dicha anomalía?. Tal y como se muestra en la Fig. 1b, la curva de coexistencia $T\rho$ de un fluido *real* es, en general, asimétrica (se dice, por tanto, que la transición

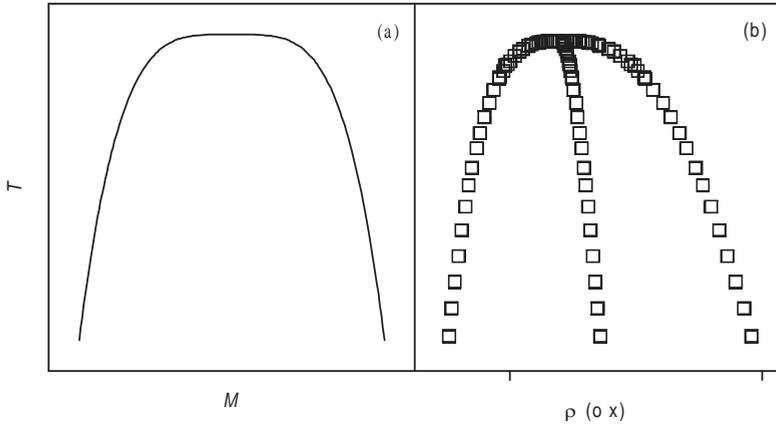


Figura 1: (a) Curva de magnetización espontánea TM de una sustancia ferromagnética. (b) Curva de coexistencia ρT (o xT) en la transición líquido-gas de una sustancia pura (o líquido-líquido de una mezcla binaria); los puntos encerrados por la curva corresponden al diámetro.

líquido-gas es asimétrica). En contra de lo que se podría pensar, la asimetría no cambia la clase de universalidad (*e.g.* los exponentes críticos tienen el valor de la clase Ising-3D) sino que, simplemente, introduce características adicionales en el comportamiento crítico (se habla, en este sentido, de *comportamiento crítico asimétrico*). Un ejemplo de esto es el del denominado *diámetro* de la curva de coexistencia ρ_d , *i.e.* el lugar geométrico de los puntos que equidistan de las dos ramas de la curva de coexistencia (véase Fig. 1b), que ha jugado un papel fundamental en la caracterización del comportamiento crítico asimétrico. Para transiciones simétricas, *e.g.* ferromagnético-paramagnético, el diámetro coincide con el eje T . En el caso de fluidos, se creyó por mucho tiempo en la validez de la denominada ley clásica del diámetro rectilíneo, *i.e.* ρ_d varía linealmente con la temperatura con una determinada pendiente; sin embargo, a principios de los años 70 diversos estudios evidenciaron que ρ_d muestra un comportamiento singular [5-8].

La importancia de la violación de la ley del diámetro rectilíneo radica en el hecho de que obligó a modificar la versión original de la *hipótesis de escala estática* [9]. El *ansatz* de escala establece la forma funcional del potencial termodinámico en la región crítica. Así, la hipótesis de escala revisada, propuesta en 1973 por Rehr y Mermin [10], predice la existencia de una singularidad en ρ_d

$$\rho_d = \rho_c + A_{1-\alpha} |t|^{1-\alpha} + \dots \quad (2)$$

donde ρ_c , $t = (T - T_c)/T_c$ y $\alpha = 0.109$ denotan la densidad crítica, la desviación crítica adimensional de la temperatura y el exponente crítico de la capacidad calorífica, respectivamente. Por otra parte, la hipótesis de escala revisada no dice nada nuevo sobre el dilema Yang-Yang, *i.e.* en el segundo miembro de la Ec. (1), solamente $(\partial^2 p / \partial T^2)_V$ diverge.

Hasta hace poco no hubo alternativa a la hipótesis de escala revisada que, por

este motivo, se conoce como *formulación de escala tradicional* FET; sin embargo, en el año 2000, M.E. Fisher y colaboradores presentaron la denominada *formulación de escala completa* FEC [11,12], que debe reemplazar a la anterior ya que predice nuevos efectos. En primer lugar, aparece un término adicional $|t|^{2\beta}$ (donde $\beta = 0.326$ se denomina exponente crítico del parámetro de orden) en ρ_d , que es dominante sobre el descubierto con anterioridad ya que $2\beta < 1 - \alpha$. Otra predicción relevante de FEC es la existencia de la anomalía Yang-Yang. Por tanto, lejos de ser un pequeño detalle técnico, el dilema Yang-Yang tiene que ver con la cuestión básica de cuál es la formulación de escala correcta del comportamiento crítico asimétrico.

Se han realizado esfuerzos notables para dilucidar cuál de las dos formulaciones (tradicional o completa) corresponde a la realidad física. Tanto los resultados experimentales como los obtenidos a partir de estudios de simulación molecular sobre ρ_d y C_V para la transición líquido-gas de un fluido puro apuntan hacia la validez de FEC [13-20]; no obstante, estos trabajos no son concluyentes debido, en gran medida, a que los efectos objeto de estudio son tan pequeños que resultan difíciles de detectar. Una alternativa es el estudio de la transición líquido-líquido de mezclas binarias, que es también una transición asimétrica perteneciente a la clase de universalidad Ising-3D. En este caso, es el denominado *modelo reticular de mezclas*, en el que spines \uparrow y \downarrow se reemplazan por partículas de tipo 1 y de tipo 2, el modelo isomorfo al de Ising que describe la transición; en cuanto a las magnitudes macroscópicas, M y H se reemplazan por las desviaciones críticas de la fracción molar $x - x_c$ y de la diferencia de potenciales químicos $\mu_{21} - \mu_{21,c}$ (con $\mu_{21} = \mu_2 - \mu_1$).

El objetivo de este trabajo es mostrar, a partir del estudio de la transición líquido-líquido, la evidencia que da soporte a FEC. Para ello, ha sido necesario, en primer lugar, generalizar dicha hipótesis para el caso de una mezcla binaria para, posteriormente, analizar sus implicaciones tanto en el plano teórico como experimental. El artículo está organizado del siguiente modo: en la sección 2 se describe FEC para la transición líquido-gas de fluidos (para la que fue concebida originalmente). En la sección 3, se resumen los resultados más relevantes (experimentos y simulaciones) para la transición líquido-gas. En la sección 4, se generaliza FEC a la transición líquido-líquido de una mezcla binaria y, además, se muestra cómo dicha formulación proporciona una solución satisfactoria al problema de la elección del mejor parámetro de orden en mezclas -este problema ha atraído la atención de los investigadores en esta área durante décadas. En la sección 5, se muestra la consistencia entre los datos bibliográficos y las predicciones de FEC para la curva de coexistencia Tx . Finalmente, en la sección 6, se discuten las perspectivas que plantea el tema. Se hace especial hincapié en el diseño de experimentos que hipotéticamente permitirán corroborar la existencia de los nuevos efectos predichos. Desde un punto de vista eminentemente teórico, se trata (tangencialmente) el problema de la búsqueda del origen microscópico de la anomalía Yang-Yang a través del estudio de modelos mecano-estadísticos sencillos así como las implicaciones de FEC en la formulación del GR en sistemas asimétricos.

2. FEC en fluidos puros

En la descripción termodinámica cerca del punto crítico resulta útil clasificar a las variables de estado en variables de campo o *campos* y variables de densidad o

densidades. A diferencia de las densidades, los campos tienen la propiedad de que toman valores idénticos para las fases coexistentes. En el caso objeto de estudio, *i.e.* sistema pVT monocomponente, la presión p , el potencial químico μ y la temperatura T son ejemplos de campos mientras que la densidad ρ , la entropía S y el número de partículas N son ejemplos de densidades. En relación a la forma del potencial termodinámico es preciso señalar, en primer lugar, que el potencial termodinámico apropiado para la descripción de la región crítica Π es uno cuyas variables naturales (o independientes) son campos, lo cual restringe los candidatos a p , μ o T tal y como se infiere de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0. \quad (3)$$

Cerca del punto crítico, Π se expresa como suma de una contribución *regular* y una contribución *singular o crítica* que, obviamente, contiene la parte relevante del problema:

$$\Pi = \Pi^{\text{reg}} + \Pi^{\text{sing}}(h_1, h_2), \quad (4)$$

donde h_1 y h_2 son los denominados *campos de escala*, que en lenguaje magnético se denominan *campo ordenante* y *campo térmico*, respectivamente. De forma general, los campos de escala son combinaciones algebraicas de variables de campo en términos de las cuales el sistema presenta las propiedades de simetría del modelo de Ising. En otras palabras, los campos de escala son variables de campo redefinidas de forma apropiada (en el sentido de que simetrizan el problema). Tras estas consideraciones preliminares se está en condiciones de formular la hipótesis de escala estática: Π^{sing} es una *función homogénea generalizada* de h_1 y h_2 . Esto implica que

$$\Pi^{\text{sing}} = Q |h_2|^{2-\alpha} W_{\pm}(y), \quad (5)$$

donde, W_{\pm} es una función universal, denominada *función de escala*, que depende de la denominada *variable de escala* $y = Uh_1/|h_2|^{\beta+\gamma}$ (siendo $\gamma = 1.239$ el exponente crítico de la susceptibilidad) mientras que, sin pérdida de generalidad, Q y U son constantes positivas. A partir de la Ec. (5) y de acuerdo con la relación diferencial

$$d\Pi^{\text{sing}} = \phi_1 dh_1 + \phi_2 dh_2 \quad (6)$$

se obtienen las derivadas primeras ϕ_1 y ϕ_2 (denominadas *densidades de escala*), que se expresan como

$$\phi_1 = (\partial\Pi^{\text{sing}}/\partial h_1)_{h_2} \propto |h_2|^{\beta}, \quad y \quad (7)$$

$$\phi_2 = (\partial\Pi^{\text{sing}}/\partial h_2)_{h_1} \propto |h_2|^{1-\alpha}, \quad (8)$$

mientras que para las derivadas segundas χ_{11} , χ_{22} y χ_{12} (denominadas *susceptibilidades de escala*) se tiene

$$\chi_{11} = \left(\frac{\partial^2 \Pi^{\text{sing}}}{\partial h_1^2} \right)_{h_2} \propto |h_2|^{-\gamma}, \quad (9)$$

$$\chi_{22} = \left(\frac{\partial^2 \Pi^{\text{sing}}}{\partial h_2^2} \right)_{h_1} \propto |h_2|^{-\alpha} \quad y, \quad (10)$$

$$\chi_{12} = \left(\frac{\partial^2 \Pi^{\text{sing}}}{\partial h_1 \partial h_2} \right)_{h_2} \propto |h_2|^{\beta-1}. \quad (11)$$

Se observa, entonces, que, en función del campo de escala térmico h_2 , las densidades de escala convergen a cero y las susceptibilidades de escala divergen a infinito en el punto crítico de acuerdo con leyes potenciales.

La descripción realizada, de carácter general y abstracto, se hace mucho más familiar si se examina para la transición ferromagnético-paramagnético. En este caso, $h_1 = H$ y $h_2 = t$ y, en consecuencia, el potencial de Gibbs $G(T, H)$ es el potencial termodinámico apropiado; se dice, también, que (T, H) es el par básico de variables de campo. De acuerdo con las Ecs. (4-11), se obtienen como resultados más relevantes: $M \propto |t|^\beta$, $\chi \propto |t|^{-\gamma}$ y $C_H \propto |t|^{-\alpha}$, donde χ y C_H denotan la susceptibilidad magnética y la capacidad calorífica a campo magnético constante, respectivamente. Como se puede observar, los campos, las densidades y las susceptibilidades de escala se identifican, en este caso, con campos físicos. Este comentario es una mera reflexión que tiene su explicación en el hecho ya comentado de que h_1 y h_2 son las variables en términos de las cuales el sistema presenta las propiedades de simetría del modelo de Ising.

El carácter asimétrico de la transición líquido-gas excluye -por su propia definición- la posibilidad de que los campos de escala se identifiquen con campos físicos. Veamos, en primer lugar, como se trata este asunto en FET, en la que los campos de escala se expresan como

$$h_1 = \hat{\mu} - k_1 t + \text{términos de orden superior}, \quad (12)$$

$$h_2 = t - l_2 \hat{\mu} + \text{términos de orden superior}, \quad (13)$$

donde $\hat{\mu} = (\mu - \mu_c)/k_B T_c$ (k_B es la constante de Boltzmann) y k_1 y l_2 son coeficientes dependientes del sistema denominados *coeficientes de mezcla*. Tras la inspección de las Ecs. (3) y (4) se concluye que la presión p es el potencial termodinámico apropiado -porque h_1 y h_2 dependen de μ y T . El par básico de variables independientes es (μ, T) pero, ahora, existe una simetría en el papel jugado por estas variables en el sentido de que ambas se combinan algebraicamente (o se mezclan) en las Ecs. (12) y (13) de forma totalmente simétrica. A través de la *mezcla de campos*, la asimetría del sistema se traduce en la aparición de términos adicionales de tipo potencial en las expresiones de las propiedades físicas (para un desarrollo detallado, se recomienda consultar la ref. [21]). Un ejemplo representativo es el de la densidad de las fases coexistentes, que presenta un término adicional $|t|^{1-\alpha}$ que tiene, tal y como se ha descrito en la sección 1, consecuencias notables en tanto en cuanto supone la violación de la ley clásica del diámetro rectilíneo. Otra conclusión relevante de FET, también comentada en la sección 1, es que predice que la anomalía Yang-Yang no existe.

De lo expuesto en el párrafo anterior se concluye que FET conserva algunas de las propiedades de simetría del modelo de Ising. Éstas desaparecen, sin embargo, en FEC, que se caracteriza (i) por la adición de términos dependientes de la presión en las Ecs. (12) y (13) y (ii) por la consideración de un tercer campo de escala h_3 . Así,

$$h_1 = \hat{\mu} - k_1 t - j_1 \hat{p} + \text{términos de orden superior}, \quad (14)$$

$$h_2 = t - l_1 \hat{\mu} - j_2 \hat{p} + \text{términos de orden superior}, \quad (15)$$

$$h_3 = \hat{p} - k_0 t - l_0 \hat{\mu} + \text{términos de orden superior}, \quad (16)$$

donde $\hat{p} = (p - p_c)/\rho_c k_B T_c$. El *ansatz* de escala (Ec. (5)) se expresa ahora como

$$h_3 = Q |h_2|^{2-\alpha} W_{\pm}(y). \quad (17)$$

En otras palabras, h_3 se identifica con la parte crítica del potencial termodinámico Π^{sing} . A partir de la relación diferencial

$$dh_3 = \phi_1 dh_1 + \phi_2 dh_2, \quad (18)$$

se llega fácilmente a la conclusión de que p , μ o T pueden ser expresados en función de los restantes, *i.e.* cualquiera de ellos puede ser, *con igual derecho*, el potencial termodinámico del sistema. En FEC se abandona, por tanto, la idea de potencial termodinámico apropiado (y, consecuentemente, la de par básico de variables independientes). La razón de esto estriba en el hecho de que todos los campos físicos se mezclan de forma simétrica en todos los campos de escala. En definitiva, FEC establece la simetría p - μ - T .

Como se ha comentado en la sección 1, las predicciones relevantes de FEC son la existencia (*i*) de la anomalía Yang-Yang y (*ii*) de un término adicional $|t|^{2\beta}$ en ρ_d . Así, en lo que respecta a la Ec. (1) se obtiene

$$(\partial^2 \mu / \partial T^2)_V = A_{\mu} |t|^{-\alpha}, \quad (19)$$

mientras que la Ec. (2) se transforma en

$$\rho_d = \rho_c + A_{2\beta} |t|^{2\beta} + A_{1-\alpha} |t|^{1-\alpha} + \dots \quad (20)$$

En relación a las Ecs. (19) y (20), es importante señalar que tanto A_{μ} como $A_{2\beta}$ son proporcionales al coeficiente de mezcla j_1 . Se ve, por tanto, que ambas características surgen de la mezcla de la presión en h_1 .

3. Resultados experimentales y simulaciones en fluidos puros

Una mirada retrospectiva ayuda a entender por qué la formulación de escala tradicional no fue revisada hasta el año 2000. El primer esfuerzo para resolver el dilema Yang-Yang fue realizado en 1969 por Vicentini-Missoni *et al.* [22] mediante el análisis de datos de C_V del agua. En el año 1972, se consensuó que la anomalía Yang-Yang no existe [23]. Esta conclusión fue confirmada en 1982 por Gaddy y White [24] a partir del análisis de datos de C_V del dióxido de carbono CO₂. En cuanto al diámetro de la curva de coexistencia, Ley-Koo y Green [25] señalaron en 1977 que los datos experimentales del hexafluoruro de azufre SF₆ muestran una desviación con respecto a la ley del diámetro rectilíneo; sin embargo, la precisión de los datos no permite identificar una anomalía $|t|^{2\beta}$.

El aumento de la precisión experimental motivó la reconsideración de la existencia de la anomalía Yang-Yang en 2000. El análisis de datos de C_V del propano por parte Orkoulas *et al.* [13] mostró que ambas contribuciones en la Ec. (1) divergen. En este sentido, se concluyó que los datos analizados en el pasado adolecen de la precisión suficiente para observar la anomalía. Es más, en un trabajo posterior se demostró que la magnitud de la divergencia de $(\partial^2 \mu / \partial T^2)_V$ es tan pequeña que la

anomalía reportada por Orkoulas *et al.* para el propano puede ser explicada en términos de impurezas [26]. Por este motivo, Anisimov *et al.* [17] realizaron experimentos de la C_V de He^3 (para el que el efecto de las impurezas, de He^4 principalmente, es presumiblemente despreciable); los resultados obtenidos no fueron, sin embargo, concluyentes porque el grado de asimetría en el comportamiento crítico de este fluido es excepcionalmente pequeño. En resumen, no hay hasta la fecha resultados experimentales para C_V que confirmen de forma incontestable la existencia de la anomalía Yang-Yang.

FEC reactivó también el estudio del diámetro de la curva de coexistencia. En la búsqueda del termino $|t|^{2\beta}$ en la Ec. (20) se han estudiado datos experimentales de sistemas reales. Kim y Fisher [18], han re-analizado cuidadosamente los datos del SF_6 y de metales alcalinos (Rubidio Rb y Cesio Cs). Los datos del SF_6 resultan ser consistentes con la presencia de una anomalía $|t|^{2\beta}$ aunque la evidencia no es fuerte. Por otra parte, el tamaño de la anomalía $|t|^{2\beta}$ es apreciable para los metales alcalinos; sin embargo, este comportamiento puede ser justificado en términos de efectos cuánticos [27]. Recientemente, Anisimov y Wang [20] han llegado a conclusiones similares a las del trabajo de Kim y Fisher tras el análisis exhaustivo de datos bibliográficos de diámetros de curvas de coexistencia $T\rho$ para once fluidos. En resumen, al igual que para el caso de C_V , se encuentra que la evidencia de los nuevos efectos predichos por la hipótesis de escala completa para ρ_d es débil.

El carácter asimétrico de la curva de coexistencia se ha analizado, también, a partir de simulaciones Monte Carlo de sistemas modelo. En este respecto, es preciso aclarar, en primer lugar, varios aspectos. Desde un punto de vista teórico, una transición de fase *verdadera* ocurre en el *límite termodinámico* (V y $N \rightarrow \infty$ con $N/V = \text{cte}$). En el contexto de las simulaciones esto es un problema importante ya que el tamaño de la caja de simulación es muy pequeño (el número de moléculas en una simulación típica es del orden de 1000). La caracterización de los efectos de tamaño finito en el contexto de la formulación de escala es un asunto resuelto [28]; sin embargo, ha sido necesario desarrollar FEC para sistemas de tamaño finito, tarea que ha sido realizada por Kim y Fisher [29]. Obviamente, los resultados de las simulaciones deben ser contrastados con esta versión de FEC. Por otra parte, la obtención de datos fiables en la inmediata proximidad del punto crítico ha requerido el desarrollo e implementación de nuevos y más precisos algoritmos de cálculo [14,15,19,30]. Estas técnicas se han empleado para el estudio del fluido de pozo cuadrado FPC [14,15,19] y el modelo primitivo restrictivo de disoluciones iónicas MPR [15,19], principalmente. Curiosamente, se observa que el FPC y el MPR muestran comportamientos análogos a los observados para el SF_6 y los metales alcalinos, respectivamente [18]. Este es, sin duda, un resultado interesante *per se*; sin embargo, por los mismos motivos expuestos en el párrafo anterior, los resultados son poco concluyentes en cuanto a la verificación de FEC. De nuevo, se observa que, a pesar de los esfuerzos realizados, todavía no se ha encontrado una confirmación definitiva de FEC para fluidos puros.

4. Generalización de FEC a mezclas. El parámetro de orden

Debido a la existencia de un grado de libertad adicional, el comportamiento de fases de una mezcla binaria es muy variado [31]. En el caso más simple, se tiene una

línea de puntos críticos -en lugar de un punto crítico aislado, que es el caso de las sustancias puras. El caso más común para la transición líquido-líquido es el de una línea de puntos consolutos superiores, *i.e.* una curva de coexistencia Tx , como la mostrada en la Fig. 1b, a cada presión.

La generalización de FEC a una mezcla binaria es directa [32]. Simplemente, se asume la simetría de los cuatro campos físicos p , T , μ_1 y μ_{21} . Así, los tres campos de escala se expresan como

$$h_1 = \hat{\mu}_{21} - k_1 t - m_1(-\hat{p}) - j_1(-\hat{\mu}_1) + \text{términos de orden superior}, \quad (21)$$

$$h_2 = t - l_2 \hat{\mu}_{21} - m_2(-\hat{p}) - j_2(-\hat{\mu}_1) + \text{términos de orden superior}, \quad (22)$$

$$h_3 = (-\hat{\mu}_1) - k_0 t - l_0 \hat{\mu}_{21} - m_0(-\hat{p}) + \text{términos de orden superior}, \quad (23)$$

donde $\hat{\mu}_{21} = (\mu_{21} - \mu_{21,c})/k_B T_c$. Si el sistema se estudia a presión constante (o, de forma más precisa, a la presión de saturación), que es el caso en la mayoría de experimentos, los términos que dependen de \hat{p} en las Ecs. (21)-(23) se cancelan de forma que

$$h_1 = \hat{\mu}_{21} - k_1 t - j_1(-\hat{\mu}_1) + \text{términos de orden superior}, \quad (24)$$

$$h_2 = t - l_2 \hat{\mu}_{21} - j_2(-\hat{\mu}_1) + \text{términos de orden superior}, \quad (25)$$

$$h_3 = (-\hat{\mu}_1) - k_0 t - l_0 \hat{\mu}_{21} + \text{términos de orden superior}. \quad (26)$$

Es fácil percatarse de que la estructura matemática de las Ecs. (24)-(26) es idéntica a la de las Ecs. (14)-(16). Por tanto, el comportamiento esperado para un punto crítico líquido-líquido (a la presión de saturación) es, *mutatis mutandis*, esencialmente el mismo que el del punto crítico líquido-gas de fluido puro.

En cuanto a las predicciones específicas, hay que señalar que, a la presión de saturación, el diámetro de la curva de coexistencia Tx debe verificar

$$x_d = x_{2,c} + A_{2\beta} |\hat{t}|^{2\beta} + A_{1-\alpha} |\hat{t}|^{1-\alpha} + \dots \quad (27)$$

También, se predice la existencia del análogo de la anomalía Yang-Yang para mezclas. El análogo de la Ec. (1) para mezclas expresa a la capacidad calorífica isobárica C_{p,x_2} como suma de dos contribuciones:

$$C_{p,x_2} = -T \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_{p,x_2} - T x_2 \left(\frac{\partial^2 \mu_{21}}{\partial T^2} \right)_{p,x_2}. \quad (28)$$

Según el modelo reticular de mezclas solamente $(\partial^2 \mu_1 / \partial T^2)_{p,x_2}$ diverge en la Ec. (28). Una anomalía Yang-Yang en mezclas implica, entonces, que $(\partial^2 \mu_{21} / \partial T^2)_{p,x_2}$ también contribuye a la divergencia de C_{p,x_2} . Al igual que para el caso de los fluidos puros, se tiene que $A_{2\beta}$ y la amplitud crítica de $(\partial^2 \mu_{21} / \partial T^2)_{p,x_2}$ son proporcionales al mismo coeficiente de mezcla (j_1 en este caso).

Un aspecto destacable de FEC en mezclas binarias es que proporciona una solución satisfactoria al viejo problema de la *elección de la variable de composición correcta* (también conocido como la *búsqueda del mejor parámetro de orden*) en mezclas. El término $|t|^{2\beta}$ en el diámetro de la curva de coexistencia ha sido detectado con

bastante frecuencia a lo largo de los últimos 30 años. Debido a la inexistencia de una justificación teórica (por entonces, FET era la formulación aceptada), se consideró que dicho término es una contribución *espuria* que surge de una elección incorrecta de la variable de composición [33]. Analicemos la situación en detalle. Es fácil demostrar que si el diámetro (expresado en términos de una variable de composición dada X) muestra un término $|t|^{2\beta}$, siempre se puede definir una nueva variable Y a partir de una transformación no-lineal del tipo

$$Y = \frac{X}{X + (1 - X)^p}, \quad (29)$$

en términos de la cual dicho término desaparece. En la Ec. (29) p denota un parámetro que caracteriza la transformación; por ejemplo, la fracción molar (X) se transforma en la fracción en masa (Y) si $p = M_2/M_1$. Este procedimiento de eliminación del término $|t|^{2\beta}$ se basa en la creencia de que existe una variable privilegiada, *e.g.* la fracción molar, la fracción en volumen, etc..., en términos de la cual la contribución $|t|^{2\beta}$ *nunca* aparece (es decir, no aparece para ninguna mezcla). Desgraciadamente, esa variable de composición privilegiada no ha sido encontrada todavía ya que unas veces es la fracción en volumen quién elimina el término $|t|^{2\beta}$, otras veces es la fracción molar, *etc.* En FEC, sin embargo, el término $|t|^{2\beta}$ deja de ser espurio y aparece *por propio derecho* en la diámetro cuando se expresa en términos de la fracción molar x , que es la variable natural que surge de un tratamiento termodinámico. El término $|t|^{2\beta}$ solo desaparece para el caso hipotético de una mezcla simétrica y la magnitud de $A_{2\beta}$ representa, por tanto, el grado de asimetría del sistema. En definitiva, FEC proporciona una explicación consistente (sin contradicciones) a este problema. Este es, claramente, un punto a favor de la validez de la citada formulación.

5. Diámetros singulares en la transición líquido-líquido

Como se comentó en la sección anterior, existen numerosos ejemplos que evidencian la existencia del término $|t|^{2\beta}$ en transiciones líquido-líquido. En la Fig. 2 se muestra un ejemplo representativo. Como se puede observar, el ajuste incluyendo un término $|t|^{2\beta}$ mejora significativamente la descripción de los datos. Además, es importante poner énfasis en el hecho (inesperado) de que es posible ajustar los datos de la Fig. 2 usando únicamente el término $|t|^{2\beta}$. Ésta es una característica que puede ser justificada en términos mecano-estadísticos. En efecto, de acuerdo con los *modelos de gas reticular transformados* propuestos por Mermin [3,4], el término $|t|^{1-\alpha}$ tiene su origen en la pérdida de simetría partícula-hueco -esto significa, desde el punto de vista del modelo de Ising, que la situación cambia bajo la inversión de campo- que presenta el modelo de gas reticular. Es lógico pensar que esta falta de simetría sea menos importante cuando se tienen partículas de tipo 1 y de tipo 2 en lugar de partículas y huecos. En definitiva, se concluye que, en mezclas, no sólo debe estar presente el término $|t|^{2\beta}$ sino que parece que dicho término es muy importante.

La presumible falta de importancia del término $|t|^{1-\alpha}$ presenta ventajas para obtener información útil a partir de datos experimentales. Así, en el uso de la Ec. (27), $A_{2\beta}$ (que, a su vez, depende de j_1) es el único parámetro ajustable ($x_{2,c}$ se obtiene *a priori*) de forma que se evita la correlación entre parámetros que implicaría la inclusión

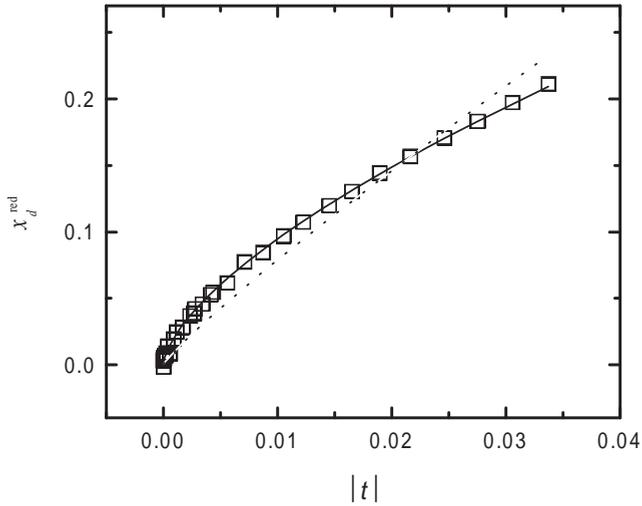


Figura 2: Diámetro reducido $x_d^{\text{red}} = x_d/2 - x_c$ en función del valor absoluto de la desviación crítica adimensional de la temperatura $|t|$ para el sistema nitrobencono-hexadecano. (\square) Datos experimentales, (—) datos ajustados a la Ec. (27) con $A_{1-\alpha} = 0$, (- -) datos ajustados a la Ec. (27) con $A_{2\beta} = 0$. Información extraída de la ref. [32].

del término $|t|^{1-\alpha}$ (ya que éste presenta una gran similitud con el término $|t|^{2\beta}$. En la Fig. 3 se muestran los datos de j_1 obtenidos para varios sistemas nitrobencono-alcano. La regularidad en el comportamiento observado apunta hacia la fiabilidad de los datos obtenidos; sin embargo, es importante tener presente que se han realizado aproximaciones cuyo grado de validez debe ser evaluado. El análisis de la consistencia de la información que se puede obtener a partir de diámetros líquido-líquido es, por tanto, una asunto que merece un estudio más profundo.

6. Perspectivas

Teniendo en cuenta que los efectos predichos por FEC son más notables para la transición líquido-líquido que para la transición líquido-gas, resulta tentador abordar la detección del análogo de la anomalía Yang-Yang en mezclas. Además del interés intrínseco que supone la verificación de la existencia de la anomalía Yang-Yang, este experimento podría arrojar resultados interesantes en relación al problema, mencionado en la sección anterior, de la consistencia de la información obtenida a partir del análisis del diámetro Tx . En efecto, tal y como se ha señalado en la sección 4, las amplitudes críticas del término $|t|^{2\beta}$ y de $(\partial^2 \mu_{21} / \partial T^2)_{p, x_2}$ dependen del coeficiente de mezcla j_1 , cuyo valor sería obtenido, entonces, a partir de experimentos independientes. En la misma línea, resulta interesante obtener la susceptibilidad osmótica $-(\partial^2 \mu_1 / \partial \mu_{21}^2)_{T, p}$, que de acuerdo con FEC muestra un término dominante $|t|^{2\beta}$ que no aparece en FET. Otro estudio experimental que merece la pena es el de la curva de coexistencia $T\rho$ en mezclas. De acuerdo con FEC, dicha curva muestra una anomalía $|t|^{2\beta}$ proporcional al coeficiente de mezcla m_1 , cuya detección confirmaría la hipótesis

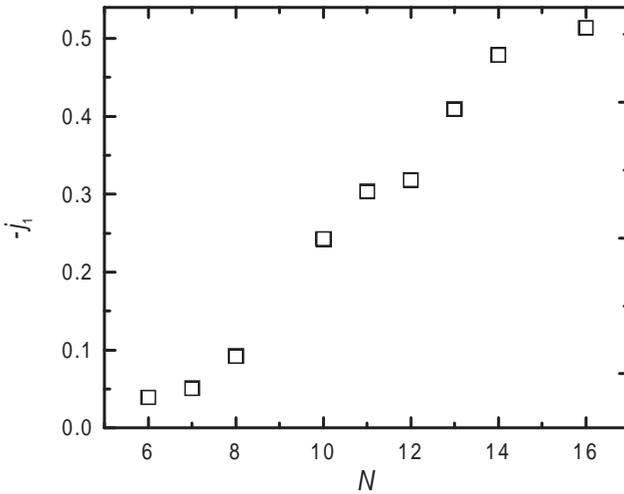


Figura 3: Valores del coeficiente de mezcla j_1 para los sistemas nitrobenzeno-alcano (C_NH_{2N+2}). Información extraída de la ref. [32].

de simetría en todos los campos físicos realizada al comienzo de la sección 4. Hay que señalar que apenas existen datos fiables en relación al conjunto de experimentos mencionados, cuya realización está actualmente en curso en nuestros laboratorios de la University of Maryland y de la Universidad de Vigo.

La búsqueda de modelos que exhiban las características predichas por FEC es una labor que plantea perspectivas realmente interesantes. En un trabajo preliminar [34], se ha estudiado la capacidad de la *transformación de decoración* del modelo de Ising -o, de forma más precisa, del modelo de gas reticular- para la producción de las anomalías predichas por FEC para fluidos puros. A partir de este estudio, se cree que se pueden obtener resultados interesantes para mezclas mediante el estudio de modelos en los que el volumen de las celdas pueda fluctuar y en el que volúmenes y energías de interacción estén acopladas. Parece interesante, también, abordar el problema en el contexto de los modelos primitivos de disoluciones que, del mismo modo, parecen ser candidatos para la observación de los nuevos efectos predichos por FEC. Si bien es cierto que tanto los modelos reticulares de mezclas como los modelos primitivos son modelos muy simplificados y, en cierto sentido, poco realistas, cabe señalar que pueden representar o simular los rasgos esenciales del fenómeno físico en cuestión. De este modo, es de esperar que teoría y experimentos den lugar a resultados consistentes.

Finalmente, es preciso mencionar que la validez de FEC tiene importantes implicaciones en el contexto de la Teoría Moderna de Fenómenos Críticos. Se puede afirmar que, en su formulación actual [35], la teoría GR no es compatible (o, al menos, no es obvio que sea compatible) con FEC. Cómo reformular GR es, desde luego una tarea que merece especial atención y cuyo interés no se restringe a aspectos de investigación básica sino que tiene consecuencias en el campo de la investigación aplicada. El ejemplo más representativo es el de las denominadas ecuaciones de estado crossover

para la descripción termodinámica de líquidos puros y mezclas, en las que se usan las técnicas del GR. La eventual reformulación del GR apunta, por tanto, hacia una caracterización termodinámica rigurosa y completa (lejos y cerca de puntos críticos) del comportamiento de sistemas fluidos.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a M.E. Fisher y Y.C. Kim por sus útiles y valiosos comentarios. Uno de nosotros, C.A.C., desea agradecer las facilidades concedidas por el grupo de investigación al que pertenece a la hora de cubrir su docencia durante el tiempo en el que permaneció en la University of Maryland, donde fue desarrollado gran parte de este trabajo; la estancia en dicha universidad ha sido financiada por el Ministerio de Educación y Ciencia bajo el Programa de Movilidad del Profesorado (#PR-2005-0215).

Bibliografía

- [1] M.E. Fisher. Scaling, universality, and renormalization group theory, Volumen 186 de la serie Lecture Notes in Physics (F.J.W. Hahne ed.), Springer-Verlag, New York, pp. 1-139.
- [2] C. Domb. The critical point. An historical introduction to the modern theory of critical phenomena, Taylor & Francis, Bristol, 1996.
- [3] K.G. Wilson. The renormalization group and critical phenomena. *Rev. Mod. Phys* **55** (1983), pp. 583-599; este artículo corresponde a la presentación del Premio Nobel de Física el 8 de diciembre de 1982.
- [4] C.N. Yang y C.P. Yang. Critical point in liquid-gas transitions. *Phys. Rev. Lett.* **26** (1964), pp. 303-305.
- [5] B. Widom y J.S. Rowlinson. New model for the study of liquid-vapor phase transitions **52** (1970), pp. 1670-1684.
- [6] N.D. Mermin. Solvable model of a vapor-liquid transition with a singular coexistence-curve diameter. *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971), pp. 169-172.
- [7] N.D. Mermin. Lattice gas with short-range pair interactions and a singular coexistence-curve diameter. *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971), pp. 957-959.
- [8] J. Weiner, K.H. Langley y N.C. Ford Jr.. Experimental evidence for a departure from the law of rectilinear diameter. *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974), pp. 879-881.
- [9] B. Widom. Equation of state in the neighbourhood of the critical point. *J. Chem. Phys.* **43** (1965), pp. 3898-3905.
- [10] J.J. Rehr y N.D. Mermin. Revised scaling equation of state at the liquid-vapor critical point. *Phys. Rev. A* **8** (1973), pp. 472-480.
- [11] M.E. Fisher y G. Orkoulas. The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: experiment and scaling theory. *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), pp. 696-699.
- [12] Y.C. Kim, M.E. Fisher y G. Orkoulas. Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing. *Phys. Rev. E* **67** (2003), pp. 061506/1-061506/21.
- [13] G. Orkoulas, M.E. Fisher y C. Üstün. The Yang-Yang relation and the specific heats of propane and carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **113** (2000), pp. 7530-7545.
- [14] G. Orkoulas, M.E. Fisher y A.Z. Panagiotopoulos. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids. *Phys. Rev. E* **63** (2001), pp. 051507/1-051507/14.

- [15] Y.C. Kim, M.E. Fisher y E. Luijten. Precise simulation of near-critical fluid coexistence. *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003), pp. 065701/1-065701/4.
- [16] A.I. Abdulagatov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov. Vapor pressure of the pure fluids from calorimetric measurements near the critical point. *Fluid Phase Equilib.* **209** (2003), pp. 55-79.
- [17] M.A. Anisimov, F. Zhong y M. Barmatz. Resolving the Yang-Yang dilemma in 3-He near the critical point. *J. Low Temp. Phys.* **137** (2004), pp. 69-88.
- [18] Y.C. Kim y M.E. Fisher. Singular coexistence-curve diameters: experiments and simulations. *Chem. Phys. Lett.* **414** (2005), pp. 185-192.
- [19] Y.C. Kim, Yang-Yang anomalies and coexistence diameters: simulation of asymmetric fluids. *Phys. Rev. E* **71** (2005), pp. 051501/1-051501/15.
- [20] M.A. Anisimov y J. Wang. Nature of asymmetry in fluid criticality. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006), pp. 025703/1-025703/4.
- [21] M.A. Anisimov, E.E. Gorodetskii, V.D. Kulikov y J.V. Sengers. Crossover between vapor-liquid and consolute critical phenomena. *Phys. Rev. E* **51** (1995), pp. 1199-1215.
- [22] M. Vicentini-Missoni, J.M.H. Levelt-Sengers y M.S. Green. Scaling analysis of thermodynamic properties in the critical region of fluids. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Soc.* **73** (1969), pp. 563-583.
- [23] B. Widom en The Robert A. Welch Foundation Conference on Chemical Research. XVI. Theoretical Chemistry, Houston (TX) 20-22 de noviembre de 1972.
- [24] E.M. Gaddy y J.A. White. Experimental and linear-model behaviour of $(\partial^2 p / \partial T^2)_V$ and $(\partial^2 \mu / \partial T^2)_V$ near the critical point of carbon dioxide. *Phys. Rev. A* **26** (1982), pp. 2218-2226.
- [25] M. Ley-Koo y M.S. Green. Revised and extended scaling for coexisting densities of sulfur hexafluoride. *Phys. Rev. A* **16** (1977), pp. 2483-2487.
- [26] A. Wyczalkowska-Kostrowicka, M.A. Anisimov, J.V. Sengers y Y.C. Kim. Impurity effects on the two-phase isochoric heat capacity of fluids near the critical point. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), pp. 4202-4211.
- [27] R.E. Goldstein y N.W. Ashcroft. Origin of the singular diameter in the coexistence curve of a metal. *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), pp. 2164-2167.
- [28] V. Privman. Finite size scaling and numerical simulation of statistical systems, World Scientific, Singapore, 1990.
- [29] Y.C. Kim y M.E. Fisher. Asymmetric fluid criticality. II. Finite-size scaling for simulations. *Phys. Rev. E* **68** (2003), pp. 041506/1-041506/23.
- [30] Y.C. Kim y M.E. Fisher. Fluid coexistence close to criticality: scaling algorithms for precise simulation. *Comp. Phys. Comm.* **1698** (2005), pp. 295-300.
- [31] P.H. Van Konynenburg y R.L. Scott. Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **298** (1980), pp. 495-540.
- [32] C.A. Cerdeiriña, M.A. Anisimov y J.V. Sengers. The nature of singular coexistence-curve diameters of liquid-liquid phase equilibria. *Chem. Phys. Lett.* **424** (2006), pp. 414-419.
- [33] A. Kumar, H.R. Krishnamurthy y E.S.R. Gopal. Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixtures. *Phys. Rep.* **98** (1983), pp. 57-143.
- [34] M.E. Fisher, comunicación personal.
- [35] M. Ley-Koo y M.S. Green. Consequences of the renormalization group for the thermodynamics of fluids near the critical point. *Phys. Rev. A* **23** (1981), pp. 2650-2659.

Entalpías de exceso, densidades y velocidades del sonido para la mezcla (2,2,2-trifluoroetanol + 1,3-dioxolano) a 283.15, 298.15 y 313.15 K

Jorge Sanz, M^a Magdalena Domínguez, Elisa Langa, Juan I. Pardo,
Ana M. Mainar y José S. Urieta

*Grupo de Termodinámica Aplicada y Superficies (GATHERS). Instituto de
Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Universidad de Zaragoza. Facultad de
Ciencias. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza*

e-mail de contacto: urieta@unizar.es

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de las propiedades entalpía de exceso, densidad y velocidad del sonido para la mezcla líquida binaria (2,2,2-trifluoroetanol + 1,3-dioxolano) a las temperaturas de 283.15, 298.15 y 313.15 K. A partir de las densidades se han calculado los volúmenes de exceso y a partir de las velocidades del sonido las desviaciones de velocidad del sonido correspondientes. Las entalpías de exceso exhiben un comportamiento sigmoidal a 283.15 y 298.15 K con valores negativos para mezclas ricas en 1,3-dioxolano y valores positivos para mezclas ricas en trifluoroetanol. La zona negativa aumenta al aumentar la temperatura de tal manera que a 313.15 K el sistema es exotérmico en todo el rango de concentraciones. Los volúmenes de exceso son positivos para todas las composiciones en tanto que las desviaciones de velocidad del sonido son siempre negativas. Estos datos apuntan a que, a pesar de la formación de interacciones por puente de hidrógeno entre el trifluoroetanol y el éter cíclico, los factores estéricos conducen a una expansión de la mezcla. Finalmente se ha aplicado el modelo ERAS (Extended Real Associated Solution model) a los datos, estimándose los parámetros propios del modelo para la mezcla considerada. Los valores predichos por el modelo para las propiedades de exceso son bastante satisfactorios desde un punto de vista cualitativo o semicuantitativo.

1. Introducción

El estudio de propiedades termofísicas y especialmente de propiedades termodinámicas de exceso de mezclas líquidas es un campo de gran interés ya que procura datos de utilidad tanto práctica como fundamental. En efecto, al ser las propiedades

de exceso medidas de la desviación de la idealidad, permiten una descripción más fiel del comportamiento de las mezclas y un mejor diseño de aquellos equipos en que se ha de trabajar con esas mezclas. Por otra parte, los propios datos experimentales se acumulan en bancos que son básicos para el desarrollo de métodos de correlación y predicción. Y, por último, no cabe olvidar que las propiedades de exceso, especialmente, entalpías y volúmenes permiten obtener indicios acerca del comportamiento de los sistemas a nivel molecular, tanto en aspectos de interacciones como estructurales.

Estudios previos realizados por el grupo de investigación [1,2] han mostrado la existencia de interacciones muy intensas entre 2,2,2-trifluoroetanol y éteres cíclicos como el tetrahidropirano y el tetrahidrofurano. Estas interacciones corresponderían a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo OH del alcohol y el átomo de oxígeno del éter. Para verificar el efecto que tendría la inclusión de otro átomo de oxígeno en el sistema se han realizado medidas de entalpías de exceso, densidades y velocidades del sonido de la mezcla (2,2,2-trifluoroetanol + 1,3-dioxolano) a las temperaturas de 283.15, 298.15 y 313.15 K.

El 1,3-dioxolano es un compuesto cíclico con cinco eslabones de los que dos son átomos de oxígeno de tipo éter. El 1,3-dioxolano se ha empleado con éxito como sustituto de disolventes como clorometano, 1,2-dicloroetano y, sobre todo, tetrahidrofurano, compuesto muy similar al dioxalano ya que también es un éter cíclico con cinco eslabones pero con un único grupo éter. En cuanto al trifluoroetanol se emplea como disolvente en reacciones orgánicas y como cosolvente en estudios de plegamiento de proteínas. También encuentra aplicaciones en el campo farmacéutico.

A partir de las densidades y de las velocidades del sonido se han calculado, respectivamente, los volúmenes de exceso y las desviaciones de velocidad del sonido para la mezcla. Las entalpías de exceso se han ajustado mediante funciones aproximantes de Padé en tanto que volúmenes de exceso y desviaciones de velocidad del sonido se han correlacionado con ayuda de polinomios de Redlich-Kister. Asimismo se han interpretado los resultados en función del comportamiento molecular.

Además, se ha aplicado el modelo ERAS [3,4] (Extended Real Associated Solution model) con vistas a verificar su utilidad para la correlación y predicción del comportamiento de la mezcla estudiada.

2. Experimental

Los líquidos empleados fueron 2,2,2-trifluoroetanol de la casa Acros y 1,3-dioxolano de la casa Aldrich ambos con una pureza del 99,8%. En la Tabla 1 se puede encontrar una comparación entre los valores de densidad medidos en este trabajo y valores bibliográficos. Se observa que existe una buena concordancia entre ambos conjuntos de datos.

Las medidas de la entalpía de exceso se llevaron a cabo con un calorímetro de flujo Thermometrics 2277 que opera a flujo constante y es capaz de mantener la temperatura con una precisión de ± 0.0002 K. Los líquidos son impulsados mediante bombas de HPLC Shimadzu LC-10ADVP. El equipo completo se encuentra situado en un recinto cuya temperatura se mantiene a 302.15 ± 0.2 K. La precisión en las fracción molar es de ± 0.001 y en las entalpías se estima que es de ± 1 J mol⁻¹. Las medidas de densidad y de velocidad del sonido se realizaron mediante un densímetro

Tabla 1: Comparación de los valores medidos de densidad con valores bibliográficos para los componentes puros.

T / K		ρ (kg m ⁻³)	
		1,3-dioxolano	2,2,2-trifluoroetanol
283.15	expt.	1077.28	1407.89
	lit.		1408.21 ^b
298.15	expt.	1059.16	1382.44
	lit.	1058.81 ^a	1382.60 ^b
313.15	expt.	1040.17	1356.91
	lit.	1040.08 ^a	1356.41 ^b

^aReferencia [5], ^bReferencia [6].

y analizador del sonido Anton Paar DSA 48 conectado a un ordenador mediante una conexión RS-232 [7] lo que conduce a medidas cuya precisión es de $\pm 10^{-8}$ kg m⁻³ para la densidad y de ± 0.1 m s⁻¹ para la velocidad del sonido. La precisión en la medida de la temperatura en este equipo es de ± 0.01 K. Para las medidas de densidad y de velocidad del sonido la composición de las mezclas se determinó por diferencia de pesada empleando una balanza analítica Sartorius de precisión $\pm 10^{-5}$ g por lo que se estima que la incertidumbre en la fracción molar es menor de ± 0.0001 .

3. Resultados

Los valores de las entalpías de exceso se recogen en la Tabla 2 y en la Figura 1 (panel izquierdo). Estos datos se han ajustado mediante funciones aproximantes de Padé ya que su disposición relativamente compleja no puede reproducirse de forma suficientemente precisa con las habituales ecuaciones de Redlich-Kister

$$H^E = \frac{x_1 x_2 \sum_{i=0}^p A_i (2x_1 - 1)^i}{1 + \sum_{j=1}^s B_j (2x_1 - 1)^j} \quad (1)$$

donde H^E es la entalpía molar de exceso, x_1 y x_2 son las fracciones molares de 1,3-dioxolano y 2,2,2-trifluoroetanol, respectivamente, y A_i y B_j son parámetros ajustables que se han obtenido mediante un algoritmo de Levenberg-Marquardt. Los valores de estos parámetros se pueden hallar en la Tabla 5 junto con las correspondientes desviaciones estándar del ajuste, σ . Las curvas correspondientes se han representado en la Figura 1.

Los valores de las densidades y de los volúmenes de exceso se muestran en la Tabla 3 mientras que los de las velocidades del sonido y desviaciones de velocidades del sonido se han reunido en la Tabla 4. Los volúmenes molares de exceso, V^E , se

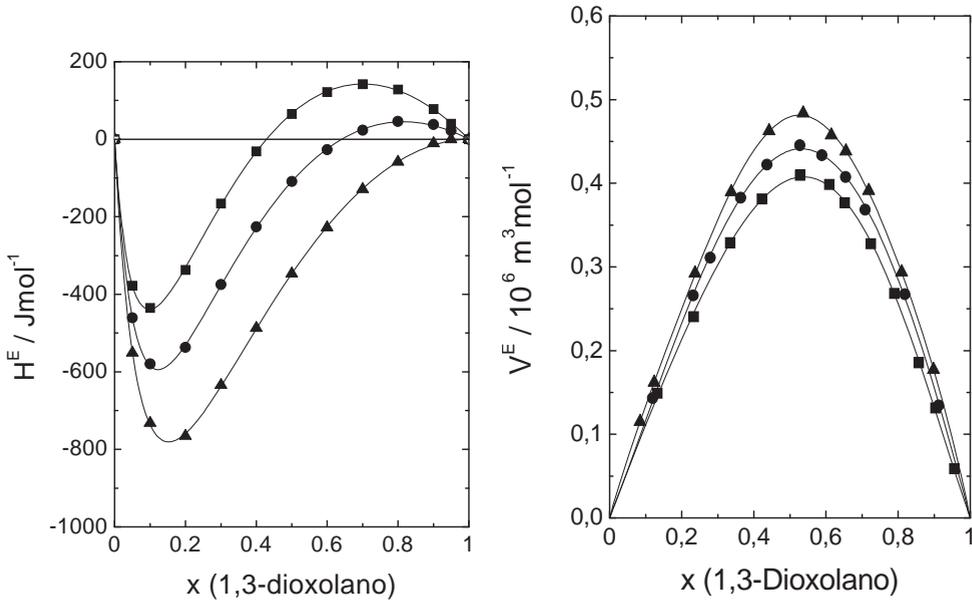


Figura 1: Datos experimentales de las entalpías molares de exceso (izquierda) y de los volúmenes molares de exceso (derecha), junto con las correspondientes curvas de ajuste por aproximantes de Padé (Ec. 1) y polinomios de Redlich-Kister (Ec. 4), respectivamente, a las temperaturas de (■) 283.15 K, (●) 298.15 K y (▲) 313.15 K.

hallan a partir de los datos de densidad haciendo uso de la ecuación siguiente

$$V^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (2)$$

siendo M_i la masa molar del componente i , ρ la densidad de la mezcla y ρ_i la densidad del componente i puro.

En cuanto a las desviaciones de velocidad del sonido, Δu , se determinan mediante la expresión

$$\Delta u = u - x_1 u_1 - x_2 u_2 \quad (3)$$

donde u es la velocidad del sonido en la mezcla y u_i es la velocidad del sonido del componente i puro.

Los datos de volumen de exceso y de desviación de velocidad del sonido se correlacionaron por medio de polinomios de Redlich-Kister que tienen la forma

$$V^E / \Delta u = x_1 x_2 \sum_{i=0}^p A_i (2x_1 - 1)^i \quad (4)$$

Los coeficientes A_i se ajustaron con el mismo algoritmo que se empleó en el caso de la Ec. 1 y sus valores se encuentran en la Tabla 5 junto con las correspondientes

Tabla 2: Entalpía molar de exceso para la mezcla 1,3-dioxolano (1) + 2,2,2-trifluoroetanol (2) a varias temperaturas.

x_1	$H^E / \text{J mol}^{-1}$		
	283.15 K	298.15 K	313.15 K
0.050	-378	-461	-551
0.100	-435	-580	-732
0.200	-337	-537	-766
0.300	-166	-375	-634
0.400	-31	-226	-487
0.500	95	-109	-347
0.600	122	-27	-228
0.700	142	23	-129
0.800	128	46	-59
0.900	78	38	-11
0.950	40	22	-1

desviaciones estándar que, tanto para esta función como para los aproximantes de Padé, se determinaron mediante su definición

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y^{\text{calc}} - Y^{\text{exp}})^2}{m - n}} \quad (5)$$

Siendo Y^{calc} el valor calculado de la propiedad a ajustar, Y^{exp} el valor experimental de la propiedad a ajustar, m el número de datos experimentales y n el número de parámetros empleados en el ajuste. Los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de velocidades del sonido se representan gráficamente en las Figuras 1 (panel derecho) y 2 junto con las correspondientes curvas de ajuste.

Como se puede observar en la Figura 1, las entalpías molares de exceso exhiben una forma sigmoïdal para las temperaturas de 283.15 y 298.15 K mientras que son negativas, es decir, exotérmicas en todo el rango de composiciones para la temperatura superior de 313.15 K. En los otros casos, muestran un comportamiento exotérmico para bajas concentraciones de 1,3-dioxolano y un comportamiento endotérmico para elevadas concentraciones del mismo éter. El efecto de la temperatura consiste en acentuar el carácter exotérmico de la mezcla que, por otra parte es algo pronunciado (valores mínimos que oscilan entre -400 y -800 J mol⁻¹). En lo que se refiere a los volúmenes molares de exceso, se observa que son positivos para todas las composiciones de la mezcla en tanto que las desviaciones de velocidad del sonido son negativas en todas las circunstancias. En ambos casos, un aumento de la temperatura conduce a un aumento de los valores de la propiedad. Si se consideran las entalpías y volúmenes molares de exceso se ve que la desviación de la idealidad aumenta al aumentar la temperatura lo que es un comportamiento habitual en mezclas líquidas en que uno de los componentes es un alcohol.

Tabla 3: Densidad y volumen molar de exceso para la mezcla 1,3-dioxolano (1) + 2,2,2-trifluoroetanol (2) a varias temperaturas.

283.15 K			298.15 K			313.15 K		
x_1	ρ kg m ⁻³	$10^6 \times V^E$ m ³ mol ⁻¹	x_1	ρ kg m ⁻³	$10^6 \times V^E$ m ³ mol ⁻¹	x_1	ρ kg m ⁻³	$10^6 \times V^E$ m ³ mol ⁻¹
0.1323	1362.52	0.149	0.1190	1342.39	0.143	0.0847	1328.52	0.115
0.2335	1328.09	0.241	0.2318	1304.57	0.266	0.1237	1315.67	0.162
0.3345	1293.65	0.329	0.2796	1288.62	0.311	0.2370	1278.42	0.292
0.4223	1264.04	0.381	0.3637	1260.42	0.383	0.3373	1245.61	0.390
0.5283	1228.74	0.410	0.4363	1236.59	0.422	0.4421	1211.66	0.463
0.6093	1202.16	0.399	0.5276	1207.03	0.445	0.5366	1181.62	0.484
0.7247	1194.98	0.328	0.5886	1187.55	0.433	0.6148	1157.32	0.457
0.7893	1144.33	0.268	0.6546	1166.58	0.408	0.6555	1144.71	0.438
0.8574	1122.75	0.186	0.7089	1149.55	0.369	0.7184	1125.40	0.391
0.9035	1108.03	0.131	0.8191	1115.06	0.268	0.8096	1097.62	0.294
0.9559	1091.38	0.059	0.9126	1086.22	0.134	0.8986	1070.61	0.177

Tabla 4: Velocidades del sonido y desviaciones de velocidades del sonido para la mezcla 1,3-dioxolano (1) + 2,2,2-trifluoroetanol (2) a varias temperaturas.

283.15 K			298.15 K			313.15 K		
x_1	u m s ⁻¹	Δu m s ⁻¹	x_1	u m s ⁻¹	Δu m s ⁻¹	x_1	u m s ⁻¹	Δu m s ⁻¹
0	875.5	0	0	835.6	0	0	794.5	0
0.1244	930.4	-11.3	0.1190	886.1	-9.4	0.0846	827.8	-6.2
0.1323	933.4	-12.5	0.2318	933.3	-18.9	0.1237	843.2	-9.1
0.2348	978.1	-22.3	0.2796	954.1	-22.1	0.2370	888.2	-17.1
0.2800	998.2	-26.4	0.4363	1022.4	-32.6	0.3287	924.8	-23.3
0.3314	1021.2	-30.7	0.5276	1063.6	-37.4	0.4333	968.1	-28.9
0.4223	1063.1	-37.1	0.5886	1093.4	-38.2	0.5272	1008.9	-31.9
0.5239	1112.4	-41.9	0.6546	1127.2	-37.6	0.6554	1069.5	-32.1
0.5427	1121.7	-42.6	0.7089	1156.5	-35.6	0.8096	1150.0	-22.7
0.6275	1166.9	-42.5	0.8191	1219.8	-27.7	0.8986	1201.6	-12.7
0.7098	1213.4	-39.9	0.9126	1278.0	-16.6	1	1261.6	0
0.8574	1305.0	-26.8	1	1338.5	0			
0.9035	1336.3	-20.0						
0.9559	1373.9	-10.4						
1	1407.7	0						

Tabla 5: Coeficientes de ajuste, A_i y B_i , para las Ecs. (1) y (4) y desviaciones estándar, σ , determinadas mediante la Ec. (5).

Y	$T(K)$	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	σ
H^E	283.15	265.4	-1859.1	28.0			-1.1	0.244	3
$J \text{ mol}^{-1}$	298.15	-437.1	-1511.6	129.1			-1.2	0.328	4
	313.15	-1388.4	-904.9	-451.3			-1.3	0.370	4
$10^6 \times V^E$	283.15	1.619	0.319	-0.415	-0.265				0.003
$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	298.15	1.756	0.273	-0.381					0.003
	313.15	1.917	0.290	-0.752	-0.007	0.685			0.002
Δu	283.15	-163.8	-76.3	-1.5					0.3
m s^{-1}	298.15	-143.8	-72.5	1.4					0.4
	313.15	-126.1	-59.6	21.6	36.0				0.2

Los resultados anteriores indican que en estas mezclas se establecen interacciones atractivas que pueden identificarse como enlaces por puente de hidrógeno entre el grupo OH del 2,2,2-trifluoroetanol y los átomos de oxígeno del éter cíclico. El efecto de estas interacciones se hace menos patente conforme desciende la temperatura de manera que a 283.15 K para las composiciones ricas en 1,3-dioxolano la ruptura de las interacciones existentes en los componentes puros prevalece sobre las nuevas interacciones formadas entre moléculas distintas.

En general, la actuación de interacciones atractivas debería conducir a un acercamiento de las moléculas en la mezcla respecto de la situación en las sustancias puras y, por consiguiente, a valores negativos del volumen molar de exceso. Sin embargo, se observa el comportamiento contrario lo que pone de manifiesto que en la mezcla bajo estudio el comportamiento volumétrico no está regido principalmente por el comportamiento energético sino que son factores estéricos los que determinan el resultado final. En este caso se ha de tener en cuenta la gran diferencia en la forma molecular entre el éter cíclico y el fluoroalcohol. El primer compuesto tiene una forma relativamente plana mientras que el segundo es bastante globular, por lo que la irrupción de una de las formas moleculares en el ámbito de la otra conduciría a un peor empaquetamiento que el que presentan las moléculas en los componentes puros.

Es oportuno señalar que un comportamiento similar y más extremado se ha encontrado para la mezcla (2,2,2-trifluoroetanol + tetrahidrofurano) [2] como queda patente en la Figura 3 donde se compara dicho sistema con el estudiado en este trabajo. El tetrahidrofurano es un éter cíclico idéntico en estructura al 1,3-dioxolano pero que difiere de éste último en que sólo posee un átomo de oxígeno. Puede verse en la Figura 3 que la mezcla con tetrahidrofurano es muy exotérmica (-2000 J mol^{-1}) y conduce a una expansión también muy notable. Las diferencias del comportamiento energético podrían atribuirse a varios factores. Por una parte, las interacciones moleculares son presumiblemente algo mayores en el 1,3-dioxolano que en el tetrahidrofurano ya que la temperatura de ebullición es casi 10 K mayor en el primero (348.8 K para

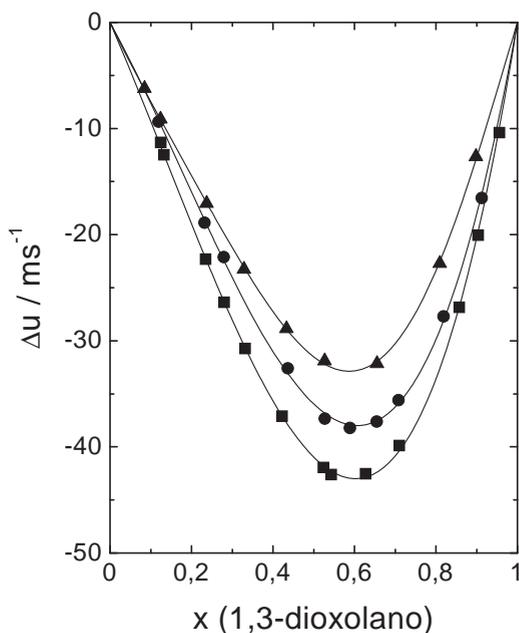


Figura 2: Datos experimentales de las desviaciones de velocidad del sonido junto con las correspondientes curvas de ajuste por polinomios de Redlich-Kister (Ec. 4) a las temperaturas de (■) 283.15 K, (●) 298.15 K y (▲) 313.15 K.

el 1,3-dioxolano frente a 339.115 K para el tetrahidrofurano) [8]. Esto, no obstante, no parece justificar totalmente la diferencia tan grande existente entre los valores de entalpía molar de exceso en un caso y en otro. Pero, por otra parte, es presumible que habrá interacciones repulsivas entre átomos tan electronegativos como son el oxígeno y el flúor. La presencia de un átomo de oxígeno adicional en el 1,3-dioxolano daría lugar a la aparición de mayores repulsiones que explicarían el aumento de entalpía que se produce cuando se pasa de la mezcla con tetrahidrofurano a la mezcla con 1,3-dioxolano. Algo más complicado parece justificar los valores del volumen molar de exceso en ambos casos. Quizás la necesidad conjunta de establecer enlaces por puente de hidrógeno y evitar las repulsiones flúor-oxígeno en la mezcla (2,2,2-trifluoroetanol + tetrahidrofurano) para dar lugar a una situación tan favorable desde el punto de vista energético conduce a una estructura muy rígida y caracterizada por una gran expansión. Evidentemente, es ésta una hipótesis que se debería confirmar de forma espectroscópica o mediante simulación molecular.

En cuanto a los valores de las desviaciones de la velocidad del sonido el que sus valores sean negativos concuerda con los valores positivos del volumen molar de exceso ya que si las moléculas están más distanciadas entre sí es de esperar que el establecimiento de las interacciones necesarias para la propagación del sonido implique tiempos mayores. Sin embargo, el hecho de que el efecto de la temperatura no siga la misma pauta para ambas propiedades pone de manifiesto que la relación entre ellas no es sencilla.

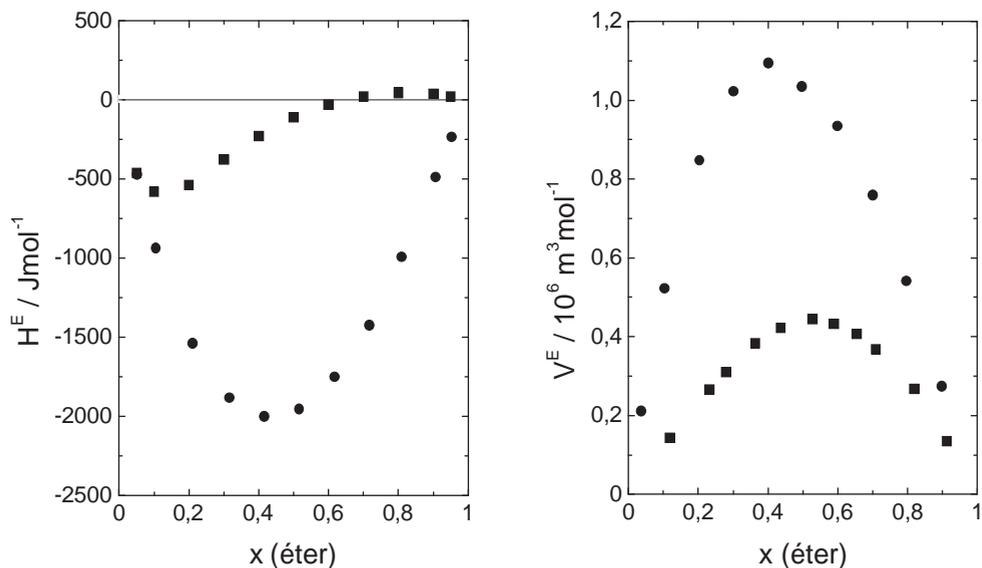


Figura 3: Comparación de las propiedades molares de exceso para las mezclas de 2,2,2-trifluoroetanol con (■) 1,3-dioxolano y (●) tetrahidrofurano.

4. Modelo ERAS

Dada la ingente cantidad de datos experimentales de propiedades termodinámicas que existen y se siguen generando es conveniente desarrollar modelos que permitan correlacionarlos y/o justificarlos. Con modelos adecuados no sería necesario manejar siempre datos brutos, se obtendría información relevante sobre el comportamiento de los sistemas en el caso de que los modelos tuviesen una base teórica consistente y en los mejores casos se podrían realizar predicciones acerca de los valores de las propiedades en sistemas todavía no estudiados. Lógicamente, para determinar el rango de aplicabilidad de un modelo y sus limitaciones es preciso comprobar su efectividad en diversos sistemas.

Uno de los modelos más empleados para la correlación y predicción de propiedades termodinámicas como entalpías y volúmenes molares de exceso de mezclas líquidas que contienen al menos un componente asociado es el modelo ERAS (Extended Real Associated Solution model) que fue propuesto por A. Heintz [3] y extendido posteriormente por H. Funke y col. [4].

Para explicar el comportamiento termodinámico de una mezcla líquida el modelo ERAS propone una función de partición en la que hay, entre otros, un término que tiene en cuenta la existencia de la asociación mientras otro representa los efectos de volumen libre haciendo uso del modelo de Flory [9, 10]. Partiendo de esta base el modelo deduce las expresiones de la entalpía molar de exceso y del volumen molar de exceso. En ambos casos, las propiedades aparecen como resultado de dos contribuciones, una de tipo físico y otra de tipo químico. Así, para la entalpía molar de

Tabla 6: Valores de los parámetros del modelo ERAS para la mezcla (2,2,2-trifluoroetanol + 1,3-dioxolano).

$T(\text{K})$	X_{AB} 10^{-6}J m^{-3}	K_{AB}	Δh_{AB}^* kJ mol^{-1}	Δv_{AB}^* $10^6 \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
283.15	2.0002	116.35	-15.67	-4.90
298.15	0.0027	6.66	-17.54	-5.75
313.15	2.0096	1.37	-26.46	-8.42

exceso

$$H^E = H_{\text{phys}}^E + H_{\text{chem}}^E \quad (6)$$

donde las expresiones de las contribuciones física y química para una mezcla binaria son

$$H_{\text{phys}}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left(\frac{\phi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{P_m^*}{\tilde{V}_m^*} \right) \quad (7)$$

$$H_{\text{chem}}^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta h_B^* (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\varphi_{B1}(1 - K_A \varphi_{A1})}{\frac{V_B}{V_A} (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} - \frac{P_m^* V_{\text{chem}}^E}{\tilde{V}_m^2} \quad (8)$$

Siendo V_i^* el volumen característico del componente i , P_i^* la presión característica del componente i , V_m^* el volumen característico de la mezcla, P_m^* la presión característica de la mezcla, \tilde{V}_i el volumen reducido del componente i , \tilde{V}_m el volumen reducido del a mezcla, ϕ_i la fracción en volumen del componente i , K_i la constante del equilibrio de asociación para el componente i puro, K_{AB} la constante del equilibrio de asociación entre ambos componentes, Δh_i^* la energía del enlace por puente de hidrógeno para la especie pura i , Δh_{AB}^* la energía del enlace por puente de hidrógeno para especies cruzadas AB, φ_{i1} la fracción en volumen de monómero de la especie i en la mezcla, φ_{i1}^0 la fracción en volumen de monómero en la sustancia i pura y V_{chem}^E la contribución química al volumen molar de exceso.

Por su parte, para este volumen molar de exceso

$$V^E = V_{\text{phys}}^E + V_{\text{chem}}^E \quad (9)$$

$$V_{\text{phys}}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{V}_m - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B) \quad (10)$$

$$V_{\text{chem}}^E = \tilde{V}_m \left[x_A K_A \Delta v_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \frac{\varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{\frac{V_B}{V_A} (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} \right], \quad (11)$$

donde Δv_i^* es la variación de volumen que acompaña la formación del enlace por puente de hidrógeno para la especie pura i y Δv_{AB}^* es la variación de volumen que

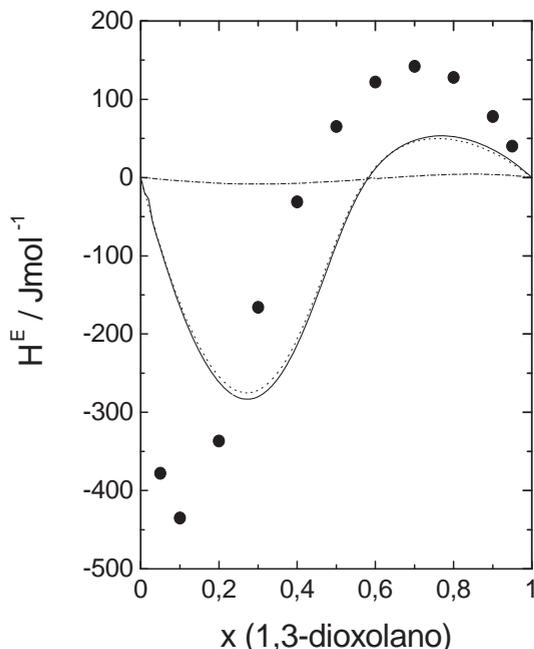


Figura 4: Predicción del modelo ERAS para la entalpía de exceso a la temperatura de 283.15 K:
 (●) datos experimentales
 (—) entalpía de exceso predicha,
 (---) contribución química, (- · -) contribución física.

acompaña la formación del enlace por puente de hidrógeno para especies cruzadas AB.

En la mezcla estudiada en este trabajo se considera que el 1,3-dioxolano puro es un componente no asociado ($K = 0$), que el 2,2,2-trifluoroetanol es un componente asociado y que existen interacciones entre ambos componentes cuando se mezclan ($K_{AB} \neq 0$). Con estas premisas los parámetros ajustables del modelo son K_{AB} , Δh_{AB}^* , Δv_{AB}^* y X_{AB} . Éste último es un parámetro de interacción entre los dos componentes que interviene en la expresión de la presión característica de la mezcla.

El método de resolución de las ecuaciones implicadas se describe de forma detallada en el artículo de Domínguez y col. [11]. Cabe destacar que para el trifluoroetanol se han tomado como valores de la energía del enlace por puente de hidrógeno y de la variación de volumen que acompaña a la formación del enlace por puente de hidrógeno, los valores promedio hallados por Heintz [3] que son $\Delta h^* = -25,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta v^* = -5,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Los resultados para los parámetros ajustables pueden encontrarse en la Tabla 6. Asimismo en las Figuras 4 y 5 pueden encontrarse dos ejemplos de las predicciones realizadas por el modelo.

En general, puede afirmarse que el modelo ERAS es capaz de reproducir de forma cualitativa el comportamiento de la entalpía de exceso si bien los resultados cuantitativos presentan deficiencias. En el caso del volumen molar de exceso, el máximo predicho está desplazado hacia la zona rica en 2,2,2-trifluoroetanol mientras que el experimental lo está ligeramente hacia la zona rica en 1,3-dioxolano, si bien es cierto que en el máximo se alcanzan valores teóricos que son similares a los determinados experimentalmente. Así pues, la efectividad del modelo es relativamente aceptable, sobre todo si se tiene en cuenta que el empleo de valores promedio de Δh^* y Δv^* pa-

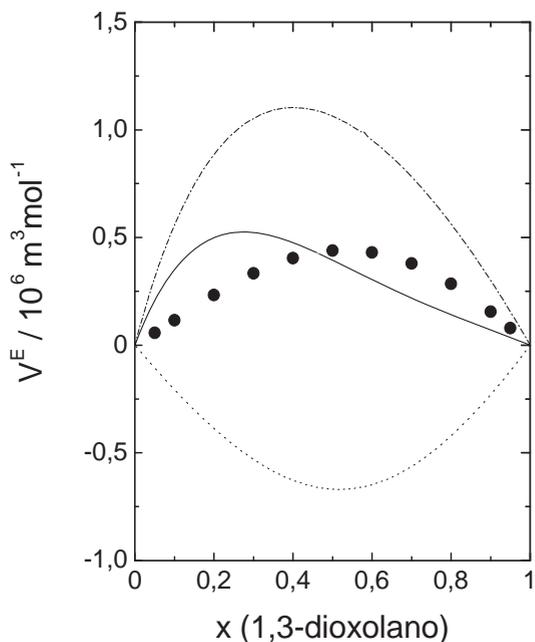


Figura 5: Predicción del modelo ERAS para el volumen de exceso a la temperatura de 283.15 K: (●) datos experimentales, (—) entalpía de exceso predicha, (---) contribución química, (- · -) contribución física.

ra el 2,2,2-trifluoroetanol es una aproximación bastante arriesgada considerando que, presumiblemente, las propiedades y el comportamiento de éste se aparten bastante de los de los alcoholes más convencionales con que dichos valores promedio fueron determinados.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento por el apoyo económico concedido al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto PPQ2002-04143-C02-01) y a la Diputación General de Aragón (Proyecto GCI DGA.E52).

Bibliografía

- [1] E. Pérez, A.M. Mainar, J. Santafé, y J.S. Urieta. Excess enthalpy, excess volume, viscosity deviation, and speed of sound deviation for the mixture tetrahydropyran + 2,2,2-trifluoroethanol at (283.15, 298.15 and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **48** (2003), pp. 723-726.
- [2] E. Pérez, M. Cardoso, A.M. Mainar, J.I. Pardo, y J.S. Urieta. Excess enthalpy, excess volume, viscosity deviation, and speed of sound deviation for the mixture tetrahydrofuran + 2,2,2-trifluoroethanol at (283.15, 298.15 and 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **48** (2003), pp. 1306-1309.
- [3] A. Heintz. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol-alkane mixtures. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **89** (1985), pp.172-181.
- [4] H. Funke, M. Wetzel y A. Heintz. New applications of the ERAS model-

- Thermodynamics of amine-alkane and alcohol-amine mixtures. *Pure Appl. Chem.* **61** (1989), pp. 1429-1439.
- [5] R. Francesconi, C. Castellari y F. Comelli. Excess molar enthalpies and excess molar volumes of binary mixtures containing 1,3-dioxolane or 1,4-dioxane + pine resins at (298.15 and 313.15) K at atmospheric pressure. *J. Chem. Eng Data* **46** (2001), pp.577-581.
- [6] X. Esteve, K.R. Patil, J. Fernández y A. Coronas. Prediction of density and excess volume for the ternary mixture (water + 2,2,2-trifluoroethanol + 2,5,8,11,14-pentaoxadecane) from experimental binary values at temperatures from 283.15 to 313.15 K. *J. Chem Thermodyn.* **27** (1995), pp.281-292.
- [7] J. Troncoso, E. Carballo, C.A. Cerdeiriña, D. González y L. Romani. Systematic determination of densities and speed of sound of nitroethane + isomers of butanol in the range (283.15-308.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **45** (2000), pp. 594-599.
- [8] J.A. Riddick, W.B. Bunger y T.K. Sakano. Organic solvents, physical properties and methods of purification. Volumen 2 de la serie *Techniques in chemistry*, 4^a Edición, Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [9] P.J. Flory, R.A. Orwoll y A. Vrij. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. Equation of state for normal paraffin hydrocarbons. *J. Amer Chem. Soc.* **86** (1964), pp. 3507-3514.
- [10] P.J. Flory, R.A. Orwoll y A. Vrij. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II. Liquid mixtures of normal paraffin hydrocarbons. *J. Amer Chem. Soc.* **86** (1964), pp. 3514-3520.
- [11] M. Domínguez, H. Artigas, J. Santafé, A.Mainar y J.S. Urieta. Densities and excess molar volumes of the ternary mixture (1-butanol + n-hexane + 1-chlorobutane) at 298.15 and 313.15 K. Application of the ERAS model. *Fluid Phase Equil.* **145** (1998), pp. 115-128.

Termodinámica de disoluciones en la región crítica

Patricia Losada-Pérez, Germán Pérez-Sánchez, Claudio A. Cerdeiriña,
Jacobó Troncoso y Luis Romani

*Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Campus de Ourense, Universidad de
Vigo, 32003 Ourense.*

e-mail de contacto: romani@uvigo.es

Resumen

Sobre la base del análisis de una ecuación aproximada que relaciona el volumen de exceso, la entalpía de exceso y la pendiente de la línea crítica de mezclas, se presenta una aproximación fenomenológica al estudio de ciertas características no-universales de las transiciones líquido-líquido. Las mezclas objeto de estudio son las formadas por 1-nitropropano (NP) y nitrobenceno (NB) con n -alcanos (C_NH_{2N+2}). Para los sistemas NP- C_NH_{2N+2} se estudia el grado de validez de la citada ecuación de forma pormenorizada. La consistencia observada está dentro de los límites de resolución experimental, lo que indica que la ecuación puede llegar a ser extraordinariamente satisfactoria. A partir de la interpretación microscópica del volumen de exceso y de la entalpía de exceso se analiza la influencia de efectos a nivel molecular en los valores de la pendiente de la línea crítica y de la amplitud crítica de la expansividad térmica. Dicho análisis se extiende a los sistemas NB- C_NH_{2N+2} . Los resultados ponen de manifiesto la importancia de los efectos de tipo volumétrico en el comportamiento crítico. En el caso concreto de los sistemas NB- C_NH_{2N+2} , el efecto del orden antiparalelo de corto alcance del NB resulta particularmente relevante.

1. Introducción

Aunque la caracterización del comportamiento termodinámico en la región crítica es, en líneas generales, un problema resuelto, todavía existen ciertos aspectos que merecen especial atención. Así, la sólida y exitosa Teoría Moderna de Fenómenos Críticos [1] predice la existencia de cantidades universales tales como exponentes críticos, ciertas relaciones entre amplitudes críticas, *etc*; sin embargo, no aporta información acerca de la naturaleza y origen de cantidades no-universales (dependientes del sistema) tales como la temperatura crítica T_c , amplitudes críticas, *etc*. Este problema puede ser abordado tanto desde un punto de vista teórico como experimental. En el primer caso, las simulaciones Monte Carlo y los estudios de modelos con solución

exacta son, entre otras, las herramientas de uso común, mientras que la vía experimental está supeditada a las técnicas disponibles para la obtención de información en la región crítica. En este último punto, es preciso señalar que, dada su accesibilidad experimental, el estudio de puntos críticos líquido-líquido es de suma utilidad.

En el punto crítico líquido-líquido se verifican, entre otras, las siguientes relaciones termodinámicas [2,3]:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c = T_c \left(\frac{\alpha_p}{C_p}\right)_c, \quad (1)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c^2 = T_c \left(\frac{\kappa_T}{C_p}\right)_c, \quad (2)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c^2 = T_c \left(\frac{\kappa_s}{C_v}\right)_c, \quad (3)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c = \lim_{\substack{T \rightarrow T_c \\ x \rightarrow x_c}} T \frac{\partial^2 v / \partial x^2}{\partial^2 h / \partial x^2}, \quad (4)$$

donde $(dT/dp)_c$, C_p , α_p , κ_T , κ_s , C_v , $(\partial^2 v / \partial x^2)_{T,p}$ y $(\partial^2 h / \partial x^2)_{T,p}$ denotan la pendiente de la línea crítica, la capacidad calorífica isobárica por unidad de volumen, la expansividad térmica, la compresibilidad isotérmica, la compresibilidad isoentrópica, la capacidad calorífica isocórica por unidad de volumen, la curvatura del volumen molar y la curvatura de la entalpía molar, respectivamente. Teniendo en cuenta que, como se ha puesto de manifiesto en el pasado [2,4,5], $(dT/dp)_c$, κ_s y C_v alcanzan un valor finito en el punto crítico y que C_p , α_p y κ_T divergen a infinito proporcionalmente a $|t|^{-\alpha}$ (con $t = (T - T_c)/T_c$ y $\alpha = 0.109$) mientras que $(\partial^2 v / \partial x^2)_{T,p}$ y $(\partial^2 h / \partial x^2)_{T,p}$ convergen a cero proporcionalmente a $|t|^{\gamma-1}$ (con $\gamma = 1.239$), las Ecs. (1)-(4) se expresan como sigue:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c = T_c \frac{B}{A}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c^2 = T_c \frac{C}{A}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c^2 = T_c \frac{\kappa_{s,c}}{C_{v,c}}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c = T_c \frac{D}{E}, \quad (8)$$

donde A , B , C , D y E denotan las amplitudes críticas de C_p , α_p , κ_T , $(\partial^2 v / \partial x^2)_{T,p}$ y $(\partial^2 h / \partial x^2)_{T,p}$, respectivamente, y $\kappa_{s,c}$ y $C_{v,c}$ son valores en el punto crítico. Las Ecs. (5)-(8) expresan, por tanto, relaciones entre amplitudes críticas y valores en el punto crítico (Ec. (7)) a través de la pendiente de la línea crítica.

En relación a $(dT/dp)_c$, es importante señalar que, bajo ciertas condiciones restrictivas [6], esta propiedad se puede relacionar directamente con el volumen y la entalpía de exceso en el punto crítico, $v^E(x_c, T_c)$ y $h^E(x_c, T_c)$. En concreto, asumiendo que $v^E = a(T, p) f(f, p, x)$ y que $h^E = b(T, p) f(f, p, x)$, la Ec. (4), propuesta en

su versión primitiva por Prigogine y Defay [7], se expresa como:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_c = T_c \frac{v^E(x_c, T_c)}{h^E(x_c, T_c)}. \quad (9)$$

A partir de la Ec. (9) y de consideraciones generales sobre el comportamiento crítico se pueden establecer condiciones sobre los signos de $v^E(x_c, T_c)$ y $h^E(x_c, T_c)$ para distintos tipos de puntos críticos líquido-líquido. Así, en la inmediata proximidad de puntos consolutos superiores PCS e inferiores PCI -el lector puede consultar la ref. [8] para una descripción general incluyendo todos los tipos de comportamiento de fases líquido-líquido- la energía de Gibbs g de una mezcla binaria homogénea verifica [2,3]

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \Gamma \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^\gamma \quad \text{para un PCS y,} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \Gamma \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^\gamma \quad \text{para un PCI,} \quad (11)$$

donde Γ es la correspondiente amplitud crítica. Haciendo uso de la relación de Gibbs-Helmhóltz se obtiene

$$\left(\frac{\partial^2 h^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \Gamma \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^\gamma \left(1 - \gamma \frac{T}{T - T_c}\right) \quad \text{para un PCS y,} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 h^E}{\partial x^2}\right)_{T,P} = \Gamma \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^\gamma \left(1 + \gamma \frac{T}{T_c - T}\right) \quad \text{para un PCI.} \quad (13)$$

La mera inspección de las Ecs. (12) y (13) conduce a que $(\partial h^E/\partial x^2)_{T,P} < 0$ cerca de un PCS y $(\partial h^E/\partial x^2)_{T,P} > 0$ cerca de un PCI. Si además se asume que, en todo el intervalo de composición, $h^E(x)$ presenta a lo sumo un punto de inflexión -condición que se verifica generalmente- se concluye que $h^E(x_c, T_c) > 0$ para un PCS y $h^E(x_c, T_c) < 0$ para un PCI. De este modo, la Ec. (9) predice que $v^E(x_c, T_c)$ tiene el mismo signo que $(dT/dp)_c$ para un PCS mientras que para un PCI ocurre exactamente lo contrario.

Nuestro objetivo es realizar una aproximación fenomenológica al problema de la interpretación microscópica de ciertas características no-universales del comportamiento termodinámico cerca del punto crítico líquido-líquido. Para ello, la atención se centra en la Ec. (9). Aunque el estudio de la fiabilidad de dicha ecuación ha sido abordado en trabajos previos (véanse, por ejemplo, las refs. [9] y [10]), merece la pena explorar en más detalle su grado de validez y, sobre todo, la información que de ella se puede inferir. En concreto, se han estudiado mezclas binarias de 1-nitropropano (NP) o nitrobenzeno (NB) con n -alcanos ($C_N H_{2N+2}$), cuyos puntos críticos son del tipo PCS [11,12]. Para los sistemas NP- $C_N H_{2N+2}$ estudiados ($N = 10, 12, 13$ y 14) se ha analizado la consistencia de datos experimentales de $v^E(x_c, T_c)$, $h^E(x_c, T_c)$ y $(dT/dp)_c$, mientras que para los sistemas NB- $C_N H_{2N+2}$ estudiados ($N = 6, 8, 10, 12$) se han combinado datos de $h^E(x_c, T_c)$ y de $(dT/dp)_c$ para obtener $v^E(x_c, T_c)$. Teniendo en cuenta que es posible explicar cualitativamente el comportamiento de v^E y h^E a partir de efectos a nivel molecular -de hecho se ha dedicado un gran esfuerzo a ello en el pasado [3]- los datos que aquí se presentan son interesantes con el fin de abordar

Tabla 1: Coordenadas críticas de los sistemas estudiados.

Sistema	x_c [14]	T_c (K)	
		Ref. 14	Este trabajo
NP-C ₁₀ H ₂₂	0.57	281.05	281.71
NP-C ₁₂ H ₂₆	0.66	285.15	291.85
NP-C ₁₃ H ₂₈	0.69	294.05	296.56
NP-C ₁₄ H ₃₀	0.70	299.25	300.87
NB-C ₆ H ₁₄	0.43	292.65	293.25
NB-C ₈ H ₁₈	0.51	292.55	293.39
NB-C ₁₀ H ₂₂	0.57	296.05	296.29
NB-C ₁₂ H ₂₆	0.63	300.25	300.64

la interpretación microscópica de $(dT/dp)_c$ y sus implicaciones en el comportamiento de ciertas derivadas segundas -a través de las Ecs. (5-8). En la parte final del artículo, se dedicará especial atención a este asunto para las mezclas estudiadas.

2. Experimental

Los reactivos NP (> 98%), NB (> 99%), C₁₂H₂₆ (> 99%), C₁₃H₂₈ (> 99%) y C₁₄H₃₀ (> 99%) han sido suministrados por Aldrich, C₁₀H₂₂ (> 99%) por Sigma y C₆H₁₄ (> 99.5%) y C₈H₁₈ (> 99%) por Fluka. Todos ellos han sido desgasificados antes de ser utilizados. La preparación de las mezclas se ha llevado a cabo por diferencia de pesada mediante el uso de una balanza Mettler AE-240. Cada mezcla ha sido agitada vigorosamente con el objetivo de asegurar que el proceso de mezcla se ha completado antes de ser introducida en las células de medida. Con este procedimiento, la incertidumbre en la fracción molar x se estima en ± 0.0001 .

Los volúmenes molares de exceso v^E se han determinado a partir de medidas de densidad ρ llevadas a cabo mediante un densímetro de tubo vibrante Anton-Paar DMA-5000, cuyo principio de medida y funcionamiento son de sobra conocidos. El calibrado del densímetro se ha realizado con *n*-heptano, tolueno, agua Milli-Q y nitrobenzeno como líquidos estándar. El control de temperatura se ha llevado a cabo con un sistema Peltier de forma que la incertidumbre en la determinación de la temperatura de medida -llevada a cabo con un termómetro de resistencia de platino- se estima en ± 0.003 K. Teniendo en cuenta éstos y otros factores, la incertidumbre en la determinación de v^E se estima en ± 0.001 cm³mol⁻¹.

Las entalpías molares de exceso h^E se han medido mediante un microcalorímetro de flujo calorífico de tipo Calvet. Los detalles sobre el fundamento físico y el procedimiento experimental se pueden encontrar en un artículo previo [13]. El calibrado de la señal calorimétrica se ha llevado a cabo en la forma usual por efecto Joule y se ha verificado con el sistema de prueba *n*-hexano-ciclohexano. La incertidumbre en la medida de h^E se estima en ± 1 %.

Tabla 2: Volumen molar de exceso v^E a la temperatura de separación de fases T_{sep} en función de la fracción molar de NP x .

Sistema	x	v^E ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	x	v^E ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	x	v^E ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)
NP-C ₁₀ H ₂₂	0.5803	0.552	0.5901	0.550	0.6003	0.547
NP-C ₁₂ H ₂₆	0.6503	0.684	0.6606	0.669	0.6704	0.673
NP-C ₁₃ H ₂₈	0.6792	0.736	0.6902	0.753	0.7001	0.738
NP-C ₁₄ H ₃₀	0.7089	0.773				

3. Resultados

En la Tabla 1 se muestran las coordenadas críticas de los sistemas estudiados. Se han realizado medidas para varias mezclas *cuasi*-críticas con el fin de evaluar la importancia de errores eventuales en x_c . Para ello, se han adoptado como referencia los valores de x_c reportados por Urbanowicz *et al.* [14]. En cuanto a T_c , se han escogido los valores obtenidos en este trabajo que, en cualquier caso, concuerdan razonablemente con los bibliográficos.

El volumen molar de exceso v^E de las mezclas NP-C_NH_{2N+2} estudiadas se ha calculado mediante $v^E = v - x_1v_1 - x_2v_2$, donde los subíndices 1 y 2 están referidos a las propiedades de los líquidos puros. Los valores de v , v_1 y v_2 se han obtenido a partir de los datos de densidad $\rho(T)$ para los líquidos puros y las mezclas. La Fig. 1a muestra la curva v^E vs T para una de las mezclas estudiadas, donde se observa que v^E muestra una anomalía crítica débil (del tipo $|t|^{1-\alpha}$) como consecuencia del comportamiento divergente de α_p . La Tabla 2 contiene los resultados obtenidos para las mezclas *cuasi*-críticas estudiadas donde, por simplicidad, se muestran únicamente

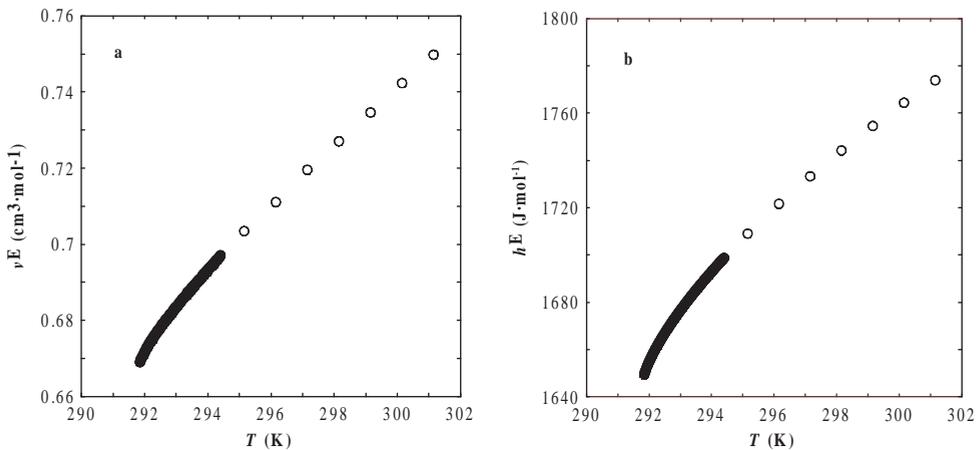


Figura 1: (a) Volumen molar de exceso v^E y (b) entalpía molar de exceso h^E de $\{0.6606\text{NP} + 0.3394\text{C}_{12}\text{H}_{26}\}$ en función de la temperatura T .

Tabla 3: Entalpía molar de exceso h^E (J mol⁻¹) a la temperatura de referencia T_0 en función de la fracción molar de NP o NB x .

Sistema									
NP-C ₁₀ H ₂₂ ^a	x	0.5521	0.5615	0.5661	0.5664	0.5746	0.5825	0.5915	0.5915
	h^E	1716	1744	1748	1748	1745	1744	1738	1726
NP-C ₁₂ H ₂₆ ^a	x	0.6231	0.6281	0.6502	0.6574	0.6759	0.6689	0.6726	
	h^E	1794	1783	1759	1748	1706	1730	1714	
NP-C ₁₃ H ₂₈ ^b	x	0.6902	0.6889	0.6970	0.6873	0.6830	0.6867	0.6743	0.6796
	h^E	1767	1775	1750	1781	1792	1785	1817	1811
NP-C ₁₄ H ₃₀ ^b	x	0.6886	0.6918	0.6924	0.7024	0.7032	0.7058	0.7083	0.7117
	h^E	1830	1831	1831	1806	1814	1787	1778	1762
NB-C ₆ H ₁₄ ^c	x	0.4158	0.4193	0.4199	0.4225	0.4315			
	h^E	1412	1419	1417	1414	1413			
NB-C ₈ H ₁₈ ^c	x	0.4905	0.4962	0.5102	0.5255	0.5388			
	h^E	1582	1560	1571	1552	1536			
NB-C ₁₀ H ₂₂ ^c	x	0.5567	0.5628	0.5733	0.5753				
	h^E	1659	1688	1671	1679				
NB-C ₁₂ H ₂₆ ^b	x	0.6172	0.6223	0.6267	0.6275	0.6692	0.6750		
	h^E	1756	1750	1747	1714	1672	1635		

^a $T_0 = 298.15$ K, ^b $T_0 = 308.15$ K, ^c $T_0 = 303.15$ K.

los valores de v^E a la temperatura de separación de fases T_{sep} . La principal fuente de error en la determinación de $v^E(x_c, T_c)$ es la incertidumbre en la composición crítica x_c , estimada en ± 0.01 , lo cual se traduce en una incertidumbre de ± 0.01 cm³mol⁻¹ en $v^E(x_c, T_c)$.

La entalpía molar de exceso en el punto crítico $h^E(x_c, T_c)$ se ha determinado mediante la siguiente relación termodinámica:

$$h^E(x_c, T_c) = h^E(x_c, T_0) + \int_{T_0}^{T_c} c_p^E(x_c, T) dT, \quad (14)$$

donde $h^E(x_c, T_0)$ es la entalpía molar de exceso a una temperatura de referencia y $c_p^E(x_c, T)$ es la capacidad calorífica isobárica molar de exceso. El valor de $h^E(x_c, T_0)$ se ha obtenido (por interpolación) a partir de datos experimentales de $h^E(x, T_0)$, mostrados en la Tabla 3. La temperatura de referencia, para cada mezcla, se ha escogido de modo que T_0 fuese superior y, a la vez, próxima a T_c . Por su parte, los datos de $c_p^E(x_c, T)$ [15] se han ajustado a la ecuación

$$c_p^E = A_0 + A_1 t + \frac{A}{\alpha} t^{-\alpha} \quad (15)$$

con el fin de calcular la integral de la Ec. (14). Los coeficientes de ajuste A_0 , A_1 y A y las desviaciones estándar s se muestran en la Tabla 4. Obviamente, el valor adoptado para $h^E(x_c, T_0)$ corresponde a la composición para la que se ha determinado c_p^E (véase Tabla 4). La Fig. 1b muestra la curva h^E vs T para una de las mezclas estudiadas

Tabla 4: Coeficientes de la Ec. (15) y desviaciones estándar s .

Sistema	A_0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	A_1 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	A (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	s (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0.5671NP-0.4329C ₁₀ H ₂₂	-26.5	13	2.66	0.4
0.6614NP-0.3386C ₁₂ H ₂₆	-28.4	26	2.77	0.5
0.6863NP-0.3137C ₁₃ H ₂₈	-28.7	23	2.80	0.5
0.7015NP-0.2985C ₁₄ H ₃₀	-30.3	37	2.87	0.4
0.4298NB-0.5702C ₆ H ₁₄	-17.7	24	1.65	0.6
0.5104NB-0.4896C ₈ H ₁₈	-22.3	39	1.93	0.6
0.5691NB-0.4309C ₁₀ H ₂₂	-23.9	24	2.10	0.6
0.6306NB-0.3694C ₁₂ H ₂₆	-24.7	25	2.16	0.6

donde, de nuevo, se observa que h^E muestra una anomalía crítica débil (del tipo $|t|^{1-\alpha}$) como consecuencia, en este caso, del comportamiento divergente de c_p . Al igual que para el caso de $v^E(x_c, T_c)$, la incertidumbre en $h^E(x_c, T_c)$ proviene principalmente del error en x_c . En este caso, ésta se obtiene a partir de los datos de $h^E(x, T_0)$ lo cual constituye una aproximación razonable. Teniendo en cuenta el error en x_c , la incertidumbre en $h^E(x_c, T_c)$ se estima en ± 15 J mol⁻¹.

Los resultados finales de $v^E(x_c, T_c)$ y $h^E(x_c, T_c)$ así como los de $(dT/dp)_c$ obtenidos a partir de la Ec. (9) se muestran en la Tabla 5. Esta tabla también contiene valores bibliográficos de $(dT/dp)_c$ obtenidos de forma directa [14,16]. Como se puede observar, la concordancia de los datos de este trabajo con los de la ref. [16], que son más precisos y fiables que los de la ref. [14], es excelente: la desviación media entre ambos conjuntos de datos (menor del 1%) está dentro de la incertidumbre experimental en la determinación de $(dT/dp)_c$ de forma directa. Este hecho indica que la Ec. (9) puede llegar a ser extraordinariamente satisfactoria.

Para los sistemas NB-C_NH_{2N+2} se ha determinado $h^E(x_c, T_c)$ siguiendo la metodología descrita anteriormente. Los valores de $h^E(x, T_0)$ y los coeficientes de la Ec. (15) se muestran en las Tablas 3 y 4. Los valores finales de $h^E(x_c, T_c)$ aparecen en la Tabla 5 junto con los valores bibliográficos de $(dT/dp)_c$. Suponiendo que la Ec. (9) es igualmente válida para estos sistemas se han calculado los valores de $v^E(x_c, T_c)$, que también se muestran en la Tabla 5.

4. Discusión

La Fig. 2 muestra una visión gráfica global del comportamiento de los sistemas estudiados. Como se puede observar, existen diferencias notables entre los sistemas que contienen NP y los que contienen NB. Aunque $h^E(x_c, T_c)$ toma valores similares para sistemas homólogos (NP o NB con el mismo alcano), $v^E(x_c, T_c)$ es positivo para los sistemas que contienen NP y negativo (exceptuando el NB-C₁₂H₂₆) para los sistemas que contienen NB. En ambos casos, tanto $h^E(x_c, T_c)$ como $v^E(x_c, T_c)$ aumentan según aumenta N (que cuantifica el tamaño de las moléculas del alcano). En este respecto, hay que señalar que el comportamiento irregular obtenido para $v^E(x_c, T_c)$

Tabla 5: Volumen molar de exceso en el punto crítico $v^E(x_c, T_c)$, entalpía molar de exceso en el punto crítico $h^E(x_c, T_c)$ y pendiente de la línea crítica $(dT/dp)_c$.

Sistema	$v^E(x_c, T_c)$ ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	$h^E(x_c, T_c)$ (J mol^{-1})	$(dT/dp)_c$ (K MPa^{-1})		
			Ec. (9)	Ref. [16]	Ref. [14]
NP-C ₁₀ H ₂₂	0.55 ± 0.01	1559 ± 15	0.099 ± 0.002	0.098 ± 0.001	0.11 ± 0.03
NP-C ₁₂ H ₂₆	0.67 ± 0.01	1649 ± 15	0.118 ± 0.002	0.120 ± 0.001	0.11 ± 0.02
NP-C ₁₃ H ₂₈	0.74 ± 0.01	1685 ± 15	0.130 ± 0.002	0.129 ± 0.001	0.11 ± 0.01
NP-C ₁₄ H ₃₀	0.77 ± 0.01	1704 ± 15	0.136 ± 0.002	0.137 ± 0.001	0.11 ± 0.01
NB-C ₆ H ₁₄	-0.75 ± 0.05	1340 ± 15			-0.165 ± 0.01
NB-C ₈ H ₁₈	-0.20 ± 0.02	1490 ± 15			-0.039 ± 0.004
NB-C ₁₀ H ₂₂	-0.13 ± 0.02	1607 ± 15			-0.023 ± 0.004
NB-C ₁₂ H ₂₆	0.04 ± 0.01	1688 ± 15			0.007 ± 0.002

de los sistemas con NB es un reflejo de el de $(dT/dp)_c$; es posible, por tanto, que haya un error importante en el valor de la $(dT/dp)_c$ del NB-C₈H₁₈.

El comportamiento macroscópico descrito en el párrafo anterior puede ser racionalizado a nivel microscópico como sigue. Se empezará por el caso más sencillo, que es el de los sistemas NP-C_NH_{2N+2}. Las interacciones predominantes en el NP son la interacción dispersiva -que siempre existe- y la interacción dipolo-dipolo. Por su parte, los *n*-alcanos muestran una tendencia a orientar segmentos de sus cadenas moleculares, *i.e.* muestran orden orientacional. Durante el proceso de mezcla se rompen (parcialmente) tanto el orden dipolar del NP como el orden orientacional del *n*-alcano; por otra parte, las interacciones dispersivas entre moléculas diferentes son, en general, más débiles que aquellas entre moléculas iguales. Además, los alcanos de cadena larga (de mayor *N*) presentan un mayor grado de orden orientacional y, también, son mejores destructores del orden dipolar. De este modo se explica que tanto v^E como h^E sean positivos y que aumenten con *N*.

Los sistemas NP-C_NH_{2N+2} muestran el comportamiento estándar de las mezclas de un líquido polar (no-asociado) y un alcano. En el caso de los sistemas NB-C_NH_{2N+2}, las interacciones dispersiva y dipolo-dipolo son también importantes; sin embargo, aquí aparece un efecto adicional: cuando están suficientemente próximas, la configuración más estable de las moléculas de NB es aquella en la que sus dipolos se orientan antiparalelamente. Ésta es una interacción específica -como lo es, por ejemplo, el enlace de hidrógeno- que ha sido puesta de manifiesto en trabajos previos [14,17,18]. Desde un punto de vista energético, este orden antiparalelo de corto alcance no modifica demasiado la situación con respecto al caso de los sistemas que contienen NP ya que a los efectos descritos se añade el de la ruptura del orden antiparalelo, lo cual constituye una contribución positiva a h^E ; sin embargo, es importante destacar que esta interacción tiene un efecto muy importante en v^E . En primer lugar, hay que señalar que el orden antiparalelo se traduce en un aumento del empaquetamiento molecular -los datos de densidad de líquidos puros a $p = p_{\text{atm}}$ y $T = 298.15 \text{ K}$ ($\rho_{\text{NB}} \approx 1.2 \text{ g cm}^{-3}$ y $\rho_{\text{NP}} \approx 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) son reveladores en este sentido. Dado que, como se ha comentado, el orden antiparalelo se rompe parcialmente durante el proceso

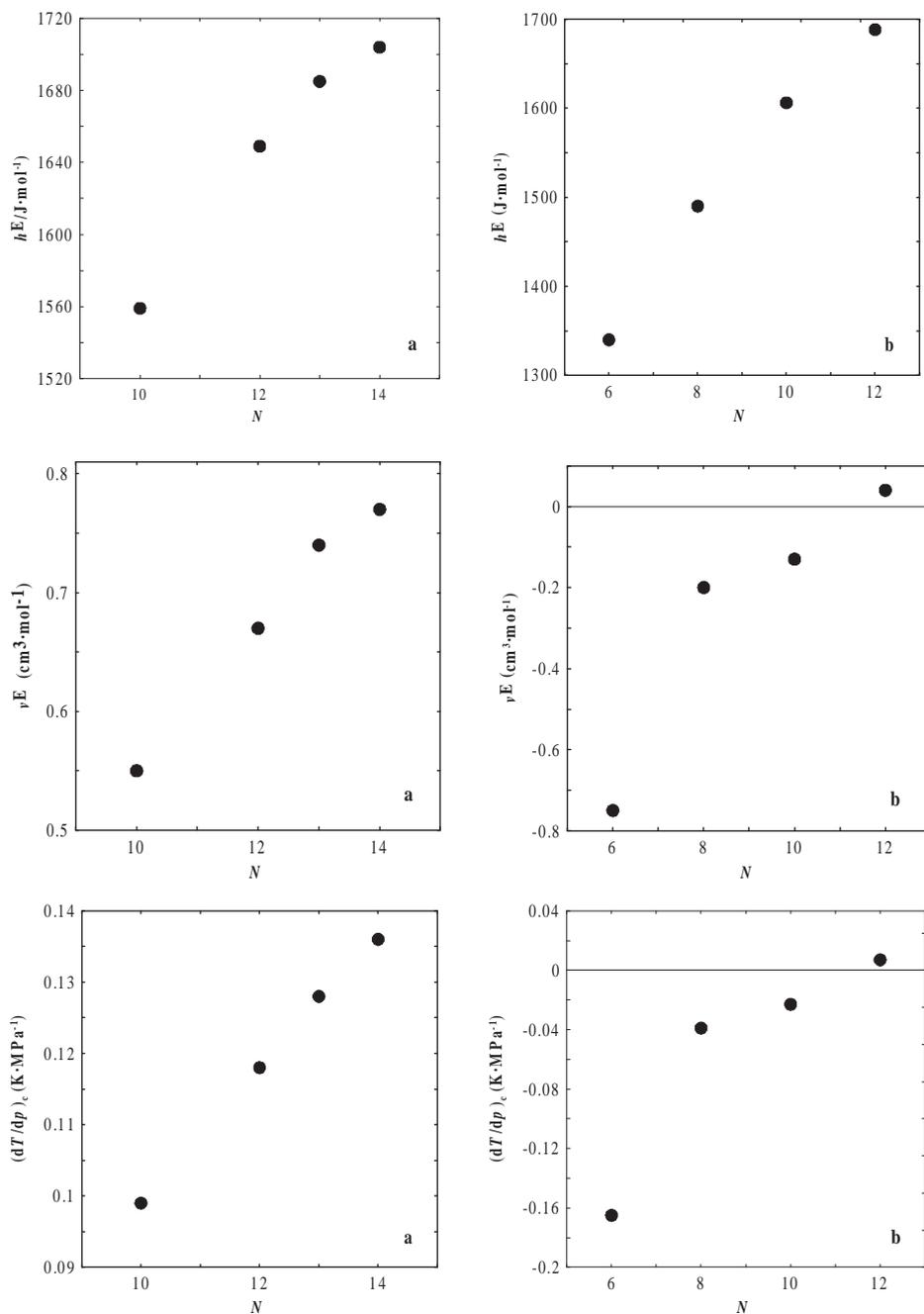


Figura 2: Entalpía molar de exceso en el punto crítico $h^E(x_c, T_c)$, volumen molar de exceso en el punto crítico $v^E(x_c, T_c)$ y pendiente de la línea crítica $(dT/dp)_c$ para C_NH_{2N+2} + (a) NP y (b) NB.

de mezcla (con la consiguiente pérdida de empaquetamiento), $v^E < 0$ sólo se justifica a partir de un aumento de empaquetamiento de las moléculas de alcano. Así, teniendo en cuenta que los alcanos son líquidos poco empaquetados (a $p = p_{\text{atm}}$ y $T = 298.15$ K su densidad se sitúa en torno a 0.7 g cm^{-3}), el acomodo intersticial de las moléculas de alcano en los huecos libres de la estructura asociada del NB parece *a priori* una explicación razonable. Se habla, en este sentido, de un efecto de condensación del alcano durante el proceso de mezcla; la condensación de líquidos poco empaquetados en líquidos estructurados es un fenómeno conocido, siendo los sistemas alcohol-alcano, para los cuales el alcano se condensa en la estructura autoasociada (por puentes de hidrógeno) del alcohol, el caso más representativo [19,20]. En la medida en la que el efecto de condensación supere al de la pérdida de empaquetamiento por destrucción parcial del orden antiparalelo se produce $v^E < 0$. Este es el caso de las mezclas con alcanos de cadena corta (menos empaquetados que los de cadena larga a las mismas condiciones de presión y temperatura).

La ruptura del orden de los líquidos puros durante el proceso de mezcla y el aumento de empaquetamiento por condensación del alcano en la estructura asociada del NB es, por tanto, el escenario más plausible para la racionalización del comportamiento volumétrico observado para los sistemas estudiados. Partiendo de la base de que, tanto al pasar de NP a NB como al variar N (sobre todo en el caso de los sistemas con NB), $v^E(x_c, T_c)$ cambia de forma más significativa que $h^E(x_c, T_c)$, se concluye que el comportamiento de $(dT/dp)_c$ viene dictado, en gran medida, por efectos volumétricos. Así, las $(dT/dp)_c$ positivas de los sistemas NP-C_NH_{2N+2} surgen de la ruptura del orden de los líquidos puros en el proceso de mezcla mientras que las $(dT/dp)_c$ negativas de los sistemas NB-C_NH_{2N+2} se producen como consecuencia del efecto de condensación.

La discusión precedente conduce directamente al análisis del efecto de los fenómenos microscópicos descritos en el comportamiento crítico. Los valores de la amplitud crítica de C_p para los sistemas objeto de estudio son $A \approx 0.020 \text{ J cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ para NP-C_NH_{2N+2} y $A \approx 0.015 \text{ J cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ para NB-C_NH_{2N+2} [15] -se entiende que, en ambos casos, el valor de A apenas varía con N . La interpretación de A es una tarea complicada que está ligada a la de la interpretación de la amplitud de la longitud de correlación ξ_0 mediante la universalidad del factor de dos escalas, que establece la existencia de un parámetro adimensional $X = A\xi_0^3/k_B \approx 0.019$, donde k_B denota la constante de Boltzmann [21]. De forma muy general, se puede afirmar que el valor de ξ_0 -y, consecuentemente, el de A - depende de las características (intensidad y alcance) de las fuerzas intermoleculares. En cuanto a κ_T , poco se puede concluir dada la baja compresibilidad de los líquidos; κ_T es, en consecuencia, muy poco sensible a los efectos de las fluctuaciones críticas en la región accesible experimentalmente [22]. El comportamiento de la amplitud crítica de α_p (B) para cada serie es, sin embargo, particularmente interesante ya que, tal y como se infiere de la Ec. (5) -y del hecho de que A es prácticamente constante- B varía en la medida en que lo hace $(dT/dp)_c$. Así, a partir de los resultados de este trabajo, se predice que α_p debe presentar una anomalía positiva (diverge a $+\infty$ en el punto crítico) para los sistemas NP-C_NH_{2N+2} y que, como consecuencia de la pequeña variación de $(dT/dp)_c$ con N , B no varía de forma significativa para la serie. Para los sistemas NB-C_NH_{2N+2} (salvo el NB-C₁₂H₂₆) se puede anticipar que α_p presenta una anomalía negativa (diverge a $-\infty$

en el punto crítico) y que, como consecuencia de la variación de $(dT/dp)_c$ con N , B varía notablemente para la serie.

5. Conclusiones

Se ha mostrado cómo el estudio de $v^E(x_c, T_c)$ y $h^E(x_c, T_c)$ puede aportar información de suma utilidad en relación al comportamiento crítico de α_p en transiciones líquido-líquido de mezclas binarias. Este hecho, que es la conclusión principal de este trabajo, se fundamenta en la validez de la Ec. (9). En este respecto, hay que señalar que, aunque existen trabajos previos que demuestran la bondad de la citada ecuación, se ha verificado que puede llegar a ser extraordinariamente fiable, *i.e.* los resultados predichos de $(dT/dp)_c$ para los sistemas NP- C_NH_{2N+2} concuerdan con los medidos de forma directa dentro de los límites de resolución experimental. En cuanto a las conclusiones concretas para los sistemas estudiados, es preciso señalar que en base a los datos de $v^E(x_c, T_c)$ y $h^E(x_c, T_c)$ se predice y se justifica desde un punto de vista microscópico el comportamiento de $(dT/dp)_c$ y de α_p . En este respecto, es de destacar el papel jugado por el fenómeno de condensación del alcano en la estructura asociada por orden antiparalelo del NB, lo cual cambia radicalmente la situación con respecto a la de los sistemas que contienen NP. Finalmente, conviene señalar el interés que presenta la extensión de un estudio de este tipo a otros casos de interés.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con fondos del Ministerio de Educación y Ciencia bajo el Programa General de Promoción del Conocimiento (#BFM2003-09295). El trabajo de P. Losada-Pérez y G. Pérez-Sánchez ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia bajo el Programa Nacional de Formación del Profesorado Universitario (#AP-2004-2947 y #AP-2005-1959, respectivamente).

Bibliografía

- [1] M.E. Fisher. Scaling, universality, and renormalization group theory, Volumen 186 de la serie Lecture Notes in Physics (F.J.W. Hahne ed.), Springer-Verlag, New York, pp. 1-139.
- [2] R.B. Griffiths y J.C. Wheeler. Critical points in multicomponent systems. *Phys. Rev. A* **2** (1970), pp. 1047-1064.
- [3] J.S. Rowlinson y F.L. Swinton. *Liquid and liquid mixtures* (3a ed.), Butterworth, London, 1982.
- [4] W.J. Gaw y R.L. Scott. Volume changes in the critical solution region. *J. Chem. Thermodyn.* **3** (1975), pp. 335-345.
- [5] M.K. Kumaran y G.C. Benson. Effect of pressure on the critical solution temperature of (methylcyclohexane + tetradecafluoromethylcyclohexane). *Fluid Phase Equilib.* **11** (1983), pp. 13-18.
- [6] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler y E. Gomes de Azevedo. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria* (3a ed.), Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 1998.
- [7] I. Prigogine y R. Defay. *Chemical Thermodynamics* (traducido por D.H. Everett), Longmans Green, London, 1954.

- [8] L.P.N. Rebelo. A simple gE-model for generating all basic types of binary liquid-liquid equilibria and their pressure dependence. Thermodynamic constraints at critical loci. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999), pp. 4277-4286.
- [9] D.B. Myers, R.A. Smith, J. Katz y R.L. Scott. The effect of pressure on liquid miscibility. *J. Phys. Chem.* **70** (1966), pp. 3341-3343.
- [10] L.P.N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Troncoso, C.A. Cerdeiriña y L. Romani. Two ways of looking at Prigogine and Defay equation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002), pp. 2251-2259.
- [11] J. Ziolo, S.J. Rzoska y J. Chrapek. Critical behaviour of 1-nitropropane-dodecane solution by the NDE method. *Phase Transitions* **9** (1987), pp. 317-325.
- [12] X. An, F. Jiang, H. Zhao, C. Chen y W. Shen. The coexistence curves of { $x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + (1-x)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ } in the critical region. *J. Chem. Thermodyn.* **30** (1998), pp. 21-26.
- [13] C. Paz-Ramos, C.A. Cerdeiriña, J. Troncoso y L. Romani. Calorimetric search for reliable excess enthalpy data as a function of temperature. *J. Therm. Anal. Cal.* **83** (2006), pp. 263-268.
- [14] P. Urbanowicz, S.J. Rzoska, M. Paluch, B. Sawicki, A. Szulc y J. Ziolo. Influence of intermolecular interactions on the sign of the dT_c/dp in critical solutions. *Chem. Phys.* **201** (1995), pp. 575-582.
- [15] Datos experimentales no publicados medidos en este laboratorio.
- [16] Datos experimentales no publicados medidos en el Laboratory of Molecular Thermodynamics, Instituto de Tecnología Química e Biológica, ITQB-2, Universidade Nova de Lisboa, Oeiras, Portugal.
- [17] L. Janos. Dipole association of nitrobenzene in non-polar solvents. *Mag. Kem. Fol.* **80** (1974), pp. 284-287.
- [18] D. Wright y M.S. El-Shall. Analysis of homogeneous-nucleation data of polar molecules: vapor association, dipole orientation, and elongated clusters. *J. Chem. Phys.* **98** (1993), pp. 3369-3374.
- [19] A.J. Treszczanowicz, O. Kiyohara y G.B. Benson. Excess volumes for n-alkanols + n-alkanes IV. Binary mixtures of decan-1-ol + n-pentane, + n-hexane, + n-octane, + n-decane, and + n-hexadecane. *J. Chem. Thermodyn.* **13** (1981), pp. 253-260.
- [20] J.B. Ott, P.R. Brown y J.T. Sipowska. Comparison of excess molar enthalpies and excess molar volumes as a function of temperature and pressure for mixtures of (ethane, propane, and butane) with (methanol, ethanol, propan-1-ol, and butan-1-ol). *J. Chem. Thermodyn.* **28** (1996), pp. 379-404.
- [21] J.V. Sengers y J.M.H. Levelt-Sengers. *Critical Phenomena in Classical Fluids*. Progress in liquid physics (C.A. Croxton ed.), Wiley, New York, 1978, pp. 103-174.
- [22] A. Kumar, H.R. Krishnamurthy y E.S.R. Gopal. Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixtures. *Phys. Rep.* **98** (1983), pp. 57-143.

Viscosidad dinámica a alta presión: calibración de un viscosímetro de bola rodante en el rango $1.6 \text{ mPa s} \leq \eta \leq 213 \text{ mPa s}$

Alfonso S. Pensado, María J.P. Comuñas, y Josefa Fernández

Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Dpto. de Física Aplicada, Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, Campus Sur 15782

e-mail de contacto: fajferna@usc.es

Resumen

Los proyectos de investigación en los que está trabajando nuestro laboratorio se centran en el estudio de propiedades termodinámicas y de transporte, en amplios rangos de presión y temperatura, de aceites lubricantes y de sus mezclas con refrigerantes. Una de las características físicas más importantes de los lubricantes, que afecta a los procesos de transferencia del calor y masa es la viscosidad dinámica. Esta propiedad de transporte es la más significativa para establecer el espesor de la película del aceite en la lubricación hidrodinámica. Además la viscosidad es también un factor significativo para predecir la vida media de funcionamiento y la fatiga de los cojinetes y de los engranajes. Con el objetivo de determinar la viscosidad dinámica de lubricantes fue necesaria la puesta en marcha de un viscosímetro que permitiese realizar medidas en amplios rangos de viscosidad, presión y temperatura. En este trabajo se presentan brevemente las principales características de los viscosímetros más utilizados para medidas a alta presión. Asimismo se muestran los aspectos fundamentales del funcionamiento y los distintos procedimientos de calibración de un viscosímetro de bola rodante puesto en marcha en nuestro laboratorio para estudiar la viscosidad de aceites lubricantes.

1. Introducción

La determinación experimental de la viscosidad a altas presiones y temperaturas ha sido una de las tareas más difíciles de la industria del petróleo debido, entre otras cosas, a las limitaciones de los equipos [1]. Las primeras determinaciones experimentales de la viscosidad eran poco precisas, ya que se llevaban a cabo con instrumentos para los que sus modelos físicos generalmente no eran aplicables. Los últimos avances realizados en la determinación experimental de la viscosidad y en el desarrollo de nuevos diseños están íntimamente relacionados con el desarrollo de nuevos modelos

físicos más adecuados para reproducir el funcionamiento de los viscosímetros. El esfuerzo adicional necesario para mejorar la calidad de las medidas es el establecimiento de sustancias de referencia con valores precisos de viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura. Los distintos tipos de viscosímetros que existen para medir la viscosidad pueden clasificarse en tres categorías [2], basándonos en su principio de funcionamiento: a) ecuación de movimiento para geometrías simples, en este grupo pueden englobarse los viscosímetros capilares y los rotacionales; b) amortiguación de un cuerpo de geometría simple en el seno del fluido como por ejemplo el viscosímetro de cuerpo oscilante y c) ecuación de Stokes, en la que se basan los viscosímetros de caída de cuerpo. Los viscosímetros que se utilizan más a menudo hoy en día para realizar medidas a presiones altas son el viscosímetro capilar, el de cuerpo oscilante, el de torsión, el de hilo vibrante y el de caída de bola.

2. Viscosímetros para alta presión

2.1. Viscosímetros capilares

Fueron los primeros en utilizarse y, a diferencia de lo que ocurre con otro tipo de dispositivos, hay numerosos análisis tanto teóricos como experimentales de su funcionamiento. Se basan en la resolución de la ecuación de Navier-Stokes para el flujo laminar de un volumen de un fluido newtoniano, a través de un tubo cilíndrico de radio y longitud conocidos, debido a la acción de un gradiente de presión. En estas condiciones la ecuación resultante es la de Hagen-Poiseuille. Los viscosímetros capilares basados en esta ecuación se introdujeron por primera vez en la industria del petróleo a mediados de los años 60 [3] y han sido usados por numerosos autores [4-8]. Posteriormente, Kokal et al. [9] revisaron el procedimiento experimental y el diseño de los primeros viscosímetros capilares y desarrollaron un viscosímetro capilar de pulso para estudiar la reología de fluidos no-Newtonianos. Recientemente Barrufet y Setiadarma [1] han desarrollado un viscosímetro capilar de mercurio para aceites pesados a presiones y temperaturas más altas (hasta 34 MPa y 450K, respectivamente). Estos autores determinan la constante característica de cada capilar y para cada temperatura partir de la pendiente de las gráficas de la caída de presión frente al flujo volumétrico.

2.2. Viscosímetros de cuerpo oscilante

Consisten en un cuerpo axialmente simétrico que realiza oscilaciones de torsión en un fluido. El cuerpo puede ser un disco, una esfera o un cilindro. El sistema oscilante esta suspendido de un hilo elástico ligeramente rotado para comenzar el movimiento. Los cambios en la frecuencia y el amortiguamiento causados por el fluido, comparados con los valores en vacío, dependen solo de la densidad y viscosidad del fluido y de propiedades del sistema de suspensión, por lo que se puede inferir la viscosidad y densidad del fluido de medidas de la frecuencia y del amortiguamiento. En la mayoría de los casos, la densidad se puede medir directamente con gran precisión por otros métodos, de forma que solo se determina la viscosidad mediante este dispositivo. Las únicas medidas necesarias son de longitud del hilo, masa del cuerpo suspendido en el hilo y el tiempo además de presión y temperatura. Además, no se necesita

movimiento forzado, el volumen de medida puede hacerse tan compacto como se desee y la mayor parte del fluido permanece estático. La principal dificultad para el uso de este tipo de instrumentos para realizar medidas precisas de viscosidad es la ausencia de modelos teóricos adecuados que relacionen la frecuencia y/o el amortiguamiento con la viscosidad del fluido. Este tipo de viscosímetros han sido utilizados, entre otros, por Krall et al. [10] para determinar la viscosidad del tolueno hasta 423.15 K y 30 MPa, por Lundstrom et al. [11] para estudiar la viscosidad de fluidos estándar hasta 55 MPa y 393 K; y por Brooks et al. [12] para estudiar aleaciones metálicas.

2.3. Viscosímetros de torsión de cristal de cuarzo

Consisten en un cristal piezoeléctrico de cuarzo, ópticamente pulido y cortado de forma que el eje eléctrico coincide con el eje geométrico. Cuatro electrodos metálicos se sitúan en los cuadrantes de la superficie cilíndrica del cristal, de forma que se encuentran simétricamente distribuidos en torno a los ejes y y z , separados un pequeño ángulo. Los electrodos alternados se unen entre sí, y cada par de conexiones se enchufan a una fuente estable de alta frecuencia. Bajo estas condiciones, el cristal oscila predominantemente, aunque no exclusivamente, bajo torsión. El movimiento tiene un nodo en el centro del cristal, y los extremos opuestos giran en direcciones opuestas. Se puede determinar el amortiguamiento de este movimiento oscilatorio de torsión determinando la amplitud de las oscilaciones. La viscosidad del fluido que rodea el cristal se deduce de la variación del amortiguamiento en relación con el vacío. Dado que las oscilaciones son eléctricamente forzadas, el amortiguamiento se determina observando las características de la curva de respuesta en frecuencia para frecuencias cercanas a la resonancia. Este método presenta ciertas desventajas, como son el hecho de que el modo de torsión de oscilación no es el único excitado por el campo eléctrico aplicado, y el efecto de otros modos puede ser importante. El análisis del movimiento del fluido en torno al cristal no ha sido representado rigurosamente, en particular, debido a la alta frecuencia de las oscilaciones, pueden existir flujos secundarios importantes asociados con el movimiento del fluido. Este tipo de viscosímetro ha sido utilizado por ejemplo por Kashiwagi et al. [13] para la determinación de la viscosidad de distintos alcanos, y por Diller et al. [14] para distintos refrigerantes en el rango de temperaturas 200-300 K y hasta 34 MPa.

2.4. Viscosímetros de hilo vibrante

Los principios en los que se basan estos viscosímetros se conocen desde hace tiempo. El primer instrumento de estas características basado en la ecuación de Navier-Stokes fue desarrollado en 1963 por Tough et al. [15]. Posteriormente Retsina et al. [16] publican con detalle su método de funcionamiento y su aplicación para la medida simultánea de la densidad y la viscosidad. Desde entonces se ha desarrollado muchos equipos [17-22]. El modelo ideal del viscosímetro de hilo vibrante consiste en un hilo de sección circular y de radio, longitud y densidad conocidos sujeto a una tensión y anclado por ambos extremos [16]. El hilo se hace oscilar en modo transversal por medio de un desplazamiento inicial en un fluido inicialmente estacionario. El movimiento del hilo es un movimiento oscilatorio amortiguado. La ecuación de Navier-Stokes permite determinar las propiedades del fluido (en particular la viscosidad) a partir de

la frecuencia y el amortiguamiento del movimiento oscilatorio del hilo en el vacío y la frecuencia y el amortiguamiento de la oscilación del hilo en un fluido. Retsina et al. [16] describen la relación de los parámetros de la oscilación armónica del hilo con la densidad y la viscosidad fluido. El tratamiento matemático no es sencillo, ya que el movimiento del hilo es complejo. Se deben realizar diversas aproximaciones para obtener una relación sencilla entre las condiciones de oscilación del hilo y la viscosidad. Este hecho determina el diseño del viscosímetro. La principal ventaja de los viscosímetros de hilo vibrante radica en que pueden utilizarse tanto para realizar medidas absolutas (sin necesidad de un proceso de calibrado) o pueden calibrarse a partir de un número reducido de datos lo que supone un gran beneficio con respecto a los viscosímetros de caída de bola o bola rodante.

Assael et al. [18,20], Oliveira et al. [21] han utilizado este tipo de viscosímetros para determinar la viscosidad de distintos fluidos. Audonnet y Pádua [23] han utilizado un viscosímetro de hilo vibrante conectado a un sistema de presión con una bomba de recirculación para estudiar mezclas cuyos componentes están en fases distintas a presión atmosférica y temperatura ambiente, metano (gas) + decano (liquido). Caudwell et al. [24] han diseñado un viscosímetro de hilo vibrante que trabaja hasta 200 MPa y 473 K con el objetivo de realizar medidas para alcanos en condiciones donde hay escasez de datos (altas temperaturas y presiones). Una de las principales limitaciones de los viscosímetros de hilo vibrante está en que, hasta el momento, no se pueden utilizar para determinar viscosidades elevadas a alta presión. En este sentido en los dos últimos años se están haciendo estudios por parte de diferentes autores (Caetano et al. [25-27], Lundstrom et al. [11] y Jakeways y Goodwin [28]) con el objetivo de desarrollar un viscosímetro de hilo vibrante que opere en esas condiciones. Hasta el momento Caetano et al. [27] han obtenido excelentes resultados a 0.1 MPa y para muestras con viscosidades comprendidas entre 0.5 y 124 mPa s. Estos autores realizan el calibrado con agua a 293.15 K y estiman una incertidumbre experimental del orden de $\pm 0.8\%$. No se han publicado todavía medidas de viscosidad mayores de 80 MPa s a alta presión utilizando esta técnica.

2.5. Viscosímetros de caída de cuerpo

Se basan en el movimiento de un sólido rígido (una bola o cilindro) que cae bajo la acción de la gravedad en el seno de un fluido [29, 30]. Estos viscosímetros son muy utilizados tanto en la industria como a nivel académico. Ducoulombier et al [31] han diseñado un viscosímetro de caída de cilindro para determinar la viscosidad de distintos hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos. Este viscosímetro puede operar hasta 100 MPa y en el rango de temperaturas 293.15-353.15K. Entre otros autores, Baylaucq et al. [32] y Zéberg-Mikkelsen et al. [33] han utilizado este viscosímetro para determinar las viscosidades de diversos fluidos. Dymond et al. [34] utilizan también un viscosímetro de caída de bola para determinar la viscosidad del tolueno. Recientemente, Didar y Kiran [35] han presentado un nuevo diseño para mejorar la determinación de la velocidad límite de la bola y describen el método de utilización para el pentano y CO₂. Un caso particular dentro de los viscosímetros de caída de bola son los viscosímetros de bola rodante. En estos viscosímetros una bola rueda en un tubo inclinado que contiene el líquido bajo análisis. Krahn y Luft [36, 37] utilizan un viscosímetro bola rodante para determinar la viscosidad de varios hidrocarburos y

de sus mezclas. Estrada-Baltazar et al. [38] utilizan un viscosímetro de bola rodante comercial para la determinación de la viscosidad de diversos alcanos y de seis mezclas con CO_2 . Recientemente Sawamura [39] ha diseñado un viscosímetro de bola rodante para trabajar con soluciones altamente corrosivas. En la siguiente sección presentamos una descripción más detallada de las características del viscosímetro de bola rodante dado que es el que hemos implementado en nuestro laboratorio.

3. Viscosímetro de bola rodante Ruska

El equipo que hemos puesto en marcha, es un viscosímetro de la empresa Ruska (modelo 1602). Este viscosímetro sólo ha sido utilizado anteriormente en la Universidad de Texas [38,40] para realizar medidas de alcanos y de sus mezclas con CO_2 . Esta viscosímetro posee un amplio rango de medida desde 0.1 a 68 MPa y desde 273.15 a 423.15 K, y permite realizar medidas de viscosidad de hasta 3000 mPa s. El principio de funcionamiento consiste en una bola que rueda sobre la superficie de un tubo, que se encuentra inclinado un determinado ángulo con respecto a la horizontal, y que contiene en su interior el líquido cuya viscosidad se quiere determinar. La célula de medida (Fig. 1) consiste en una carcasa de acero para alta presión fija a una base que permite movimientos circulares; para realizar las medidas esta carcasa puede fijarse a ángulos de 23° , 45° y 70° con respecto a la horizontal. Dentro de la carcasa se encuentra un tubo cilíndrico en el cual una esfera de acero rueda en una superficie pulida. Este tubo se encuentra fijado en los extremos superior e inferior a la carcasa externa, de forma que el líquido llena tanto el interior como el exterior del tubo, evitando de esta forma posibles distorsiones debidas a un gradiente de presión. Una conexión de alta presión cierra el extremo inferior del tubo cilíndrico, mientras que otra conexión, que contiene un solenoide, cierra el otro extremo. La posición del tope magnético esta controlada por la válvula de contacto. Cuando la válvula de contacto está cerrada, ambos extremos del tubo de medida están cerrados y la esfera rueda a través del fluido. El cuerpo que rueda en el interior del viscosímetro es una bola de acero. Se dispone de varias bolas de distinto diámetro (desde 5.56 mm hasta 6.50 mm), eligiéndose una bola de mayor diámetro para fluidos poco viscosos y una de menor diámetro para fluidos de viscosidad elevada. De esta forma se consigue que el tiempo de caída no sea excesivamente corto para fluidos poco viscosos, ni excesivamente largo para fluidos muy viscosos.

En la figura 2 se presenta un esquema global del equipo que consta de la célula de medida, la unidad de control y la línea de presión. A través de la unidad de control Cromalox se regula y se mide la temperatura, además esta unidad dispone de los componentes electrónicos que permiten la detección y medida del tiempo de caída de la bola. La línea de presión que hemos acoplado a la célula Ruska ha sido diseñada en nuestro laboratorio, y se presenta en la Figura 2. Esta línea consta de un compresor HiP, tubo de acero inoxidable para alta presión, HiP, de diámetro externo $\frac{1}{4}$ ", válvulas para alta presión HiP y un manómetro digital HBM. Esta línea se utiliza tanto para presurizar las muestras como para introducir las en la célula bajo vacío.

- **Sistema de detección:** El tope magnético situado en la parte superior de la célula de medida (Fig. 1) permite sostener la bola de acero. Por medio del interruptor

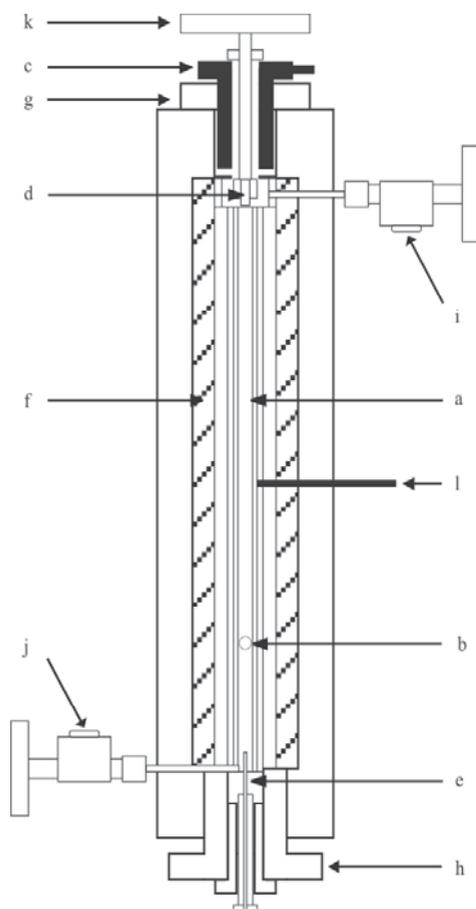


Figura 1: Célula de medida Ruska.

- a*: tubo de medida.
- b*: bola de acero.
- c*: solenoide.
- d*: tope magnético.
- e*: contacto detección bola.
- f*: resistencias calefactoras.
- g*: cierre superior.
- h*: cierre inferior.
- i*: válvula de entrada.
- j*: válvula de salida.
- k*: válvula de contacto.
- l*: sonda de temperatura.

situado en la unidad de control Cromalox se corta el paso de corriente por el solenoide, la bola cae y se pone en marcha el cronómetro. En la parte inferior de la célula de medida se encuentra el contacto de detección (Fig. 1), que en el momento en que la bola lo alcanza detiene el cronómetro. La reproducibilidad del tiempo de caída de la bola es del orden de 0.2 % en todo el rango de medida.

• **Control y medida de la temperatura y de la presión:** La temperatura se regula mediante resistencias calefactoras y se mide mediante una sonda de platino (Pt-100) conectada a la unidad Cromalox. La precisión del calibrado de la sonda es de $\pm 0.1\text{K}$ en el rango de 273.15 a 423.15 K. La sonda de platino se encuentra en contacto con la pared externa de la cámara de medida. Para asegurar que en todo el interior del viscosímetro la temperatura sea homogénea se esperan entre tres y cuatro horas hasta que se alcanza el equilibrio térmico. La presión se regula por medio del compresor HiP 50-5.75-30 que permite operar hasta 200 MPa y se mide con un manómetro digital HBM PE300, calibrado con una precisión de $\pm 0.07\text{MPa}$ en el rango de 0.1 a 100 MPa.

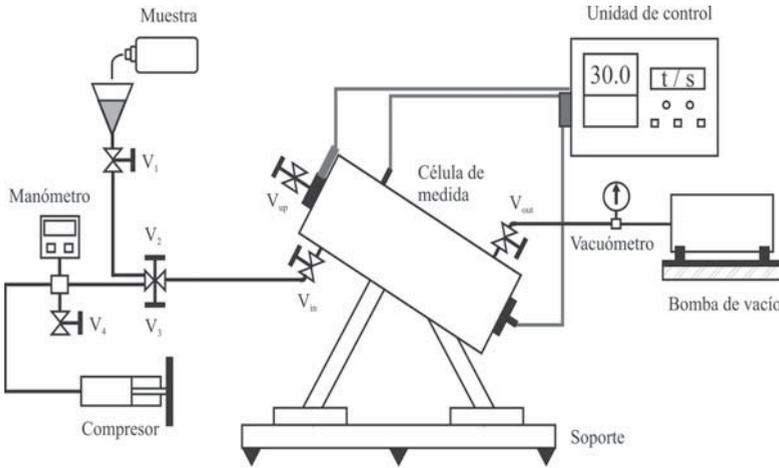


Figura 2: Esquema global del viscosímetro de bola rodante.

• **Procedimiento de medida:** El proceso de llenado del viscosímetro se realiza bajo vacío. Para ello se conecta la bomba de vacío (Pfeifer-Balzars, modelo Duo 004B) a la válvula V_{out} (Fig. 2). El nivel de vacío alcanzado se comprueba por medio de un vacuómetro Edwards Pirani 501. Se deja la bomba funcionando durante dos horas aproximadamente, alcanzándose un vacío del orden de 5×10^{-6} MPa. A continuación se cierran todas las válvulas del circuito. El líquido se introduce en el embudo y se purga el aire que pueda quedar atrapado en la válvula V_1 (Fig. 2). Se abre la válvula V_1 , a continuación se abre la válvula V_2 y la válvula V_{in} , permitiendo la entrada de líquido en el tubo de medida. Por último se abre la válvula V_3 llenando de esa forma el compresor. Cuando el nivel de líquido en el embudo es estable se cierra la válvula de entrada V_1 . Se esperan de tres a cuatro horas a que se alcance el equilibrio térmico, y se determina para cada presión el tiempo que tarda la bola en recorrer la distancia entre el extremo superior e inferior del tubo de medida. Para aumentar la presión se gira el pistón del compresor HiP. Una vez acabada una isoterma se cambia la temperatura y se repite el proceso. Antes de volver a cargar otra muestra, se limpia el viscosímetro y toda la línea de presión con un disolvente volátil, para asegurar la ausencia de residuos en todo el circuito. Después se deja circular por todo el circuito un flujo continuo de nitrógeno gas procedente de un depósito a alta presión, para eliminar de esta forma los restos de disolvente. Se conecta a continuación la bomba de vacío al equipo y con ello finaliza el proceso de limpieza.

• **Ecuación de trabajo:** La viscosidad dinámica, η , es una función del tiempo, $\Delta t(\theta)$, que tarda la bola en rodar desde la parte superior del tubo de medida hasta alcanzar el extremo inferior del mismo a un ángulo fijo, de la diferencia de densidad entre la bola y el fluido, $\Delta\rho = \rho_{bola} - \rho_{liquido}$, y de dos parámetros del aparato, a y b según la siguiente ecuación:

$$\eta(T, p) = a(T, p, \theta) + b(T, p, \theta) \Delta\rho \Delta t(\theta). \quad (1)$$

Para obtener los valores de las constantes de calibrado $a(T, p, \theta)$ y $b(T, p, \theta)$ son necesarios valores de densidad y viscosidad de referencia de al menos dos fluidos, en rangos similares de $\Delta\rho$ y $\Delta t(\theta)$, a las mismas condiciones de presión y temperatura.

4. Determinación de la viscosidad de fluidos poco viscosos

En una primera etapa [41] se ha puesto en marcha el viscosímetro Ruska de bola rodante para líquidos poco viscosos ($\eta \leq 1.5$ m Pas), desde de 0.1 a 60 MPa acotando el rango de temperaturas desde 303.15 a 353.15 K. Hemos elegido para realizar el calibrado, hexano, heptano y decano como fluidos de referencia, por ser fluidos ampliamente estudiados. Los valores de densidad para estos alcanos necesarios en la Ec. (1) se obtuvieron de las correlaciones publicadas por Cibulka et al. [42-44] y para la viscosidad se consideraron los valores publicados por Oliveira et al. [21] y Assael et al. [18]. La incertidumbre en los valores de densidad es inferior a 10^{-3} g cm $^{-3}$ y la de las viscosidades es $\pm 0.5\%$ Con la intención de optimizar los tiempos, las medidas se realizaron con la unidad inclinada un ángulo de 23° con respecto a la horizontal, y una bola de 6.50 mm de diámetro. Para cada líquido, presión y temperatura el tiempo de caída final se ha tomado como el promedio de seis medidas independientes, siendo su desviación estándar inferior a 0.2% . Para cada presión y temperatura se determinan los valores de $a(T, p, \theta)$ y $b(T, p, \theta)$ por ajuste. Teniendo en cuenta la incertidumbre en la medida de la presión, la temperatura, el tiempo de caída, así como en los valores de densidad y viscosidad de los fluidos de referencia se ha estimado una incertidumbre final del $\pm 2\%$ en los valores experimentales de viscosidad dinámica.

• **Verificación del calibrado:** Para verificar el calibrado se ha utilizado tolueno ya que hay una correlación publicada por Assael et al. [45] recomendada por la IUPAC como los valores de referencia. Assael et al. [45] han estimado que para densidades inferiores a 0.920 g cm $^{-3}$, la incertidumbre de los valores de viscosidad dinámica generados por su correlación es del orden de $\pm 2\%$. Para analizar las desviaciones entre nuestros datos experimentales y la correlación de referencia hemos utilizado las siguientes expresiones: desviación media absoluta porcentual, AAD:

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| 100 \frac{\eta_{i,cor} - \eta_{i,lit}}{\eta_{i,cor}} \right|, \quad (2)$$

desviación máxima absoluta porcentual, Dmax:

$$Dmax = \text{Max} \left\{ \left| 100 \frac{\eta_{i,cor} - \eta_{i,lit}}{\eta_{i,cor}} \right| \right\}, \quad (3)$$

y desviación media porcentual, Bias:

$$\text{Bias} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \frac{\eta_{i,cor} - \eta_{i,lit}}{\eta_{i,cor}}, \quad (4)$$

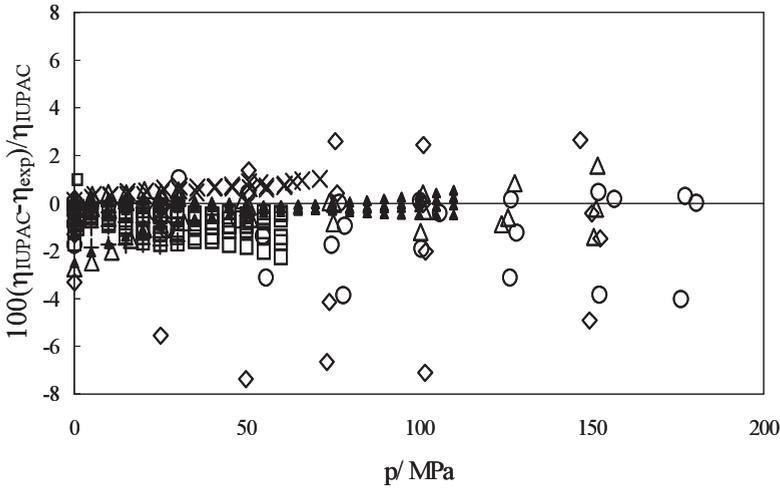


Figura 3: Desviaciones entre la ecuación recomendada por la IUPAC [47] para el tolueno y distintos datos experimentales: (□) Laboratorio de Propiedades Termofísicas USC, (○) Vieira dos Santos y Nieto de Castro [22], (△) Oliveira y Wakeham [21], (◇) Dymond et al. [34], (×) Assael et al. [20], (+) Krall et al. [10] y (▲) Kashiwagi y Makita [13].

donde η_{cor} se refiere a las datos de viscosidad obtenidos a partir de nuestras correlaciones o las de la IUPAC y η_{lit} los valores de la viscosidad determinados por otros autores de la bibliografía.

Las desviaciones relativas porcentuales entre los valores experimentales de viscosidad publicados por varios autores para el tolueno y la correlación propuesta por la IUPAC se presentan en la Fig. 3. Los valores obtenidos concuerdan con los recomendados por Assael et al. [45] con una AAD de 0.9% y un DMax de 2.2%. Se puede observar que estas desviaciones son del orden de las que se obtienen en otros trabajos de viscosidad a presión. Esto nos confirma el correcto funcionamiento del equipo para fluidos de baja viscosidad ($\eta \leq 1.5$ mPa s), por lo que el viscosímetro está preparado para realizar medidas de otros líquidos con viscosidades similares con una incertidumbre de $\pm 2\%$ en el rango de temperaturas 303.15-353.15 K y hasta 60 MPa. Así, se ha determinado la viscosidad del 2,3 dimetilpentano [41].

5. Determinación de la viscosidad de fluidos viscosos

Para completar el proceso de puesta en marcha del viscosímetro [46, 47] se hizo necesario extender el rango de viscosidad del calibrado del equipo, ya que las muestras que pretendíamos estudiar eran lubricantes de viscosidades de hasta 46 cSt a 0.1 MPa y a 313.15 K. Para fluidos de viscosidad moderada, hemos observado que para tiempos de caída, $\Delta t(\theta) > 30$ s, el término $a(T, p, \theta)$ de la Ec. (1) puede despreciarse, con lo

que se obtiene la expresión:

$$\eta(T, p) = b(T, p, \theta) \Delta\rho \Delta t(\theta). \quad (5)$$

De este modo para el estudio de fluidos de moderada viscosidad, se ha considerado como ecuación de trabajo una recta con ordenada en el origen nula. Así, en este caso tenemos un único parámetro a determinar, $b(T, p, \theta)$, para realizar el calibrado del equipo. Para ello es por tanto necesario conocer la densidad y viscosidad de un único fluido de referencia en todo el intervalo de temperatura y presión considerado. En una primera etapa hemos trabajado con fluidos viscosos en el intervalo de temperaturas 303.15-353.15 K y hasta 60 MPa.

Una de las limitaciones para la determinación precisa de la viscosidad dinámica a alta presión es el establecimiento de valores precisos de densidad y viscosidad para fluidos de referencia que permitan realizar el calibrado de los viscosímetros. Para fluidos poco viscosos esta dificultad se ha superado como hemos explicado utilizando alcanos y tolueno. Sin embargo para fluidos de viscosidad moderada el problema aún no está del todo resuelto. Así, el Bureau Internacional des Poids et Mesures [11] ha reconocido la necesidad de fluidos de referencia adecuados para estándares de viscosidad. La International Association on Transport Properties, anteriormente un subcomité de la IUPAC, está llevando a cabo el proyecto titulado “Investigation of a New High-Viscosity Standard”, en el que el di-isodeciltalato (DIDP) se ha propuesto como un posible candidato para fluido de referencia para viscosidades en el rango de 100-200 mPa s [27]. Este fluido puede ser muy útil para realizar el calibrado de viscosímetros que operen a presión atmosférica, dado que su viscosidad dinámica a 293 K es $\eta \approx 121$ mPa s [26]. Caetano et al. [26, 27] han publicado valores preliminares de viscosidad de DIDP realizados con un viscosímetro de hilo vibrante desde 288.32 K a 308.12 K, pero sólo a presión atmosférica. Para altas presiones no hay todavía valores de viscosidad disponibles para el DIDP, aunque distintos grupos de investigación están realizando actualmente medidas experimentales. Asimismo, Lundstrom et al. [11], Sopkow et al. [48] y Kandil et al. [49] están actualmente estudiando la posibilidad de utilizar dos fluidos de referencia certificados (N10 y S20 de Cannon Instruments) como una solución transitoria. Desafortunadamente, estos fluidos de referencia deben ser consumidos en un intervalo de tiempo especificado. En el caso de aceites de base mineral, esto se debe a que la viscosidad aumenta, presumiblemente debido a la evaporación de componentes de menor masa molecular, en una tasa que varía (del 0.01 al 0.03 % por mes [11]). La viscosidad de estos fluidos de referencia Cannon cambia significativamente con el lote proporcionado con el fabricante, dado que son básicamente aceites minerales, y la viscosidad se modifica con la composición. Debemos indicar que Lundstrom et al. [11] y Sopkow et al. [48] han encontrado desviaciones del 4 % y 4.5 % entre los valores experimentales a alta presión publicados para el N10 y S20, respectivamente. No ha sido posible conseguir muestras de los mismos lotes que los usado por estos autores [11, 48] por lo que no se han podido considerar estos fluidos para realizar el calibrado.

Sólo hemos encontrado valores publicados de densidad y viscosidad en amplios rangos de presión y temperatura con suficiente precisión para su utilización como fluidos de referencia de los siguientes fluidos viscosos: di(2-etilhexil) sebacato, glicerol, 2-etilhexil benzoato, etilenglicol, escualano, pristano y dodecibenceno. El di(2-

etilhexil) sebacato ha sido utilizado por distintos autores, como Petterson [50] y Bair [51] para realizar el calibrado de un reómetro tipo Couette y un viscosímetro de caída de cuerpo respectivamente. En varios laboratorios [52-54] se han realizado medidas experimentales de viscosidad de di(2-etilhexil) sebacato, que se ha convertido en un lubricante estándar para viscosímetros que operan a presiones que exceden 10 GPa. Los principales inconvenientes para utilizar el di(2-etilhexil) sebacato como fluido de referencia son las siguientes: no hay disponibles muestras comerciales de pureza superior al 97 %, en el rango de temperaturas y presiones de interés en este trabajo, los datos existentes son escasos, sobre todo a bajas presiones y altas temperaturas y por último el origen y pureza de las muestras utilizadas en la literatura son desconocidas, en la mayoría de los casos [52].

La utilización del glicerol como fluido de referencia no es idónea, debido a que su viscosidad es muy superior ($\eta \simeq 600$ mPa s a 0.1 MPa y 303.15 K) a la de los lubricantes que pretendemos estudiar, y a que es muy higroscópico, lo que hace enormemente difícil la manipulación de las muestras a la hora de evitar su contaminación con agua. Si se eligiese este fluido para realizar el calibrado, no sería posible optimizar el tiempo de caída, debido a que se obtendrían valores excesivamente grandes para el glicerol mientras que para los lubricantes los tiempos de caída obtenidos serían muy pequeños. Walker et al. [55] han publicado valores experimentales de viscosidad dinámica de 2-etilhexil benzoato en el rango de 0.1 a 450 MPa, en intervalos de 50 MPa y de 273.15 a 373.15 K. No obstante, este fluido no ha podido ser utilizado como fluido de referencia debido a que la precisión de las medidas realizadas por Walker et al. ($\pm 10\%$) no es adecuada. Debemos indicar, además, que solo ocho de los valores de viscosidad de la publicación de Walker et al. [55] se encuentran en el rango de trabajo del viscosímetro Ruska. Para etilenglicol (1,2-etanodiol), existen varios valores de viscosidad en la literatura [56,57]. Su viscosidad a 298 K y 0.1 MPa es $\eta \simeq 17$ mPa s, pero no ha sido considerado como fluido de referencia debido a su elevada conductividad eléctrica, que causa problemas en la detección de la bola (el viscosímetro Ruska no es válido en la configuración actual para el estudio de este tipo de muestras), y su marcado carácter higroscópico. Los valores de viscosidad del escualano han sido determinados en varios laboratorios [58, 59]; no obstante, los datos existentes no cubren todo el rango de presión y temperatura analizado en este trabajo. De esta forma, sería necesario realizar extrapolaciones de los datos bibliográficos a diferentes presiones y temperaturas si se eligiese este fluido como estándar.

Et-Tahir et al. [60] han publicado valores de densidad y viscosidad para el 2,6,10,14-tetrametilpentadecano y dodecibenceno. Estos autores han medido la densidad con una incertidumbre de 2×10^{-4} g cm⁻³ en el intervalo de 298.15 a 363.15 K y hasta 40 MPa, y la viscosidad dinámica desde 298.15 a 263.15 K y hasta 100 MPa con una incertidumbre de $\pm 2\%$. En dicho intervalo, la viscosidad del 2,6,10,14-tetrametilpentadecano varía de 1.7 a 19.3 mPa s, y la viscosidad del dodecibenceno desde 1.4 a 15.4 mPa s. Debido a que no se han encontrado en la bibliografía datos experimentales de fluidos más viscosos medidos de forma precisa en los rangos de presión y temperatura seleccionados, el 2,6,10,14-tetrametilpentadecano o el dodecibenceno se han considerado como fluidos de referencia para realizar el calibrado del equipo. Dado que ambos fluidos tienen viscosidades similares, se ha elegido finalmente el dodecibenceno por que es posible obtener muestras comerciales de pureza superior. Se

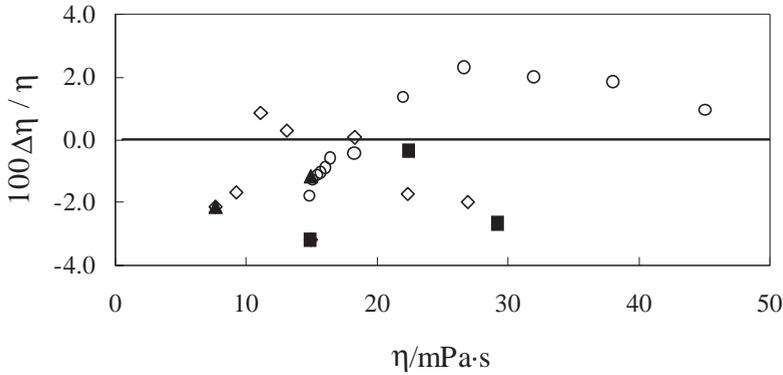


Figura 4: Desviaciones con los datos de la bibliografía para el escualano: (□) Bair et al. [52], (□) Kumagai y Takahashi [59], (○) Kuss y Golly [60], (◇) Kumagai et al. [63].

ha determinado el tiempo de caída en dodecilbenceno hasta presiones de 60 MPa, en intervalos de 5 MPa y a seis temperaturas en el rango de 303.15 a 353.15 K. Con objeto de optimizar los valores del tiempo de caída, se ha utilizado el ángulo de $\theta = 70^\circ$ para la isoterma de 303.15 K, el ángulo de $\theta = 45^\circ$ para la isoterma de 313.15 K y el ángulo de $\theta = 23^\circ$ para las restantes isotermas, y una bola de 6.38 mm de diámetro. El tiempo de caída final se ha tomado como un promedio de seis medidas independientes, siendo su reproducibilidad inferior a 0.2%. A partir de las densidades y viscosidades publicadas por Et-Tahir et al. [60], de la Ec. 5 se determinó el valor del parámetro $b(T, p, \theta)$, para cada presión y temperatura. Teniendo en cuenta la incertidumbre en la medida de la presión, la temperatura, el tiempo de caída, así como en los valores de densidad y viscosidad del fluido de referencia se ha estimado una incertidumbre total del $\pm 3\%$ en los valores experimentales de viscosidad dinámica. Esta incertidumbre es del mismo orden de magnitud que el que obtienen otros autores con equipos similares [37-40,61].

• **Verificación del calibrado:** Para verificar el calibrado, se ha determinado la viscosidad del escualano en el intervalo de (303.15 a 353.15) K y de (0.1 a 60) MPa y se han comparado con los valores de la bibliografía. [51, 58, 59, 62]. Dado que estos datos están publicados a presiones y temperaturas diferentes a los nuestras, se correlacionaron nuestros datos en función de T y p para poder realizar comparaciones. Para ello hemos utilizado la siguiente ecuación propuesta por Comuñas et al. [63]:

$$\eta(p, T) = A \exp \left[\frac{B}{T - C} \right] \exp \left[D \ln \left(\frac{p + E(T)}{p_{\text{ref}} + E(T)} \right) \right], \quad (6)$$

donde A , B , C y D son independientes de la temperatura, y $E(T)$ es un polinomio de segundo orden: $E(T) = E_0 + E_1T + E_2T^2$; p_{ref} es una presión de referencia, que se ha tomado $p_{\text{ref}} = 0.1$ MPa. Esta ecuación permite correlacionar los datos experimentales del escualano con una AAD de 0.6%. En la Figura 4 se representan las desviaciones relativas con los datos de la bibliografía. Debemos destacar que hemos

realizado las comparaciones siempre dentro del rango de presiones y temperaturas que hemos estudiado, es decir no se han realizado extrapolaciones.

Hemos observado que las desviaciones entre las viscosidades determinadas en este trabajo y las de la bibliografía [51,58,59,62] son inferiores o del orden del 3% para viscosidades $\eta = 45$ mPa s, es decir menores o iguales a la incertidumbre experimental estimada para el viscosímetro. Es interesante observar que comparando los datos extrapolados con ayuda de la Ec. 7 con valores de la bibliografía hasta presiones del orden de 146 MPa (lo que implica viscosidades hasta 183 mPa s), la desviación máxima que obtenemos es del orden de 4.2%. Esto nos confirma el correcto funcionamiento del equipo para realizar medidas de otros líquidos con viscosidades similares con una incertidumbre de $\pm 3\%$ en el rango de temperaturas 303.15-353.15 K y hasta 60 MPa. Con este calibrado hemos realizado medidas para varios lubricantes de tipo polioléster [46, 47] que junto con el dodecibenceno y el escualano cubren el rango $1.6 \text{ mPa} \leq \eta \leq 213 \text{ mPa s}$.

• **Otros métodos de calibrado para viscosímetros de bola rodante:** Tomida et al. [61], utilizan también un viscosímetro de bola rodante para determinar la viscosidad de líquidos iónicos muy viscosos. En lugar de realizar el calibrado descrito anteriormente, evitan el problema de encontrar fluidos de referencia, calculando el parámetro del viscosímetro $b(T, p, \theta)$ de la Ec. (5) a través de un único valor de viscosidad a una temperatura y presión de referencia, b_0 y de los coeficientes térmicos y compresibilidades del acero que forma las bolas y el tubo de medida, así como de los radios de la bola y del tubo. Este método de calibrado ha sido utilizado recientemente por estos autores para la determinación de la viscosidad de varios líquidos iónicos desde 293.15 a 353.15 K. desde 0.1 a 20 MPa, con rango de viscosidades de 13 a 504 mPa s siendo la incertidumbre $\pm 2.1\%$. Un procedimiento similar es utilizado por Harris et al. [64] para realizar el calibrado de un viscosímetro de caída de cilindro, con el que han determinado la viscosidad de varios líquidos iónicos. Esta sería una de las alternativas para realizar el calibrado sin necesidad de conocer de manera precisa la viscosidad en todo el rango de presión y temperatura para al menos un líquido de referencia, pero se necesitaría conocer con precisión las características del acero de la bola y el tubo de la célula de medida.

Agradecimientos

Al Ministerio de Educación y Ciencia, Fondos Feder y a la Xunta de Galicia por los proyectos CTQ2005-09176-C02-01/PPQ y PGIDIT05TAM20601-PR, una beca predoctoral concedida a A.S.P., así como por la concesión de la infraestructura científica para la adquisición del viscosímetro.

Bibliografía

- [1] M. A. Barrufet y A. Setiadarma. "Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 K and high pressures using a mercury capillary viscometer", J. Petroleum Sci. Eng. 40 (2003), pp. 17-26.
- [2] J. R. Van Wazer, J. W. Lyons, K.Y. Kim y R.E. Coldwell, "Viscosity and flow measurements", Wiley, New York, 1996

- [3] J.G. Giddings, T.F. James y R. Kobayashi. "Development of a high-pressure capillary-tube viscometer and its application to methane, propane, and their mixtures in the gaseous and liquid regions", *J. Chem. Phys.* 45 (1996), pp. 578-586.
- [4] N. A. Agaev y I. F. Golubev. "The viscosities of liquid and gaseous n-heptane and n-octane at high pressures and at different temperatures", *Gazovaya Prom.* 8 (1963), pp. 50-53.
- [5] Y. M. Naziev, S. O. Guseinov y Y. A. Badalov. "Dynamic viscosity of pure n-heptane and its binary mixtures with n-decane at high pressures", *Revue Roumaine de Chimie* 20 (1975), pp. 55-60.
- [6] H. Kobayashi, K. Yoshida y Y. Kurano. "A capillary viscometer with bellows", *J. Appl. Polym. Sci.* 6 (1991), pp. 1331-1332.
- [7] T. Okubo, T. Hasuo y A. Nagashima. "Measurement of the Viscosity of HFC 134a in the Temperature Range 213-423 K and at Pressures up to 30 MPa", *Int. J. Thermophys.* 13 (1992), pp. 931-942.
- [8] B. B. Maini y S. L. Kokal. "A novel transient pulse viscometer for fluid viscosities at high pressures and elevated temperatures", *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991), pp. 2742-2747.
- [9] S. L. Kokal, B. Habibi y B. B. Maini. "Novel capillary pulse viscometer for non-Newtonian fluids", *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996), pp. 3149-3157.
- [10] A.H. Krall, J.V. Sengers y J. Kestin. "Viscosity of liquid toluene at temperatures from 25 to 150°C and at pressures up to 30 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992), pp. 349-355.
- [11] R. Lundstrom, A. R. H. Goodwin, K. Hsu, M. Frels, D. R. Caudwell, J. P. Martin Trusler y K. N. Marsh. "Measurement of the Viscosity and Density of Two Reference Fluids, with Nominal Viscosities at T) 298 K and p) 0.1 MPa of (16 and 29) mPas, at Temperatures between (298 and 393) K and Pressures below 55 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), pp. 1377-1388.
- [12] R. F. Brooks, A. P. Day, J. L. Richard, L. A. Chapman, K. C. Mills y P. N. Queded. "Measurement of viscosities of metals and alloys with an oscillating viscometer", *High Temperatures - High Pressures* 33 (2001), pp. 73-82.
- [13] H. Kashiwagi y T. Makita. "Viscosity of twelve hydrocarbon liquids in the temperature range 298-348 K at pressures up to 110 MPa", *Int. J. Thermophys.* 3 (1982), pp. 289-305.
- [14] D. E. Diller y S. M. Peterson. "Measurements of the viscosities of saturated and compressed fluid 1-chloro-1,2,2,2-tetrafluoroethane (R124) and pentafluoroethane (R125) at temperatures between 120 and 420 K", *Int. J. Thermophys.* 14 (1993), pp. 55-66.
- [15] J. T. Tough, W. D. Mc-Cormick y J. G. Dash. "Vibrating Wire Viscometer", *Rev. Sci. Instrum.* 345 (1964), pp. 1345-1348.
- [16] T. Retsina, S. M. Richardson y W. A. Wakeham. "The theory of a vibrating-rod densimeter", *Appl. Sci. Res.* 43 (1986), pp. 127-158.
- [17] J. Wilhelm, E. Vogel, J. K. Lehmann y W. A. Wakeham. "A vibrating-wire viscometer for dilute and dense gases", *Int. J. Thermophys.* 19 (1998), pp. 391-401.
- [18] M. J. Assael, C. P. Oliveira, M. Papadaki y W. A. Wakeham. "Vibrating-wire Viscometers for Liquids at High Pressures", *Int. J. Thermophys.* 13 (1992), pp. 593-615.
- [19] J. L. G. Correia-Mata, J. M. N. A. Fareira, C. M. B. P. Oliveira, F. J. P. Caetano y W. A. Wakeham. "A new instrument to perform simultaneous measurements of density and viscosity of fluids by a dual vibrating-wire technique", *High Temp. -High Press.* 33 (2001), pp. 669-676.
- [20] M. J. Assael, M. Papadaki y W. A. Wakeham. "Measurements of the viscosity of benzene, toluene, and m-xylene at pressure up to 80 MPa." *Int J. Thermophys.* 12 (1991),

pp. 449-457.

- [21] C. M. B. P. Oliveira y W. A. Wakeham. "The Viscosity of Five Liquid Hydrocarbons at Pressures up to 250 MPa", *Int. J. Thermophys.* 13 (1992), pp. 773-790.
- [22] F.J. Vieira dos Santos y C.A. Nieto de Castro. "Viscosity of toluene and benzene under high pressure", *Int J. Thermophys.* 18 (1997), pp. 367-378.
- [23] F. Audonnet y A. H. Padua. "Viscosity and density of mixtures of methane and n-decane from 298 to 393 K and up to 75 MPa", *Fluid Phase Equilibria* 216 (2004), pp. 235-244.
- [24] D. R. Caudwell, J. P. M. Trusler, V. Vesovic y W. A. Wakeham. "The viscosity and density of n-dodecane and n-octadecane at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K", *Int J. Thermophys.* (2004), pp. 1339-1352.
- [25] F. J. P. Caetano, J. M. N. A. Fareleira, C. M. B. P. Oliveira y W. A. Wakeham. "New Measurements of the Viscosity Vibrating Wire Technique", *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), pp. 1875-1878.
- [26] F. J. P. Caetano, J. M. N. A. Fareleira, C. M. B. P. Oliveira y W. A. Wakeham. "Viscosity of Di-isodecylphthalate: A Potential Standard of Moderate Viscosity", *Int. J. Thermophys.* 25 (2004), pp. 1311-1322.
- [27] F. J. P. Caetano, J. M. N. A. Fareleira, C. M. B. P. Oliveira y W. A. Wakeham. "Validation of a Vibrating Wire Viscometer: Measurements in the Range of 0.5 to 135 mPa.s", *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), pp. 201-205.
- [28] C. V. Jakeways y A. R. H. Goodwin. "The viscosity and density of 1-propene, 1,1,2,3,3,3-hexafluorooxidized, polyimide and polydimethylsiloxane at temperatures from (313 to 373) K and a pressure of 0.1 MPa", *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005), pp. 1093-1097.
- [29] V. B. Borisov. "The equation for a falling-cylinder viscometer", *High Temperature* 36 (2000), pp. 310-315.
- [30] M. R. Mustafaev. "A new design of falling-weight viscometer and its calculation equation", *High Temperature* 38 (2000), pp. 124-130.
- [31] D. Ducoulombier, H. Zhou, C. Boned, J. Peyrelasse, H. Saint-Guirons y P. Xans. "Pressure (1-1000 bars) and Temperature (20-100°C) Dependence of the Viscosity of liquid Hydrocarbons", *J. Phys. Chem.* 90 (1986), pp. 1692-1700.
- [32] A. Baylaucq, C. Boned, P. Daugé y B. Lagourette. "Measurements of the Viscosity and Density of Three Hydrocarbons and the three Associated Binary Mixtures versus Pressure and Temperature", *Int. J. Thermophys.* 18 (1997), pp. 3-23.
- [33] C.K. Zéberg-Mikkelsen, M. Barrouhou, A. Baylaucq y C. Boned. "Viscosity and Density Measurements of Binary Mixtures Composed of Methylcyclohexane + cis-Decalin Versus Temperature and Pressure", *Int. J. Thermophys.* 24 (2003), pp. 361-374.
- [34] J.H. Dymond, M.A. Awan, N.F. Glen y J.D. Isdale. "Transport properties of nonelectrolyte liquid mixtures. VIII. Viscosity coefficients for toluene and for three mixtures of toluene + hexane from 25 to 100°C at pressures up to 500 MPa." *Int. J. Thermophys.* 12 (1991), pp. 275-287.
- [35] C. Dindar y E. Kiran. "Reliable method for determination of the velocity of a sinker in a high-pressure falling body type viscometer", *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002), pp. 3664-3670.
- [36] U.G. Krahn y G. Luft. "Viscosity of several liquid hydrocarbons in the temperature range 298-453 K at pressures up to 200 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994), pp. 670-672.
- [37] U.G. Krahn y L. Gerhard. "Viscosity of mixture of liquid hydrocarbons with ethene in the temperature range 298-453 K at pressures up to 200 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 39

- (1994), pp. 673-678.
- [38] A. Estrada-Baltazar, G.A. Iglesias-Silva y M.A. Barrufet. "Experimental Liquid Viscosities of Decane and Octane + Decane from 298.15 to 373.15 K and up to 25 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998), pp. 441-446.
- [39] S. Sawamura, N. Takeuchi, K. Kitamura y Y. Taniguchi. "High pressure rolling-ball viscometer of a corrosion-resistant type", *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990), pp. 871-873.
- [40] M.A. Barrufet, S.K.E. Salem, M. Tantawy y G.A. Iglesias-Silva. "Liquid Viscosities of Carbon Dioxide + Hydrocarbons from 310 K to 403 K", *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), pp. 436-439.
- [41] A.S. Pensado, M.J.P. Comuñas, L. Lugo y J. Fernández. "Experimental Dynamic Viscosities of 2,3-Dimethylpentane up to 60 MPa and from (303.15 to 353.15) K Using a Rolling Ball Viscometer", *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), pp. 849-855.
- [42] I. Cibulka. "Saturated Liquid Densities of 1-Alkanols from C1 to C10 and n-Alkanes from C5 to C16: a Critical Evaluation of Experimental Data", *Fluid Phase Equilib.* 89 (1993), pp. 1-18.
- [43] I. Cibulka y L. Hnedkovsky. "Liquid Densities at Elevated Pressures of n-Alkanes from C5 to C16: A Critical Evaluation of Experimental Data." *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), pp. 657-668.
- [44] I. Cibulka y T. Takagi. "P-r-T Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons." *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999), pp. 411-429.
- [45] M.J. Assael, H.M.T. Avelino, N.K. Dalaouti, J.M.N.A. Fareleira y K.R. Harris. "Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 K to 373 K at Pressures to 250 MPa", *Int J. Thermophys.* 22 (2001), pp. 789-799.
- [46] A. S. Pensado, M. J. P. Comuñas, L. Lugo y J. Fernández. "High-Pressure Characterization of Dynamic Viscosity and Derived Properties for Squalane and Two Pentaerythritol Ester Lubricants: Pentaerythritol Tetra-2-ethylhexanoate and Pentaerythritol Tetrananoate", *Ind. Eng. Chem. Res* 45 (2006), pp. 2394-2404.
- [47] A. S. Pensado, M. J. P. Comuñas y J. Fernández. "Relationship between Viscosity Coefficients and Volumetric Properties: Measurements and Modeling for Pentaerythritol Esters", *Ind. Eng. Chem. Res* (2006), pp. in-press.
- [48] T. Sopkow, A.R.H. Goodwin y K. Hsu. "Vibrating Wire Viscometer with Nominal Wire Diameter of 0.15 mm: Measurement of the Viscosity of Two Certified Reference Fluids, with Nominal Viscosities at T=298 K and p=0.1 MPa of (16 and 29) mPas, at Temperatures between (298 and 353) K and Pressures below 55 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005), pp. 1732-1735.
- [49] M. E. Kandil, K. R. Harris, A. R. H. Goodwin, H. Kai y N. M. Kenneth. "Measurement of the Viscosity and Density of a Reference Fluid, with Nominal Viscosity at T) 298 K and p) 0.1 MPa of 29 mPas, at Temperatures between (273 and 423) K and Pressures below 275 MPa", *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006), pp. 2185-2196.
- [50] A. Pettersson. "Tribological Characterization of Environmentally Adapted Ester Based Fluids", *Trib. Int.* 36 (2003), pp. 815-820.
- [51] S. Bair. "Pressure-Viscosity Behavior of Lubricants to 1.4 GPa and its Relation with EHD Traction", *Trib. Trans.* 43 (2000), pp. 91-99.
- [52] P. Vergne. "New High-Pressure Viscosity Measurements on Di(2-ethylhexyl) Sebacate and Comparisons with Previous Data", *High Temp.-High Pressures* 22 (1990), pp. 613-621.
- [53] H.E. King, E. Herbolzheimer y R.L. Cook. "The Diamond-Anvill Cell as a High-Pressure

- Viscometer”, *J. Appl. Phys.* 71 (1992), pp. 2071-2081.
- [54] ASME, “Research Committee on Lubrication (ASME, New York)”, (1953).
- [55] N.A. Walker, D.M. Lamb, S.T. Adamy, J. Jonas y M.P. Dare-Edwards. “Self-Diffusion in the Compressed, Highly Viscous Liquid 2-Ethylhexyl Benzoate”, *J. Phys. Chem.* 92 (1988), pp. 3675-3679.
- [56] W. Weber. “Pressure Dependence of the Viscosity of Alcohol-Water Mixtures”, *Rheol. Acta* 14 (1975), pp. 1012-1025.
- [57] Y. Tanaka, K. Ohta, H. Kubota y T. Makita. “Viscosity of Aqueous Solutions of 1,2-Ethanediol and 1,2-Propanediol Under High Pressures”, *Int. J. Thermophys.* 9 (1998), pp. 511-523.
- [58] A. Kumagai y S. Takahashi. “Viscosity and Density of Liquid Mixtures of n-Alkanes with Squalane”, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995), pp. 773-779.
- [59] A. Kumagai, A. Tomida y C. Yokoyama. “Measurements of the Liquid Viscosities of Mixtures of n-Butane, n-Hexane, and n-Octane with Squalane to 30 MPa”, *Int. J. Thermophys.* 27 (2006), pp. 376-393.
- [60] A. Et-Tahir, C. Boned, B. Lagourette y P. Xans. “Determination of the Viscosity of Various Hydrocarbons and Mixtures of Hydrocarbons Versus Temperature and Pressure”, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995), pp. 1309-1334.
- [61] D. Tomida, A. Kumagai, K. Qiao y C. Yokoyama. “Viscosity of [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄] at high pressure”, *Int. J. Thermophys.* 27 (2006), pp. 39-47.
- [62] E. Kuss y H. Golly. “Viscosity-Pressure Behavior of Gas-Liquid Solutions”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* 76 (1972), pp. 131-138.
- [63] A. Baylaucq, M.J. P. Comuñas, J. Fernández, C. Boned y A. Allal. “High Pressure Viscosity and Density Modeling of two Polyethers and two Dialkyl Carbonates”, *Fluid Phase Equilib.* 199 (2002), pp. 249-263.
- [64] K.R. Harris, L.A. Woolf y M. Kanakubo. “Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Buthyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate”, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005), pp. 1777-1782.

Predicción de densidades líquidas de saturación de varias familias de ácidos carboxílicos a partir de 9 modelos basados en el principio de los estados correspondientes

Angel Mulero¹, Isidro Cachadiña¹ y M^a Isabel Parra²

¹*Dpto. de Física Aplicada, ²Dpto. de Matemáticas
Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz.*

e-mail de contacto: mulero@unex.es

Resumen

En este trabajo estudiamos la capacidad predictiva de 9 modelos basados en el principio de los estados correspondientes para calcular los valores de las densidades líquidas de saturación de varias familias de ácidos carboxílicos. Además de 5 modelos clásicos, analizamos otros 3 propuestos recientemente, así como otro más propuesto por nuestro grupo de trabajo y basado en la utilización de parámetros moleculares. Los resultados demuestran que, salvo algunas excepciones, los modelos más recientes proporcionan mejores resultados que los clásicos. El estudio detallado de los resultados permite establecer recomendaciones en el uso general de los modelos, así como en la elección del modelo más apropiado para cada familia, e incluso para cada fluido.

1. Introducción

Existe una amplia variedad de expresiones analíticas que permiten correlacionar o predecir los valores de la densidad líquida de saturación de los fluidos puros [1-5]. Dichas expresiones están basadas en el uso de parámetros ajustables para cada sustancia (correlaciones), en métodos de contribución de grupos o en el principio de los estados correspondientes. Aunque existen algunos estudios previos [1-5], no siempre se sabe con seguridad qué modelo es el más adecuado para cada tipo de fluido. Además, los autores de los nuevos modelos no siempre han comparado sus resultados con otros modelos o no han considerado todas las clases de fluidos.

En este trabajo centramos nuestra atención en las expresiones analíticas basadas en el principio de los estados correspondientes [3-4], que permiten predecir los valores la densidad líquida de saturación a partir de las propiedades críticas y el factor acéntrico de los fluidos, o bien a partir de sus parámetros Lennard-Jones. Hemos

considerado nueve modelos analíticos y predictivos, siendo el objetivo principal de este trabajo el de averiguar si dichos modelos resultan ser apropiados para diversas clases de ácidos carboxílicos. En caso afirmativo, se trata de encontrar cuál de los modelos es el más apropiado para cada tipo de fluido. Para ello, se han comparado las predicciones de los modelos con los datos experimentales proporcionados por la base de datos DIPPR [6]. Además se toman de dicha base los datos que cada modelo requiere como entrada. Para cada fluido y para cada familia de fluidos se calculan las desviaciones absolutas y porcentuales en cada punto, y posteriormente se obtienen las correspondientes desviaciones medias. Además se dispone de gráficos para cada fluido en los que se representan los datos y las correspondientes predicciones obtenidas con los nueve modelos seleccionados.

En la siguiente sección mostraremos las expresiones analíticas de los modelos seleccionados, posteriormente analizaremos los resultados encontrados y finalizaremos con las conclusiones obtenidas.

2. Modelos

A continuación describimos, por orden cronológico, los nueve modelos seleccionados, todos ellos basados en el principio de los estados correspondientes. El más sencillo es el propuesto por Rackett [7]:

$$\rho = \left[V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \right]^{-1}, \quad (1)$$

donde $T_r = T/T_c$ y cuyos parámetros de entrada son el volumen crítico, V_c , el factor de compresibilidad crítico, Z_c , y la temperatura crítica, T_c . Poling et al. [2] han señalado que aunque la ec. (1) es bastante precisa para algunas sustancias, sobreestima la densidad líquida de saturación para aquellos fluidos con $Z_c < 0.22$.

En segundo lugar consideramos la expresión de Yamada y Gunn (YG) [8], quienes propusieron sustituir el valor de Z_c por una expresión lineal en el factor acéntrico, ω , resultando:

$$\rho = \left[V_c (0.29056 - 0.08775\omega)^{(1-T_r)^{2/7}} \right]^{-1}. \quad (2)$$

La siguiente expresión es la propuesta por Reid et al. [1] (RRPS), que contiene los mismos parámetros de entrada que la anterior, pero que elimina la temperatura del exponente:

$$\rho = \frac{1}{V_c} \left(1 + 0.85(1 - T_r) + (1.6916 + 0.984\omega)(1 - T_r)^{1/3} \right). \quad (3)$$

A continuación consideramos el modelo de Bhirud [9], que resulta ser matemáticamente más complejo que los anteriores y que utiliza el valor de la presión crítica, P_c , en lugar del volumen crítico:

$$\ln \left(\frac{P_c}{\rho RT} \right) = \ln V^{(0)} + \omega \ln V^{(1)} \quad (4)$$

con

$$\ln V^{(0)} = 1.39644 - 24.076T_r + 102.615T_r^2 - 255.719T_r^3 + 355.805T_r^4 - 256.671T_r^5 + 75.1088T_r^6 \quad (5)$$

$$\ln V^{(1)} = 13.4412 - 135.7437T_r + 533.380T_r^2 - 1091.453T_r^3 + 1231.43T_r^4 - 728.227T_r^5 + 176.737T_r^6. \quad (6)$$

Otra expresión analítica similar a la anterior es el llamado modelo COSTALD [10]. Inicialmente dicho modelo requiere el cálculo de un factor acéntrico y un volumen crítico corregidos, sin embargo Poling et al. [2] han demostrado que no se pierde mucha precisión si se sustituyen por los valores habituales. De esta forma el modelo COSTALD puede escribirse como:

$$\rho^{-1} = V_c V^{(0)} \left[1 - \omega V^{(1)} \right], \quad (7)$$

con

$$V^{(0)} = 1 - 1.5281(1 - T_r)^{1/3} + 1.4390(1 - T_r)^{2/3} - 0.8144(1 - T_r) + 0.19045(1 - T_r)^{4/3}, \quad (8)$$

$$V^{(1)} = \frac{-0.296123 + 0.386914T_r - 0.0427258T_r^2 - 0.0480645T_r^3}{T_r - 1.00001}. \quad (9)$$

Los modelos anteriores son los que se han utilizado tradicionalmente [1,2], pero más recientemente se han propuesto nuevos modelos que incluimos también aquí y que no habían sido comparados previamente con los anteriores.

Comenzaremos con los dos modelos propuestos por Queimada et al. [11]. Ambos modelos han sido diseñados considerando únicamente los resultados obtenidos para n-alcanos, y en ambos se toman como referencia las correlaciones específicas propuestas por DIPPR [6] para algunos de dichos fluidos.

El primer modelo, que denominaremos Q1, está basado en proponer una interpolación simple en el factor acéntrico, considerando dos fluidos de referencia:

$$\rho_r = \rho_{r1} + \frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1}(\rho_{r2} - \rho_{r1}) \quad (10)$$

donde $\rho_r = \rho/\rho_c$, y los subíndices “1” y “2” corresponden a los fluidos de referencia: butano y n-dodecano [11]. Según Queimada et al. [11], la desviación absoluta porcentual media (DAPM) para n-alcanos es del orden del 0.7%.

El segundo modelo propuesto por Queimada et al. [11], que denominaremos Q2, es similar al anterior, pero utiliza una interpolación doble, tomando 3 fluidos como referencia:

$$\rho_r = \rho_{r1} + \frac{\omega - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1}(\rho_{r2} - \rho_{r1}) + D(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2) \quad (11)$$

con

$$D = \frac{[(\rho_{r3} - \rho_{r1})/(\omega_3 - \omega_1)] - [(\rho_{r2} - \rho_{r1})/(\omega_2 - \omega_1)]}{\omega_3 - \omega_2} \quad (12)$$

donde los subíndices 1 a 3 corresponden a metano, n-pentadecano ($C_{15}H_{32}$), y n-hexacosano ($C_{26}H_{54}$), respectivamente. La DAPM obtenida para los n-alcanos considerados por Queimada et al. es del 0.44 %. Hay que señalar que ninguno de los dos modelos anteriores ha sido aplicado a otros fluidos.

El modelo más reciente es el propuesto por Mchaweh et al. [12], que denominaremos SNM0. Si no se considera ningún coeficiente ajustable, la expresión analítica propuesta es la siguiente:

$$\rho_L(T) = \rho_c \left(1 + 1.169\tau^{1/3} + 1.818\tau^{2/3} - 2.658\tau + 2.161\tau^{4/3} \right) \quad (13)$$

donde τ es una función de la temperatura:

$$\tau = 1 - (T/T_c) / [1 + m(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (14)$$

con

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2. \quad (15)$$

La DAPM obtenida para fluidos de diversas clases fue del 1.7 % [12].

Por último consideramos el modelo propuesto por Faúndez et al. [13], que denominaremos FMC, y que está basado en la aplicación de la versión molecular del principio de los estados correspondientes. Su expresión analítica es:

$$\rho N_a \sigma^3 = \sum_{i=0}^2 b_i \left(k_B T / \epsilon \right)^i + \omega \sum_{i=3}^6 b_i \left(k_B T / \epsilon \right)^{i-3} + \omega^2 \sum_{i=7}^9 b_i \left(k_B T / \epsilon \right)^{i-7} \quad (16)$$

donde ϵ es el valor mínimo del potencial de interacción molecular Lennard-Jones (y está relacionado, por tanto, con la intensidad de las fuerzas intermoleculares atractivas), σ es la distancia intermolecular a la que el potencial se hace nulo (y, por tanto, resulta ser una indicación del tamaño medio de las moléculas), k_B es la constante de Boltzmann, y N_a es el número de Avogadro. Los coeficientes b_i fueron obtenidos mediante el ajuste a datos para 41 fluidos no polares [13], mientras que para determinar los valores de los parámetros Lennard-Jones se siguió el método propuesto por Cuadros et al. [14].

3. Resultados

Hemos utilizado los nueve modelos para obtener la densidad líquida de saturación de 51 ácidos carboxílicos agrupados en 4 familias y los resultados se han comparado con los valores aceptados (642 datos) en el proyecto DIPPR [6]. En la Tabla 1 se muestra, para cada familia de fluidos, el número de fluidos y de datos considerados, así como la DAPM para cada familia y cada modelo. Aunque no se muestran aquí, se dispone de tablas con resultados individuales y gráficas para cada fluido y modelo.

Como puede observarse en la Tabla 1, en general, los modelos más recientes mejoran significativamente las predicciones obtenidas con los modelos clásicos para ácidos n-alifáticos y otros ácidos alifáticos, aunque existen algunas excepciones. Así, por ejemplo, para los ácidos n-hexanoico, n-butírico (Figura 1 a) e isobutírico, los modelos clásicos predicen un poco mejor la dependencia de los datos con respecto a

Tabla 1: Desviaciones absolutas porcentuales medias (DAPM) para cada familia de fluidos y cada modelo, con respecto a los datos aceptados por DIPPR. En gris se señala la menor DAPM y en negrita las que son similares a ella (menos de un 1 % de diferencia). N = número de fluidos. ND = número de datos.

Familia de fluidos	N	ND	Modelos								
			Rackett	YG	RRPS	Bhirud	COSTALD	FMC	Q1	Q2	SNM0
<i>Ácidos n-alifáticos</i>	20	404	13.5	13.1	11.1	14.4	11.9	9.3	5.0	3.9	4.2
<i>Otros ácidos alifáticos</i>	19	202	9.9	10.7	9.1	14.9	9.7	9.8	3.8	3.7	3.5
<i>Ácidos dicarboxílicos</i>	7	21	7.7	14.0	9.7	11.2	11.6	4.4	4.4	6.8	5.0
<i>Ácidos carboxílicos aromáticos</i>	5	15	9.9	19.9	16.0	44.5	17.6	27.3	6.3	2.7	5.5

la temperatura para estados cercanos al punto crítico. Además, para el ácido acético (Fig. 1 b) los modelos clásicos reproducen mejor los datos de DIPPR en todo el rango de temperaturas. Finalmente, para el ácido metacrílico sólo el modelo de Rackett coincide con los datos disponibles, mientras que para el ácido linoléico sólo Rackett y Q1 pueden predecir los datos.

Para los fluidos mostrados en la Fig. 2 (los ocho primeros son ácidos n-alifáticos y los dos últimos otros ácidos alifáticos) ninguno de los modelos utilizados proporciona DAPMs inferiores al 3.8 %, siendo superiores al 8.8 % para ácido fórmico. Además, para estos fluidos, el modelo Q2 mejora significativamente los resultados obtenidos con el Q1, ya que es el único modelo que da DAPMs por debajo del 5 % para 6 de dichos fluidos. Para el ácido isovalérico el modelo FMC proporciona la DAPM más baja, aunque no reproduce adecuadamente la tendencia de los datos disponibles.

Como se muestra en la Tabla 1, en la base de datos de DIPPR sólo se dispone de 21 datos para los ácidos dicarboxílicos. Dichos datos corresponden a bajas temperaturas, y además hay 4 fluidos para los que sólo existe un dato experimental. Por ello, las DAPMs obtenidas son muy heterogéneas. En cualquier caso, los modelos FMC, Q1 y SNM0 proporcionan los mejores resultados globales. En particular, hay que señalar que el modelo Q1 es el único que reproduce todos los datos con desviaciones individuales inferiores al 9 %. Por otra parte, el modelo de Rackett proporciona buenas predicciones solamente para algunos fluidos para los que sólo se dispone de un dato de referencia, así como para el ácido succínico para el que se dispone de 4 datos a bajas temperaturas. En cualquier caso, sería necesario disponer de más datos para poder obtener unas conclusiones definitivas.

Finalmente, para los ácidos carboxílicos aromáticos el modelo Q2 es el que proporciona claramente los mejores resultados globales, ya que consigue predecir los 15 datos disponibles con desviaciones individuales inferiores al 7 %. Sin embargo, hay que señalar que el uso del modelo Q2 sólo mejora significativamente las predicciones del resto de modelos recientes para el ácido trimelítico. Por el contrario, ninguno de los modelos clásicos ni tampoco el FMC deben ser utilizados para esta familia de fluidos.

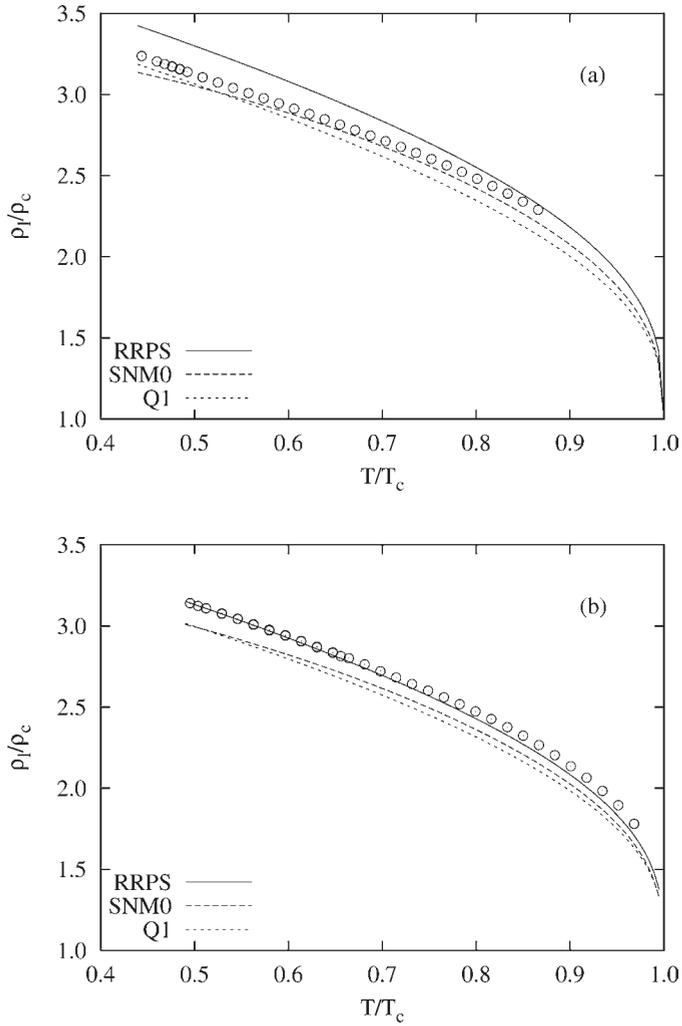


Figura 1: Densidad líquida frente a la temperatura para (a) ácido n-butírico y (b) ácido acético. Puntos: datos experimentales. Líneas: predicciones de los modelos.

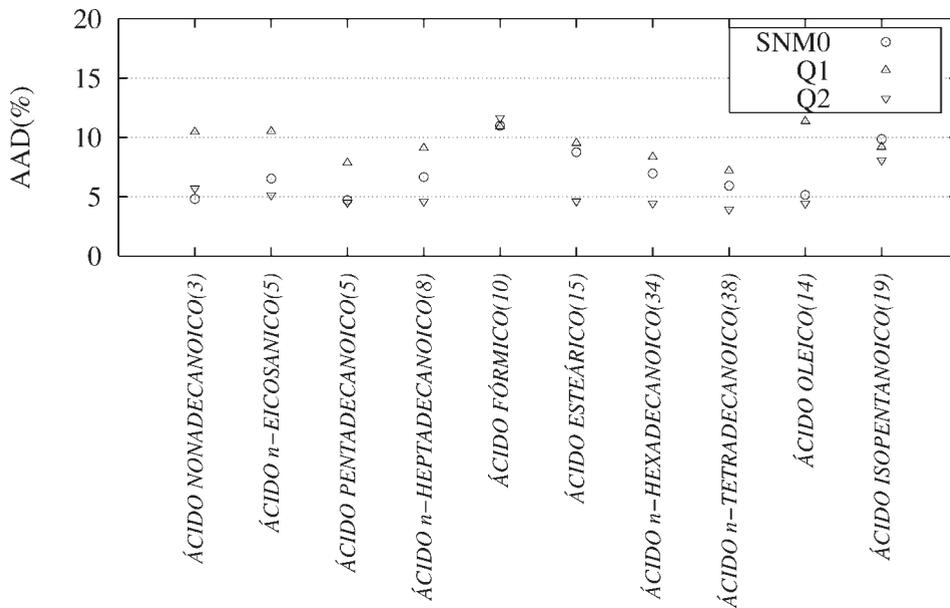


Figura 2: Desviaciones absolutas medias porcentuales (AAD, %) de las densidades líquidas de saturación predichas para 8 ácidos n-alifáticos y 2 ácidos alifáticos utilizando los modelos más recientes, con respecto a valores de la base de datos DIPPR. (Entre paréntesis se indica el número de datos disponibles para cada fluido).

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos para la predicción de la densidad líquida de saturación de ácidos carboxílicos demuestran que los modelos más recientes consiguen mejorar significativamente las predicciones globales obtenidas con los modelos clásicos. En cuanto al modelo molecular FMC, hay que señalar que sólo proporciona resultados adecuados para ácidos dicarboxílicos, para los que existen pocos datos en DIPPR.

Los modelos Q1 y Q2 fueron diseñados utilizando datos únicamente para n-alcacos, pero nuestros resultados demuestran que pueden ser aplicados a otras familias de fluidos claramente distintas. El modelo Q2, basado en una interpolación doble en el factor acéntrico, proporciona mejores resultados que el Q1, basado en una interpolación sencilla, para ácidos n-alifáticos y ácidos carboxílicos aromáticos. En cualquier caso, hay que tener en cuenta el reducido número de datos experimentales de los que se dispone para esta familia de fluidos. Para el resto de familias el modelo Q2 proporciona resultados similares e incluso peores que el Q1, por lo que la elección

de un modelo u otro es decisiva para las familias de fluidos aquí consideradas.

El modelo SNM0 proporciona resultados similares a los Q1 y Q2. Además sólo contiene siete coeficientes fijos y tres parámetros de entrada, por lo que resulta muy sencillo de utilizar. Se recomienda, por tanto, la utilización de este modelo para predecir la densidad líquida de las familias de ácidos mostradas en la Tabla 1, salvo si se desean obtener resultados más precisos para ácidos carboxílicos aromáticos, aunque en realidad sería necesario disponer de mayor número de datos para obtener una conclusión definitiva.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través del proyecto FIS2006-02794 por el Ministerio de Educación y Ciencia de España y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) de la Unión Europea.

Bibliografía

- [1] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw-Hill, New York, 1977.
- [2] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, and J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw-Hill, New York, 2001.
- [3] A. Mulero, I. Cachadiña, and M.I. Parra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 1840.
- [4] A. Mulero, I. Cachadiña, and M.I. Parra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 6864.
- [5] A. Mulero, I. Cachadiña, and M.I. Parra, *Inf. Tecnológica (Chile)*, **17** (2006) 11.
- [6] DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) files Version 17.0. American Institute of Chemical Engineers, 2003.
- [7] H.G.J. Rackett, *J. Chem. Eng. Data* **15** (1970) 514.
- [8] T. Yamada and R.D. Gunn, *J. Chem. Eng. Data* **18** (1973) 234.
- [9] V.L. Bhirud, *AIChE J.* **24** (1978) 1127.
- [10] R.W. Hankinson and G.H. Thomson, *AIChE J.* **25** (1979) 653.
- [11] A.J. Queimada, E.H. Stenby, I.M. Marrucho and J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Eq.* **212** (2003) 303.
- [12] A. Mchaweh, A. Alsaygh, Kh. Nasrifar, and M. Moshfeghian, *Fluid Phase Eq.* **224** (2004) 157.
- [13] C.A. Faúndez, A. Mulero, and F. Cuadros, *Journal of Phase Equilibria* **21** (2000) 364.
- [14] F. Cuadros, I. Cachadiña and W. Ahumada, *Mol. Engng.* **6** (1996) 319.

Modelización del comportamiento de fases de los sistemas binarios CO₂+octacosano o escualano utilizando el modelo PCSAFT

Xavier Paredes¹, Josefa García² y Josefa Fernández¹

¹Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Departamento de Física Aplicada,
Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela

²Departamento Física Aplicada, Edificio de Ciencias Experimentales, Universidade
de Vigo, E-36200 Vigo

e-mail de contacto: fafina@uvigo.es

Resumen

En un trabajo anterior analizamos la habilidad de la ecuación de estado PC-SAFT (en inglés Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory) para describir el comportamiento de fases y volumétrico de los sistemas CO₂ + *n*-alcano (desde el etano hasta el eicosano) con un único parámetro transferible de interacción binaria, k_{ij} . En este trabajo hemos extendido este estudio a mezclas de CO₂ con alcanos de cadena larga: uno lineal, el *n*-octacosano, y otro ramificado, el escualano. Los alcanos de cadena larga son usados a menudo como sustancias modelo de lubricantes.

Para el análisis del comportamiento de fases y volumétrico de estos sistemas CO₂ + *n*-octacosano o escualano utilizando la ecuación PC-SAFT, se han optimizado primeramente los parámetros de estos alcanos puros, usando para ello una base de datos de presiones de vapor y densidades de líquido saturado. Los parámetros para el CO₂ fueron tomados de la bibliografía. Los parámetros optimizados se han utilizado para predecir las densidades en fase comprimida del *n*-octacosano o escualano. Asimismo, los parámetros de los componentes puros junto con datos experimentales de solubilidad de los sistemas CO₂ + *n*-octacosano o escualano fueron utilizados para determinar el parámetro de interacción binaria, k_{ij} . Una vez determinado este parámetro se ha procedido al análisis de los tipos de diagramas de fase que pueden exhibir estos sistemas así como su comportamiento volumétrico.

1. Introducción

Las propiedades del dióxido de carbono han sido estudiadas de forma continua desde los años 50. Pero en los últimos años se han incrementado considerablemente

los estudios de propiedades de mezclas con CO_2 . Esto es debido al crecimiento del uso del CO_2 en plantas industriales y a su menor impacto sobre el medio ambiente en comparación con otros productos orgánicos. Varios científicos han explorado la utilidad del CO_2 como disolvente, cosolvente, plasticida, agente espumante, etc. Además, debido al Protocolo de Kyoto, el dióxido de carbono está siendo investigado como refrigerante natural, por lo que es necesario conocer el comportamiento de fases de sistemas refrigerante-lubricante que se usan en los sistemas de refrigeración por compresión.

Las mezclas refrigerante-lubricante son mezclas asimétricas que pueden desarrollar un comportamiento de fases muy complejo que se debe tener en cuenta a la hora de diseñar los ciclos de refrigeración y también en la selección del lubricante. Este comportamiento complejo puede incluir inmiscibilidades líquido-líquido a altas presiones y fenómeno barotrópico, consistente en que para algunas condiciones de presión y temperatura, la fase ligera (la de mayor concentración de refrigerante) pasa a tener más densidad que la fase pesada (la de mayor contenido de lubricante). Esto puede producir efectos adversos en los ciclos de refrigeración, como que las superficies del compresor se queden sin lubricante o que circule una fase que contenga poco refrigerante y por tanto provoque una disminución del rendimiento del ciclo. Para que la fase condensada, rica en aceite vuelva al compresor, la viscosidad deberá ser apropiada y deberá garantizarse también la ausencia de efecto barotrópico [1]. Por lo que dado el complejo comportamiento de fases intrínseco a las mezclas refrigerante-lubricante es esencial contar con modelos capaces de reproducir el comportamiento de estos sistemas, es decir, que describan correctamente el equilibrio líquido-líquido, el líquido-líquido-vapor, los puntos críticos líquido-líquido, líquido-vapor, la densidad de las fases etc.

Por otra parte, la modelización de este tipo de sistemas presenta problemas adicionales debidos a la escasa o nula información de propiedades críticas y presiones de vapor por la baja volatilidad del lubricante y a que para los lubricantes comerciales no se conoce su composición, peso molecular medio, etc. De ahí que una de las soluciones a este último problema sea trabajar con sustancias modelo de lubricantes como pueden ser los alcanos lineales largos o ramificados ya que presentan propiedades similares a los lubricantes, como por ejemplo temperaturas críticas elevadas, presiones de vapor muy bajas, viscosidades parecidas, etc. Estas sustancias modelo permiten obtener la linealidad de sus parámetros con el peso molecular para el modelo PC-SAFT que puede ser utilizado para los lubricantes comerciales con peso molecular conocido. En un trabajo previo hemos desarrollado además un método que permite determinar los parámetros de PC-SAFT a partir del valor de la viscosidad a 40°C y 0.1 MPa [2,3].

Por otro lado, en cuanto a los modelos que se deben emplear, si se dispone de las propiedades críticas y factor acéntrico, las ecuaciones de estado cúbicas pueden ser una opción para describir el comportamiento de fases. Aunque estas ecuaciones están más adaptadas a mezclas de moléculas pequeñas, también permiten la modelización de sistemas asimétricos donde uno de los componentes es de cadena larga. Para ello deben usarse varios parámetros empíricos adicionales (parámetros de interacción binaria k_{ij} , l_{ij}) tal y como ya se hizo para CO_2 + alquilbencenos [1] y para la ecuación de estado de Peng-Robinson (PR) [4]. Sin embargo, se puede esperar una mejor capacidad

predictiva de una ecuación más fundamental tal y como es la ecuación PC-SAFT [5]. Esta ecuación tiene un número limitado de parámetros con significado físico y fue especialmente formulada para moléculas de cadena.

En un trabajo previo [6] se analizó la habilidad de la ecuación de estado PC-SAFT para describir el comportamiento de fases y volumétrico de los sistemas CO_2 + n -alcano (desde el etano hasta el eicosano) con un único parámetro transferible de interacción binaria, k_{ij} . Los distintos tipos de diagramas de fase (Tipo I, II, III y IV) que exhiben esta serie de mezclas binarias fueron predichos de manera excelente con la ecuación PC-SAFT así como también el efecto barotrópico que presentan los sistemas con los alcanos de cadena más larga. Para ello se han utilizado los parámetros característicos de dicha ecuación para los compuestos puros junto con un único parámetro transferible, k_{ij} [6] obtenido a partir de datos de equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV) del sistema CO_2 + n -tridecano. Siguiendo esta línea, en este trabajo extendemos este tipo de análisis a mezclas de CO_2 con un alcano más largo: n -octacosano y otro ramificado: escualano. Es de destacar que para este tipo de sistemas existen muchos datos experimentales cerca de las líneas críticas y del punto crítico del CO_2 , por lo que es difícil la representación de todo el diagrama de fases con una ecuación de estado.

2. Ecuación PC-SAFT

En los últimos años se han hecho varias modificaciones del modelo SAFT [7], tales como SAFT con potencial de esfera dura (SAFT-HS), con potencial de Lennard-Jones (SAFT-LJ y soft_SAFT), con potencial de rango variable (SAFT-VR). Una de las más recientes es la debida a Gross y Sadowski, denominada PC-SAFT [5] que es similar a la ecuación SAFT-HS [7] de Huang y Radosz, pero la parte dispersiva se formula aplicando la teoría de perturbaciones de segundo orden de Barker y Henderson [8] usando como sistema de referencia un fluido de cadena de esferas duras, mientras en SAFT [7] se utiliza un sistema de referencia de esfera dura. Gross y Sadowski [5] introdujeron además un escalón en el potencial para tener en cuenta la repulsión suave característica de las moléculas reales. En un trabajo previo hemos concluido [9] que este escalón en el potencial hace que se represente mejor la compresibilidad de los líquidos a altas presiones que las ecuaciones de estado cúbicas

Para las moléculas no asociadas, la ecuación PC-SAFT está dada por una contribución de gas ideal (id), una contribución de cadena dura (hc), y una perturbación que tiene en cuenta las interacciones atractivas (disp). Así la energía de Helmholtz molar residual, a^{resid} , viene expresada como:

$$a^{\text{resid}} = a^{\text{hc}} + a^{\text{disp}}, \quad (1)$$

siendo a^{hc} una función de tres parámetros, el número de segmentos, m_i , el diámetro del segmento, σ_i , y el parámetro energía del segmento, y a^{disp} depende también de estos tres parámetros. Estos parámetros fueron determinados por Gross y Sadowski [5] para varios compuestos de bajo peso molecular ajustando presiones de vapor y volúmenes molares de líquido saturado en todos los casos y datos pVT en algunos. Estos compuestos fueron n -alcanos, alcanos ramificados, alcanos cíclicos, alquenos, aromáticos, hidrocarburos clorados, varios gases, éteres y ésteres.

Veamos ahora cómo se obtiene esa parte dispersiva de PC-SAFT, a^{disp} , (que, como ya hemos comentado es la que difiere de la SAFT-HS):

La energía libre de Helmholtz molar dispersiva viene definida como una suma de contribuciones de primer y segundo orden vía:

$$\frac{a^{\text{disp}}}{RT} = \frac{a_1}{RT} + \frac{a_2}{RT}, \quad (2)$$

Barker y Henderson [8] derivaron su teoría para moléculas esféricas. Esta teoría se puede extender a moléculas de cadena, ya que cada segmento de una cadena determinada es esférico. Así pues la interacción total entre dos moléculas de cadena, en esta teoría de perturbaciones es el resultado de la suma de las interacciones individuales segmento-segmento [5]. Chiew [10] obtuvo expresiones para la función de distribución radial segmento-segmento $g_{\alpha\beta}^{\text{hc}}(m; r_{\alpha\beta}, \rho)$, que representa la función de distribución radial para un segmento α de una cadena y un segmento β de otra cadena, separados por la distancia radial $r_{\alpha\beta}$. Chiew también introdujo una función de distribución radial promedio segmento-segmento entre cadenas $g^{\text{hc}}(m; r, \rho)$ en la que los diferentes segmentos de una cadena son indistinguibles. La interacción total entre dos cadenas se puede determinar aplicando esta función de distribución radial promedio. Gross y Sadowski [5] usaron los resultados de Chiew y probaron la teoría para cadenas de pozo cuadrado. Las expresiones de a_1 y a_2 se pueden escribir fácilmente para cualquier función potencial como:

$$\frac{a_1}{RT} = -2\pi\rho m^2 \frac{\varepsilon}{kT} \sigma^3 \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{\text{hc}}\left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{a_2}{RT} = & -\pi\rho m \left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho}\right)^{-1} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \sigma^3 \\ & \times \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{\text{hc}}\left(m; x \frac{\sigma}{d}\right) x^2 dx \right], \end{aligned} \quad (4)$$

donde x es la distancia radial reducida alrededor de un segmento ($x = r/\sigma$), $\tilde{u}(x) = u(x)/\varepsilon$ es la función potencial reducida, y $g^{\text{hc}}(m; x\sigma/d)$ es la función de distribución radial segmento-segmento promedio del fluido de cadena dura con un diámetro de segmento dependiente de la temperatura $d(T)$. El factor de compresibilidad de cadena dura Z^{hc} en la Ec. (4) se relaciona con el de esfera dura Z^{hs} de acuerdo con Chapman et al. [11] a través de la expresión:

$$Z^{\text{hc}} = \bar{m} Z^{\text{hs}} - \sum x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{\text{hs}}}{\partial \rho}, \quad (5)$$

y verifica la siguiente relación

$$\left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho}\right) = 1 + m \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-m) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}, \quad (6)$$

donde la fracción de empaquetamiento η es igual a

$$\eta = \frac{\pi N_A}{6} \rho m d^3. \quad (7)$$

La fracción de empaquetamiento η representa una densidad de segmento reducida.

A pesar de que existen expresiones analíticas para la función de distribución radial del sistema de cadena dura [2,3], estas expresiones son muy extensas e implican cálculos tediosos, ya que resulta necesario hacer una integración sobre $g^{hc}(r)$ en las Ecs. (3) y (4). Lo más conveniente es simplificar la ecuación de estado, para eso, se introducen las siguientes abreviaturas para las integrales de las Ecs. (3) y (4):

$$I_1 = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx, \quad (8)$$

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left(m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right]. \quad (9)$$

Para cadenas de pozo cuadrado, esas integrales son funciones sólo de la densidad y del número de segmentos. Si las moléculas presentan una repulsión suave, I_1 e I_2 son también función de la temperatura. Sin embargo, la dependencia con la temperatura debida a $g^{hc}(m; x\sigma/d)$ es moderada y se desprecia en PC-SAFT. Al proceder así, es posible sustituir I_1 e I_2 por series de potencias con la densidad η , donde los coeficientes de las series de potencias son funciones de la longitud de la cadena

$$I_1(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i, \quad (10)$$

$$I_2(\eta, m) = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i. \quad (11)$$

Una expresión propuesta por Liu y Hu [14] recoge la dependencia de los coeficientes $a_i(m)$ y $b_i(m)$ con el número de segmentos con mucha precisión. Viene dada como

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i}, \quad (12)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i}. \quad (13)$$

Estas ecuaciones fueron derivadas de una teoría de perturbaciones (modelo del punto adherente basado en Cummings y Stell [15,16]) suponiendo la correlación de segmentos vecinos más próximos y los siguientes vecinos más próximos. Las Ecs. (12) y (13) dan cuenta pues de estas interacciones.

Las constantes de las Ecs. (12) y (13) fueron determinadas por Gross y Sadowski por ajuste a datos experimentales de compuestos puros de la serie de los alcanos y se consideran universales.

En el caso de las mezclas, el modelo de van der Waals de un fluido se ha visto que es compatible con el modelo mecano-estadístico SAFT. Para ello, se usó la regla de mezcla de Berthelot-Lorentz modificada, de acuerdo con:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad (14)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - k_{ij}), \quad (15)$$

donde se usa el parámetro de interacción binaria, k_{ij} , para corregir las interacciones segmento-segmento de cadenas distintas.

Tabla 1: Parámetros para sustancias no asociadas y desviaciones medias porcentuales.

alcano	M_w	m	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$	$T_{\text{rango}}(\text{K})$	AAD %	
						P_{sat}	$\rho_{l,\text{sat}}$
octacosano	394.77	11.7593	3.8859	249.85	352-732	6.6	1.4
octacosano [3]	394.77	10.6991	4.0032	261.77	97-775	13.0	4.8
escualano	422.81	10.4955	4.1237	255.45	293-659	9.8	1.0

3. Resultados

3.1. Presiones de vapor y densidades de líquido saturado

Los valores de los parámetros característicos de la ecuación de estado PC-SAFT (número de segmentos, m , diámetro de cada segmento, σ , y energía de interacción, ϵ) para CO_2 fueron determinados por Gross y Sadowski [5]. Para los alcanos lineales desde el metano al eicosano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) estos autores determinaron los valores de los tres parámetros que ajustaron con tres correlaciones dependientes del peso molecular. No existen valores en la bibliografía de los parámetros de PC-SAFT para los alcanos de cadena larga y ramificada. Es por ello que nosotros hemos determinado dichos parámetros para el octacosano y para el escualano ajustándolos a datos de presiones de vapor y densidades de líquido saturado [17-21] de estos compuestos puros, con excepción de los valores próximos a la región crítica. Para el ajuste se ha usado un algoritmo simplex Nelder-Mead. En el caso de las densidades saturadas del escualano, éstas fueron determinadas a partir de las correlaciones de la ecuación de Tait [21] y las presiones de vapor experimentales. Los cálculos computacionales fueron llevados a cabo usando el software *Phase Equilibria (PE2000, versión 2.9.9a)* [22]. En la Tabla 1 se presentan los parámetros optimizados para el n -octacosano y el escualano así como los calculados para el n -octacosano extrapolando las correlaciones de Gross y Sadowski [5] junto con las desviaciones absolutas medias porcentuales (AAD %) para las presiones de vapor y las densidades de líquido saturado. Las desviaciones obtenidas a partir de los parámetros optimizados son bastante bajas, de acuerdo con lo esperable de una ecuación de estado con sólo tres parámetros ajustables y para compuestos poco volátiles. Cuando se usan los valores extrapolados a partir de la correlación de Gross y Sadowski las desviaciones son más grandes. Este hecho unido a que la temperatura crítica se sobreestima en 23.3 K y la presión crítica en 2.1 bares, frente a 1.09 K y 1.35 bares si se usan los parámetros optimizados, nos llevó a utilizar los parámetros que hemos ajustado con el fin de realizar cálculos más precisos. Por otro lado, para estos dos alcanos, los valores optimizados de los tres parámetros tienen secuencias similares con el tamaño y forma de la molécula a las obtenidas previamente por Gross y Sadowski [5] para otros alcanos lineales o ramificados de cadena más corta.

En la Fig. 1 se muestran las desviaciones entre los resultados calculados con la ecuación PC-SAFT de las presiones de vapor y los datos experimentales. Se puede observar en esta figura que las desviaciones no presentan desviaciones sistemáticas para el escualano pero no sucede lo mismo para el n -octacosano. Además también

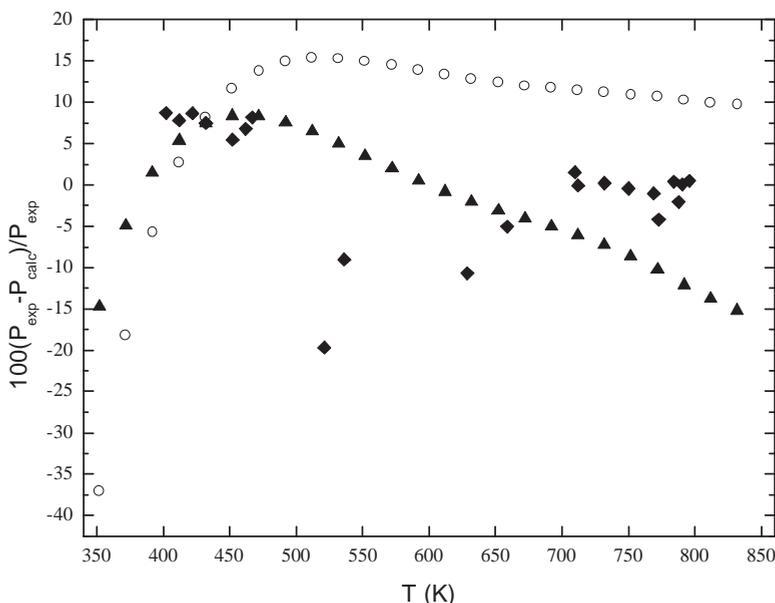


Figura 1: Desviaciones relativas entre los valores experimentales de presiones de vapor [17-20] y los calculados con la ecuación PC-SAFT y los parámetros optimizados. ▲: *n*-octacosano (este trabajo). o: *n*-octacosano [5]. ◆: escualano.

vemos que las desviaciones para el octacosano son mas altas a las temperaturas más bajas ya que los valores de presión son muy bajos del orden de 10^{-9} bares y también en la región crítica, puesto que estamos usando una ecuación de campo medio que no tiene en cuenta las fluctuaciones en dicha región. En la Fig. 2 se representan las densidades saturadas experimentales así como las obtenidas con los parámetros optimizados por nosotros y con los extrapolados a partir de las correlaciones de Gross y Sadowski [5]. Se observa claramente que hay un mejor acuerdo si utilizamos los parámetros optimizados, lo que se debe a la extrapolación realizada.

3.2. Densidades de fase líquida comprimida

Los valores de los parámetros característicos de la ecuación de estado PCSAFT dados en la Tabla 1 fueron usados para predecir las densidades en el rango de temperatura 273.15 K-353.15 K y hasta 450 bares para el escualano y 353.15 K-403.15 K y hasta 1500 bares para el *n*-octacosano. La AAD %, la desviación máxima (DM %) y el Bias % obtenidos con PC-SAFT fueron respectivamente, 2.4 %, 4.1 % y -2.4 % para *n*-octacosano y 1.9 %, 3.4 % y -1.9 %, para el escualano. Como AAD = -Bias, todos los valores experimentales de densidad a todas las temperaturas y presiones son menores que los predichos con PC-SAFT. Las desviaciones máximas ocurren siempre a la mayor presión, tal y como puede observarse en la Fig. 3. Además también hemos comparado las predicciones de PC-SAFT con los valores experimentales de densidad debidos a Bair [23] hasta 4000 bares, obteniendo una AAD % del 5.5 %. La Fig. 3

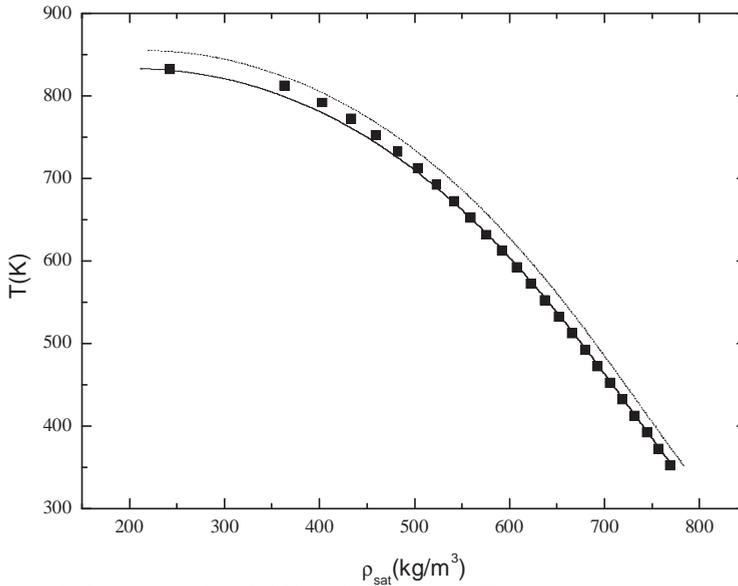


Figura 2: Densidades saturadas del líquido $C_{28}H_{58}$: (■) puntos experimentales [17]; — PC-SAFT con parámetros optimizados; - - - PC-SAFT con parámetros extrapolados de las correlaciones de Gross y Sadowski [5].

muestra que la predicción de la dependencia de la densidad con la temperatura es bastante adecuada, sin embargo la predicción de la pendiente de la densidad con la presión $\rho(p)$ es mayor que la experimental. Esto ya ha sido encontrado por nosotros en trabajos previos de PC-SAFT y otras versiones del modelo SAFT [2,3]. Varios investigadores están intentando corregir este problema, como por ejemplo Lafitte et al. [24] que usan el potencial de Mie en donde el exponente del término repulsivo es un parámetro ajustable o Llovel y Vega [25] con el modelo soft-SAFT que utiliza un potencial Lennard-Jones observando que reproduce bastante bien la compresibilidad isotérmica. Asimismo, también debemos señalar que la predicción de la compresibilidad a altas presiones de la ecuación PC-SAFT es bastante mejor que la de las ecuaciones cúbicas [9].

3.3. Mezclas: comportamiento de fases y efecto barotrópico

Para una mejor comprensión de los diagramas de fase en las mezclas CO_2 + lubricante se presentan en la Fig. 4 un esquema de los diagramas $p - T$, según la clasificación de van Konynenburg y Scott [27]. Esta clasificación está basada en el número y la topología de las líneas críticas. Las líneas críticas pueden originarse en los puntos críticos de los compuestos puros, que denotamos por C_l y C_h siendo l y h las sustancias con menor ó mayor temperatura crítica, respectivamente. Además a presiones muy altas se introduce también un tercer punto crítico hipotético, C_m . Los diagramas Tipo I presentan una línea crítica líquido-vapor (l-v) ininterrumpida entre C_l y C_h . Los Tipo II tienen dos líneas críticas, una similar a la del Tipo I y

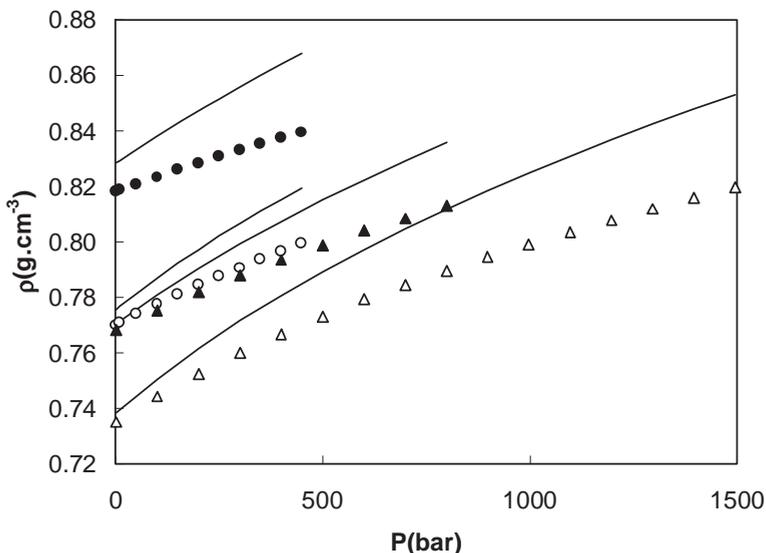


Figura 3: Datos experimentales de densidad junto con los valores predichos hasta 1500 bares para los dos alcanos. Puntos experimentales: *n*-octacosano [26], ▲ 353.15 K, △ 403.15 K. Escualano [21], ● 273.15 K, ○ 353.15 K. Predicciones: (—) PC-SAFT.

otra línea crítica líquido-líquido (l-l) que va desde C_m hasta un punto crítico final superior (en inglés upper critical end point, UCEP). En los diagramas Tipo III, hay una línea crítica l-v desde C_l hasta un UCEP y otra línea crítica desde C_h hasta C_m . Los diagramas Tipo IV tienen tres líneas críticas, una línea crítica l-v desde C_l hasta un UCEP, una segunda desde C_h hasta un punto crítico final inferior (en inglés, lower critical end point, LCEP) y una tercera línea crítica l-l desde C_m hasta un UCEP. En el caso de los diagramas Tipo V, una línea crítica l-v va desde C_l hasta un UCEP y otra desde C_h hasta un LCEP. Finalmente los Tipo VI presentan una línea crítica l-v entre C_l y C_h y otra l-l de puntos consolutos entre un LCEP y un UCEP.

Estos diagramas pueden verse modificados si aparece una fase sólida al incrementarse las diferencias moleculares entre el CO_2 y el lubricante, el alcano en nuestro caso, tal como pasa para el CO_2 -octacosano. En diagramas de fase Tipo I la fase sólida se presenta a temperaturas bajas y por tanto no afecta el comportamiento de fases. Sin embargo en aquellos donde hay inmiscibilidad l-l, la línea trifásica sólido-líquido-gas (s-l-g) puede interceptar la línea de equilibrio líquido-líquido-gas (l-l-g) causando modificaciones en el diagrama de fases. Por ejemplo, en el diagrama de la Fig. 5a, el punto triple del componente más pesado, indicado con un triángulo, se presenta a una temperatura por debajo del LCEP, de manera que el equilibrio l-l-g no se ve alterado. A este diagrama lo consideraremos de Tipo V, aunque podría ser Tipo IV (donde la inmiscibilidad l-l queda oculta por la presencia de la fase sólida). Si aumentase el peso molecular del componente más pesado y por tanto aumentasen las temperaturas de fusión y del punto triple, la línea s-l-g podría interceptar la línea

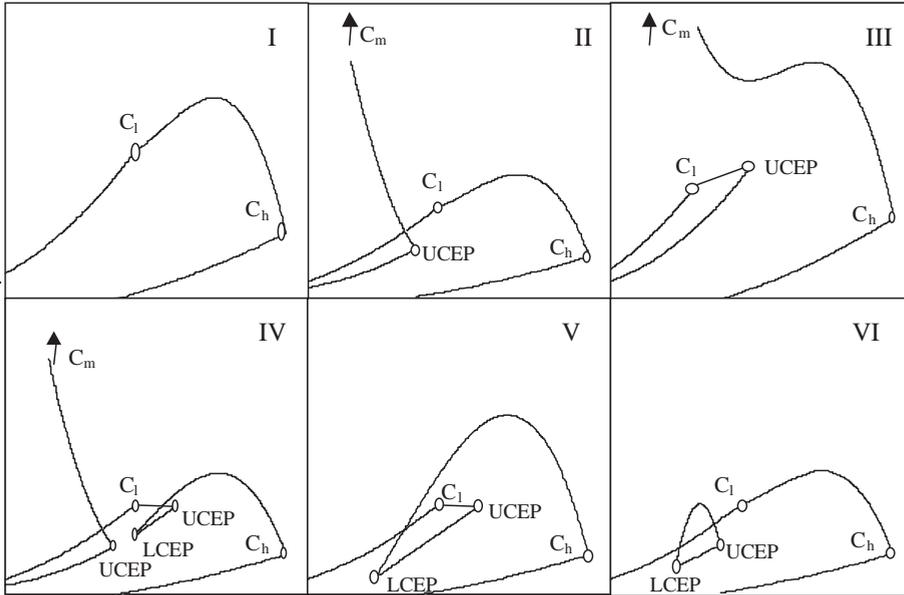


Figura 4: Representación esquemática de los diferentes tipos de diagramas de fase.

l-g. Cuando esto sucede, la línea se extiende desde el punto Q (en el que coexisten 4 fases en equilibrio: $s+l_1+l_2+g$) hasta el UCEP. Si el punto triple sucede a temperaturas todavía mayores, nos encontramos con que la inmiscibilidad líquido-líquido ya no aparece y la línea crítica l-g se divide en dos. A estos diagramas los llamaremos Tipo V' y Tipo V'', aunque podrían ser Tipo III o Tipo V, tal y como podemos observar en la Figs. 5b y 5c, respectivamente.

Para las mezclas, el parámetro de interacción binaria, k_{ij} (Ec. 15), se determinó a partir de datos de solubilidad a distintas temperaturas de los sistemas $\text{CO}_2 + n$ -octacosano [28-31] o escualano [32-34]. Los datos experimentales [28-31] de los sistemas con n -octacosano están expresados como presión y composición en la fase líquida (Tpx) mientras que los del escualano vienen dados como presión y composición en la fase gas fundamentalmente (Tpy), no habiendo en la bibliografía datos VLE isotérmicos completos $PTxy$. En el sistema $\text{CO}_2 + \text{escualano}$ el rango de temperaturas para los datos Tpy es de 303K a 382K siendo los mejores resultados globales en las correlaciones de las solubilidades Tpy los obtenidos con un valor de $k_{ij} = 0.13$. A las temperaturas más bajas (303-320) un valor de k_{ij} de 0.135 es más adecuado para describir los datos Tpy experimentales, mientras que un valor de 0.127 es más idóneo para describir la línea crítica divergente. En la Fig. 6 vemos además que a altas presiones la predicción de la solubilidad de escualano en la fase gas es muy sensible al valor de k_{ij} a presiones altas. En cuanto al sistema $\text{CO}_2 + n$ -octacosano vemos en la Fig. 7 que el parámetro $k_{ij} = 0.13$ da una buena representación de las solubilidades a altas presiones mientras que a bajas presiones el valor optimizado de $k_{ij} = 0.1558$ da desviaciones menores. Por otra parte podemos ver que a presiones menores que 100 bares para $\text{CO}_2 + n$ -octacosano las predicciones con $k_{ij} = 0.12$ y 0.13 son bas-

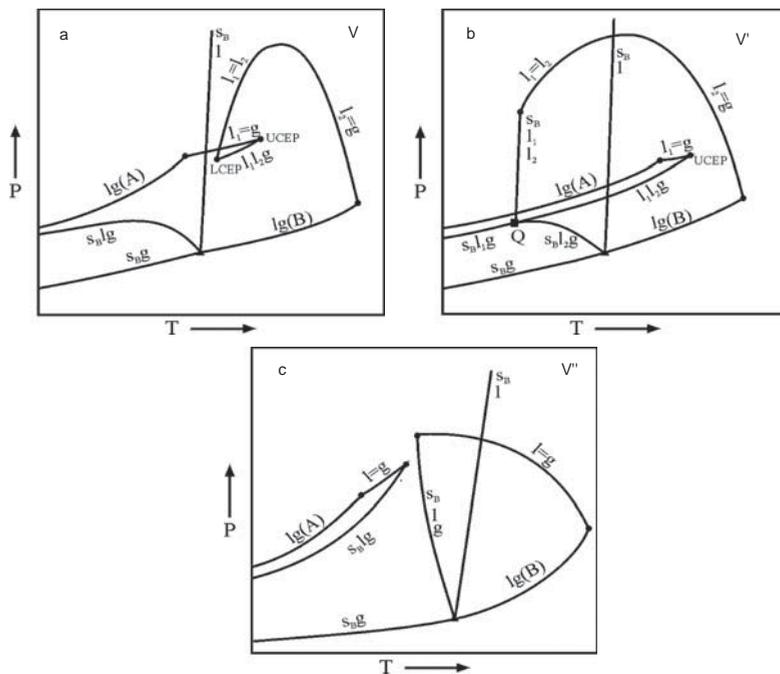


Figura 5: Tipos de diagramas de fase con fase sólida: Tipo V, Tipo V', Tipo V''.

tante próximas. Un valor de $k_{ij} = 0.12$ nos permitió describir en un trabajo previo [6] los sistemas $\text{CO}_2 + \text{alcano}$ (desde etano a eicosano).

En cuanto a la proyección $p - T$ para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-octacosano}$ (Fig. 8) la ecuación PC-SAFT predice un diagrama de fases que podría ser Tipo V'. En este diagrama la inmiscibilidad líquido-líquido no fue detectada experimentalmente y la línea sólido-líquido-gas experimental no intercepta la línea crítica teórica líquido-vapor a presiones inferiores a 1000 bares. Desafortunadamente el UCEP no pudo ser determinado experimentalmente por McHugh et al. [35] a causa de las limitaciones de su técnica experimental, y tampoco hemos encontrado datos de otros autores del UCEP. Por otra parte en la Fig. 8 presentamos dos líneas críticas, una calculada con $k_{ij} = 0.12$ y otra con $k_{ij} = 0.13$. En ambos casos los resultados son similares a presiones menores de 500 bares.

Para el sistema $\text{CO}_2 + \text{escualano}$, en la Fig. 9 las predicciones de la ecuación PC-SAFT de la proyección $p - T$ con varios k_{ij} se comparan con las de otros tres sistemas binarios $\text{CO}_2 + n\text{-alcano}$ (n-octano, n-tridecano, n-hexadecano) de muy diferente tamaño. Las predicciones del tipo de diagrama de fases están de acuerdo con los resultados experimentales de equilibrios de fases de Liphard y Schneider [36]. Se puede ver que el comportamiento de fases del sistema $\text{CO}_2 + \text{escualano}$ es similar al del sistema $\text{CO}_2 + n\text{-hexadecano}$: para ambos sistemas PC-SAFT predice un diagrama de fases Tipo III con valores de k_{ij} que van desde 0.12 a 0.13, lo que está de acuerdo con el diagrama de fases encontrado experimentalmente. La temperatura de fusión del escualano es mucho menor que la del n-octacosano debido a que las ramificaciones

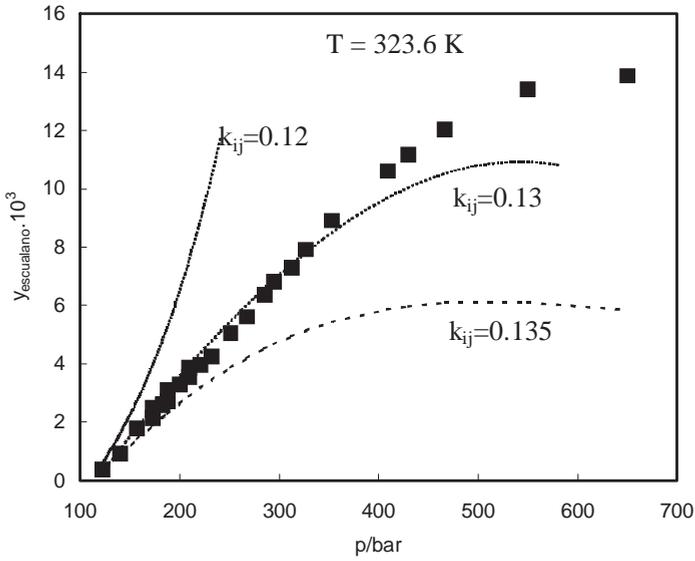


Figura 6: Solubilidad del CO_2 en escualano. ■ puntos experimentales [33]. — — — Ecuación PC-SAFT con diferentes k_{ij} .

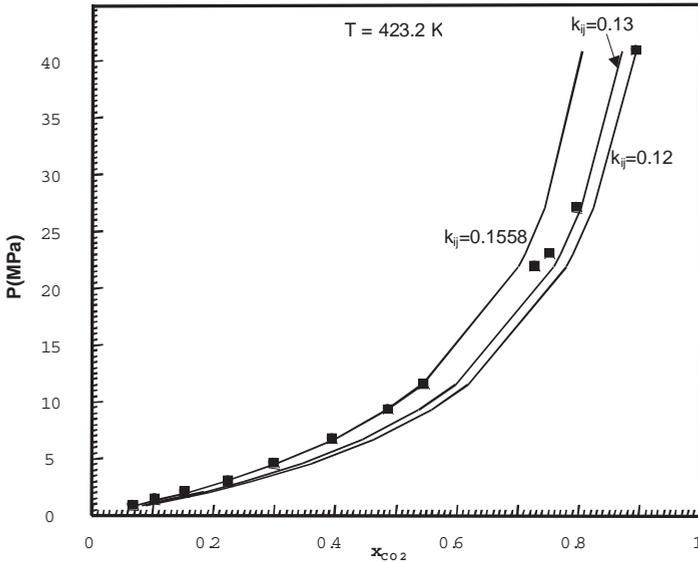


Figura 7: Solubilidad del CO_2 en n -octacosano. ■ puntos experimentales [28,30]. — Ecuación PC-SAFT con diferentes k_{ij} .

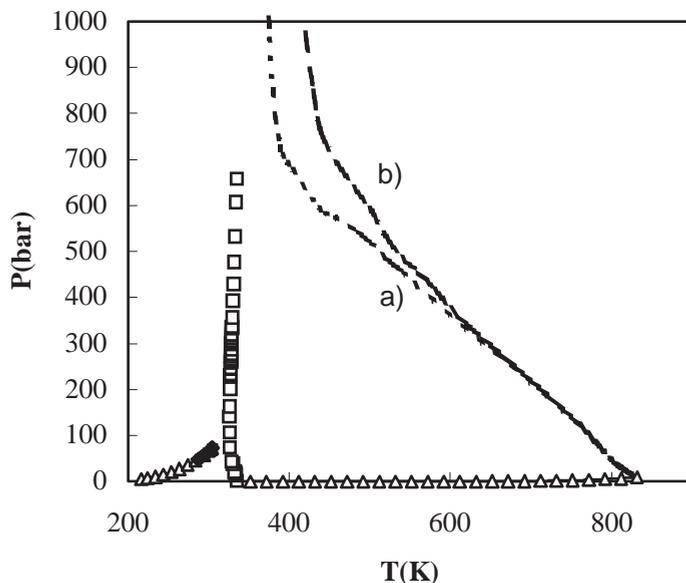


Figura 8: Diagrama $p-T$ para el sistema CO_2+n -octacosano: (Δ) presiones de vapor experimentales [6,36]; (---) cálculos de presiones de vapor con la ecuación PC-SAFT; (\blacklozenge , \square) puntos experimentales sólido-líquido-gas [35]. Predicciones de las líneas críticas con la ecuación PC-SAFT: (a) $k_{ij} = 0.12$, (b) $k_{ij} = 0.13$.

de la molécula hacen disminuir la temperatura de fusión. Por ello, al no aparecer una fase sólida se detecta experimentalmente el equilibrio líquido-líquido contrariamente a lo que ocurre con el n -octacosano. La línea trifásica líquido-líquido-vapor es predicha con el modelo PC-SAFT con varios valores de k_{ij} , entre ellos $k_{ij} = 0.127$, que además es el k_{ij} que parece dar la mejor predicción para el mínimo y el máximo por el que pasa la línea crítica líquido-gas (Fig. 9). Los valores experimentales [36] de este máximo y este mínimo son 390 bares, 473 K y 363 bares, 373 K, respectivamente, mientras que con la ecuación PC-SAFT y $k_{ij} = 0.127$ se predicen sobre 453 bares, 452 K y 406 bares, 351 K. Además observamos en la Fig. 9 que todos los k_{ij} tienden a predecir la misma línea crítica para presiones inferiores a 400 bares, hecho que también se obtiene para el sistema $\text{CO}_2 + n$ -octacosano.

Finalmente para ambos sistemas $\text{CO}_2 + (n$ -octacosano o escualano) se ha encontrado experimentalmente inversión de densidad o efecto barotrópico. Es decir, en el efecto barotrópico, la fase supercrítica se hace más densa que la fase líquida. Nosotros con la ecuación PC-SAFT hemos predicho también este fenómeno en estos sistemas (Fig. 10). Por ejemplo, Swaid et al. [33] detectaron la inversión de densidad experimental entre 450 y 470 bares a $T=362.8$ K mientras que con PC-SAFT con $k_{ij} = 0.13$ se predice en torno a los 502 bares, lo que supone una desviación aproximadamente del 10%. La predicción de este fenómeno es de gran importancia a la hora de diseñar

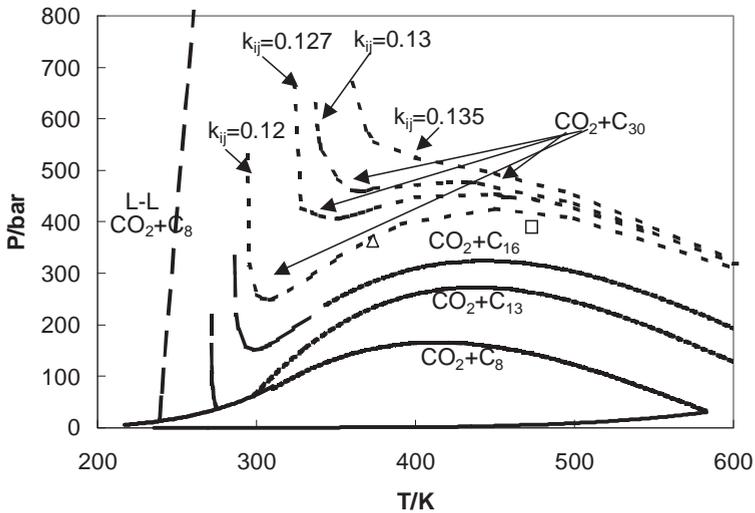


Figura 9: Proyección $p - T$ para los sistemas $\text{CO}_2 + n$ -alcano (C_8 n -octano, C_{13} n -tridecano, C_{16} n -hexadecano, C_{30} escualano) (—); predicciones con la ecuación PC-SAFT de las líneas críticas con diferentes k_{ij} para $\text{CO}_2 + \text{C}_{30}$. Para el resto de sistemas $k_{ij} = 0.12$. El equilibrio líquido-líquido-vapor ha sido omitido. Puntos experimentales de la línea crítico líquido-gas [36]: (Δ) mínimo, (\square) máximo.

los ciclos de refrigeración por compresión.

4. Conclusiones

Hemos determinado los parámetros de la ecuación PC-SAFT para el escualano y octacosano, sustancias que son modelo de lubricantes, obteniendo desviaciones similares a las de otros alcanos de cadena larga en las correlaciones de las presiones de vapor y las densidades de líquido saturado. Hemos comprobado que para estos compuestos, y como es usual con la ecuación PC-SAFT, se predice bien la densidad a bajas presiones pero falla a altas presiones.

También hemos capturado el tipo de diagrama de fases para los sistemas CO_2 + escualano y CO_2 + n -octacosano y hemos predicho el efecto barotrópico con un solo parámetro de interacción binaria, k_{ij} . Sin embargo debemos decir que se necesitan realizar más estudios y también es primordial disponer de bases de datos de lubricantes comerciales de peso molecular medio conocido. Este es uno de los grandes problemas con el que nos encontramos actualmente, ya que a menudo esta información no es facilitada por la bibliografía. Por lo que en este sentido es necesario realizar un esfuerzo notable en el futuro inmediato para poder disponer de propiedades (de fases y volumétricas) de aceites comerciales con el peso molecular medio dado para formular y extender modelos que puedan tener una alta capacidad predictiva.

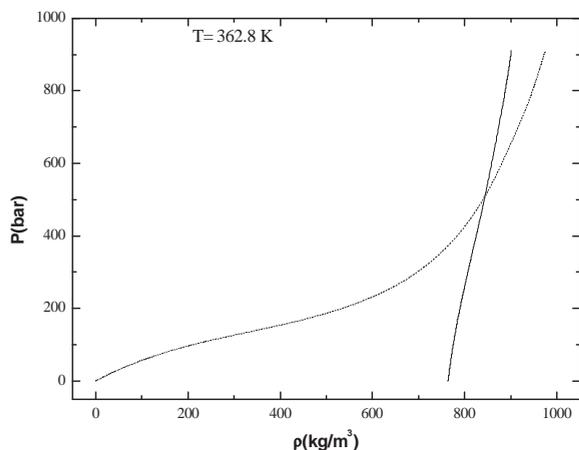


Figura 10: Diagrama presión-densidad predicho con la ecuación PC-SAFT para el sistema CO_2+n -octacosano a 362.8 K con $k_{ij} = 0.13$ mostrando efecto barotrópico.

Agradecimientos

Este trabajo está financiado por el Ministerio de Ciencia y Educación español, Fondos FEDER y la Xunta de Galicia (PPQ2002-3262, CTQ2005-09176-PPQ, PGIDIT-03PXIC20608PN, PGIDIT05TAM20601PR).

Bibliografía

- [1] S. E. Quiñones-Cisneros, J. García, J. Fernández y M. A. Monsalvo. Phase and viscosity behaviour of refrigerant-lubricant mixtures. *Int. J of Refrigeration* **28** (2005), pp. 714-724.
- [2] J. García, A.S. Pensado, J. Jose y J. Fernández. Modelling volumetric behaviour and vapor pressures of lubricants type POE. Presentado en *Thermodynamics 2005*, (2005).
- [3] A. Razzouk, A. Hajjaji, I. Mokbel, J. García, J. Fernandez y J. Jose. Modelling Volumetric Behaviour and Vapor Pressures of Lubricants Type POE. *Ind. Eng. Chem. Res.*, enviado.
- [4] D.-Y. Peng y D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Ind Eng Chem Fundam* **15** (1976), pp. 59-64.
- [5] J. Gross y G. Sadowski. Perturbed-Chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001), pp. 1244-1260.
- [6] J. García, L. Lugo y J. Fernández. Phase equilibria, pVT behavior, and critical phenomena in carbon dioxide + n -alkane mixtures using the Perturbed-Chain Statistical Associating fluid theory approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**(2004), pp. 8345-8353.
- [7] S. H. Huang y M. Radosz. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29** (1990), pp. 2284-2294.
- [8] J.A. Barker y D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *J. Chem. Phys.* **47** (1967), pp. 4714-4721.
- [9] S.E. Quiñones-Cisneros, C.K. Zeberg-Mikkelsen, J. Fernandez y J. García. General friction theory viscosity model for the pc-saft equation of state. *AIChE Journal*, **52** (2006), pp. 1600-1610.

- [10] Y.C. Chiew. Percus-Yevick integral equation theory for athermal hard-sphere chains. II. Average intermolecular correlation functions. *Mol. Phys.*, **73** (1991), pp. 359–373.
- [11] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson y M. Radosz. New reference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29** (1990), pp. 1709–1721.
- [12] Y. Tang y B.C.-Y Lu. Direct calculation of radial distribution function for hard-sphere chains. *J. Chem. Phys.* **105** (1996), pp. 8262–8265.
- [13] J. Chang y H. Kim. Analytical expression for the correlation function of a hard sphere chain fluid. *Mol. Phys.* **96** (1999), pp. 1789–1794.
- [14] H. Liu y Y. Hu. Molecular thermodynamic theory for polymer systems part II. Equation of state for chain fluids. *Fluid Phase Equilib.* **122** (1996), pp. 75–97.
- [15] P.T. Cummings y G. Stell. Statistical mechanical models of chemical reactions analytic solution of models of $A + B \rightleftharpoons AB$ in the Percus-Yevick approximation. *Mol. Phys.* **51** (1984), pp. 253–287.
- [16] P.T. Cummings y G. Stell. Statistical mechanical models of chemical reactions analytic solution of the Percus-Yevick approximation for a model of homogeneous association. *Mol. Phys.* **55** (1985), pp. 33–48.
- [17] T.E. Daubert y R. P. Danner. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Hemisphere, New York, (1989).
- [18] D.M. VonNiederhausen, G.M. Wilson y N.F. Giles. Critical Point and Vapor Pressure Measurements at High Temperatures by Means of a New Apparatus with Ultralow Residence Times. *J. Chem. Eng. Data* **45** (2000), pp. 157–160.
- [19] T. Sawaya, I. Mokbel, N. Ainous, E. Rauzy, C. Berro y J. Jose. Experimental Vapor Pressures of Six n-Alkanes (C21, C23, C25, C27, C29, C30) in the Temperature Range between 350 K and 460 K *J. Chem. Eng. Data* **51** (2006), pp. 854–858.
- [20] S. Budavari, M. J. O’Neil, A. Smith, A. Heckelman, P. E. Kinneary y J. F. Eds. *The Merck Index*, 12th ed.; Merck & Co., Inc.: Whitehouse Station, NJ, (1996).
- [21] O. Fandiño, A. S. Pensado, L. Lugo, M. J. P. Comuñas y J. Fernández. Compressed Liquid Densities of Squalane and Pentaerythritol Tetra(2-ethylhexanoate). *J. Chem. Eng. Data* **50** (2005), pp. 939–946.
- [22] O. Pfohl, S. Petkov y G. Brunner. *Usage of PE. A program to calculate Phase Equilibria*. ISBN3-89675-410-6, (1998).
- [23] S. Bair. *Reference Liquids for Quantitative Elastohydrodynamics: Selection and Rheological Characterization* *Trib. Letters*, (2006), in press
- [24] T. Lafitte, D. Bessieres, M.M. Piñeiro, y J.L. Daridon. Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach. *Journal of Chemical Physics* **124** (2006), pp. 024509-1-16.
- [25] F. Llovel y L.F. Vega. Prediction of thermodynamic derivative properties of pure fluids through the soft-soft equation of state. *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006), pp. 11427–11437.
- [26] S. Dutour, B. Lagourette y J. L. Daridon. High-pressure speed of sound, density and compressibility of heavy normal paraffins: C28H58 and C36H74. *J. Chem. Thermodyn.* **34** (2002), pp. 475–484.
- [27] P.H. van Konynenburg y R.L. Scott. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. A* **298** (1980), pp. 495–540.
- [28] K.A.M. Gasem Jr. y R.L. Robinson. Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C20–C44) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K. *J. Chem. Eng. Data*, **30** (1985), pp. 53–56.

- [29] I. Nieuwoudt y M. Du Rand. Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins. *Journal of Supercritical Fluids*, **22** (2002), pp. 185–199.
- [30] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima y H. Masuoka. Solubility of carbon dioxide in eicosane, docosane, tetracosane, and octacosane at temperatures from 323 to 473 K and pressures up to 40 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, **147** (1998), pp. 181–193.
- [31] S.H. Huang, H.M. Lin y K.C. Chao. Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in n-octacosane. *J. Chem. Eng. Data*, **33** (1988), pp. 143–145.
- [32] H. Sovova, J. Jez y M. Khachatryan. Solubility of squalane, dinonyl phthalate and glycerol in supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilibria* **137** (1997), pp. 185–191.
- [33] I. Swaid, D. Nickel y G.M. Schneider. NIR-Spectroscopic investigations on phase behaviour of low volatile organic substances in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* **21** (1985), pp. 95–112.
- [34] W. J. Schmitt y R. C. Reid. The solubility of paraffinic hydrocarbons and their derivatives in supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Comm.* **64** (1988), pp. 155–176.
- [35] M. A. McHugh, A. J. Seckner y T. J. Yogan. High-pressure phase behavior of binary mixtures of octacosane and carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23** (1984), pp. 493–499.
- [36] K.G. Liphard y G. M. Schneider. Phase equilibria and critical phenomena in fluid mixtures of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane up to 423 K and 100 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **7** (1975), pp. 805–814.

Densidad e índice de refracción de sistemas binarios del líquido iónico BminBF₄ con metanol, 1-3 dicloropropano y carbonato de dimetilo

Manuel Ángel Iglesias Otero, Jacobo Troncoso,
Enrique Carballo y Luis Romani

*Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias de Ourense, Universidad de Vigo, 32004
Ourense.*

e-mail de contacto: jacobotc@uvigo.es

Resumen

Los líquidos iónicos son sales orgánicas, líquidas a temperatura ambiente, no inflamables, con una presión de vapor muy pequeña, que son considerados los disolventes del futuro por ser respetuosos con el medio ambiente. En este trabajo se ha realizado el estudio de mezclas binarias del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][BF₄] con metanol, 1,3 dicloropropano y carbonato de dimetilo. En concreto se han medido densidades e índices de refracción y se ha obtenido la curva de equilibrio líquido-líquido para el sistema binario de [Bmim][BF₄] con carbonato de dimetilo, pues presenta inmiscibilidad parcial a temperaturas próximas a la ambiente. De los datos experimentales se han obtenido el volumen molar de exceso y la desviación del índice de refracción. Los resultados se han interpretado empleando la teoría de termodinámica de mezclas.

1. Introducción

Los líquidos iónicos (LIs) son una gama de compuestos químicos que últimamente han adquirido gran interés científico y tecnológico. Se trata de sales orgánicas, con cationes orgánicos de gran tamaño, derivados comúnmente del imidazolio, de la piridina, de la pirrolidina o del amonio cuaternario, y aniones orgánicos o inorgánicos tales como haluros, tetrafluoroboratos, cloroaluminatos, hexafluorofosfatos, triflatos o alquilsulfatos, entre otros. A temperaturas cercanas a la ambiente se encuentran en estado líquido fundamentalmente debido al gran tamaño del catión que provoca que la energía entre iones de distinta carga sea menor que la existente en sales sólidas. De cualquier manera esta energía de cohesión es muy superior a la que existe entre las moléculas que forman los disolventes comunes, lo que provoca que los líquidos iónicos

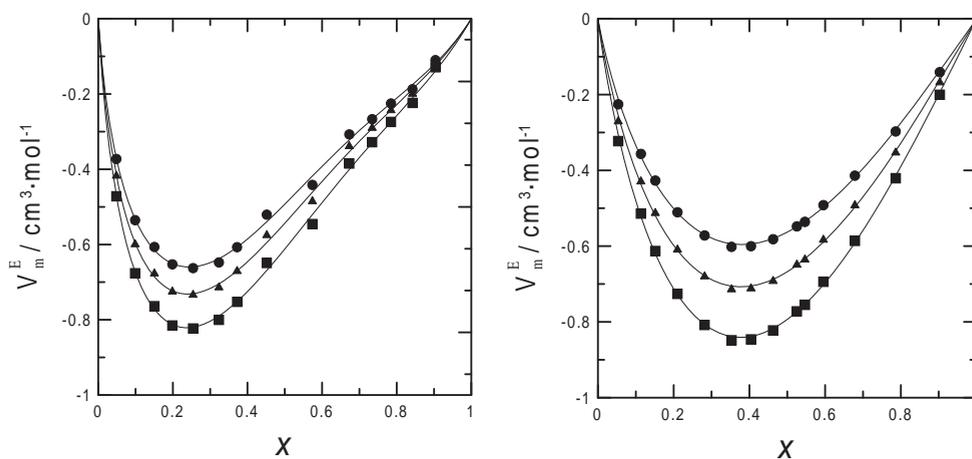


Figura 1: Volúmenes molares de exceso de los sistemas x BmimBF₄ + $(1-x)$ metanol (izquierda) y x BmimBF₄ + $(1-x)$ dicloropropano (derecha), en función de la composición a (●) 293.15, (▲) 308.15 y (■) 323.15 K.

tengan una presión de vapor extremadamente baja (son no volátiles). Principalmente por esta característica se han empezado a utilizar como sustitutos alternativos a los disolventes químicos tradicionales, puesto que con los iónicos se evita tanto la emisión de sustancia hacia la atmósfera como la exposición del personal que lo manipula a vapores tóxicos. Además, debido a que la mayoría de los LIs son no inflamables, la generalización de su uso evitaría los problemas de peligrosidad en el transporte y almacenamiento que habitualmente presentan los disolventes comunes. En la actualidad se están utilizando en múltiples procesos químicos: disolventes en reacciones de síntesis y catálisis y en extracciones líquido-líquido; como fluidos térmicos, lubricantes, en aplicaciones fotovoltaicas y electroquímicas, o en extracciones supercríticas [1-5].

De cara al desarrollo de tecnologías basadas en el uso de los LIs, el estudio de sus propiedades termofísicas se perfila como una tarea fundamental. Aunque estos compuestos se conocen desde el año 1914, en los últimos años se han realizado enormes avances tanto en la síntesis de LIs de elevada pureza como en sus aplicaciones tecnológicas, sin embargo existen grandes carencias en el conocimiento de sus propiedades termofísicas. En este contexto, a pesar de la gran importancia tecnológica que presentan, se han realizado muy pocos estudios de mezclas de líquidos iónicos con otros compuestos polares [6]. Así pues, en este trabajo se han estudiado los sistemas binarios del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, [Bmim][BF₄] con tres compuestos polares: metanol, 1,3 dicloropropano y carbonato de dimetilo. La elección de estos tres líquidos está justificada por el hecho de que representan tres familias diferentes de disolventes ampliamente utilizados: alcoholes, halogenados y carbonatos orgánicos. En concreto se han medido, en todo el rango de composiciones, la densidad en el intervalo de temperaturas 293.15 a 323.15 K y el índice de refracción a 298.15 K. Debido a que el sistema [Bmim][BF₄] + carbonato de dimetilo presenta inmiscibilidad parcial a temperaturas próximas a la ambiente se ha determinado

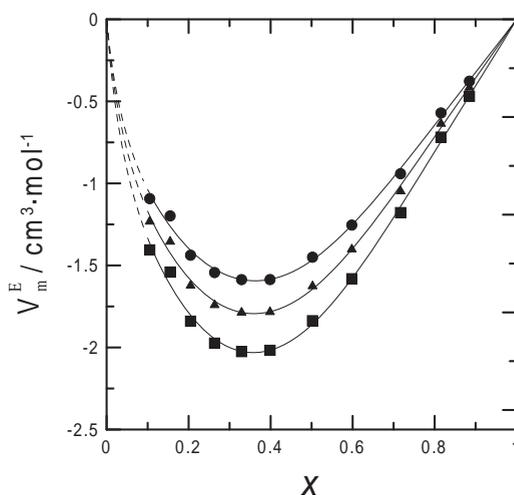


Figura 2: Volumen molar de exceso del sistema x BmimBF₄ + $(1 - x)$ carbonato de dimetilo, en función de la composición a (●) 293.15 K, (▲) 308.15 K y (■) 323.15 K.

también la curva de equilibrio líquido-líquido. De los datos experimentales se han obtenido el volumen molar de exceso en función de la temperatura y la desviación del índice de refracción. Los resultados obtenidos se han interpretado utilizando la teoría de termodinámica de mezclas.

2. Sección experimental

El líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [Bmim][BF₄], ha sido suministrado por Solvent Innovation con una pureza del 99.8 % y en el laboratorio ha sido sometido a un proceso de vacío con el objetivo de eliminar el agua y otros posibles componentes volátiles. En cuanto a las impurezas de carácter iónico, se ha detectado un contenido en fluoruros de 368.7 ppm, un contenidos en cloruros de 265.4 ppm y un contenido en bromuros de 174.1 ppm. El metanol con una pureza del 99.8 %, el 1,3 dicloropropano y el carbonato de dimetilo, con una pureza del 99 % han sido suministrados por Sigma Aldrich.

Las mezclas se han preparado con una balanza de precisión Mettler AE 240 con una sensibilidad de $\pm 10^{-5}$ g. La incertidumbre en la fracción molar se estima en $\pm 10^{-4}$. La densidad se ha medido a presión atmosférica con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA-5000. Este tipo de densímetros consisten en un tubo en forma de U que se rellena con la muestra y se somete a una perturbación periódica mediante un sistema de excitación electrónica, de modo que se comporta como un oscilador armónico amortiguado y forzado. El densímetro se ha calibrado con agua Milli-Q y aire seco. En la metodología habitualmente empleada en este tipo de densímetros, se asume que el tubo vibrante se comporta como un oscilador no amortiguado. Al medir líquidos de alta viscosidad, se produce una amortiguación no despreciable que induce un error en la medida de la densidad, de modo que ésta es mayor que el valor real [7]. Así pues, dado que los líquidos iónicos se caracterizan por su alta viscosidad, hay que tener en cuenta este efecto y corregir el valor de la densidad. El densímetro empleado en este trabajo lleva a cabo esta corrección automáticamente [8]. La densidad se ha

Tabla 1: Densidades experimentales de los sistemas binarios x BmimBF₄ + (1 - x) metanol y 1,3 dicloropropano.

x	T (K)						
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
[Bmim][BF ₄] + metanol, ρ (g cm ⁻³)							
0	0.791247	0.786540	0.781811	0.777058	0.772279	0.767469	0.762623
0.0536	0.877228	0.872733	0.868226	0.863709	0.859180	0.854633	0.850070
0.1135	0.939733	0.935396	0.931044	0.926686	0.922323	0.917953	0.913572
0.1516	0.987253	0.983018	0.978781	0.974541	0.970306	0.966069	0.961828
0.2101	1.021951	1.017798	1.013647	1.009497	1.005354	1.001214	0.997077
0.2817	1.053435	1.049363	1.045292	1.041228	1.037172	1.033125	1.029083
0.3528	1.084197	1.120612	1.116751	1.112905	1.109079	1.105263	1.101463
0.4042	1.101481	1.097550	1.093620	1.089700	1.085793	1.081898	1.078017
0.4626	1.124473	1.148066	1.144301	1.140552	1.136821	1.133105	1.129404
0.5254	1.151835	1.179807	1.176160	1.172522	1.168903	1.165302	1.161715
0.5466	1.168177	1.164466	1.160764	1.157071	1.153395	1.149738	1.146098
0.5955	1.177022	1.173336	1.169661	1.166000	1.162358	1.158732	1.155122
0.6786	1.183467	1.080202	1.076217	1.072244	1.068285	1.064334	1.060392
0.7863	1.190168	1.186540	1.182915	1.179303	1.175711	1.172133	1.168576
0.9028	1.196348	1.192743	1.189148	1.185562	1.181990	1.178436	1.174896
1	1.204882	1.201338	1.197785	1.194235	1.190695	1.187179	1.183677
[Bmim][BF ₄] + 1,3 dicloropropano, ρ (g cm ⁻³)							
0	1.185272	1.179079	1.172874	1.166651	1.160413	1.154153	1.147878
0.0536	1.189917	1.184126	1.178329	1.172519	1.166697	1.160867	1.155028
0.1135	1.193246	1.187796	1.182344	1.176883	1.171422	1.165953	1.160480
0.1516	1.195048	1.189784	1.184516	1.179248	1.173979	1.168709	1.163436
0.2101	1.197348	1.192323	1.187304	1.182286	1.177273	1.172261	1.167255
0.2817	1.199479	1.194708	1.189938	1.185182	1.180429	1.175687	1.170954
0.3528	1.201087	1.196526	1.191977	1.187436	1.182906	1.178390	1.173883
0.4042	1.201937	1.197508	1.193092	1.188685	1.184295	1.179917	1.175552
0.4626	1.202689	1.198410	1.194130	1.189859	1.185604	1.181361	1.177135
0.5254	1.203313	1.199143	1.194985	1.190838	1.186714	1.182597	1.178501
0.5466	1.203509	1.199379	1.195263	1.191159	1.187069	1.182995	1.178936
0.5955	1.203808	1.199759	1.195728	1.191705	1.187699	1.183707	1.179737
0.6786	1.204254	1.200342	1.196435	1.192541	1.188662	1.184802	1.180956
0.7863	1.204658	1.200887	1.197119	1.193364	1.189627	1.185904	1.182198
0.9028	1.204837	1.201199	1.197556	1.193917	1.190301	1.186700	1.183113
1	1.204906	1.201350	1.197796	1.194244	1.190714	1.187196	1.183692

medido en el intervalo de temperaturas 293.15 a 323.15 K cada 5 K. Considerando las particularidades que presenta el [Bmim][BF₄] (altamente higroscópico) se ha estimado una incertidumbre en las medidas de densidad de $1 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

El índice de refracción se ha medido con un refractómetro Mettler Toledo RE 50 a 298.15 K, calibrado con agua Milli-Q. El principio de medida del refractómetro se basa en ley de Snell. Emite un haz de luz sobre una gota de la mezcla y detecta el ángulo de desviación. La incertidumbre en estas medidas se ha estimado en 2×10^{-4} .

Debido a que se comprobó que uno de los sistemas presenta inmiscibilidad parcial en torno a la temperatura ambiente, se ha determinado experimentalmente la curva de equilibrio líquido-líquido por un método turbidimétrico [9]. Se utiliza un vaso de doble fondo cuya temperatura se controla por medio de un baño termostático. El vaso es atravesado por un haz láser e incide sobre un detector conectado a un amplificador. Se introduce en la vasija interior una mezcla homogénea disminuyendo lentamente su temperatura. En el momento en que se alcanza la separación de fases se produce una bajada brusca de la señal proporcionada por el detector (la señal se atenúa un 90 %); en este instante el termómetro, localizado en las proximidades de la muestra, proporciona el valor de la temperatura de separación de fases. Repitiendo el proceso en varias mezclas de diferente concentración se obtiene la curva de equilibrio líquido-líquido. Se ha estimado que la incertidumbre en la determinación de la temperatura de separación de fases es menor de 1 K.

Tabla 2: Densidades experimentales del sistema binario $x \text{ BmimBF}_4 + (1 - x) \text{ carbonato de dimetilo}$.

x	T (K)						
	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15
	[Bmim][BF ₄] + carbonato de dimetilo, ρ (g cm^{-3})						
0	1.069912	1.063335	1.056720	1.050076	1.043401	1.036695	1.029951
0.1051	1.110682	1.105032	1.099368	1.093699	1.088035	1.082366	1.076720
0.1549	1.122491	1.117106	1.111721	1.106330	1.100938	1.095542	1.090137
0.2047	1.134611	1.129515	1.124407	1.119297	1.114192	1.109086	1.103983
0.2633	1.145654	1.140805	1.135950	1.131101	1.126258	1.121421	1.116587
0.3291	1.155950	1.151317	1.146696	1.142083	1.137479	1.132884	1.128301
0.3985	1.165161	1.160732	1.156313	1.151902	1.147505	1.143117	1.138744
0.5021	1.175896	1.171704	1.167512	1.163335	1.159174	1.155027	1.150895
0.598	1.183829	1.179799	1.175773	1.171763	1.167771	1.163796	1.159835
0.7168	1.191714	1.187855	1.183997	1.180155	1.176329	1.172522	1.168728
0.8155	1.196572	1.192826	1.189084	1.185347	1.181628	1.177921	1.174238
0.8848	1.200090	1.196416	1.192747	1.189085	1.185443	1.181820	1.178212
1	1.204969	1.201434	1.197882	1.194333	1.190801	1.187280	1.183775

3. Resultados y discusión

Las tablas 1-2 muestran las densidades ρ de los tres sistemas estudiados. En la tabla 3 se presentan los valores obtenidos para el índice de refracción n_D y en la tabla 4 los datos de la curva de equilibrio líquido-líquido del sistema [Bmim][BF₄] + carbonato de dimetilo. A partir de la densidad y de la fracción molar x , se ha calculado el volumen molar de exceso, V_m^E según la expresión:

$$V_m^E = \frac{1}{\rho} [xM_1 + (1-x)M_2] - \left[x \frac{M_1}{\rho_1} + (1-x) \frac{M_2}{\rho_2} \right], \quad (1)$$

donde M indica peso molecular y los subíndices magnitudes de productor puros. Los volúmenes de exceso de cada sistema, a todas las temperaturas, se han ajustado con la siguiente ecuación del tipo Redlich-Kister [10]:

$$V_m^E = x(1-x) \sum_{i=1}^{i=5} \sum_{j=1}^{j=3} A_{ij} \left(x^{1/2}\right)^{i-1} (T-T_0)^{j-1}, \quad (2)$$

en la que $T_0 = 298.15$ K.

Tabla 3: Índice de refracción de x BmimBF₄ + (1 - x) metanol, 1,3 dicloropropano y carbonato de dimetilo a 298.15 K.

x	n_D	x	n_D	x	n_D
[Bmim][BF ₄] + metanol					
0	1.32663	0.4517	1.40499	0.8423	1.41876
0.0988	1.36343	0.5740	1.41038	0.9038	1.42006
0.1505	1.37350	0.6729	1.41400	1	1.42185
0.2541	1.38942	0.7342	1.41613		
0.3721	1.40104	0.7847	1.41731		
[Bmim][BF ₄] + 1,3 dicloropropano					
0	1.44595	0.3528	1.43591	0.6786	1.42761
0.0536	1.44475	0.4042	1.43447	0.7863	1.42549
0.1135	1.44300	0.4626	1.43298	0.9028	1.42344
0.1516	1.44181	0.5254	1.43139	1	1.42187
0.2101	1.44008	0.5466	1.43085		
0.2817	1.43806	0.5955	1.42959		
[Bmim][BF ₄] + carbonato de dimetilo					
0	1.36638	0.3291	1.40136	0.8155	1.41835
0.1051	1.38229	0.3985	1.40520	0.8848	1.41984
0.2047	1.39258	0.5021	1.40969	1	1.42187
0.2633	1.39717	0.5980	1.41303		
0.3037	1.40001	0.7168	1.41635		

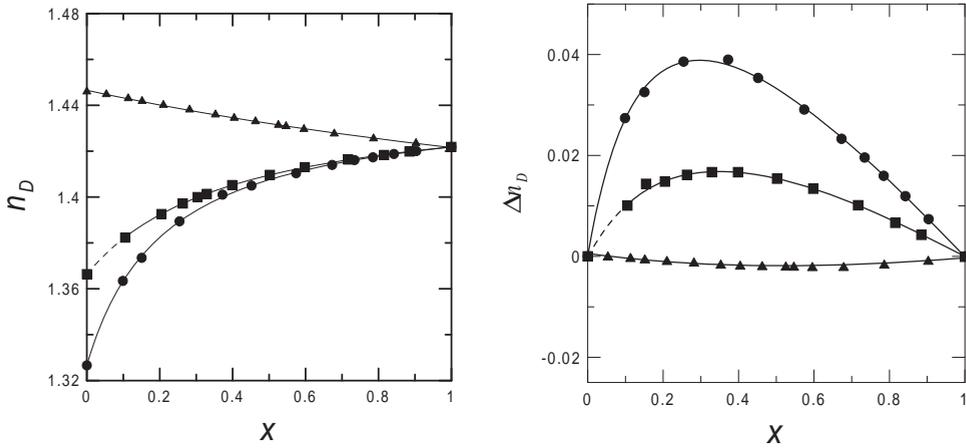


Figura 3: Índice de refracción n_D (izquierda) y su desviación Δn_D (derecha), en función de la composición, en los tres sistemas binarios de BmimBF_4 + (●) metanol, (▲) 1,3 dicloropropano y (■) carbonato de dimetilo a 298.15 K.

Tabla 4: Equilibrio líquido-líquido del sistema $x \text{BmimBF}_4 + (1-x)$ carbonato de dimetilo.

x	T (K)
0.0037	273.7
0.0127	294.1
0.0251	304.4
0.0368	305.6
0.0481	307.3
0.0568	306.0
0.0700	301.0
0.0913	278.7

Los coeficientes de ajuste de la Ec. (2) así como su desviación estándar se muestran en la tabla 5. Los resultados obtenidos para V_m^E , se muestran en las Figuras 1-2. En los tres casos estudiados se obtienen valores de volumen molar de exceso negativos. Estos resultados probablemente se deban a que debido a la intensidad de las interacciones iónicas y a la diferencia de tamaño entre el líquido iónico y los otros compuestos, las moléculas de estos últimos se introducen en los huecos que existen en la estructura iónica del $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ [12]. Por otra parte, es conveniente señalar que en los sistemas $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ + metanol y $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ + 1,3 dicloropropano, V_m^E es significativamente menor que en el sistema $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ + carbonato de dimetilo.

Los valores obtenidos para el índice de refracción se presentan en la Figura 3, panel izquierdo. Se observa una tendencia casi lineal en el caso del sistema $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ + 1,3 dicloropropano, con una descenso paulatino a medida que aumentamos la proporción de líquido iónico. En los otros dos sistemas, $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ + metanol y $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ + carbonato de dimetilo, cuando la concentración del LI en la mezcla es baja ($x < 0.4$), se constata un aumento brusco del valor del índice de refracción a medida que aumenta la proporción de líquido iónico de la mezcla. Para concentracio-

Tabla 5: Coeficientes de ajuste, temperatura de referencia T_0 y desviación estándar de la Ec (2).

A_{ij}	[Bmim][BF ₄] +metanol	[Bmim][BF ₄] +1,3 dicloropropano	[Bmim][BF ₄] +carbonato de dimetilo
A_{11}	-17.65538	-9.21003	-34.49308
A_{12}	-0.12423	-0.10584	-0.21830
A_{13}	-0.00103	-0.00041	-0.00581
A_{21}	61.50876	32.09430	130.69904
A_{22}	0.35625	0.30893	0.66721
A_{23}	0.00423	0.00078	0.03302
A_{31}	-107.22802	-69.06780	-255.18019
A_{32}	-0.38542	-0.55182	-1.16442
A_{33}	-0.00879	-0.00146	-0.07553
A_{41}	99.35136	73.01835	238.22820
A_{42}	0.13837	0.52232	1.05241
A_{43}	0.00908	0.00152	0.07668
A_{51}	-37.52158	-28.61687	-82.63911
A_{52}	0.01350	-0.19344	-0.35703
A_{53}	-0.00372	-0.00056	-0.02881
T_0	298.15	298.15	298.15
σ	0.01174	0.00325	0.03416

Tabla 6: Coeficientes de ajuste y desviaciones estándar de la Ec. (3).

[Bmim][BF ₄]+	B_1	B_2	B_3	σ
+ metanol	1.3266982	6.7393538	4.6732423	0.0004667
+ 1,3 dicloropropano	1.4465255	0.5139909	0.3791195	0.0002616
+ carbonato de dimetilo	1.3662023	3.6433515	2.5232597	0.0001207

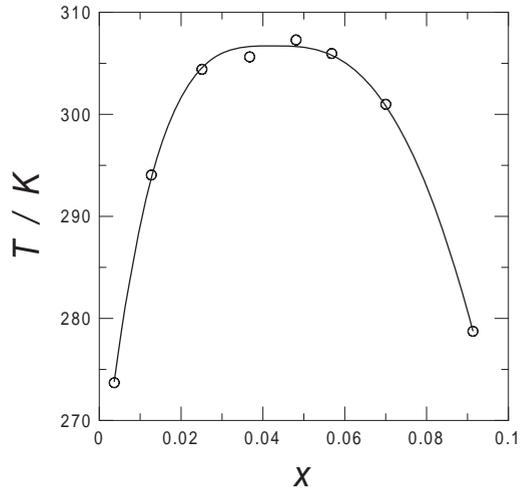


Figura 4: Curva de equilibrio líquido-líquido del sistema x BmimBF₄ + (1 - x) carbonato de dimetilo.

nes mayores, el valor aumenta de manera casi lineal. Los datos se han ajustado según la siguiente expresión:

$$n_D = \frac{B_1 + B_2x}{1 + B_3x} \quad (3)$$

Los valores de los coeficientes B_i se presentan en la tabla 6. En la Figura 3 (panel derecho), en la que se presentan las desviaciones Δn_D respecto a un comportamiento puramente lineal se puede observar más claramente las tendencias antes señaladas. Donde Δn_D se ha calculado según:

$$\Delta n_D = n_D - x n_{D1} - (1 - x) n_{D2} \quad (4)$$

Por último, en la Figura 4 se presenta el equilibrio líquido-líquido (diagrama de fases) para el sistema con carbonato de dimetilo. La curva es extremadamente asimétrica (fracción molar crítica en torno a 0.05). Estos datos se han ajustado a la siguiente expresión [11]:

$$T = T_c + k |y - y_c|^{1/\beta} \quad (5)$$

donde

$$y = \frac{\gamma x}{1 + x(\gamma - 1)}, \quad y_c = \frac{\gamma x_c}{1 + x_c(\gamma - 1)},$$

siendo T_c la temperatura crítica y x_c la fracción molar crítica. Los valores de los parámetros han sido: $T_c = 306.7$ K, $x_c = 0.0423$, $k = -9150.69$ y $\gamma = 4.91$.

4. Conclusiones

En los tres sistemas analizados se han obtenido valores negativos de volumen molar de exceso, siendo los valores del sistema [Bmim][BF₄] + carbonato de dimetilo significativamente mayores en valor absoluto. En cuanto al índice de refracción

respecto a la composición, se ha observado un comportamiento casi lineal en el sistema [Bmim][BF₄] + 1,3 dicloropropano, y una desviación de la linealidad bastante acusada en los sistemas restantes. Por último, se ha obtenido la curva de equilibrio líquido-líquido del sistema [Bmim][BF₄] + carbonato de dimetilo que ha resultado ser altamente asimétrica.

Bibliografía

- [1] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis Chem. Rev. **99** (1999), pp 2071-2083.
- [2] J.G. Huddleston, H. D. Willauer, R.P. Swatloski, A. E. Visser, R.D. Rogers. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction Chem. Commun. (1998), pp 1765-1766.
- [3] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.G. Reddy, R.D. Rogers, Heat capacities of ionic liquids and their applications as thermal fluids. *Acs Symposium Series*, **856** (2003), pp 121-133.
- [4] C.Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem. Commun* (2001), pp 2244-2245.
- [5] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts *Inorg. Chem.* **35** (1996), pp 1168-1178.
- [6] J. Wang, Y. Tian, Y. Zhao, K. Zhuo. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N- dimethylformamide. *Green Chemistry.* **5** (2003), pp 618-622.
- [7] S. J. Ashcroft, D. R. Booker, J. C. Robin Turner. Density measurement by oscillating tube. Effects of viscosity, temperature, calibration and signal processing *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**,(1990) pp. 145 – 149.
- [8] D. Fitzgerald. Technical assessment of the Anton Paar DMA 5000 density meter. January 10, 2000, H&D Fitzgerald Ltd. CEfn Du, Tremeirchion, St. Asaph, LL 17 0US, UK; www.density.co.uk
- [9] D. Beysens. Coexistence curve of the binary mixture nitroethane-isooctane *J. Chem Phys.* **71** (1979) pp 2557-2565.
- [10] O.Redlich, A.T. Kister. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions *Ing. Eng. Data* **40** (1948), pp 345-348.
- [11] C. A. Cerdeiriña, C. A. Tovar, E. Carballo, J. Troncoso, L. Romaní. Effect of Molecular Structure on the Thermodynamics of Nitromethane+Butanol Isomers Near TheUpper-Critical Point *Int. J. Thermophys.* **21**, (2000), pp 1419-1437.

Desviación de la idealidad de sistemas binarios de líquidos iónicos que presentan un ion común

Jacobo Troncoso, Paloma Navia, Gonzalo García-Miaja y Luis Romání
*Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias de Ourense, Universidad de Vigo, 32004
Ourense*

e-mail de contacto: jacobotc@uvigo.es

Resumen

Existe actualmente una considerable cantidad de trabajos dedicados al estudio de propiedades termofísicas de líquidos iónicos puros, que contrasta con la escasez de datos disponibles para sus mezclas. Las mezclas de líquidos iónicos aumentan enormemente la ya amplia especificidad de estos compuestos como disolventes, debido a las ilimitadas combinaciones que surgen de la posibilidad de mezclar dos o más líquidos iónicos (LIs). En este trabajo, con el objeto de evaluar las desviaciones de la mezcla ideal que presentan los sistemas binarios formados por líquidos iónicos, se han medido entalpías de exceso y volúmenes molares de exceso de mezclas binarias de LIs con un ión común; dos sistemas con anión común, $([C_6mim] + [C_2mim]) [BF_4]$ y $([C_6mim] + [C_4mim]) [BF_4]$, y otros dos que contienen catión común, $[C_4mim] ([BF_4] + [MeSO_4])$ y $[C_4mim] ([BF_4] + [PF_6])$. Los resultados se han interpretado en base a argumento ampliamente empleados en Termodinámica de mezclas.

1. Introducción

En la última década, la atención dedicada al estudio de los líquidos iónicos a temperatura ambiente ha aumentado exponencialmente. Estos compuestos son sales líquidas formadas por un catión orgánico y por un anión orgánico o inorgánico. Habitualmente los cationes son derivados del imidazol, de la piridina, de la pirrolidina o del amonio cuaternario. Con respecto a los aniones, los más frecuentes son haluros, cloroaluminatos, tetrafluoroboratos, hexafluorofosfatos, triflato y alquilsulfatos. Debido a su carácter iónico, estos líquidos presentan propiedades singulares, entre las que cabe destacar su baja presión de vapor, alta conductividad eléctrica y gran poder de disolución, y a diferencia de otros compuestos iónicos, presentan una alta estabilidad térmica y escasa inflamabilidad. Por otra parte, existe una enorme cantidad de posibles líquidos iónicos, ya que se pueden realizar multitud de combinaciones entre los distintos cationes y aniones, lo que permite elegir un líquido iónico en concreto

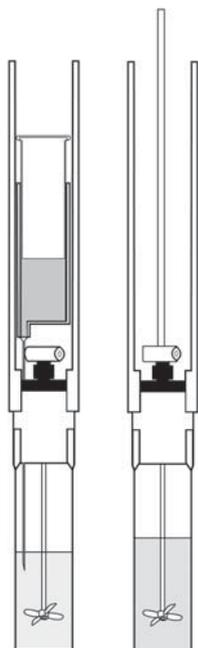


Figura 1: Célula Experimental para la nueva metodología.

que cumpla las exigencias requeridas para una aplicación determinada. Por todo esto, estos compuestos han despertado gran interés como alternativa a los disolventes tradicionales, en prácticamente todos los procesos químicos industriales.

Tanto desde el punto de vista de la ciencia aplicada como de la fundamental, el estudio de las propiedades termofísicas de los líquidos iónicos presenta gran interés. Sin embargo esta tarea resulta bastante compleja. Uno de los problemas más importantes es que sus impurezas afectan de manera dramática a las propiedades termofísicas. Debido a esto, y aunque la pureza de los líquidos iónicos sea alta, aparecen diferencias muy acusadas entre los datos de distintos autores, mucho mayores que las habitualmente encontradas para disolventes comunes [1]. Este no es el único problema; la alta viscosidad que presentan dificulta significativamente la determinación de ciertas propiedades termofísicas de estos líquidos. A pesar de todo esto, en la actualidad existen una gran cantidad de trabajos dedicados al estudio de las propiedades termofísicas de LIIs puros, que contrasta con la escasez de datos disponibles para mezclas de estos compuestos. Es conveniente señalar que las mezclas de LIIs aumentan enormemente la ya amplia especificidad de estos compuestos, ya que habría ilimitadas combinaciones que surgen de mezclar dos o más LIIs. Existen dos trabajos dedicados a estas mezclas en los que se estudiaron únicamente propiedades volumétricas, obteniéndose un comportamiento de mezcla muy cercano al ideal [2,3]. En el presente trabajo se ha realizado un análisis más amplio de las propiedades termofísicas para sistemas binarios de LIIs determinando, además de propiedades volumétricas, entalpías de exceso. Los sistemas seleccionados han sido dos sistemas binarios con anión común, $[\text{C}_6\text{mim}] + [\text{C}_2\text{mim}] [\text{BF}_4]$ y $[\text{C}_6\text{mim}] + [\text{C}_4\text{mim}] [\text{BF}_4]$, y otros dos que contienen catión común, $[\text{C}_4\text{mim}] ([\text{BF}_4] + [\text{MeSO}_4])$ y $[\text{C}_4\text{mim}] ([\text{BF}_4] + [\text{PF}_6])$. Se ha medido para

todo el intervalo de composición la entalpía y el volumen de exceso a partir de la densidad, a la temperatura de 303.15 K, para lo que fue necesario realizar modificaciones a la metodología experimental clásica. Los resultados se han interpretado empleando argumentos comúnmente utilizados en la Termodinámica de mezclas.

2. Sección experimental

Los líquidos iónicos seleccionados han sido: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$), tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$) y metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_4]$), suministrados por Solvent Innovation con purezas del 99.85 %, 99 %, 99.7 %, 99.6 % y 99.0 %, respectivamente. Estos líquidos se han sometido a un proceso de vacío durante 48 horas, que permitió eliminar la mayor parte del agua y de los componentes volátiles. Para ello se ha empleado una bomba de alto vacío Edwards RV3, conectada a una línea en la que se acoplan los matraces donde se alojan los líquidos, que disponen de un agitador magnético que acelera la evacuación de los componentes volátiles. Además, estos matraces se sumergieron en un baño de agua 333.15 K que facilitó la evaporación de estas impurezas [4].

La entalpía de exceso se ha determinado en un microcalorímetro Calvet que detecta flujos de calor muy pequeños por efecto Seebeck [5-6]. Debido a la alta viscosidad de los líquidos iónicos, el proceso de mezcla es muy lento por lo que la metodología experimental clásica [7] se ha modificado. Por todo ello se ha diseñado una nueva célula que permite la agitación (Figura 1). La experiencia se realiza introduciendo en la célula una cantidad determinada por pesada de uno de los líquidos iónicos de la mezcla. La célula se acopla a un tubo de PVC mediante una pieza de teflón de doble rosca; esta pieza tiene un pequeño agujero y encima del mismo se pone una pastilla de silicona que se perfora empleando la aguja de la jeringuilla, en la que se aloja la cantidad escogida del otro componente de la mezcla. La pieza de teflón está atravesada por una varilla metálica en cuyo extremo inferior se encuentra una hélice, mientras que en su extremo superior se localiza un enganche que se fija a una barra metálica para agitar la mezcla desde el exterior del microcalorímetro. Se realizan dos experiencias para cada muestra; en la primera el calor desprendido se debe tanto a la mezcla de los líquidos como a la agitación de la muestra. El debido a la agitación se obtiene en una segunda experiencia, en la que se agita la mezcla ya homogénea durante un tiempo igual al empleado en la primera experiencia. El calor de agitación obtenido de esta forma se resta al de la primera experiencia y se consigue así el calor de mezcla a partir del que se halla la entalpía de exceso. Los LIs en cada experiencia se dosifican para que el volumen final de la mezcla sea de unos 7 ml en todos los casos.

Con el objeto de estimar la incertidumbre que induce el calor de agitación en las medidas, se han realizado distintas pruebas con diferentes tiempos de agitación para los sistemas estudiados. Se ha observado que este calor y el error inducido aumentan con el tiempo de agitación. Además, no existe correlación entre la viscosidad de los líquidos y el calor de agitación, lo que sugiere que éste es provocado en su mayor parte por rozamiento de las partes móviles del sistema de agitación (varillas, hélice) con las estáticas (paredes del tapón, tubo de PVC); de hecho se produce un desgaste

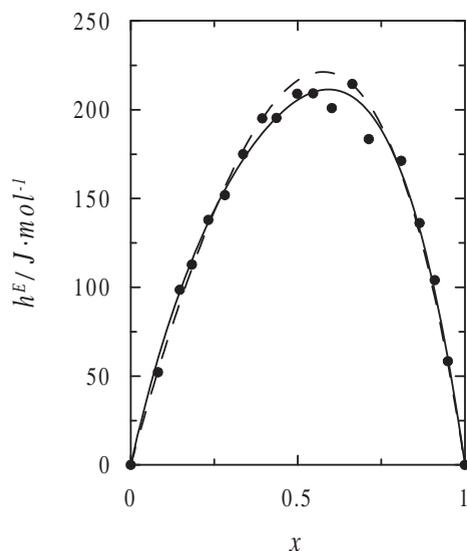


Figura 2: Entalpías molares de exceso del sistema x ciclohexano + $(1 - x)$ n-hexano a 298.15 K (●) datos experimentales; (—) ecuación de ajuste; (---) ecuación bibliográfica [8] (Gill y Chen 1972).

observable en dichos componentes. Esto explica además que experiencias realizadas en fechas cercanas presenten calores de agitación más próximos entre sí que los obtenidos en experimentos más alejados en el tiempo. Para comprobar la fiabilidad de este nuevo método se ha medido entalpías de exceso del sistema binario de referencia Ciclohexano-Hexano. Se han comparado los datos experimentales con la ecuación propuesta por Gill y Chen (Figura 2) [8]. Teniendo en cuenta los factores arriba indicados se ha estimado una incertidumbre en h^E menor que el 5%.

Las densidades de mezclas de LIs se han determinado en un densímetro Anton Paar formado por dos módulos: el DMA-602, que contiene la célula de medida, y el mPDS 2000 v3 que mide el periodo de oscilación. La temperatura de la célula se ha controlado con un termostato de circulación de la casa PolyScience, modelo 9110, conectado a una sonda Pt100 situada en las proximidades de la muestra que mide la temperatura con una incertidumbre de ± 0.01 K. La mezcla de los LIs se realiza con ayuda de un agitador magnético en un matraz en el que se hace vacío durante cierto tiempo para eliminar el agua. La alta viscosidad de los LIs produce un efecto de amortiguamiento en la célula de medida, que no se puede despreciar, e induce un error $\Delta\rho(\eta)$ que hay que corregir [9-10]. Para ello, es necesario conocer las viscosidades de las muestras, obtenidas de la bibliografía [11]. El densímetro se ha calibrado con Agua Milli-Q y tetracloroetileno, ya que los LIs tienen densidades comprendidas entre 1.1 y 1.3 g·cm⁻³ [12]. La incertidumbre estimada para la determinación de la densidad de las muestras fue de $\pm 4 \times 10^{-4}$ g·cm⁻³. Todas las pesadas se han realizado en una balanza Mettler AE-240 con una precisión de $\pm 10^{-4}$ g, lo que supone un error en la fracción molar de $\pm 10^{-4}$.

Tabla 1: Entalpías molares de exceso a 303.15 K.

x	h^E (J mol ⁻¹)	x	h^E (J mol ⁻¹)	x	h^E (J mol ⁻¹)	x	h^E (J mol ⁻¹)
([C ₆ mim]+[C ₂ mim])([BF ₄])				([C ₆ mim]+[C ₄ mim])([BF ₄])			
0.0352	37	0.4106	310	0.1071	17	0.5499	67
0.1856	162	0.4433	287	0.2572	62	0.6548	58
0.2339	214	0.6006	242	0.3454	66	0.7573	41
0.2862	252	0.8121	159	0.4453	62	0.8925	16
0.3459	288	0.9348	28	0.5099	61	-	-
0.3504	295	-	-				
([C ₄ mim])([BF ₄]+[MeSO ₄])				([C ₄ mim])([BF ₄]+[PF ₆])			
0.0780	-73	0.5475	-367	0.1066	-37	0.6024	-136
0.2142	-203	0.7088	-260	0.2935	-68	0.6470	-103
0.3533	-297	0.7019	-286	0.4424	-105	0.7973	-76
0.4511	-343	0.8096	-201	0.5030	-125	0.8968	-30
0.5674	-362	0.9006	-100				

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran las entalpías de exceso para los cuatro sistemas estudiados a la temperatura de 303.15 K. En la Tabla 2 se presentan los datos experimentales de densidades para los cuatro sistemas a la temperatura de 303.15 K obteniéndose los volúmenes molares de exceso a partir de la siguiente expresión:

$$v^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (1)$$

siendo x_1 y x_2 fracciones molares de los líquidos 1 y 2, M_1 y M_2 las masas molares de los mismos, ρ_1 y ρ_2 sus densidades y ρ la densidad de la mezcla. Todos los volúmenes molares de exceso y las entalpías han sido ajustados a la ecuación del tipo Redlich-Kister:

$$x^E = x(1-x) \sum_{i=1}^m A_i (2x-1)^{i-1} \quad (2)$$

Los coeficientes de ajuste de los datos de entalpías de exceso y volúmenes molares de exceso para los sistemas estudiados y las desviaciones estándar correspondientes se presentan en la Tabla 3.

Se puede observar que h^E en valor absoluto es menor a 500 J mol⁻¹ en todos los casos, lo que indica que su comportamiento es bastante próximo al ideal. Además se observa que los sistemas que presentan un anión común (Figuras 3a y 3 b) tienen h^E positivas mientras que los de catión común (Figuras 3c y 3d) muestran h^E negativas. En el proceso de mezcla, la entalpía de exceso se relaciona con la destrucción neta de interacciones. Así pues, las entalpías positivas sugieren que las interacciones entre componentes distintos son más débiles que entre iguales, mientras que las negativas

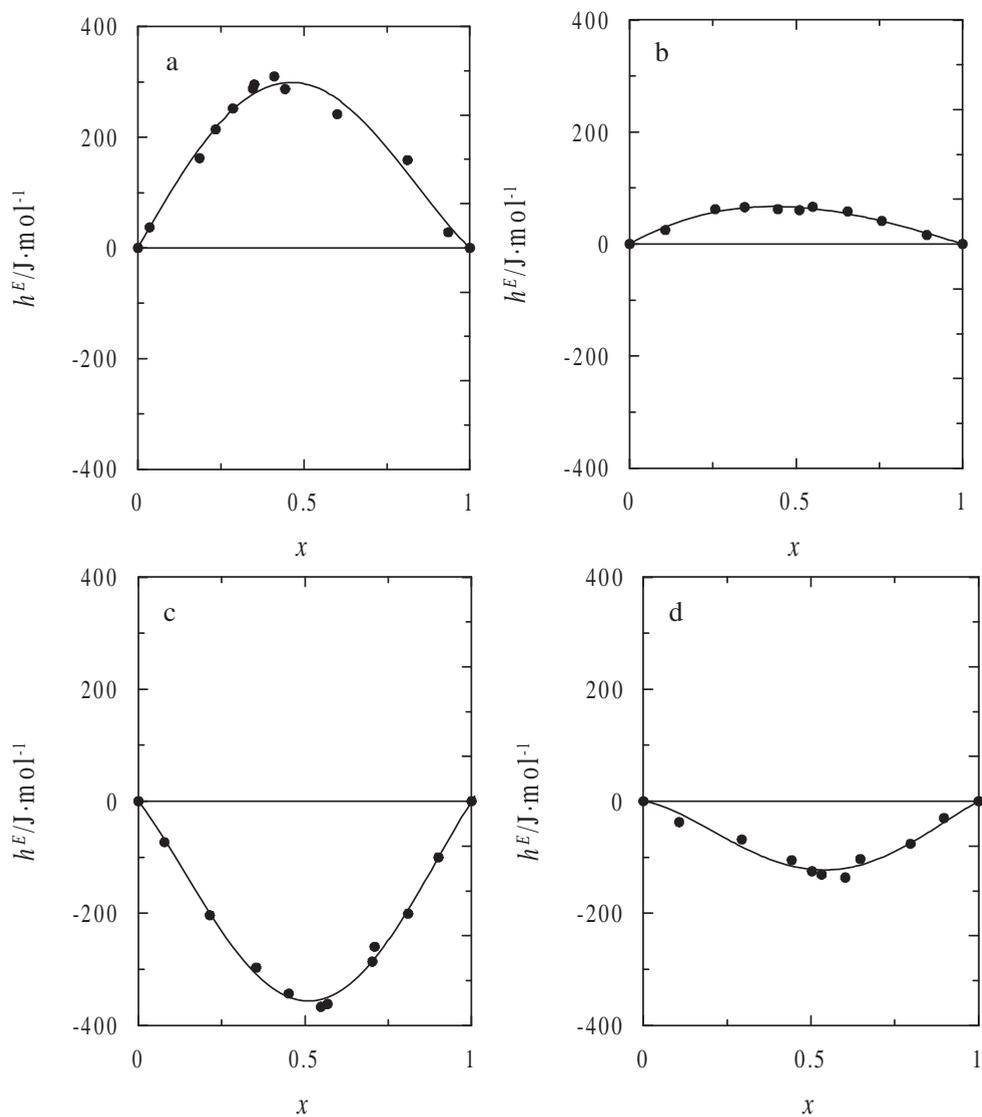


Figura 3: Entalpías molares de exceso a 303.15 K de los sistemas con un ión común: (a) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ (b) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ (c) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_4]$ y (d) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$; (●) Datos experimentales; (—) ecuación de ajuste.

Tabla 2: Densidades a 303.15 K.

x	ρ g cm ⁻³	x	ρ g cm ⁻³	x	ρ g cm ⁻³	x	ρ g cm ⁻³
([C ₆ mim]+[C ₂ mim])([BF ₄])				([C ₆ mim]+[C ₄ mim])([BF ₄])			
0	1.2757	0.5540	1.1909	0	1.1980	0.5617	1.1643
0.0978	1.2579	0.5939	1.1860	0.1083	1.1909	0.6398	1.1600
0.1484	1.2495	0.6855	1.1749	0.1910	1.1859	0.7924	1.1522
0.2070	1.2400	0.8197	1.1600	0.4020	1.1733	0.8970	1.1470
0.2941	1.2266	0.8804	1.1538	0.4450	1.1710	0.9460	1.1445
0.3994	1.2114	0.9455	1.1473	0.4953	1.1681	1	1.1417
0.4474	1.2047	1	1.1423				
0.5062	1.1970	-	-				
([C ₄ mim])([BF ₄]+[MeSO ₄])				([C ₄ mim])([BF ₄]+[PF ₆])			
0	1.2046	0.6026	1.2011	0	1.1981	0.4999	1.2846
0.1209	1.2040	0.6480	1.2008	0.0568	1.2082	0.5974	1.3006
0.2166	1.2036	0.6934	1.2004	0.1034	1.2167	0.6928	1.3159
0.3057	1.2030	0.7813	1.1998	0.2095	1.2355	0.8330	1.3383
0.4060	1.2024	0.9005	1.1988	0.3012	1.2512	0.8877	1.3466
0.4358	1.2022	0.9363	1.1984	0.3825	1.2650	0.9450	1.3554
0.5118	1.2017	0.9683	1.1983	0.4647	1.2789	1	1.3639
0.5412	1.2015	1	1.1979				

indican lo contrario. En los sistemas con anión común estudiados la estructura del catión sólo varía en la longitud de la cadena alquílica, en concreto en la posición 3 del imidazolio, por lo que cabe suponer que únicamente cambiaría la parte dispersiva del potencial de interacción, aumentando con la cadena alquílica. Así pues, las interacciones entre dos cationes iguales de cadena larga serían más fuertes que las existentes entre cationes distintos y cationes iguales de cadena corta. Esto sugiere que en el proceso de mezcla se produce un debilitamiento de las interacciones existentes entre los iones que forman el líquido, lo que se traduce en entalpías positivas. Además, a medida que la diferencia entre las cadenas alquílicas es mayor, se esperan valores de h^E más grandes, tal como se observa en los datos experimentales, pues las interacciones que aparecen entre cationes distintos se hacen más débiles en comparación con las existentes entre cationes iguales de cadena larga. Los resultados experimentales se asemejan a los obtenidos para las mezclas binarias de compuestos moleculares de la misma serie homóloga, tales como alcanos o alcoholes, lo que avala los argumentos expuestos. En lo que concierne a las mezclas de catión común, la complejidad de las fuerzas intermoleculares implicadas hace que no exista un símil sencillo, equivalente al empleado para los sistemas de catión común. Únicamente se puede decir que los valores negativos de las h^E sugieren que las interacciones entre distintos aniones son más fuertes que entre los aniones de la misma especie.

Tal como muestra la Figura 4, los valores de v^E son muy pequeños, lo que es compatible con un comportamiento de mezcla cercano al ideal. Además, se observa

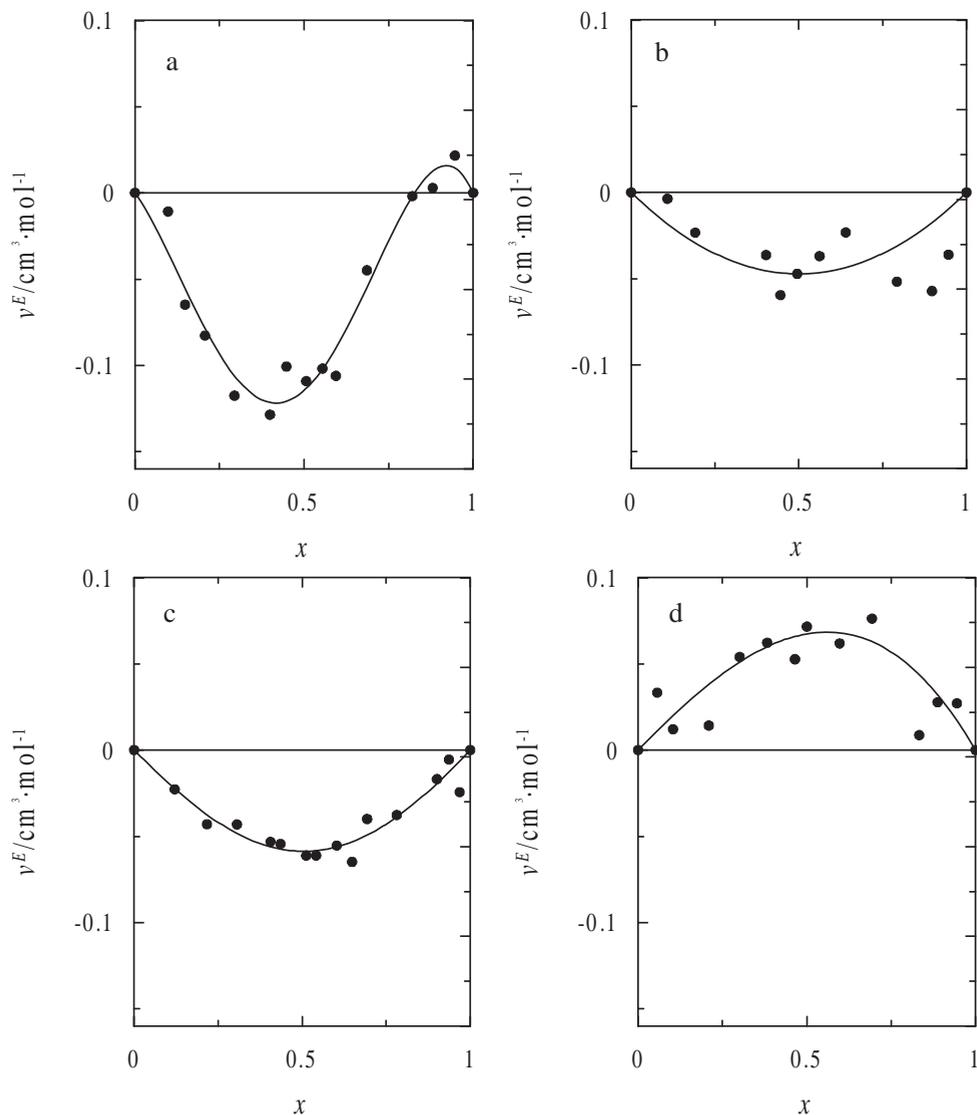


Figura 4: Volúmenes molares de exceso a 303.15 K de los sistemas con un ión común: (a) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ (b) $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ (c) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_4\text{mim}][\text{MeSO}_4]$ y (d) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] + [\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$; (●) Datos experimentales; (—) ecuación de ajuste.

Tabla 3: Coeficientes de ajuste A_i de la ecuación 2 y desviación estándar, para h^E y v^E de los sistemas estudiados.

	A_1	A_2	A_3	s	A_1	A_2	A_3	s
	([C ₆ mim]+[C ₂ mim])([BF ₄])				([C ₆ mim]+[C ₄ mim])([BF ₄])			
h^E (J mol ⁻¹)	1187	-249	-380	18	262.7	-75.7	-	4
v^E (cm ³ mol ⁻¹)	-0.46	0.35	0.54	0.013	-0.19	-	-	0.020
	([C ₄ mim])([BF ₄]+[MeSO ₄])				([C ₄ mim])([BF ₄]+[PF ₆])			
h^E (J mol ⁻¹)	-1.4	-82	578	12	-486	-118	270	13
v^E (cm ³ mol ⁻¹)	-0.23	-0.01	0.03	0.008	0.27	0.07	-	0.019
	Ciclohexano-Hexano							
h^E (J mol ⁻¹)	822	242	254	7				

que en el sistema [C₄mim] [BF₄]+ [C₄mim] [PF₆] (Figura 4d) los valores de v^E son positivos, mientras que para los demás sistemas v^E son negativos. Los resultados obtenidos para los sistemas con anión común ([C₆mim] [BF₄] + [C₂mim] [BF₄]) y ([C₆mim] [BF₄] + [C₄mim] [BF₄]) (Figuras 4a y 4b) se han comparado con otros sistemas de cationes [C_nmim] y con el anión bis-trifluorometilsulfonilamida ([NTf₂]) [2] observándose que no coinciden en absoluto (v^E negativos en este trabajo y positivos para [2]). Una posible explicación a este hecho podría darse a partir de la observación de la densidad de los LIs con anión [BF₄], bastante más pequeña que los de anión [NTf₂]. Esto hace que el volumen libre disponible sea superior para los de anión [BF₄], lo que puede implicar fenómenos de empaquetamiento que no tienen lugar para los LIs de anión [NTf₂]. El sistema [C₄mim] [BF₄]+ [C₄mim] [PF₆] (Figura 2d) se ha podido comparar con datos de la bibliografía [2]. En este trabajo se obtiene a $x = 0.5$ $v^E = 0.08 \pm 0.03$ cm³ mol⁻¹ frente al determinado en [2]: $v^E = 0.12 \pm 0.02$ cm³ mol⁻¹. La concordancia entre ambos valores es satisfactoria, teniendo en cuenta la incertidumbre que inducen las impurezas en la determinación de la densidad de los LIs. Estos resultados avalan la idoneidad de la metodología empleada para el estudio de propiedades volumétricas de LIs.

4. Conclusión

Con el objetivo de determinar las desviaciones de la mezcla ideal que presentan las mezclas de líquidos iónicos se han determinado las entalpías y los volúmenes de exceso para una serie de sistemas binarios formados por LIs. Ha sido necesario emplear una nueva metodología para la determinación experimental de las entalpías de exceso de los líquidos iónicos, dada la gran dificultad del proceso de mezcla por su alta viscosidad. En lo que concierne a la determinación del volumen de exceso, que se obtiene a partir de la densidad, ha sido necesario corregir el error que se produce al medir líquidos de alta viscosidad. Los resultados obtenidos indican que el comportamiento de mezcla tanto en lo que se refiere a la entalpía como al volumen es cercano al ideal.

Bibliografía

- [1] Troncoso, J. Cerdeiriña, C. A., Sanmamed, Y. A., Román, L. y Rebelo, L. P. N., Thermodynamic properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Density, Heat Capacities, and Enthalpies of fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂] J. Chem. Eng. Data , 2006,51, 1856-1859.
- [2] Canongia Lopes, J. N., Cordeiro, T. C., Esperança, J. M. S. S., Guedes, H. J. R., Huq, S., Rebelo, L. P. N. y Seddon, K. R. Deviations from ideality of two ionic liquids containing a common ion. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 3519-3525.
- [3] Torres, M.-J., Ph. D. Thesis, The Queen's University of Belfast, Belfast, 2001.
- [4] Seddon, K. R., Stark, A., Torres, M. J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, Pure Appl. Chem.2000, 72, 2275-2287.
- [5] Calvet, E. y Prat, H., Microcalorimetrie. Aplicacions Physico-Chimiques et Biologiques, Masson et Cie, 1956.
- [6] Paz Andrade, M. I., Les developpements recents de la microcalorimetrie et de la thermogenese. Editions du CNRS, Paris 1967.
- [7] Paz Andrade, M. I., Jimenéz, E. y Hernandez, C. New assembly for microcalorimetric determinations. Application to the study of the heat mixing of the butanol-1,2,3-propanetriol system at 25.deg. An. R. S. E. Fis. Quim., 1972, 68,33-6.
- [8] Gill, S. U. y Chen, Y. J., Rapid Response flow Microcalorimeter Rev. Sci. Instrum. 1972, 43, 774-776.
- [9] Sanmamed, Y.A., Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias de Ourense 2006.
- [10] Ashcroft, S. J., Booker, D. R. and Turner, J. C. R. J. Density Measurement by Oscillating Tube. Effects of Viscosity, Temperature, Calibration and Signal Processing. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990, 86. 145-149.
- [11] Navia, P., Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias de Ourense 2006.
- [12] Fitzgerald, D. Technical assessment of Anton Paar DMA 5000 density meter. January 10, 2000, H & D Fitzgerald Ltd, CEfn Du, Tremeirchion, St. Asaph, LL 17 0US, UK; www.density.co.uk.

Estudio experimental y teórico de la variación de la viscosidad de mezcla del sistema ternario propanoato de propilo + hexano + etilbenceno a 25.00 °C

Montserrat Domínguez-Pérez, Sonia Freire, Juan Vila, Luisa Segade,
Oscar Cabeza, Carlos Franjo y Eulogio Jiménez

*Dpto. Física, Facultade de Ciencias,
Universidade da Coruña, 15071 A Coruña.*

e-mail de contacto: mdominguez@udc.es

Resumen

En este trabajo se presentan las medidas experimentales de la viscosidad dinámica de la mezcla ternaria {propanoato de propilo + hexano + etilbenceno} a 25.00 °C y presión atmosférica. Al mismo tiempo, se muestran las correspondientes mezclas binarias que no han sido publicadas anteriormente. A partir de los valores de la viscosidad dinámica se ha calculado la variación de la viscosidad dinámica de mezcla tanto para las mezclas binarias como para la ternaria. Por último, se aplicarán diversas ecuaciones empíricas a las mezclas objeto de estudio.

1. Introducción

Este trabajo pretende ser una pequeña contribución al estudio de la viscosidad dinámica de mezcla que se viene realizando en nuestro laboratorio [1]. Así, en él se presentan las medidas experimentales de la variación de la viscosidad dinámica de mezclas binarias y ternaria de los compuestos propanoato de propilo, hexano y etilbenceno a 25.00 °C y presión atmosférica. La mezcla binaria propanoato de propilo + hexano ha sido publicada anteriormente [1]. Para obtener la viscosidad dinámica de los líquidos, se usó un viscosímetro capilar y un densímetro de tubo vibrante que proporcionaron, respectivamente, la viscosidad cinemática y la densidad de los mismos. Por último se aplicaron a los sistemas binarios diferentes ecuaciones empíricas, en concreto las de Grunberg-Nissan [2], McAllister [3], Ausländer [4] y Teja-Rice [5,6]. Y para el sistema ternario se aplicaron diversas ecuaciones de predicción empírica, por un lado las ecuaciones simétricas de Jacob-Fitzner [7], Kohler [8], Colinet [9], Chou [10] y Knobloch-Schwartz [11] y por otro las asimétricas de Tsao-Smith [12], Toop [13], Scatchard [14], Hillert [15], y Mathieson-Thynne [16].

Tabla 1: Viscosidad dinámica de los líquidos puros a 25.00 °C.

Sustancia	$\eta_{\text{experimental}}$ (mPa s)	$\eta_{\text{bibliografía}}$ (mPa s)
Propanoato de propilo	0.6410	0.6409[17]
n-hexano	0.2973	0.2968[18]
Etilbenceno	0.6369	0.6373[19]

2. Parte experimental y resultados

Los compuestos empleados en este trabajo fueron suministrados por Aldrich y Fluka, siendo su pureza: propanoato de propilo (Sigma-Aldrich, = 99%), hexano (Fluka, $\geq 99.5\%$) y etilbenceno (Fluka, $\geq 99\%$). Todos los productos fueron desgasificadas por ultrasonidos y se guardaron con tamiz molecular Sigma Union Carbide de 0.4 nm.

Todas las mezclas fueron preparadas por pesada empleando para ello una balanza Mettler AT 201, siendo su sensibilidad de 1×10^{-8} kg. La medida experimental de la viscosidad cinemática fue realizada mediante un viscosímetro automático Schott-Geräte termostatzado a 25.00 ± 0.01 °C. La precisión obtenida fue de 5×10^{-4} mm²s⁻¹. Para calcular la viscosidad dinámica multiplicamos el valor de la viscosidad cinemática por el valor de la densidad de la mezcla, que medimos con un densímetro Anton Paar DMA 60/602, también termostatzado a 25.00 ± 0.01 °C, cuya sensibilidad es de 2×10^{-6} g cm⁻³. Las viscosidades dinámicas de los compuestos puros se muestran en la Tabla 1, junto con los valores encontrados en la bibliografía.

A partir de los datos de viscosidad dinámica de los compuestos puros y de las distintas mezclas se calculó la variación de la viscosidad de mezcla, $\Delta\eta$, según la ecuación:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^N x_i \eta_i \quad (1)$$

donde η es la viscosidad dinámica de la mezcla, η_i es la viscosidad dinámica del componente puro i , x_i es su correspondiente fracción molar en la mezcla y N es el número de componentes. La precisión estimada para $\Delta\eta$ es de 1×10^{-3} mPa s. En la Tabla 2, se muestran los valores de la variación de la viscosidad dinámica de mezcla para los sistemas binarios estudiados en este trabajo, a excepción del sistema propanoato de propilo + hexano, que como ya se ha mencionado anteriormente, ha sido publicado con anterioridad por nuestro grupo de investigación [1].

La variación de la viscosidad dinámica de mezcla para cada sistema binario ha sido ajustada mediante una ecuación polinómica del tipo Redlich-Kister [20]:

$$\Delta\eta = x_1 x_2 \sum_{K=0}^m A_K (x_1 - x_2)^K \quad (2)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2 y A_K representa a los coeficientes del polinomio de ajuste. El grado del polinomio para cada mezcla

Tabla 2: Variación de la viscosidad dinámica de mezcla de los sistemas binarios a 25.00 °C.

x_1	η (mPa s)	$\Delta\eta$ (mPa s)	$\Delta\eta_{cal}$ (mPa s)	x_1	η (mPa s)	$\Delta\eta$ (mPa s)	$\Delta\eta_{cal}$ (mPa s)
x_1 Propanoato de propilo + $(1 - x_1)$ etilbenceno							
0.0547	0.6316	-0.002	-0.002	0.5201	0.6245	-0.008	-0.008
0.1014	0.6294	-0.004	-0.003	0.5774	0.6247	-0.008	-0.008
0.2623	0.6278	-0.005	-0.006	0.6389	0.6244	-0.008	-0.007
0.3649	0.6253	-0.008	-0.007	0.7343	0.6255	-0.006	-0.006
0.3918	0.6248	-0.008	-0.008	0.8357	0.6269	-0.005	-0.004
0.4734	0.6248	-0.008	-0.008				
x_1 Hexano + $(1 - x_1)$ etilbenceno							
0.0437	0.6071	-0.015	-0.016	0.5429	0.3761	-0.076	-0.077
0.0884	0.5751	-0.032	-0.032	0.5916	0.3654	-0.071	-0.071
0.1830	0.5169	-0.058	-0.059	0.6534	0.3527	-0.062	-0.063
0.2262	0.4791	-0.069	-0.068	0.7050	0.3426	-0.055	-0.054
0.2774	0.4672	-0.076	-0.076	0.7644	0.3326	-0.045	-0.044
0.3283	0.4450	-0.081	-0.081	0.8090	0.3250	-0.037	-0.037
0.3784	0.4234	-0.085	-0.084	0.8882	0.3130	-0.022	-0.022
0.4359	0.4047	-0.084	-0.084	0.9478	0.3046	-0.010	-0.011
0.4880	0.3902	-0.081	-0.081				

ha sido optimizado mediante el empleo del test-F [21]. La variación de la viscosidad dinámica de mezcla para las mezclas binarias se muestra en las Figura 1.

Como se puede observar en la Figura 1A, los valores experimentales son bajos y aparecen un poco dispersos, debido a que son del orden de magnitud del error experimental de $\Delta\eta$. Estos bajos valores podrían deberse a que el valor de la viscosidad dinámica del propanoato de propilo puro es prácticamente igual a la del etilbenceno, como se observa en la Tabla 1. Como es habitual en este tipo de mezclas, la $\Delta\eta$ suele presentar valores pequeños y difícilmente ajustables.

Mediante el empleo de la Ec. (1) se calcula la variación de la viscosidad de mezcla para el sistema ternario, $\Delta\eta_{123}$. Así los valores obtenidos se correlacionan mediante la ecuación propuesta por Cibulka [22]:

$$\Delta\eta_{123} = \Delta\eta_{bin} + x_1x_2(1 - x_1 - x_2)(B_1 + B_2x_1 + B_3x_2) \quad (3)$$

$$\Delta\eta_{bin} = \Delta\eta_{12} + \Delta\eta_{13} + \Delta\eta_{23} \quad (4)$$

habiendo calculado los distintos $\Delta\eta_{ij}$ con la Ec. (2) y donde B_i son los parámetros de ajuste, los cuales han sido calculados empleando el método de los mínimos cuadrados usando el algoritmo de optimización no lineal de Marquardt [23]. Los valores de la variación de la viscosidad dinámica de mezcla del sistema ternario se presentan en la Tabla 3.

En las Figuras 2 y 3 se representan las isolíneas de $\Delta\eta_{123}$, calculadas mediante las

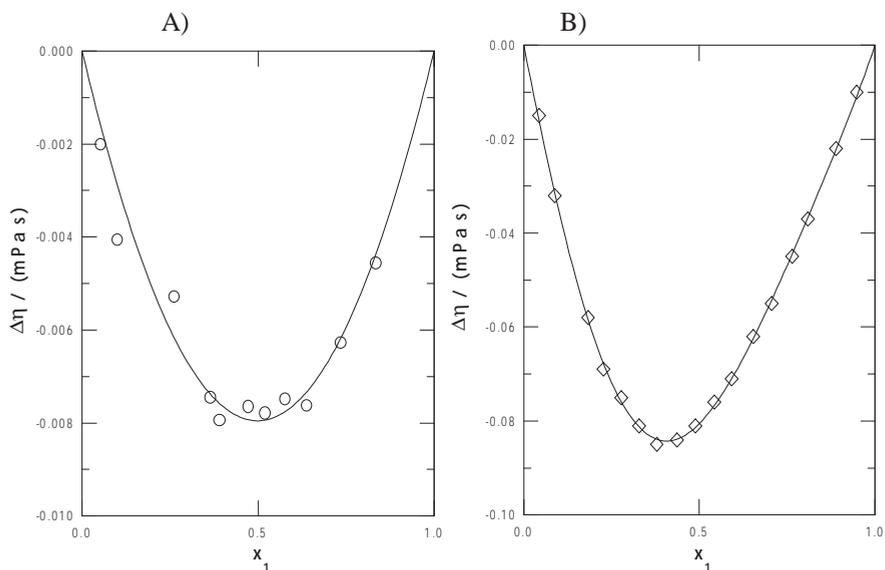


Figura 1: A) Variación de la viscosidad dinámica de mezcla del sistema x_1 propanoato de propilo + x_2 etilbenceno a 25.00 °C. B) Variación de la viscosidad dinámica de mezcla del sistema x_1 hexano + x_2 etilbenceno a 25.00 °C.

Ec. (3) y (4) y las isolíneas de la correspondiente contribución ternaria ($\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin}$), respectivamente.

En la Tabla 4 se presentan los coeficientes de ajuste A_K y B_i de las Ec. (2) y (3), respectivamente, así como las desviaciones estándar, s , obtenidas en cada caso.

Los datos de la variación de la viscosidad dinámica de mezcla de los sistemas binarios se han ajustado a distintas relaciones empíricas:

- Grunberg-Nissan [2]:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d_w \quad (5)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente; η_1 y η_2 las viscosidades de los componentes 1 y 2, respectivamente y d_w es el parámetro proporcional al intercambio de energía.

- McAllister [3]:

$$\begin{aligned} \ln \eta = & x_1^3 \ln \eta_1 + x_2^3 \ln \eta_2 + 3x_1^2 x_2 \ln \eta_{12} + 3x_1 x_2^2 \ln \eta_{21} - \ln \left(x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right) + \\ & 3x_1^2 x_2 \ln \left(\frac{2}{3} + \frac{M_2}{3M_1} \right) + 3x_1 x_2^2 \ln \left(\frac{1}{3} + \frac{2M_2}{3M_1} \right) + x_2^3 \ln \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \quad (6) \end{aligned}$$

donde η_{12} y η_{21} son parámetros de interacción y M_1 y M_2 las masas molares de los componentes 1 y 2, respectivamente.

Tabla 3: Variación de la viscosidad dinámica de mezcla del sistema ternario a 25.00 °C.

x_1	x_2	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)	$\Delta\eta_{123,cal}$ (mPa s)	x_1	x_2 (mPa s)	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)	$\Delta\eta_{123,cal}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + x_3 etilbenceno							
0.8408	0.0803	-0.018	0.012	0.3406	0.4191	-0.059	-0.003
0.7600	0.0819	-0.032	-0.004	0.3380	0.4978	-0.057	-0.003
0.7564	0.1627	-0.043	0.004	0.3355	0.5744	-0.053	-0.002
0.6800	0.0811	-0.031	-0.005	0.2707	0.0732	-0.030	-0.003
0.6766	0.1657	-0.044	-0.002	0.2562	0.1620	-0.044	0.002
0.6741	0.2460	-0.052	0.003	0.2251	0.2522	-0.053	0.005
0.5971	0.0795	-0.032	-0.007	0.2466	0.3196	-0.058	0.004
0.5950	0.1630	-0.044	-0.005	0.2503	0.3938	-0.060	0.003
0.5954	0.2475	-0.051	-0.002	0.2545	0.5029	-0.059	-0.001
0.5904	0.3296	-0.057	-0.000	0.2508	0.6585	-0.048	-0.001
0.5118	0.0805	-0.032	-0.006	0.1635	0.0713	-0.029	-0.002
0.5113	0.1648	-0.045	-0.006	0.1710	0.1685	-0.045	0.006
0.5086	0.2506	-0.053	-0.005	0.1701	0.2208	-0.052	0.008
0.5085	0.3292	-0.057	-0.004	0.1685	0.3100	-0.058	0.010
0.5083	0.4117	-0.059	-0.003	0.1675	0.4179	-0.060	0.010
0.4289	0.0780	-0.031	-0.005	0.1622	0.4847	-0.059	0.008
0.4290	0.1625	-0.044	-0.004	0.1679	0.6665	-0.048	0.002
0.4242	0.2493	-0.053	-0.004	0.1686	0.7319	-0.041	0.002
0.4264	0.3336	-0.058	-0.005	0.0837	0.0810	-0.031	-0.001
0.4249	0.4168	-0.059	-0.005	0.0918	0.1715	-0.044	0.010
0.4214	0.4992	-0.057	-0.003	0.0835	0.5615	-0.056	0.012
0.3446	0.0815	-0.027	0.001	0.0839	0.6684	-0.047	0.008
0.3436	0.1674	-0.045	-0.001	0.0844	0.7318	-0.037	0.009
0.3435	0.2520	-0.054	-0.001	0.0856	0.8328	-0.028	0.004
0.3370	0.3332	-0.058	-0.002				

Tabla 4: Coeficientes de correlación A_K y B_i para el ajuste de la variación de la viscosidad dinámica de mezclas binarias y ternaria, respectivamente, y desviaciones estándar, s (mPa s).

SISTEMA	A_0	A_1	A_2	A_3	s
Propanoato de propilo + hexano[1]	-0.235	-0.134	-0.172		0.0016
Propanoato de propilo + etilbenceno	-0.0318	0.0002			0.0005
Hexano + etilbenceno	-0.3222	0.1512	0.0222	-0.0714	0.0008
		B_1	B_2	B_3	s
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno		-0.0400	0.7771	0.0468	0.0054

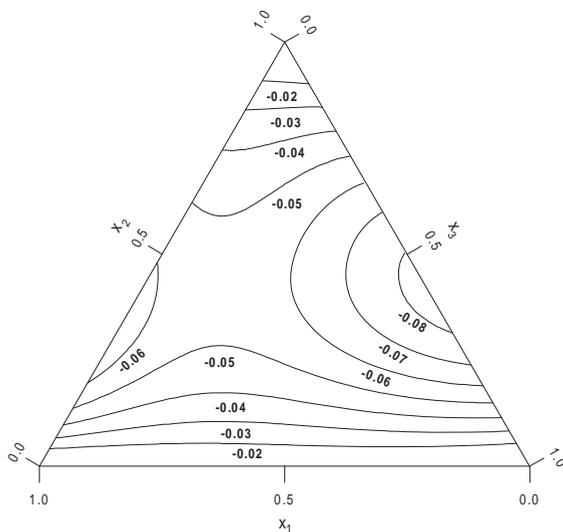


Figura 2: Isolíneas de la variación de la viscosidad dinámica de mezcla, $\Delta\eta_{123}$ (mPa s), del sistema $\{x_1$ propanoato de propilo + x_2 hexano + x_3 etilbenceno} a 25.00 °C.

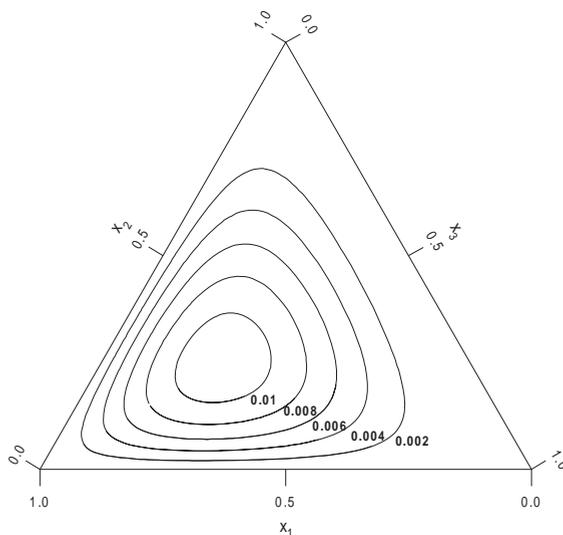


Figura 3: Isolíneas de la contribución ternaria a la variación de la viscosidad dinámica de mezcla, $(\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin})$ mPa s del sistema $\{x_1$ propanoato de propilo + x_2 hexano + x_3 etilbenceno} a 25,00 °C.

Tabla 5: Parámetros y desviaciones estándar de las relaciones semiempíricas de Grunberg-Nissan, McAllister, Auslander y Teja-Rice.

Propanoato de propilo + etilbenceno					s (mPa s)
Grunberg-Nissan	$d_w = -0.0996$				0.0022
McAllister	$\eta_{12} = 0.6140$	$\eta_{21} = 0.6227$			0.0019
Auslander	$B_{12} = -68.5989$	$B_{21} = 41.9529$	$A_{21} = 2.0995$		0.0006
Teja-Rice	$\alpha_{12} = 0.9012$				0.0022
Hexano + etilbenceno					s (mPa s)
Grunberg-Nissan	$d_w = -0.4619$				0.0033
McAllister	$\eta_{12} = 0.3397$	$\eta_{21} = 0.4142$			0.0023
Auslander	$B_{12} = 0.0604$	$B_{21} = 9.9552$	$A_{21} = 0.0352$		0.0013
Teja-Rice	$\alpha_{12} = 0.5637$				0.0044

- Ausländer [4]:

$$x_1 [x_1 + B_{12}x_2 (\eta - \eta_1)] + A_{21}x_2 [B_{21}x_1 + x_2 (\eta - \eta_2)] = 0 \quad (7)$$

donde B_{12} , A_{21} y B_{21} son parámetros que representan interacciones binarias.

- Teja-Rice [5,6]:

$$\ln(\eta\xi) = x_1 \ln(\eta_1\xi_1) + x_2 \ln(\eta_2\xi_2), \quad (8)$$

donde:

$$\xi = \frac{V_c^{\frac{2}{3}}}{(T_c M)^{\frac{1}{2}}}, \quad (9)$$

siendo V_c el volumen crítico y T_c la temperatura crítica. Ambos presentan las siguientes expresiones para realizar su cálculo:

$$V_c = x_1^2 V_{c1} + x_2^2 V_{c2} + 2x_1 x_2 V_{c12} \quad (10)$$

$$T_c = \frac{x_1^2 T_{c1} V_{c1} + x_2^2 T_{c2} V_{c2} + 2x_1 x_2 T_{c12} V_{c12}}{V_c} \quad (11)$$

$$V_{c12} = \left(\frac{V_{c1}^{\frac{1}{3}} + V_{c2}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3 \quad (12)$$

$$T_{c12} V_{c12} = \alpha_{12} (T_{c1} V_{c1} T_{c2} V_{c2})^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

en donde α_{12} es un parámetro de interacción empírico ajustable para cada mezcla.

En la Tabla 5, se muestran los parámetros calculados y las desviaciones estándar entre los valores experimentales y los obtenidos por aplicación de estas expresiones.

Tabla 6: Desviaciones estándar, s (mPa s), de los valores de la variación de la viscosidad dinámica de mezcla, $\Delta\eta_{123}$, estimadas utilizando las ecuaciones de predicción empírica respecto a los valores experimentales.

Propanoato de propilo (1) + hexano (2) + etilbenceno (3)			
	123		
Kohler	0.099		
Jacob-Fitzner	0.083		
Colinet	0.088		
Knobeloch-Schwartz	0.087		
Chou	0.051		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.122	0.095	0.058
Toop	0.104	0.095	0.077
Scatchard	0.084	0.095	0.080
Hillert	0.089	0.095	0.079
Mathieson-Thynne	0.084	0.087	0.081

Como se observa, tras la aplicación de las relaciones semiempíricas, en todos los casos la que menor desviación presenta es la relación de Auslander, hecho que era de esperar pues es la que más parámetros ajustables presenta. Aunque también cabe mencionar que con la ecuación de McAllister también se obtienen buenos resultados.

Por último, se aplicaron al sistema ternario diversas ecuaciones de predicción empírica, por un lado las ecuaciones simétricas de Jacob-Fitzner [7], Kohler [8], Colinet [9], Chou [10] y Knobeloch-Schwartz [11] y por otro las asimétricas de Tsao-Smith [12], Toop [13], Scatchard [14], Hillert [15], y Mathieson-Thynne [16]. A continuación, en la Tabla 6, se muestra la desviación estándar, s , obtenida tras la aplicación de las ecuaciones de predicción.

Tras la aplicación de las diversas ecuaciones de predicción empírica, se observa que en el caso de las ecuaciones simétricas la que mejores resultados proporciona es la expresión de Chou, mientras que para las ecuaciones asimétricas los mejores resultados se obtienen siempre con el orden 312, especialmente en la predicción de Tsao-Smith.

Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento al M.E.C. por el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto CGL2005-08207-C02-01.

Bibliografía

- [1] H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez y M. I. Paz Andrade. Excess properties for propyl propanoate + hexane + benzene at 298.15. *J. Chem. Eng. Data* **43** (1998), pp.756-762.
- [2] L. Grunberg, A. H. Nissan. Mixture law for viscosity. *Nature* **164** (1949), pp. 799-800.

- [3] R. L. McAllister. The viscosity of liquid mixtures. *AIChE J.* **6** (1960), pp.427-431.
- [4] G. Ausländer. The properties of mixtures. Part I *Br. Chem. Eng.* **9** (1964), pp.610-618.
- [5] A. S. Teja, P. Rice. The measurement and prediction of the viscosities of some binary liquid mixtures containing n-hexane. *Chem. Eng. Sci.* **36** (1981), pp. 7-10.
- [6] A. S. Teja, P. Rice. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **20** (1981), pp.77-81.
- [7] K. T. Jacob, K. Fitzner. The estimation of the thermodynamic properties of ternary alloys from binary data using the shortest distance composition path *Thermochim. Acta* **18** (1977), pp. 197-206.
- [8] F. Kohler. Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems. *Monatsh. Chem.* **91** (1960), pp. 738-740.
- [9] C. Colinet. Thesis. University of Grenoble, France, 1967.
- [10] K.-C. Chou, S.-K. Wei A new generation solution model for predicting thermodynamic properties of a multicomponent system from binaries. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* **28B** (1997), pp. 439-445.
- [11] J. B. Knobloch, C. E. Schwartz. Heats of mixing of ternary systems: sulfuric acid-phosphoric acid-water. *J. Chem. Eng. Data* **7** (1962), pp. 386-387.
- [12] C. C. Tsao, J. M. Smith. Heats of mixing of liquids. *Appl. Thermodyn. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* **49** (1953), pp. 107-117.
- [13] G. W. Toop. Predicting ternary activities using binary data. *Trans TMS AIME* **223** (1965), pp. 850-855
- [14] G. Scatchard, L. B. Ticknor, J. R. Goates, E. R. McCartney. Heats of mixing in some nonelectrolyte solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952), pp. 3721-3724.
- [15] M. Hillert. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *CALPHAD* **4** (1980), pp. 1-12.
- [16] A. R. Mathieson, J. C. J. Thynne. thermodynamics of hydrocarbon mixtures. III. The heats of mixing of ternary, quaternary, and quinary mixtures formed by benzene, cyclohexane, heptane, toluene, and hexane. *J. Chem. Soc. Abstracts* (1956), pp. 3713-3716.
- [17] T. E. Daubert, R. P Danner. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*. Hemisphere Publishing Corporation, Bristol, P. A., 1989.
- [18] TRC Thermodynamic Tables Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center. The Texas A&M University System, College Station, 1995.
- [19] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*. Vol. II, *Techniques of Chemistry*, 4^aed., Wiley, New York, 1986.
- [20] O. Redlich y A. T. Kister. Thermodynamics of nonelectrolyte solutions, x-y-t relations in a binary system. *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) pp. 341-345.
- [21] P. R. Bevington y D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* ed. McGraw-Hill, New York, 1992.
- [22] I. Cibulka Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of nonelectrolytes from binary data. *Coll. Czech. Comm.* **47** (1982) pp. 1414-1419.
- [23] D. W. Marquardt. An Algorithm for the Least-Squares estimation of nonlinear parameters. *J. Sco. Indust. App. Math.* **11** (1963), pp. 431-441.

Anomalía de la capacidad calorífica y de la viscosidad de una mezcla binaria de composición crítica: carbonato de dimetilo + dodecano

Mila Souto-Caride, Jacobo Troncoso, José Peleteiro y Enrique Carballo

*Departamento de Física Aplicada, Universidad de Vigo, Facultad de Ciencias, As
Lagoas s/n, 32004 Ourense*

e-mail de contacto: gonzalez@uvigo.es

Resumen

El estudio de la viscosidad dinámica en mezclas críticas involucra la necesidad de realizar una corrección a los valores de la viscosidad experimental, que depende del valor de la amplitud de la longitud de correlación espacial ξ_0^+ . En la bibliografía los sistemas en los que se ha determinado la amplitud de la longitud de correlación son escasos, e incluso se han encontrado algunos en los que el valor de ξ_0^+ presenta una gran dispersión. En este trabajo, se presenta un método que permite determinar el valor de ξ_0^+ , a partir de datos experimentales de $C_p V^{-1}$ obtenidos por barrido térmico. Este método alternativo para la determinación de ξ_0^+ , es más sencillo que los que se basan en propiedades dinámicas (light scattering, turbidez, ...). Además los valores de la viscosidad corregida permiten evaluar la bondad del valor de ξ_0^+ obtenido.

1. Introducción

La longitud de correlación espacial ξ de una mezcla crítica binaria es un indicador del tamaño máximo de las regiones en las que la concentración fluctúa. Cuando una mezcla homogénea se aproxima al punto crítico líquido-líquido (punto consolutivo) las fluctuaciones de concentración se hacen de mayor tamaño, de modo que en la inmediata proximidad del punto crítico ξ presenta un comportamiento divergente expresado por la siguiente ley potencial

$$\xi = \xi_0^+ t^{-\nu} \tag{1}$$

en la que ν es un exponente crítico, ξ_0^+ la amplitud crítica de la fase homogénea, y t la temperatura reducida $t = (T - T_c)/T_c$, en donde T_c es la temperatura crítica. Así pues, existen dos valores que caracterizan el comportamiento crítico de esta magnitud: el exponente ν y la amplitud crítica ξ_0^+ . ν es una cantidad universal para todos los

sistemas de la clase de universalidad Ising 3-D, a los que pertenecen las mezclas líquidas. Su valor se ha determinado teóricamente y en multitud de experimentos obteniéndose un muy buen acuerdo entre las predicciones y los valores experimentales. Actualmente el valor aceptado de este exponente es $\nu = 0.630 \pm 0.001$. En contraste, ξ_0^+ es una cantidad dependiente de la mezcla binaria objeto de estudio para la que, en principio, no existe un método teórico de cálculo. Experimentalmente ξ_0^+ se ha determinado para una gran cantidad de mezclas binarias en las proximidades del punto crítico líquido-líquido por diferentes técnicas entre las que cabe señalar la dispersión de luz [1,2], dispersión de rayos X [3] y turbidez [2,4]. Desafortunadamente en muchas ocasiones esta cantidad no se ha determinado con una precisión aceptable. De hecho, en algunos casos, distintos trabajos en los que se obtiene ξ_0^+ para una misma mezcla crítica presentan valores que difieren unos de otros de manera muy importante.

La capacidad calorífica isobárica por unidad de volumen $C_p V^{-1}$ de una mezcla homogénea en la inmediata proximidad del punto crítico también exhibe un comportamiento divergente de acuerdo con,

$$C_p/V = B + Et + \frac{A^+}{\alpha} t^{-\alpha}, \quad (2)$$

en la que A^+ es la amplitud crítica y α es el exponente crítico que caracteriza esta anomalía, cuyo valor aceptado es 0.110 [5,6]. La teoría de fenómenos críticos actual define un parámetro adimensional universal X , denominado factor de universalidad de dos escalas [5], que permite relacionar el comportamiento del $C_p V^{-1}$ con el de la longitud de correlación, según

$$X = A^+ (\xi_0^+)^3 / k_B \quad (3)$$

en donde k_B es la constante de Boltzmann. El valor aceptado de $X = 0.019$ [7]. De esta manera, es posible determinar ξ_0^+ para una mezcla crítica binaria a partir de medidas de $C_p V^{-1}$ en las proximidades del punto crítico.

Por último, la viscosidad dinámica es una magnitud que también presenta un comportamiento divergente en las proximidades del punto crítico caracterizado por la siguiente ley potencial

$$\eta = \eta' (Q_0 \xi)^{z_\eta}, \quad (4)$$

donde, η' es la viscosidad regular de la muestra de composición crítica, Q_0 es la amplitud de la viscosidad crítica específica del sistema y z_η es un exponente crítico. Valores pequeños del parámetro Q_0 , indican que el rango de temperatura donde la viscosidad es dominada por las contribuciones singulares y no por las regulares, es pequeño.

Combinando las ecuaciones (1) y (4), obtenemos la expresión general para el comportamiento de la viscosidad de una muestra de composición crítica en la inmediata proximidad del punto crítico,

$$\eta = \eta' (Q_0 \xi_0^+)^{z_\eta} t^{-\nu z_\eta} = \eta' \eta_{co} t^{-\phi} \quad (5)$$

donde $\eta_{co} = (Q_0 \xi_0^+)^{z_\eta}$ es la amplitud crítica [8] y ϕ el exponente crítico para la mencionada anomalía cuyo valor aceptado es $\phi = 0.043$ [9]. En la mayoría de los métodos

de medida de la viscosidad dinámica es necesario realizar correcciones a los valores de la viscosidad experimental para poder obtener el valor correcto de ϕ . Estas correcciones se realizan siguiendo las consideraciones de Oxtoby [10,11] y las de Oxtoby-Onuki [12,13]. Ambas correcciones son altamente dependientes de ξ_0^+ . Así valores incorrectos de esta magnitud conducen a resultados erróneos en la determinación de los parámetros críticos correspondientes.

El objetivo principal de este trabajo consiste en obtener el valor de ξ_0^+ a partir de medidas calorimétricas y contrastar su validez mediante medidas viscosimétricas. Esto ha permitido poseer un método alternativo para la obtención de ξ_0^+ , más sencillo que otros que se basan en medidas directas como light scattering o turbidez. Con este fin se ha medido experimentalmente la capacidad calorífica por unidad de volumen y la viscosidad dinámica a presión atmosférica de la mezcla crítica del sistema {carbonato de dimetilo + dodecano}. Posteriormente, con los valores de ξ_0^+ obtenidos a partir de $C_p V^{-1}$ se han realizado las correcciones de la viscosidad a fracción molar crítica experimental y se ha obtenido el exponente crítico ϕ que caracteriza la anomalía de la viscosidad. Lo próximo que esté ϕ de su valor aceptado es un buen test acerca de la fiabilidad con la que ξ_0^+ se ha obtenido por el método calorimétrico.

2. Experimental

2.1. Materiales y procedimiento

El carbonato de dimetilo y el dodecano, ambos con pureza mayor del 99% fueron suministrados por Aldrich. La pureza de los mismos fue chequeada mediante la técnica de cromatografía gaseosa (g.c). Para evitar trazas de humedad, los productos han sido conservados sobre tamiz molecular (Sigma). Además, previamente a su uso, los líquidos fueron desgasificados en un baño de ultrasonidos. Todas las mezclas se han preparado en atmósfera de nitrógeno, usando una balanza Mettler AE-240 de sensibilidad $\pm 1 \times 10^{-5}$ g y agitadas fuertemente antes de introducirlas en las células de medida, con una incertidumbre en la fracción molar de $\pm 1 \times 10^{-4}$.

El valor de la composición crítica $x_c = 0.7379$ se ha obtenido de la bibliografía [14]. Debido a la conocida influencia que ejercen sobre la temperatura crítica T_c las impurezas existentes en la mezcla [15], la determinación de T_c para las mezclas críticas se ha realizado experimentalmente en nuestro laboratorio por medidas de turbidez.

2.2. Capacidad calorífica por unidad de volumen

Las capacidades caloríficas isobáricas por unidad de volumen $C_p V^{-1}$ se han medido en un calorímetro diferencial de barrido Setaram micro DSC III. La metodología experimental de este tipo de calorímetros se ha descrito en un trabajo previo realizado en este laboratorio [16]. Las medidas se han realizado con una velocidad de barrido de 0.01 K min^{-1} , lo cual permite una reproducibilidad de $\pm 0.02 \text{ mW}$ en la señal que se traduce en una reproducibilidad en las medidas de C_p de $\pm 0.002 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Este valor disminuye en las proximidades del punto crítico debido a las dificultades que se manifiestan a la hora de trabajar en esa zona. La temperatura se ha medido con un termómetro de resistencia de platino con una incertidumbre de $\pm 0.002 \text{ K}$. La

señal se ha calibrado con dos sustancias de capacidad calorífica conocida, 1-butanol y tolueno. Sus capacidades caloríficas molares isobáricas y las densidades, necesarias para el cálculo de $C_p V^{-1}$, se han obtenido de datos bibliográficos [17-19]. La validez del aparato y la fiabilidad de este tipo de medida (DSC) para la determinación de A^+ en las proximidades del punto crítico líquido-líquido, se ha analizado previamente en este laboratorio [20]. El sistema de medida de C_p/V por barrido térmico utilizado en este trabajo, permite obtener un número elevado de datos a temperaturas próximas a la crítica, lo que resulta indispensable para trabajar en la inmediata proximidad del punto crítico.

2.3. Medidas de densidad

Las medidas de densidad de las muestras se han realizado empleando un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DSA-48. La automatización del mismo se ha llevado a cabo en este laboratorio y el procedimiento experimental se ha descrito en trabajos previos [21]. Además dicho densímetro ha sido previamente utilizado para la determinación de densidades cerca del punto crítico [20,22]. La temperatura se ha medido con un termómetro de resistencia de platino con una incertidumbre de ± 0.002 K y su calibración se ha realizado con dos líquidos de densidad conocida: agua [23] y *n*-octano [24]. Las medidas de densidad obtenidas poseen una reproducibilidad de ± 0.000005 g cm⁻³. Las densidades de las mezclas binarias y de los productos puros se han ajustado en función de la temperatura a un polinomio de grado tres.

2.4. Medidas de viscosidad

Las medidas de viscosidad cinemática se han realizado en un viscosímetro Anton Paar AMVn de caída de bola. Este instrumento y su metodología experimental se han descrito en un trabajo previo realizado en este laboratorio [25].

Las viscosidades de las muestras han determinado que se elija como diámetros nominales del capilar y de la bola 1.6 mm y 1.5 mm, respectivamente, y como ángulo de inclinación del capilar con respecto a la horizontal 50°.

La viscosidad dinámica experimental se determina según la expresión siguiente

$$\eta = K_1 t (\rho_b - \rho_l), \quad (6)$$

donde η es la viscosidad de la muestra, K_1 es la constante de calibración del sistema de medida, t es el tiempo de caída de la bola, ρ_b es la densidad de la bola y ρ_l es la densidad de la muestra.

Se han utilizado como líquidos de calibrado el heptano, octano, decano, dodecano, 2-propanol, 1-butanol y 1-pentanol, obteniéndose sus viscosidades y densidades de la bibliografía [18,19,23,24]. La temperatura de calibrado se ha fijado en 298.15 K.

3. Resultados y discusión

3.1. Medidas de $C_p V^{-1}$

En la Figura 1 se observan los valores obtenidos para $C_p V^{-1}$ en el rango de temperaturas 296.26-309.04 K para la mezcla de composición crítica del sistema {carbonato

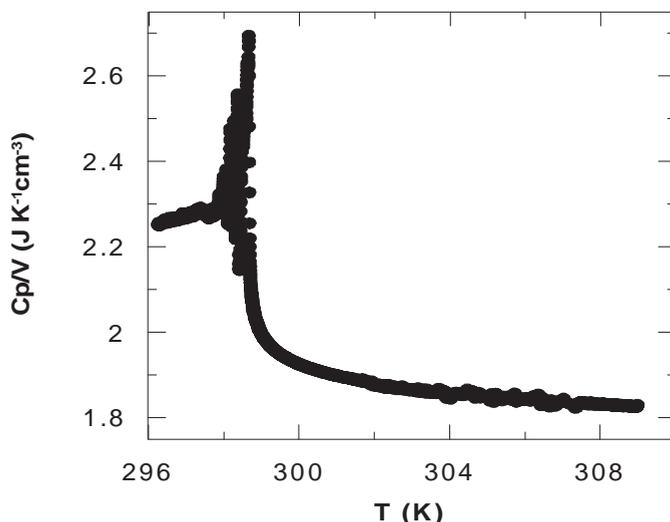


Figura 1: Capacidad calorífica por unidad de volumen C_p/V en la region crítica del sistema carbonato de dimetilo + dodecano.

de dimetilo + dodecano}. Los valores experimentales de $C_p V^{-1}$ se han ajustado con la ecuación (2) en tres etapas donde B , E y A^+ son siempre parámetros a ajustar. En el ajuste (a) se fija α a su valor teórico $\alpha = 0.110$ [5,6] y con los datos de las fases homogénea y heterogénea se determina T_c , comprobando que el valor calculado concuerda con el obtenido por medidas de turbidez. En el segundo ajuste (b), se fija α y T_c , y con los datos de la región homogénea se obtiene B , E y A^+ . Finalmente, en el ajuste (c), únicamente con los datos de la región homogénea, se fija T_c , y se obtiene el valor experimental de α , que debe ser próximo al teórico. En la tabla 1 se encuentran los valores obtenidos para los coeficientes y las desviaciones correspondientes al realizar los ajustes anteriores. Este procedimiento ya ha sido descrito en un trabajo previo realizado en este laboratorio [20].

El valor del exponente crítico α obtenido de los datos de $C_p V^{-1}$ para la mezcla crítica presenta un buen acuerdo con el valor aceptado del mismo (véase tabla 1). Se ha obtenido una anomalía del C_p de amplitud $A^+ = 0.0268 \pm 0.0002 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. Dicha anomalía se encuentra dentro de los rangos típicos de A^+ , cuyos valores van desde 0.001 a $0.1 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$. De acuerdo con el factor de universalidad de dos escalas (ecuación 3), esta amplitud se corresponde con una amplitud de la longitud de correlación de $\xi_0^+ = 0.214 \pm 0.004 \text{ nm}$.

3.2. Medidas de viscosidad

Las medidas de viscosidad para la muestra de composición crítica del sistema {carbonato de dimetilo + dodecano}, ponen de manifiesto la existencia de una débil anomalía en dicha magnitud al acercarnos al punto crítico. Al tratarse de sistemas

Tabla 1: Coeficientes de la ecuación (2) de las mezclas críticas estudiadas utilizando distintos métodos de ajuste y desviación estándar s . B , E , A^+ y A^- están en $\text{J K}^{-1} \text{cm}^{-3}$ y ξ_0^+ en nm. El valor fijado de α es 0.110.

Método	B	E	A^+	A^-
Carbonato de dimetilo + dodecano				
(a)	1.634 ± 0.004	-5.0 ± 0.5	0.0202 ± 0.0001	0.0389 ± 0.0001
(b)	1.50 ± 0.02	-1.1 ± 0.05	0.026 ± 0.001	
(c)	1.480 ± 0.001	$(9 \pm 3) \times 10^{-6}$	0.0268 ± 0.0002	
Método	α	s	ξ_0^+	
(a)	Fijado	0.07		
(b)	0.111 ± 0.007	0.002		
(c)	Fijado	0.005	0.214 ± 0.004	
$T_c = 298.618 \pm 0.002$				

del tipo UCST, su viscosidad aumenta al ir disminuyendo la temperatura y crece de manera anómala en la inmediata proximidad del punto crítico, presentando un comportamiento no regular. El objetivo planteado en el estudio de la viscosidad, es la obtención del exponente crítico que caracteriza dicha anomalía, comparando el valor obtenido de manera experimental con las predicciones teóricas y los valores experimentales de otros autores. También se ha obtenido el parámetro Q_0 para lo cual ha sido necesario calcular las dos contribuciones a la viscosidad de la mezcla de composición crítica: la de su parte singular y la de su parte regular (η').

En la Figura 2, se muestra el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura para la muestra de concentración crítica. Puede observarse el comportamiento de la viscosidad experimental y el de la viscosidad corregida mediante las correcciones de Oxtoby. La línea sólida representa la estimación de la viscosidad regular de la muestra de composición crítica. El proceso para estimar dicha viscosidad se describe a continuación.

A partir de los datos experimentales de los productos puros se estima el comportamiento regular para una muestra de composición crítica mediante un ajuste polinómico de la viscosidad frente a la concentración a cada temperatura. El comportamiento de la viscosidad regular η' frente a la temperatura se ha supuesto de la forma:

$$\eta' = A \cdot \exp \{B/T\}, \quad (7)$$

donde A y B son parámetros a ajustar y T es la temperatura en K. Este comportamiento exponencial fue propuesto por Arrhenius [26]. En la Figura 3 puede apreciarse los datos experimentales de las viscosidades de distintas muestras de composición no crítica, las de los productos puros y las de los datos interpolados de la viscosidad regular para la muestra de composición crítica. Una explicación mucho más detallada del procedimiento descrito para la obtención del exponente crítico que caracteriza la anomalía de la viscosidad, puede verse en un trabajo previo realizado en este laboratorio [25].

Las medidas experimentales de la viscosidad están afectadas por el efecto de

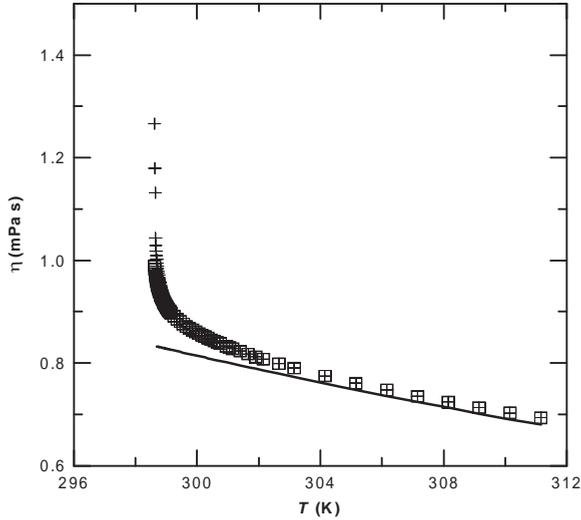


Figura 2: Datos experimentales de las viscosidades dinámicas (□) y viscosidades dinámicas corregidas (+) mediante la corrección de Oxtoby, a fracción molar crítica del sistema carbonato de dimetilo + dodecano. La línea sólida corresponde a la estimación de la viscosidad regular.

la cizalla y por ello, para determinar la parte singular, es necesario corregir previamente estos valores. Las correcciones se han realizado siguiendo las consideraciones de Oxtoby [10,11]. La corrección a cizalla nula de la viscosidad de una mezcla de composición crítica viene dada por,

$$\eta(S_{\text{ef}} = 0) = \frac{\eta(S_{\text{ef}})}{1 - \Delta(\lambda)}, \quad (8)$$

con

$$\lambda = \frac{\eta \xi^3 S_{\text{ef}}}{k_B T}, \quad (9)$$

y

$$\Delta(\lambda) = \begin{cases} 0, & \lambda < 0.1 \\ 0.0214 + 0.0266 \log \lambda + 0.0078 (\log \lambda)^2, & 0.1 < \lambda < 20 \\ \frac{8}{45\pi^2} \ln \left(\frac{\lambda}{0.45} \right), & \lambda > 20 \end{cases} \quad (10)$$

donde k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura a la que se ha medido la viscosidad η . ξ es la longitud de correlación que en la región crítica sigue la ley potencial dada por la ecuación (1). S_{ef} es la cizalla efectiva, que ha sido estimada previamente para el viscosímetro utilizado en este trabajo [25], y cuya expresión es la siguiente,

$$S_{\text{ef}} = \frac{4Dg \sin \theta (\rho_b - \rho_l)}{0.9\eta}, \quad (11)$$

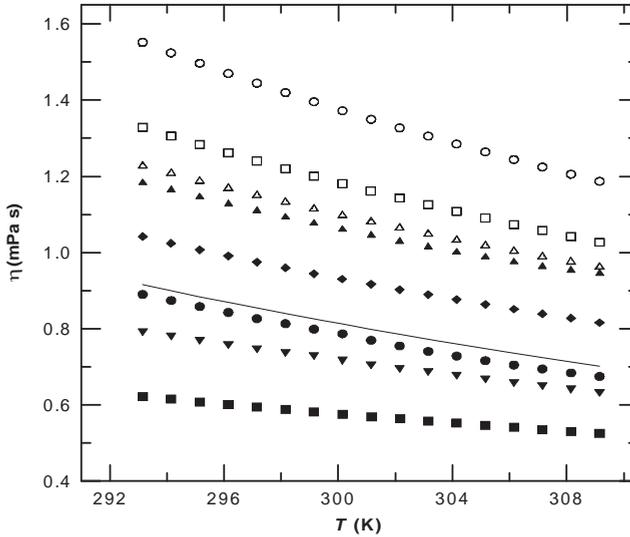


Figura 3: Datos experimentales de las viscosidades para el sistema carbonato de dimetilo + dodecano. Fracciones molares no críticas (\circ $x = 0$; \square $x = 0.1234$; \triangle $x = 0.2423$; \blacktriangle $x = 0.3004$, \blacklozenge $x = 0.4161$, \bullet $x = 0.8067$, \blacktriangledown $x = 0.8651$, \blacksquare $x = 1$); (—) estimación de la viscosidad regular para la fracción molar crítica, $x_c = 0.7379$.

donde D es el diámetro de la esfera, θ el ángulo de inclinación del capilar con respecto a la horizontal y ρ_b y ρ_l son, respectivamente, las densidades de la bola y del fluido.

Algunos autores consideran que la cizalla, además de modificar la viscosidad, produce una variación de la temperatura crítica del sistema que origina un retraso en la separación de fases. Este efecto es discutido por diversos autores [27]. En este trabajo, se ha analizado la corrección a los valores de viscosidad siguiendo las consideraciones de Oxtoby-Onuki que tienen en cuenta la variación de T_c .

Las correcciones a la viscosidad experimental derivadas de las consideraciones de Oxtoby, se han tenido en cuenta al realizar las correcciones derivadas de las consideraciones de Onuki *et al.* [12,13]:

$$T_c(S) = T_c(S = 0)(1 - 0.0832 T_s) \quad (12)$$

donde $T_s = [16\pi\xi_0^3 S / (k_B T)]^{0.53}$ y T es la temperatura a la cual se determina η .

El procedimiento es el mismo que en el caso de la corrección de Oxtoby pero se varía la temperatura crítica del sistema, tomando el valor que resulta de la aplicación de la ecuación (11).

Una vez calculada la cizalla con la ecuación (10), se usan las ecuaciones (7-9), para obtener los valores de viscosidad a cizalla nula. Con los valores obtenidos de la viscosidad crítica corregida se realizan los ajustes correspondientes para la obtención del exponente crítico y de Q_0 , empleando la ecuación (4) modificada como se sigue:

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta'}\right) = \log \eta_{co} - \phi \log t, \quad (13)$$

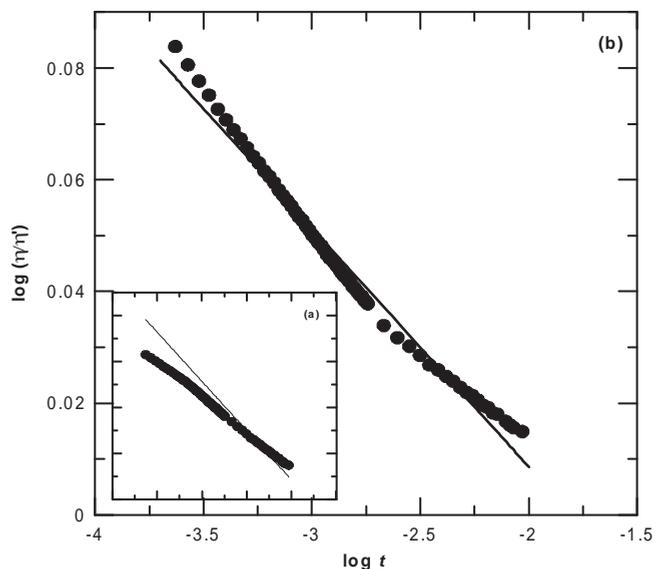


Figura 4: Datos experimentales de las viscosidades dinámicas del sistema carbonato de dimetilo + dodecano para la fracción molar crítica. (a) Datos sin corregir; (b) Datos corregidos. (—) Ajuste lineal de los datos corregidos con la corrección de Oxtoby.

Las correcciones a cizalla nula, se han realizado utilizando el valor de la amplitud de la longitud de correlación ξ_0^+ obtenido en este trabajo por medidas calorimétricas.

3.3. Exponente crítico

Como se ha comentado previamente, la corrección a cizalla nula es fuertemente dependiente del valor de la longitud de correlación (ecuación 8) y por lo tanto de la amplitud ξ_0^+ . Por ello, pequeñas variaciones en el valor de ξ_0^+ se van a traducir en desviaciones del valor del exponente crítico con respecto al valor esperado. Esto implica que los valores corregidos de la viscosidad se presentan como un buen criterio para estimar si el valor obtenido de ξ_0^+ es el adecuado.

En los ajustes para la determinación del exponente crítico usados en ambas consideraciones, la de Oxtoby y la de Oxtoby-Onuki (Figuras 4 y 5), se observa como el valor de ξ_0^+ obtenido en este trabajo corrige adecuadamente la viscosidad, proporcionando unos valores del exponente crítico en buen acuerdo con el teórico, $\phi = 0.043$ [28].

3.4. Determinación del parámetro Q_0

Además de los valores del exponente crítico, el análisis realizado de la viscosidad crítica permite obtener el valor del parámetro Q_0 . Es decir, el ajuste realizado con la ecuación (12) nos proporciona el valor de la amplitud crítica η_{co} . A partir del

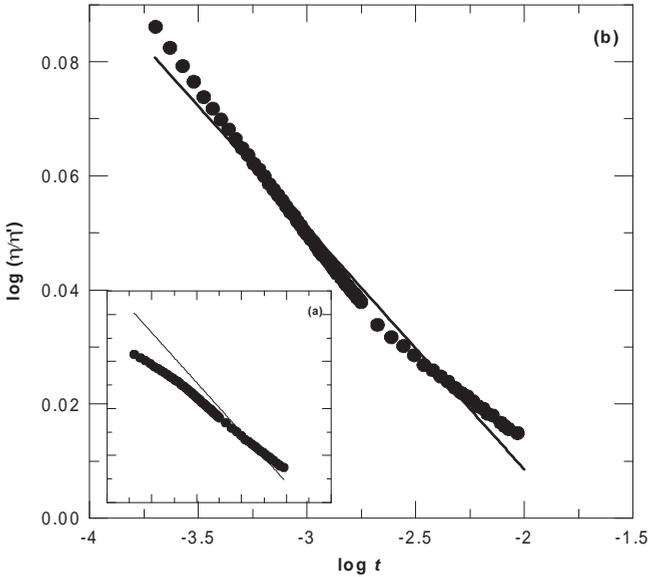


Figura 5: Datos experimentales de las viscosidades dinámicas del sistema carbonato de dimetilo + dodecano para la fracción molar crítica. (a) Datos sin corregir; (b) Datos corregidos. (—) Ajuste lineal de los datos corregidos con la corrección de Oxtoby-Onuki.

exponente crítico, cuyo valor teórico $z_\eta = 0.068$ [28], y de los valores de ξ_0^+ , que han sido determinados en este trabajo, se han obtenido los valores de Q_0 .

La amplitud crítica, en ambas consideraciones, se encuentra en el intervalo $0.76 < \eta_{co} < 0.89$ lo que se corresponde con los datos bibliográficos de trabajos previos realizados en mezclas binarias [29,30]. Este valor de la amplitud crítica determinará el valor de la amplitud adimensional $Q_0\xi_0$ y por lo tanto del parámetro Q_0 . En la tabla 2, pueden observarse los valores obtenidos para la amplitud crítica η_{co} , la amplitud $Q_0\xi_0$ y para el parámetro Q_0 , utilizando las correcciones de Oxtoby y de Oxtoby-Onuki.

Como ya ocurría con la amplitud crítica de la longitud de correlación, y en contraposición a los valores de los exponentes críticos que son universales, los valores de Q_0 no tienen un valor fijado. En este caso no se conoce el valor experimental del parámetro Q_0 analizado en este trabajo. En la mayoría de los sistemas analizados, mezclas binarias iónicas o no iónicas, o sistemas ternarios se presentan valores de Q_0 menores de 0.5 nm^{-1} [8]. Por lo tanto, el valor de Q_0 de mezcla analizada en este trabajo se encuentra dentro del intervalo esperado. Además, existe una relación entre $1/Q_0$ y ξ_0^+ : valores muy próximos de ξ_0^+ implican que los valores esperados de $1/Q_0$ deben ser también semejantes.

Tabla 2: Parámetros críticos de la viscosidad para la mezcla crítica del sistema carbonato de dimetilo + dodecano. $\phi_{\text{aceptado}} = 0.043$ [28].

Corrección	T_c (K)	z_η	ϕ_{exp}	ξ_0^+ (nm)
Carbonato de dimetilo + dodecano				
Oxtoby	298.61 ± 0.01	0.068	0.043 ± 0.002	0.214 ± 0.007
Oxtoby-Onuki	298.62 ± 0.01		0.042 ± 0.002	
Corrección	η_{co} (mPa s)	$Q_0 \xi_0^+$	Q_0 (nm $^{-1}$)	
Oxtoby	0.838 ± 0.005	0.074 ± 0.006	0.35 ± 0.03	
Oxtoby-Onuki	0.839 ± 0.005	0.075 ± 0.006	0.35 ± 0.03	

4. Resumen y conclusiones

En este trabajo, se ha obtenido el valor de la amplitud de la longitud de correlación ξ_0^+ a partir de datos experimentales de $C_p V^{-1}$ por barrido térmico. Se ha comprobado que los valores obtenidos para la anomalía de la capacidad calorífica por unidad de volumen, A^+ , y el valor del exponente crítico a de dicha anomalía, son consistentes con los valores bibliográficos de ambos. A partir de A^+ y utilizando la universalidad del factor de dos escalas se ha obtenido el valor de la amplitud de la longitud de correlación ξ_0^+ que ha permitido corregir perfectamente los datos experimentales de la viscosidad crítica. Posteriormente estos valores conducen a la determinación del exponente crítico ϕ , obteniendo valores en buen acuerdo con el teórico. Además, los valores derivados del mismo análisis para la amplitud crítica η_{co} y para el parámetro Q_0 , se encuentran dentro de los rangos obtenidos por otros autores para mezclas binarias. Tanto los resultados obtenidos siguiendo las consideraciones de Oxtoby como los obtenidos siguiendo las de Oxtoby-Onuki, presentan de manera general una buena concordancia con los valores bibliográficos y/o teóricos. Las diferencias que muestran ambas correcciones son prácticamente despreciables, debido principalmente a la escasa variación que presenta la temperatura crítica entre ambas. Aún así, puede observarse, que la corrección de Oxtoby realiza una sobrecorrección de los datos más importante que la de Oxtoby-Onuki, es decir, las viscosidades corregidas por Oxtoby alcanzan valores más elevados en la proximidad del punto crítico.

Bibliografía

- [1] S.H. Chen, C.C. Lai, J. Rouch and P. Tartaglia. Critical phenomena in a binary mixture of n-hexane and nitrobenzene. Analysis of viscosity and light-scattering data. *Physical Review A.*, **27** (1983), 2.
- [2] D. Beysens, A. Bourgou and P. Calmettes. Experimental determinations of universal amplitude combinations for binary fluids. I. Statics. *Physical Review A.* **26** (1982), 6.
- [3] E. M. Dufresne, T. Nurushev, R. Clarke and S. Dierker. Concentration fluctuations in the binary mixture hexane-nitrobenzene with static and dynamic x-ray scattering. *Physical Review E.* **65** (2002), 061507/1-061507/9.
- [4] H. Burstyn, PhD.Thesis, University of Maryland, 1979.

- [5] A. Kumar, H. R. Kishnamurthy and E. S. R. Gopal. Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixture. *Phys. Rep.* **98** (1983), 57.
- [6] J.V. Sengers and J.M.H. Levelt-Sengers, in *Progress in Liquid Physics* (Wiley, New York, 1978).
- [7] E. R Oby and D. T. Jacobs. Heat capacity of the liquid-liquid mixture perfluoroheptane and 2,2,4-trimethylpentane near the critical point. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 4918.
- [8] M. Wagner, O. Stanga and W. Schröer. Critical viscosity near the liquid-liquid phase transition in the solution of the ionic liquid 1-methyl-3-hexylimidazolium tetrafluoroborate in 1-pentanol. *PCCP* **6**(2004), 1750.
- [9] P. Das and J. K. Bhattacharjee. Critical viscosity exponent for fluids: effect of the higher loops. *Phys. Rev. E.* **67** (2003), 036103.
- [10] D. W. Oxtoby. Nonlinear effects in the shear viscosity of fluids near the critical point. *J.Chem. Phys.* **62** (1975), 1463.
- [11] S. P. Lee, A. J. Purvis. The nonlinear shear gradient effect on the shear viscosity of a ternary system near a plait point.. *Chem.Phys.* **24** (2) (1977), 191.
- [12] A. Onuki and K. Kawasaki. *Suppl. Prog. Theor. Phys.* **64** (1978), 436.
- [13] A. Onuki and K. Kawasaki. Nonequilibrium steady state of critical fluids under shear flow: a renormalization group approach. *Ann. Phys.* **121** (1979), 456.
- [14] Gonzalez, J. A., Garcia, I., Cobos, J. C., y Casanova, C. Thermodynamics of binary mixtures containing organic carbonates. 4. Liquid-liquid equilibria of dimethyl carbonate + selected n-alkanes. *J. Chem. Eng. Data.* **36** (1991), 162.
- [15] D. T. Jacobs. Critical point shifts in binary fluid mixtures. *J. Chem. Phys.* **91**, 560 (1989).
- [16] C. A. Cerdeiriña, J.A. Míguez, E. Carballo, C.A. Tovar, E. de la Puente and L. Romani. Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement. *Thermochimica Acta* **347** (2000), 37.
- [17] M. Zabransky, V. Ruzicka, V. Mayer and E. S. Domalski, Heat Capacities of Liquids, Critical Review and Recommended Values, ACS and AIP for NIST. *J. Phys. Chem. Data* (Monograph N° 6), 1996.
- [18] I. Cibulka. Saturated liquid densities of 1-alkanols from C₁ to C₁₀ and n-alkanes from C₅ to C₁₆: a critical evaluation of experimental data. *Fluid Phase Equilib.* **89** (1993), 1.
- [19] I. Cibulka and T. Takagi. P-r -T Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* **44** (1999) 411.
- [20] C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, E. Carballo and L. Romani. Heat capacity and thermal expansion anomalies in the nitromethane-1-butanol mixture near its upper critical point. *Phys. Rev. E.* **66** (2002), 031507.
- [21] J. Troncoso, E. Carballo, C. A. Cerdeiriña, D. González and L. Romani. Systematic Determination of Densities and Speeds of Sound of Nitroethane + Isomers of Butanol in the Range (283.15-308.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* **45** (2000), 594.
- [22] J. Troncoso, G. Gonzalez-Salgado, C. A. Cerdeirina, E. Carballo, L. Romani. Griffiths-Wheeler geometrical picture of critical phenomena: Experimental testing for liquid-liquid critical points. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, **71**(2005), 021503/1.
- [23] Riddick, J. A.; Bunger, W. B. and Sakano, T. K., *Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification* Vol. II, Wiley, New York, 1986.
- [24] TRC Thermodynamic Tables, Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, Texas

- 1996.
- [25] M. Souto-Caride, J. Troncoso, J. Peleteiro, E. Carballo, and L. Romaní. Viscosity anomaly near the critical point in nitrobenzene + alkane binary systems. *Physical Review E* **71**(2005), 1.
 - [26] S. Arrhenius. *Med. Vetensk. Nobel*. Viscosity and hydration of colloidal solutions. **3** (20) (1916).
 - [27] R. F. Berg, *J. Rheology*. Fluids near a critical point obey a generalized Cox-Merz rule. **48** (2004), 1365.
 - [28] P. Das and J. K. Bhattacharjee. Critical viscosity exponent for fluids: Effect of the higher loops. *Phys. Rev. E*. **67** (2003), 036103.
 - [29] R. F. Berg and M. R. Moldover. Critical exponent for the viscosity of four binary liquids. *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 3694.
 - [30] A. Zielesny and D. Woerman. Viscosity and diffusivity of a binary liquid mixture of critical composition: study of the system 2-butoxyethanol/water. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **90**(1994), 2215.

Estudio de las interacciones moleculares entre los compuestos de la mezcla n -nonano + 1-hexanol a partir de la tensión superficial

Javier Vijande, Josefa García, Manuel M. Piñeiro y José Luis Legido

*Depto. Física Aplicada, Edificio de Ciencias Experimentais,
Universidade de Vigo, 36310 Vigo*

e-mail de contacto: jvijande@uvigo.es

Resumen

Se presentan medidas experimentales de densidad y tensión superficial del sistema n -nonano + 1-hexanol en el rango de temperatura desde 288.15 K hasta 308.15 K en intervalos de 10 K y a presión atmosférica para todo el rango de fracciones molares. Las densidades fueron medidas con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 4500 y las tensiones superficiales con un tensiómetro automatizado Lauda TVT2, que está basado en el principio de la gota colgante. A partir de los datos experimentales de densidad se han calculado los volúmenes molares de exceso y a partir de las tensiones superficiales experimentales las desviaciones de la tensión superficial así como la entropía y entalpía de superficie por unidad de área superficial. Asimismo, se ha aplicado el modelo isoterma extendido de Langmuir propuesto por Piñeiro et al. (Langmuir **17** (2001) 4261-4266) para determinar las liofobicidades y el efecto de la interacción entre ambos componentes de la mezcla. Los resultados obtenidos se han discutido en función de las interacciones existentes entre los componentes en la superficie y el seno del fluido.

1. Introducción

El conocimiento de las propiedades termodinámicas tales como densidad, tensión superficial, etc. de mezclas líquidas binarias es esencial tanto desde el punto de vista fundamental como en muchas aplicaciones industriales. Así, en los últimos años el interés por la tensión superficial ha ido creciendo ya que esta propiedad juega un papel substancial en el diseño de equipos en los que se llevan a cabo procesos químicos importantes de transferencia de masa tales como la destilación, extracción o absorción.

Las investigaciones sistemáticas de las interacciones moleculares y de las estructuras internas de mezclas binarias siguen teniendo alto interés científico. Una revisión bibliográfica de estas investigaciones muestra que es posible usar un amplio número

de métodos, como por ejemplo métodos termoquímicos así como estudios de propiedades macroscópicas (densidad, viscosidad, tensión superficial, etc) para el conocimiento de dichas interacciones. En el último método, es fundamental la medida precisa de datos experimentales de propiedades físicas de mezclas líquidas orgánicas para el entendimiento del comportamiento termodinámico. Así, las propiedades de exceso y desviaciones de esas magnitudes termodinámicas aportan información acerca de las interacciones moleculares entre los compuestos de la mezcla.

En los últimos años nuestro grupo ha estado realizando un estudio sistemático de propiedades termofísicas de sistemas involucrando alcoholes y alcanos. Los alcoholes representan una clase importante de solventes con puente hidrógeno donde el grado de asociación es muy sensible a la temperatura. El grupo hidroxilo de las moléculas de alcohol participa de dos enlaces hidrógeno, actuando uno como *donor* de protones y otro como *acceptor*. Las propiedades de las mezclas alcano + alcohol se desvían en gran medida del comportamiento ideal debido a las fuertes interacciones específicas intermoleculares y es esperable que, por ejemplo, la tensión superficial esté fuertemente influenciada por estas interacciones específicas.

En un trabajo previo [1] hemos medido las densidades y tensiones superficiales de la mezcla *n*-nonano + 1-hexanol en el rango de temperaturas desde 288.15 K hasta 308.15 K, obteniendo seguidamente los volúmenes de exceso y las desviaciones de la tensión superficial en todo el rango de composición. En este trabajo, a partir de dichas propiedades, del cálculo de las entropías y entalpías de superficie por unidad de área superficial así como del modelo isoterma extendido de Langmuir [2], se han analizado las interacciones moleculares entre el 1-hexanol y el *n*-nonano que tienen lugar tanto en el seno de la mezcla como en su superficie. El alcohol (1-hexanol) es un compuesto autoasociado en estado puro, sin embargo el alcano (*n*-nonano) es un solvente inerte que reduce entonces el grado de puente hidrógeno en la mezcla.

2. Procedimiento

2.1. Material y métodos

El *n*-nonano y 1-hexanol fueron suministrados por Fluka con las unas purezas de $> 0.98\%$ y de $> 0.99\%$, respectivamente. Las sustancias fueron desgasificadas y mantenidas con tamiz molecular (Union Carbide, del tipo 0.4 nm). Durante la manipulación de las muestras se ha tenido especial precaución en cuestiones tales como el enfriamiento de los productos químicos antes de la preparación de las mezclas o la minimización del espacio vacío en las células para evitar la evaporación con el fin de impedir posibles errores en el cálculo de la fracción molar.

Las muestras fueron preparadas por pesada utilizando una balanza Mettler AE-240 con una precisión de 10^{-4} en fracción molar, cubriendo todo el rango de composición de la mezcla. Las densidades de los líquidos puros y sus mezclas fueron medidas con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 4500 con una exactitud de 5×10^{-5} g/cm³. La celda de medida de densidad está termostatazada con una estabilidad en temperatura de 0.01 K. La calibración del aparato fue realizada periódicamente con agua y aire. Las tensiones superficiales se midieron con una precisión de 10^{-2} mN/m utilizando un tensiómetro Lauda TVT2 automatizado, cuyo

principio de medida está basado en el principio de la gota colgante. Más detalles de la técnica pueden encontrarse en las referencias [3,4].

Los volúmenes de exceso fueron determinados a partir de la densidad de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V_m^E = \frac{M}{\rho} - \sum_{i=1}^2 x_i \frac{M_i}{\rho_i} \quad (1)$$

donde M , M_i , ρ y ρ_i son las masas molares y las densidades de la mezcla y del componente i , respectivamente; x_i es la fracción molar del componente i . La incertidumbre estimada para el volumen de exceso a través del análisis de la propagación del error fue de $0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Las desviaciones de la tensión superficial fueron calculadas de acuerdo con:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^2 x_i \sigma_i \quad (2)$$

donde σ y σ_i son las tensiones superficiales de la mezcla y del componente i ; x_i es la fracción molar del componente i . La incertidumbre estimada para las desviaciones de la tensión superficial fue de 0.15 mN/m .

Los valores de tensión superficial también fueron utilizados para calcular la variación de entropía por unidad de área superficial del fluido debido a la formación de dicha superficie mediante la ecuación de Clapeyron modificada para superficies líquidas [5]:

$$\Delta S_S = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

donde ΔS_S representa la variación de entropía por unidad de área superficial debida a la formación de la interfase y, de acuerdo con la ecuación (3), es igual al negativo del coeficiente de la tensión superficial con la temperatura. Considerando que la variación de la entalpía de superficie (ΔH_S) es la suma de la energía libre de superficie requerida para extender la superficie y el calor latente requerido para mantener las condiciones isotérmicas, entonces:

$$\Delta H_S = \sigma + T \Delta S_S \quad (4)$$

de donde puede despejarse la tensión superficial como función de la temperatura:

$$\sigma = \Delta H_S - T \Delta S_S \quad (5)$$

Ambas cantidades, variación de entropía y de entalpía, pueden determinarse mediante ajuste lineal de esta última ecuación a datos experimentales de la tensión superficial para cada composición de la mezcla:

$$\sigma = a + bT \quad (6)$$

2.2. Modelo Isotermo Extendido de Langmuir

Piñeiro et al. [2] desarrollaron un modelo sencillo para la descripción de la tensión superficial de mezclas binarias líquidas basado en una generalización de la ecuación

de Langmuir. Este modelo presenta dos parámetros ajustables, uno que representa la liofobicidad de uno de los compuestos y otro que representa el efecto de la interacción entre ambos componentes en la tensión superficial de la mezcla.

Según este modelo, la superficie del fluido es considerada como una fina capa de profundidad finita en la que cada componente de la mezcla ocupa una fracción de volumen denotada por ϕ^S , fracción que es diferente a la ocupada por ese mismo compuesto en el seno del fluido y denotada por ϕ . Ambas fracciones de volumen, ϕ^S y ϕ , pueden relacionarse entre sí mediante la isoterma de Langmuir que se deriva, a su vez, a partir del equilibrio entre los procesos de adsorción (hacia la superficie) y desorción (desde la superficie hacia el seno del fluido) de cada uno de los compuestos:

$$\phi_B^S = \frac{\beta\phi_B}{1 + (\beta - 1)\phi_B} \quad (7)$$

$$\phi_A^S = \frac{\beta'\phi_A}{1 + (\beta' - 1)\phi_A} \quad (8)$$

siendo β y β' las liofobicidades de los compuestos B y A respectivamente y son inversas entre sí ($\beta' = 1/\beta$). La liofobicidad de un compuesto representa su tendencia a ser absorbido hacia la superficie, de forma que un valor de β próximo a la unidad corresponde a un compuesto que muestra la misma afinidad por el seno del fluido que por su superficie, mientras que un valor mayor que la unidad denota mayor afinidad por la superficie.

En una mezcla binaria ideal, la tensión superficial viene dada por

$$\sigma = \phi_A\sigma_A + \phi_B\sigma_B \quad (9)$$

ecuación que debe ser modificada para tener en cuenta la diferencia entre las fracciones de volumen ϕ^S y ϕ en mezclas no ideales:

$$\sigma = \phi_A^S\sigma_A + \phi_B^S\sigma_B \quad (10)$$

Y para considerar los cambios estructurales y modificaciones en las fuerzas de cohesión, el modelo introduce un término de interacción en la tensión superficial:

$$\sigma = \phi_A^S\sigma_A + \phi_B^S\sigma_B - \lambda\phi_A^S\phi_B^S\pi^0 \quad (11)$$

donde $\pi^0 = \sigma_A - \sigma_B$, siendo A el compuesto de mayor tensión superficial. Dado que la tensión superficial es la energía por unidad de área requerida para llevar moléculas desde el seno del fluido hacia su superficie, π^0 mide las diferencias entre las fuerzas de cohesión de los compuestos puros y, además, depende de la diferencia en los tamaños de las moléculas de ambos compuestos. El factor λ representa los efectos de la interacción relacionados con los cambios estructurales.

Por último, definiendo la presión superficial como $\pi = \sigma_A - \sigma$ y combinando las ecuaciones (7), (8) y (11), la presión superficial reducida ($\pi^* = \pi/\pi^0$) puede expresarse mediante la ecuación:

$$\pi^* = \frac{\beta[\beta + \alpha(\phi_A/\phi_B)]}{[\beta + (\phi_A/\phi_B)]^2} \quad (12)$$

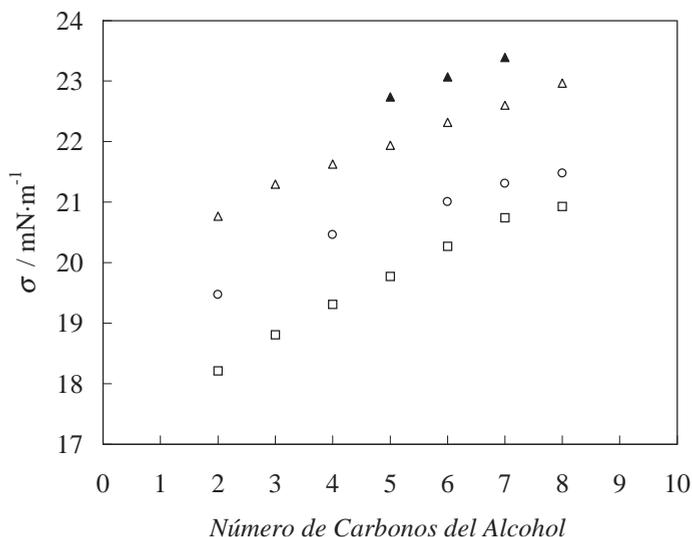


Figura 1: Tensión superficial experimental de n-alcano + alcohol a composición equimolecular y 298.15 K frente al número de carbonos del 1-alcohol. (□) n-hexano [6], (○) n-heptano [4,7,8], (△) n-octano [9], (▲) n-nonano [1,10,11].

donde $\alpha = \lambda + 1$.

La ecuación (12) tiene dos parámetros ajustables: β que mide la liofobicidad y relaciona la composición de un componente en la superficie de la mezcla con la que tiene en su seno; y α que tiene en cuenta el efecto de la interacción entre ambos componentes de la mezcla.

3. Resultados y discusión

3.1. Densidad y tensión superficial

Los datos experimentales de densidad y tensión superficial de los líquidos puros (*n*-nonano y 1-hexanol) así como de las mezcla *n*-nonano + 1-hexanol a 288.15, 298.15 y 308.15 K fueron medidos por nosotros y publicados previamente [1]. Para los líquidos puros, algunos de los valores medidos de densidad y tensión superficial fueron comparados con los de la literatura presentando desviaciones dentro de la incertidumbre experimental, lo cual aseguró la pureza de los productos y la exactitud en la determinación experimental. Se observó para la tensión superficial que el comportamiento en la mezcla es el esperado, ya que decrece con el aumento de la temperatura. Asimismo, si comparamos la tensión superficial de los componentes puros [1], vemos que la del 1-hexanol es ligeramente mayor que la del *n*-nonano (en torno al 11% mayor), lo que demuestra que las interacciones entre las moléculas del 1-hexanol en el seno del fluido son un poco más fuertes que las interacciones entre las moléculas de *n*-nonano, tal y como es de esperar por la presencia del puente hidrógeno en el

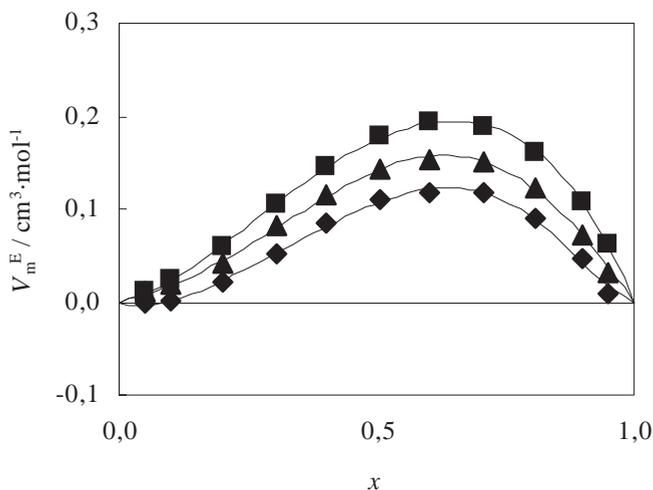


Figura 2: Volúmenes molares de exceso experimentales a varias temperaturas de x n -nonano + $(1 - x)$ 1-hexanol. Puntos experimentales [1]: (\blacklozenge) 288.15 K, (\blacktriangle) 298.15 K, (\blacksquare) 308.15 K; (—) Ecuación de ajuste Redlich-Kister.

alcohol. La pequeña diferencia puede ser explicada porque cuanto mayor es la cadena del 1-alcohol más diluido se encuentra el puente hidrógeno. Además, comparando con valores de la bibliografía [4, 6-11], se obtuvo que las tensiones superficiales crecen con la longitud del n -alcano y del 1-alcohol (Figura 1), lo que significa que las fuerzas de cohesión aumentan tanto con la cadena de n -alcano como de 1-alcohol.

3.2. Volúmenes de exceso y desviaciones de tensión superficial

Respecto a los volúmenes de exceso del sistema n -nonano + 1-hexanol, son positivos para todo el rango de concentraciones excepto a la temperatura menor y para pequeñas fracciones molares de n -nonano, y crece a medida que aumenta la temperatura, tal como se observa en la Figura 2. Asimismo, las entalpías de exceso son positivas [12] para todo el rango de fracciones molares. Los valores positivos de estas propiedades, excepto a muy baja concentración de n -nonano y para la temperatura menor, son debidos a una mayor ruptura de interacciones puente de hidrógeno y dipolo-dipolo entre las moléculas de 1-hexanol y orden orientacional en los alcanos que a la formación de otras nuevas. Por otra parte, las curvas de entalpía molar de exceso frente a la fracción molar son asimétricas [12] con su máximo situado en la región de menor concentración de n -nonano. Esta asimetría puede ser interpretada como un reflejo de que una proporción de puentes de hidrógeno puede permanecer sin romper cuando la mezcla es rica en 1-hexanol y también porque el número de rupturas de orden orientacional del n -nonano decrece en comparación con el caso de que la concentración de este compuesto sea elevada. Y además, esta disminución del número de rupturas de interacciones junto con un mejor empaquetamiento de las moléculas de 1-hexanol con menor volumen molar dentro de las de n -nonano, podrían explicar los

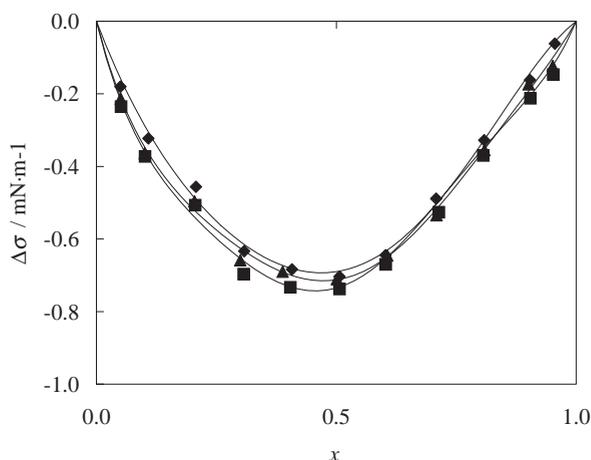


Figura 3: Desviaciones de la tensión superficial a varias temperaturas de x *n*-nonano + $(1 - x)$ 1-hexanol. Puntos experimentales [1]: (◆) 288.15 K, (▲) 298.15 K, (■) 308.15 K; (—) Ecuación de ajuste Redlich-Kister.

valores negativos del volumen molar de exceso en la región de menor concentración de *n*-nonano a la temperatura más baja.

Si hacemos una comparación del volumen molar de exceso con la longitud de la cadena de *n*-alcano y 1-alcohol [11], se puede ver que esta propiedad aumenta cuando la longitud del alcano crece, siendo negativa para *n*-alcanos de cadena corta, positiva para los de cadena más larga y sigmoidal para los de cadena intermedia. Esto podría ser debido a que el efecto empaquetamiento es más importante que la ruptura de interacciones para los alcanos más cortos, sucediendo lo contrario para los de cadena mayor y un balance entre ambos efectos para los de cadena intermedia. Respecto de la cadena de 1-alcohol, se observa que el volumen de exceso decrece con el aumento de dicha cadena, lo que podría ser explicado porque el número de rupturas de puente hidrógeno está más diluido para los alcoholes de cadena más larga.

En cuanto a las desviaciones de la tensión superficial de la mezcla *n*-nonano + 1-hexanol, son negativas [1] para todas las fracciones molares tal y como se observa en la Figura 3. La desviación de la tensión superficial parece decrecer con el aumento de la temperatura, aunque esto no puede observarse con suficiente claridad, sobre todo a fracciones molares mayores que 0.5, debido al error que presenta la determinación de esta magnitud. Los valores negativos de desviación de tensión superficial, aunque pequeños, podrían indicar una distribución casi similar de las moléculas de *n*-nonano y 1-hexanol en la superficie y el seno del fluido, lo cual está de acuerdo con la pequeña diferencia entre las tensiones superficiales de los componentes puros. Más adelante veremos corroborado este hecho a partir del cálculo de la variación de entropía y entalpía de superficie por unidad de área superficial, las liofobicidades y la fracción molar en la superficie y el seno del fluido.

3.3. Variación de entropía y entalpía de superficie por unidad de área superficial

A partir de un ajuste lineal de la tensión superficial con la temperatura para cada fracción molar fueron determinadas la variación de entropía y entalpía de superficie

Tabla 1: Variación de entropía (ΔS_S) y entalpía de superficie (ΔH_S) por unidad de área superficial de *n*-nonano + 1-hexanol en el rango de temperatura desde 288.15 hasta 308.15 K.

x (<i>n</i> -nonano)	ΔH_S (mJ m ⁻²)	ΔS_S (mJ m ⁻² K ⁻¹)
0.00	52.890	0.0930
0.10	53.387	0.0967
0.20	53.689	0.0993
0.30	53.857	0.1013
0.40	53.950	0.1027
0.50	54.027	0.1039
0.60	54.148	0.1050
0.70	54.372	0.1064
0.80	54.758	0.1081
0.90	55.366	0.1105
1.00	56.255	0.1138

por unidad de área superficial, de acuerdo con las ecuaciones (5) y (6). Los valores de estas magnitudes son presentados en la Tabla 1.

Según varios autores [13,14] los valores positivos de las desviaciones de la tensión superficial se deben a que las interacciones en el seno del fluido son significativas. Nosotros creemos que la rotura de interacciones en el presente sistema tiene lugar tanto en la superficie como en el seno del fluido. Esta conclusión es confirmada con los valores de variación de entropía de superficie por unidad de área superficial, la cual representamos frente a la fracción molar del *n*-nonano en la Figura 4. El aumento de esta magnitud con la fracción molar del *n*-nonano (Tabla 1 y Figura 4) implica que la superficie se va haciendo más desordenada y por tanto la ruptura de interacciones no se produce sólo en el seno del fluido sino también en la superficie. La variación de entalpía de superficie por unidad de área superficial tiene el mismo comportamiento que la variación de entropía de superficie, tal y como se observa en la Figura 5. Una comparación de esta magnitud para los compuestos puros muestra valores muy parecidos para ambos, con sólo una diferencia del 5% que está dentro del error del cálculo de ésta. Este hecho puede poner de manifiesto la similitud de las interacciones entre las moléculas de *n*-nonano y 1-hexanol en el seno del fluido, de acuerdo también con la pequeña diferencia entre las tensiones superficiales de estos compuestos puros.

3.4. Liofobicidades

Los valores de liofobicidad para el *n*-nonano son presentados en la Tabla 2. Estos valores están en torno a la unidad y permanecen aproximadamente constantes con el incremento de la temperatura. Estos resultados muestran que ambos componentes, *n*-nonano y 1-hexanol, tienen casi la misma afinidad por la superficie que por el seno del fluido. Así, en la Figura 6 observamos que la fracción molar de superficie del *n*-

Figura 4: Variación de entropía de superficie por unidad de área superficial para la mezcla *n*-nonano + 1-hexanol frente a la fracción molar del *n*-nonano, en el rango de temperatura 288.15 a 308.15 K.

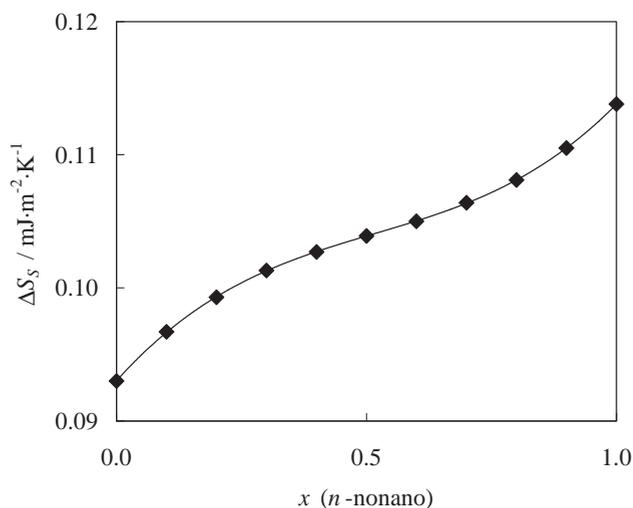


Figura 5: Variación de entalpía de superficie por unidad de área superficial para la mezcla *n*-nonano + 1-hexanol frente a la fracción molar del *n*-nonano, en el rango de temperatura 288.15 a 308.15 K.

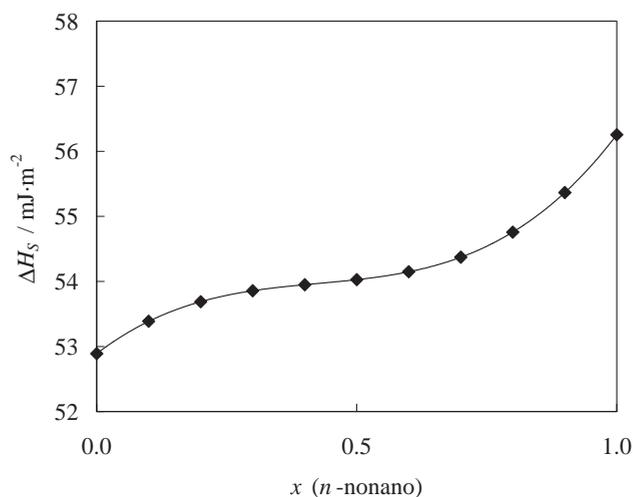


Tabla 2: Valores de π^0 y de los parámetros α y β obtenidos por ajuste de la ecuación (12) a los datos experimentales de tensión superficial.

T (K)	π^0 (mN m ⁻¹)	α	$\beta_{n\text{-nonano}}$
288.15	2.70	1.72	0.93
293.15	2.66	1.68	1.00
298.15	2.82	1.67	0.98
303.15	3.00	1.68	0.95
308.15	2.94	1.68	0.97

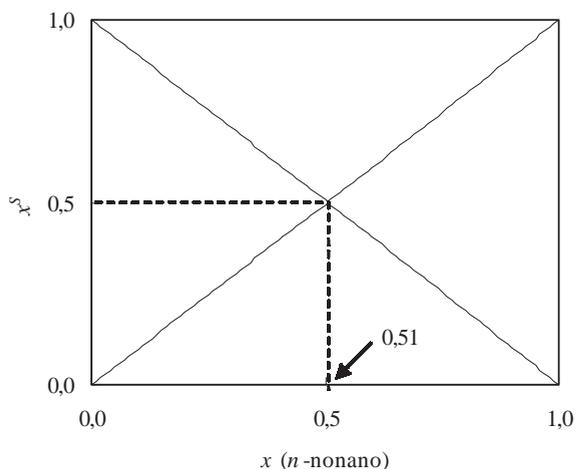


Figura 6: Fracción molar de superficie de ambos componentes, *n*-nonano y 1-hexanol, frente a la fracción molar del *n*-nonano.

nonano y 1-hexano es similar a la fracción molar de ambos compuestos en el seno del fluido, de acuerdo con los valores negativos, pero pequeños, de las desviaciones de la tensión superficial y con los valores de liofobicidad. Por tanto ninguno de los componentes tiene una afinidad mucho mayor que el otro por la superficie. Asimismo, vemos en la Tabla 2 que los valores del parámetro α son mayores que la unidad y, por tanto, $\lambda \neq 0$ lo que explica y confirma la ruptura de interacciones, resultado que ya fue encontrado previamente en este tipo de sistemas, *n*-alcano + alcohol, por Piñeiro et al. [2]. Así estos autores han observado también que λ es ligeramente mayor para los sistemas *n*-alcano + etanol que para los sistemas *n*-alcano + 1-propanol, lo que han explicado porque al ser mayor la cadena de 1-propanol que la de etanol el grupo OH se encuentra más diluido.

4. Conclusiones

Hemos confirmado que el predominio de la ruptura de interacciones frente a la formación de otras nuevas en el sistema *n*-nonano + 1-hexanol, obtenido a partir de los resultados de entalpías molares de exceso y volúmenes molares de exceso, también se deduce a partir de los resultados de tensión superficial. Asimismo, los resultados de esta última propiedad nos han servido para calcular los cambios de entropía y entalpía de superficie por unidad de área superficial así como las liofobicidades lo que nos ha permitido deducir una distribución similar de ambos componentes en la superficie y en el seno del fluido. Por tanto, la tensión superficial es una magnitud muy útil para el estudio de las interacciones existentes entre los componentes en la superficie y el seno del fluido.

Bibliografía

- [1] M. M. Piñeiro, J. García, B. E. de Cominges, J. Vijande, J. L. Valencia, J. L. Legido. Density and surface tension variation with temperature for *n*-nonane + 1-hexanol. *Fluid Phase Equilib.* **245** (2006), pp. 32-36.

- [2] A. Piñeiro, P. Brocos, A. Amigo, J. Gracia-Fadrique, M. G. Lemus. Extended Langmuir isotherm of binary liquid mixtures. *Langmuir* **17** (2001), pp. 4261-4266.
- [3] R. Miller, A. Hofmann, R. Hartmann, K. H. Schano, A. Halbig, A. Measuring dynamic surface and interfacial tensions. *Adv. Mater (Weinheim, Ger.)* **4** (1992) pp. 370-374.
- [4] J. Vijande, M. M. Piñeiro, J. García, J. L. Valencia, J. L. Legido. Density and Surface Tension Variation with Temperature for Heptane + 1-Alkanol. *J. Chem. Eng. Data* **51** (2006), pp. 1778-1782.
- [5] J. J. Jasper, E. R. Kerr, F. Gregorich. The orthobaric surface tensions and thermodynamic properties of the liquid surfaces of the n-alkanes, C5 to C28. *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953), pp. 5252-5254.
- [6] E. Jiménez, H. Casas, L. Segade, C. Franjo. Surface Tensions, Refractive Indexes and Excess Molar Volumes of Hexane + 1-Alkanol Mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **45** (2000), pp. 862-866.
- [7] B. E. de Cominges, M. M. Piñeiro, J. Vijande, J. L. Legido, J. García. Measurement and analysis of the density and surface tension variation with temperature for *n*-heptane + ethanol mixtures. Presentado en 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2004 (2004).
- [8] J. Vijande, M. M. Piñeiro, J. García, J. L. Valencia, J. L. Legido, Measurement and analysis of the density and surface tension variation with temperature for *n*-heptane + 1-heptanol mixtures. Presentado en 22nd European Symposium on Applied Thermodynamics, ESAT 2006 (2006).
- [9] L. Segade, J. J. de Llano, M. Domínguez-Pérez, O. Cabeza, M. Cabanas, E. Jiménez. Density, Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T = 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **48** (2003), pp. 1251-1255.
- [10] J. L. Legido, M. M. Piñeiro, J. Vijande, J. L. Valencia, L. Mourelle, J. García. Measurement and analysis of the density and surface tension variation with temperature for *n*-nonane + 1-pentanol mixtures. Presentado en 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2006 (2006).
- [11] J. Vijande, M. M. Piñeiro, J. García, J. L. Valencia, J.L. Legido. Experimental Density and Surface Tension for *n*-Nonane + 1-Heptanol from 288.15 to 308.15 K. Presentado en VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, EQUIFASE06, (2006).
- [12] J. Ortega. Excess enthalpy 1- Hexanol-nonane system. *International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A: Thermodynamic Properties of Non-Reacting Binary Systems of Organic Substances* **2** (1990), pp. 94.
- [13] C. Pan, C. Ouyang, J. Lin, Y. Rao, X. Zhen, G. Lu, Z. Huang. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, and 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004), pp. 1744-1747.
- [14] G. Ouyang, Y. Yang, S. Lu, Z. Huang, B. Kang. Excess Molar Volumes and Surface Tensions of Xylene with Acetone or 2-Butanone at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004), pp. 330-332.

Influencia de la longitud de la cadena del alcohol en los parámetros críticos de las mezclas: nitrometano + alcohol

Mila Souto-Caride, Jacobo Troncoso, Jose Peleteiro, y Enrique Carballo

*Departamento Física Aplicada, Facultad de Ciencias de Ourense, Universidad de
Vigo, As Lagoas s/n, 32004 Ourense.*

e-mail de contacto: gonzalez@uvigo.es

Resumen

Se han medido las capacidades caloríficas isobáricas por unidad de volumen de distintas mezclas críticas de nitrometano + alcohol en la inmediata proximidad de su punto crítico. Los datos se han obtenido en función de la temperatura, a presión atmosférica, usando un calorímetro diferencial de barrido. A partir de los datos experimentales se han determinado el exponente crítico y las amplitudes que caracterizan la anomalía encontrada obteniéndose, en todos los casos, valores coherentes con resultados previos. Además, a partir de la universalidad del factor de dos escalas, se ha calculado la amplitud de la longitud de correlación. Se han analizado los cambios en los parámetros críticos, en función de la posición del grupo hidroxilo y de la longitud de la cadena alquílica.

1. Introducción

Un indicador de los procesos que tienen lugar a nivel microscópico es la longitud de correlación espacial. Esta magnitud está relacionada con el tamaño medio de los clusters [1,2] de las fluctuaciones macroscópicas de la concentración y permite caracterizar la estructura de la mezcla en las cercanías del punto crítico (consoluto). Así, en el punto crítico, las fluctuaciones llegan a ser críticas y la longitud de correlación posee un comportamiento que sigue la siguiente ley potencial

$$\xi = \xi_0^+ t^{-\nu}, \quad (1)$$

en la que $\nu (= 0.630)$ es un exponente crítico universal y t la temperatura reducida $t = (T - T_c)/T_c$, siendo T_c la temperatura crítica. ξ_0^+ es una cantidad dependiente de la mezcla binaria objeto de estudio para la que, en principio, no existe un método teórico de cálculo. Experimentalmente ξ_0^+ se ha determinado en las proximidades del punto crítico líquido-líquido (punto consoluto) en una gran cantidad de mezclas

binarias por diferentes técnicas entre las que cabe señalar: la dispersión de luz [3,4], dispersión de rayos X [5] y turbidez [4]. Desafortunadamente en muchas ocasiones, esta cantidad no se ha determinado con una precisión aceptable. De hecho, en algunos casos, distintos trabajos en los que se obtiene ξ_0^+ para una misma mezcla crítica presentan valores que difieren de manera importante. Por ejemplo, los valores de ξ_0^+ del sistema {nitrobenceno + hexano} varían (ver tabla 1) entre 0.14 nm, 0.265 nm y 0.354 nm si las técnicas empleadas han sido las de Rayleigh-Brillouin, turbidez y dispersión de luz (light scattering), respectivamente [4].

Por otra parte, la teoría de fenómenos críticos actual define un parámetro adimensional universal X denominado universalidad del factor de dos escalas [1] que permite relacionar el comportamiento de la longitud de correlación con el comportamiento de la capacidad calorífica por unidad de volumen, según:

$$X = A^+ (\xi_0^+)^3 / k_B, \quad (2)$$

en donde A^+ es la amplitud crítica de la capacidad calorífica isobárica por unidad de volumen y k_B la constante de Boltzmann. El valor de $X = 0.019$ [14] se ha obtenido por cálculos que involucran consideraciones teóricas y datos experimentales. De esta manera, conocida la amplitud crítica de $C_p V^{-1}$ es posible determinar ξ_0^+ .

Por su parte, la capacidad calorífica isobárica por unidad de volumen exhibe una anomalía a lo largo de un camino isobárico en la inmediata proximidad del punto crítico líquido-líquido de acuerdo con,

$$\frac{C_{p,xc}(T)}{V} = B + Et + \frac{A^\pm}{\alpha} t^{-\alpha}, \quad (3)$$

en la que B , E y A^\pm son parámetros a ajustar y α es un exponente crítico universal. Los dos primeros términos de la ecuación (3), representan la contribución de background que es la dominante en la zona alejada del punto crítico. El siguiente término es una ley de potencia cuya divergencia viene caracterizada por las amplitudes críticas A^\pm y el exponente crítico α . Este exponente crítico universal, se ha obtenido por consideraciones teóricas y experimentales, concretamente el modelo 3-D de Ising. El valor generalmente aceptado de α es 0.110 [1,2], sin embargo cálculos más recientes proporcionan un valor más preciso del mismo (0.1099 ± 0.0007) [15,16]. Además se establece también el valor de la relación entre las amplitudes críticas de las fases homogénea y heterogénea $A^+/A^- = 0.053 \pm 0.01$ [1].

En este trabajo se han realizado medidas de la capacidad calorífica por unidad de volumen en el intervalo de temperatura $10^\circ\text{C} + T_C$ hasta $T_C - 5^\circ\text{C}$ de las mezclas críticas de varias mezclas binarias de nitrometano + alcoholes en las fases homogénea y heterogénea. Las propiedades termodinámicas de este tipo de sistemas han sido ampliamente estudiadas en los últimos años [17-20]. Los nitroalcanos son líquidos polares con una débil autoasociación por puentes de hidrógeno [21]. Sus mezclas con alcoholes polares con una fuerte autoasociación por puentes de hidrógeno [22] son no aleatorias debido, en parte, a la capacidad de los nitroalcanos para actuar como aceptores de protones. El objetivo principal de este trabajo consiste en obtener el valor de ξ_0^+ a partir de medidas calorimétricas y posteriormente analizar las variaciones que presentan los parámetros críticos (T_C , ξ_0^+) en función de la posición del grupo hidroxilo y de la longitud de la cadena alquílica.

Tabla 1: Valores de la amplitud de la longitud de correlación para distintos sistemas y métodos de medida.

Sistema	Método de Medida	ξ_0^+ (nm)	Fuente
{Nitrobenceno+ hexano}	Dispersión de luz	0.354 ± 0.015	[3],[5]
		0.203	[6]
		0.354 ± 0.012	[7]
		0.364 ± 0.022	[4]
	Dispersión de rayos X estática-dinámica	0.248	[5]
		0.246	[5]
	Dispersión de Rayleigh	0.364 ± 0.022	[8]
	Turbidez	0.265 ± 0.007	[9],[10],[11]
Rayleigh-Brillouin	0.14 ± 0.01	[4]	
Calorimetría	0.271 ± 0.007	[12]	
{Nitrobenceno+heptano}	Estudio Elipsométrico	0.28 ± 0.02	[13]
	Calorimetría	0.265 ± 0.007	[12]
{Nitrobenceno+octano}	Turbidez	0.174	[6]
	Calorimetría	0.261 ± 0.007	[12]
{Anilina+ciclohexano}	Turbidez	0.245 ± 0.005	[4]
{Tetracloruro de carbono + perfluorometil ciclohexano}	Turbidez	0.240 ± 0.020	[4]
	Dispersión de luz	0.228 ± 0.021	[4]

2. Experimental

2.1. Materiales

El 1-propanol (pureza > 99.7%), 2-propanol (pureza > 99.5%), 1-butanol (pureza > 99.8%) y 2-pentanol y 3-pentanol (pureza > 98%), fueron suministrados por Aldrich, mientras que el nitrometano (pureza > 98.5%) y el 1-pentanol (pureza > 99%), lo fueron por Fluka. Su pureza se ha evaluado mediante la técnica de cromatografía gaseosa (g.c.). Para evitar trazas de humedad, los productos se han conservado sobre tamiz molecular (Sigma). Además, previamente a su uso, los líquidos se desgasificaron en un baño de ultrasonidos. Todas las mezclas se han preparado en atmósfera de nitrógeno usando una balanza Mettler AE-240 de sensibilidad $\pm 10^{-5}$ g y se agitaron fuertemente antes de introducir las en las células de medida. Se ha estimado que la incertidumbre en la fracción molar es de $\pm 10^{-4}$.

Las fracciones molares críticas (ver tabla 2) de los sistemas nitrometano + (1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol) se han obtenido por interpolación y/o extrapolación de valores previos y bibliográficos [17,23,24]. Las de los alcoholes secundarios se han supuesto iguales que la de los alcoholes primarios. Además, debido a la conocida influencia de las impurezas en la determinación de la temperatura crítica de una mezcla [25], T_c fue determinada previamente por medidas de turbidez, verificando que su valor está de acuerdo con el obtenido mediante la técnica calorimétrica.

Tabla 2: Fracciones molares y temperaturas críticas de los sistemas nitrometano + alcohol.

Sistema	x_c	T_c (K)	Bibliografía
Nitrometano+1-propanol	0.5477	279.225	Extrapolado
Nitrometano+2-propanol	0.5477		
Nitrometano+1-butanol	0.5820	290.898	[17]
Nitrometano+1-pentanol	0.6170	301.11	[23]
Nitrometano+2-pentanol	0.6170		
Nitrometano+3-pentanol	0.6170		
Nitrometano+hexanol*	0.6637	309.36	
Nitrometano+nonanol*	0.7307	328.85	[24]
Nitrometano+dodecanol*	0.8210	341.77	[24]
Nitrometano+pentadecanol*	0.8447	354.263	[24]

*Estos sistemas no se han analizado en este trabajo por su elevada temperatura crítica, pero sus coordenadas se han utilizado para las estimaciones correspondientes.

2.2. Capacidad calorífica por unidad de volumen

Las capacidades caloríficas por unidad de volumen $C_p V^{-1}$ se han obtenido mediante un microcalorímetro diferencial de barrido micro DSC III de la casa Setaram. La metodología experimental de este tipo de calorímetros se ha descrito en un trabajo previo [17]. Se ha usado una velocidad de barrido de 0.01 K min^{-1} . Esta velocidad permite una reproducibilidad de $\pm 0.02 \text{ mW}$ en la señal y de $\pm 0.005 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ en las medidas de $C_p V^{-1}$. Este valor decrece cuando nos acercamos al punto crítico, debido a los problemas experimentales que plantea el estudio en esta región. Asimismo el procedimiento de medida es menos preciso en la zona de dos fases, debido al diseño del calorímetro que no permite agitar la mezcla. La temperatura se ha medido con un termómetro de resistencia de platino con una precisión de $\pm 0.002 \text{ K}$. La exactitud de este tipo de medidas (DSC) para la determinación de A^+ cerca del punto crítico líquido-líquido ha sido analizada previamente [17]. El procedimiento de medida de $C_p V^{-1}$ por barrido térmico permite obtener una gran cantidad de datos en la inmediata proximidad del punto crítico, lo que es muy importante para la experimentación en esta zona. Como líquidos de calibrado se han usado 1-butanol y tolueno, y sus datos de $C_{p,m}$ y de densidad han sido tomados de la bibliografía [26-28].

3. Resultados y discusión

Los valores de $C_p V^{-1}$ para algunos de los sistemas analizados en este trabajo se muestran en la Figura 1. Los datos de $C_p V^{-1}$ obtenidos para cada experiencia se han ajustado a la ecuación (3), utilizando tres métodos diferentes. En el primero de ellos (método 1) se realiza un ajuste simultáneo con ambas regiones, la homogénea y la heterogénea, se fija el exponente crítico a su valor teórico ($\alpha = 0.110$) y se obtiene el valor de la temperatura crítica (T_c), que debe coincidir con la obtenida previamente mediante el análisis de turbidez. En el segundo de los ajustes (método 2) se trabaja

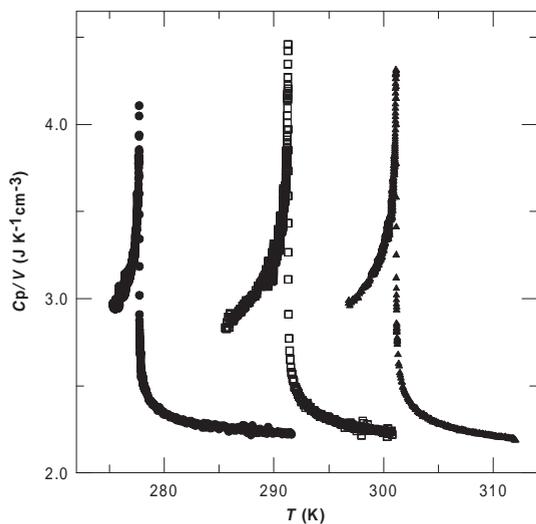


Figura 1: Capacidad calorífica por unidad de volumen de los sistemas nitrometano - (●)1-propanol, (□)1-butanol y (▲)1-pentanol. n es el número de carbonos de la cadena del alcohol.

únicamente con los datos de la región homogénea, y se dejan todos los parámetros libres, exceptuando la temperatura crítica que se fija al valor obtenido en el método 1. Y finalmente, en el tercero (método 3), se vuelve a trabajar sólo con los datos de la región homogénea, pero fijando ahora el valor del exponente crítico y de la temperatura crítica y dejando libres el resto de los parámetros.

El método 3 es el más preciso para la determinación de los coeficientes de ajuste, ya que los datos de la región heterogénea empleados en el método 1, hacen perder

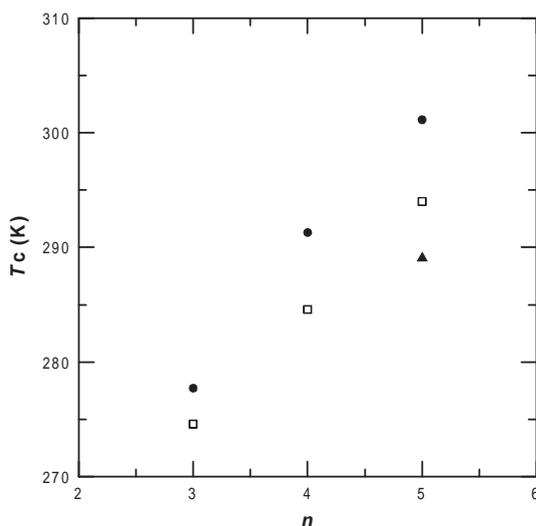


Figura 2: Temperatura crítica en función de la estructura del alcohol. n denota el número de carbonos de la cadena alquílica.
 (●) nitrometano + 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol;
 (□) nitrometano + 2-propanol, 2-butanol [16] y 2-pentanol;
 (▲) nitrometano + 3-pentanol.

fiabilidad. El tercero presenta las mismas características que el segundo, pero ahora α se considera como un parámetro fijo, lo que evita las correlaciones entre α y otros

Tabla 3: Parámetros de ajuste de la Eq. (3) y desviaciones estándar s para las mezclas críticas de nitrometano + alcohol. B , E , y A^+ están en $\text{J K}^{-1}\text{cm}^{-3}$ y ξ_0^+ en nm. El valor fijado de α es 0.110.

Ajuste	B	E	A^+	A^-	α	s	ξ_0^+
Nitrometano + 1-propanol							
(1)	1.741 ± 0.005	-10 ± 2	0.0436 ± 0.0005	0.0840 ± 0.0005	Fijado	0.08	
(2)	1.53 ± 0.03	0.7 ± 0.4	0.052 ± 0.002		0.110 ± 0.007	0.005	
(3)	1.658 ± 0.002	$(2.1 \pm 0.7) 10^{-5}$	0.0445 ± 0.0003		Fijado	0.009	0.181 ± 0.004
$T_c = 277.722 \pm 0.002$							
Nitrometano + 1-butanol							
(1)	1.570 ± 0.004	-9 ± 1	0.0535 ± 0.0006	0.1029 ± 0.0006	Fijado	0.09	
(2)	1.45 ± 0.03	0.3 ± 0.2	0.059 ± 0.003		0.111 ± 0.007	0.006	
(3)	1.439 ± 0.002	0.3 ± 0.1	0.0590 ± 0.0003		Fijado	0.006	0.164 ± 0.003
$T_c = 291.301 \pm 0.002$							
Nitrometano + 1-pentanol							
(1)	1.499 ± 0.004	-5.7 ± 0.7	0.0566 ± 0.0006	0.1090 ± 0.0006	Fijado	0.05	
(2)	1.32 ± 0.03	0.7 ± 0.5	0.066 ± 0.003		0.112 ± 0.007	0.004	
(3)	1.294 ± 0.001	0.8 ± 0.3	0.0667 ± 0.0004		Fijado	0.004	0.158 ± 0.003
$T_c = 301.131 \pm 0.002$							
Nitrometano + 2-propanol							
(1)	1.605 ± 0.005	-2.6 ± 0.3	0.0544 ± 0.0006	0.1045 ± 0.0006	Fijado	0.07	
(2)	1.38 ± 0.03	1.5 ± 0.8	0.066 ± 0.003		0.111 ± 0.007	0.02	
(3)	1.377 ± 0.001	1.4 ± 0.5	0.0665 ± 0.0003		Fijado	0.02	0.158 ± 0.003
$T_c = 274.600 \pm 0.002$							
Nitrometano + 2-pentanol							
(1)	1.326 ± 0.004	-1.7 ± 0.2	0.0747 ± 0.0008	0.1436 ± 0.0008	Fijado	0.08	
(2)	1.05 ± 0.02	0.79 ± 0.05	0.086 ± 0.004		0.100 ± 0.006	0.005	
(3)	1.292 ± 0.001	$(7 \pm 3) 10^{-5}$	0.0753 ± 0.0004		Fijado	0.02	0.152 ± 0.003
$T_c = 294.001 \pm 0.002$							
Nitrometano + 3-pentanol							
(1)	1.393 ± 0.004	-4.9 ± 0.6	0.0774 ± 0.0008	0.1490 ± 0.0008	Fijado	0.2	
(2)	1.22 ± 0.03	1.1 ± 0.6	0.087 ± 0.004		0.120 ± 0.007	0.02	
(3)	1.0833 ± 0.0008	1.3 ± 0.4	0.0932 ± 0.0005		Fijado	0.02	0.141 ± 0.003
$T_c = 289.06 \pm 0.002$							

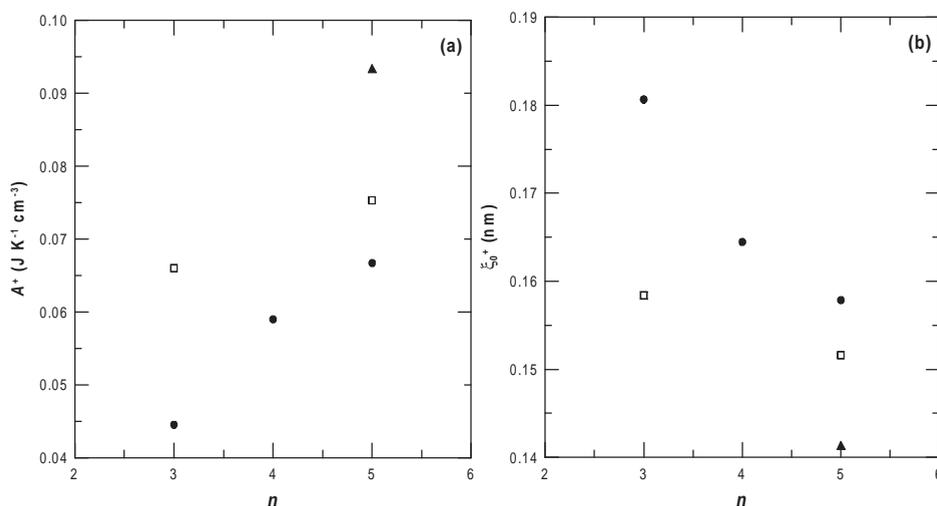


Figura 3: Amplitudes críticas (a) A^+ , y (b) ξ_0^+ en función de la cadena alquímica. (●) nitrometano + 1-propanol, 1-butanol y 1-pentanol; (□) nitrometano + 2-propanol, y 2-pentanol; (▲) nitrometano + 3-pentanol.

coeficientes de ajuste. Por su parte el método 2 proporciona el valor de α que, como ya se ha comentado, es una cantidad universal, y cuyo determinación nos permite verificar la universalidad del exponente crítico. Finalmente, el método 1 presenta la ventaja de proporcionarnos el valor de la amplitud crítica en la fase heterogénea A^- . Los valores de los coeficientes junto con las desviaciones estándar de los ajustes obtenidos se muestran en la tabla 3. El análisis de los resultados mostrados en la tabla 3 pone de manifiesto la alta precisión y fiabilidad de los datos experimentales, puesto que, en todos los casos analizados el exponente crítico presenta un valor experimental muy cercano al teórico, lo que supone una verificación de la universalidad del comportamiento crítico.

Las temperaturas críticas obtenidas presentan una buena concordancia con los valores bibliográficos, encontrándose ligeras discrepancias en algunos sistemas [17,23,24]. En general, T_c aumenta (ver Figura 2) con la longitud de la cadena alquímica independientemente de que se trate de alcoholes primarios o secundarios. En cuando al desplazamiento del grupo alcohol en la cadena alquímica, la temperatura crítica es mayor en los alcoholes primarios que en los secundarios [18, 19]. Además la variación de T_c en los alcoholes primarios respecto al número de carbonos de la cadena alquímica es más acusada que en el caso de alcoholes secundarios.

Por su parte, la amplitud de la capacidad calorífica A^+ y por lo tanto ξ_0^+ presentan una clara dependencia con la longitud y la posición del grupo hidroxilo de la cadena del alcohol (ver Figura 3). A^+ se incrementa de manera significativa con la longitud de la cadena alquímica y ξ_0^+ presenta consecuentemente una acusada disminución. Con respecto a la posición de grupo hidroxilo dentro de la cadena alquímica, se observa un incremento del valor de la amplitud de la capacidad calorífica al cambiar un alcohol

primario por uno secundario. ξ_0^+ presenta el comportamiento contrario, disminuyendo su valor al variar la posición del grupo hidroxilo

Bibliografía

- [1] A. Kumar, H. R. Kishnamurthy, y E. S. R. Gopal. Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixtures. *Phys. Rep.* **98** (1983) 57.
- [2] J.V. Sengers y J.M.H. Levelt-Sengers, in *Progress in Liquid Physics* (Wiley, New York, 1978).
- [3] S.H. Chen, C.C. Lai, J. Rouch y P. Tartaglia. Critical phenomena in a binary mixture of n-hexane and nitrobenzene. Analysis of viscosity and light-scattering data. *Physical Review A.* **27**(1983), 2.
- [4] D. Beysens, A. Bourgou y P. Calmettes. Experimental determinations of universal amplitude combinations for binary fluids. I. Statics. *Physical Review A.* **26** (1982), 6.
- [5] E. M. Dufresne, T. Nurushev, R. Clarke y S. Dierker. Concentration fluctuations in the binary mixture hexane-nitrobenzene with static and dynamic x-ray scattering. *Physical Review E.* **65** (2002), 061507/1-061507/9
- [6] Y. Miyake, Y. Izumi y R. Kono. Static and dynamic viscosities in the binary mixture nitrobenzene-n-hexane near a critical point. *Phys. Rev. A.*, **15** (1977), 5.
- [7] J. Rouch, P. Tartaglia y S. H. Chen. Analysis of static and dynamic light-scattering data in a critical binary-liquid mixture along isoconcentration paths. *Phys. Rev. A.*, **37** (1988), 8.
- [8] C. C. Lai y S. H. Chen. Evidence of mode-mode coupling and nonlocal shear viscosity in a binary mixture near the consolute point. *Phys. Rev. Letters.* **29**(1972), 7.
- [9] D. W. Oxtoby. Nonlinear effects in the shear viscosity of fluids near the critical point. *J.Chem. Phys.*, **62** (1975), 1463.
- [10] D. Beysens, A. Bourgou y G. Paladin. Experimental determinations of universal amplitude combination for binary fluids. II. Dynamics. *Phys. Rev. A.*, **30** (1984), 5.
- [11] G. Zalczer, A. Bourgou y D. Beysens. Amplitude combinations in the critical binary fluid nitrobenzene and n-hexane. *Phys. Rev. A.*, **28**(1983), 440.
- [12] M. Souto-Caride, J. Troncoso, J. Peleteiro, E. Carballo y L. Romani. Estimation of critical amplitudes of the correlation length by means of calorimetric and viscosimetric measurements. *Chemical Physics*, **324** (2006) 483-488.
- [13] A. Hirtz, W. Lawnik y G. H. Findenegg. Ellipsometric study of critical adsorption at the surface of liquid mixtures: The system heptane + nitrobenzene. *Colloids and Surfaces*, **51** (1990), 405.
- [14] E. R Oby y D. T. Jacobs. Heat capacity of the liquid-liquid mixture perfluoroheptane and 2,2,4-trimethylpentane near the critical point. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 4918.
- [15] M. Campostrini, A. Pelissetto, P. Rossi y E. Vicari. Improved high-temperature expansion and critical equation of state of three-dimensional Ising-like systems. *Phys. Rev. E.* **60** (1999), 3526.
- [16] P. Butera y M. Comi. Renormalized couplings and scaling correction amplitudes in the N-vector spin models on the sc and the bcc lattices. *Phys. Rev. B.* **58** (1998), 11552.
- [17] C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, E. Carballo y L. Romani. Heat capacity and thermal expansion anomalies in the nitromethane-1-butanol mixture near its upper critical point. *Phys. Rev. E.* **66** (2002), 031507.
- [18] C. A. Cerdeiriña, C. A. Tovar, D. González, E. Carballo, y L. Romani. Thermodyna-

- mics of the nitromethane +1-butanol system near the upper critical point. *Fluid Phase Equilibria*, **179** (2001), 101.
- [19] C. A. Cerdeiriña, C. A. Tovar, E. Carballo, J. Troncoso, y L. Romani. Effect of molecular structure on the thermodynamics of nitromethane + butanol isomers near the upper critical point. *International Journal of Thermophysics*. **21**(2000), 6.
- [20] J. Troncoso, G. Gonzalez-Salgado, C. A. Cerdeirina, E. Carballo, L. Romani. Griffiths-Wheeler geometrical picture of critical phenomena: Experimental testing for liquid-liquid critical points. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, **71**(2005), 021503/1.
- [21] J. M. Seminario, M. C. Concha, y P. Politzer. A density functional/molecular dynamics study of the structure of liquid nitromethane. *J.Chem.Phys.* **102** (1995), 8281.
- [22] M. Costas, y D. Patterson. Self-association of alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities and volumes of linear alcohols in hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **81** (1985), 635.
- [23] A. Makowska, y J. Szydowski. Densities, Viscosities, and Speeds of Sound of the Nitromethane + 1-Pentanol System near the Critical Demixing Temperature: Effect of Deuterium Substitution. *J. Chem. Eng. Data.* **50** (2005),1365.
- [24] J. M. Sorensen, J. M., y W. Arlt, W, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Ed. Schön & Wetzel GmbH, Frankfurt/Main, F. R. Germany, 1979.
- [25] D. T. Jacobs. Critical point shifts in binary fluid mixtures. *J. Chem. Phys.* **91**(1989) 650.
- [26] M. Zabransky, V. Ruzicka, V. Mayer y E. S. Domalski, *Heat Capacities of Liquids, Critical Review and Recommended Values*, ACS and AIP for NIST. *J. Phys. Chem. Data* (Monograph N° 6), 1996.
- [27] I. Cibulka. Saturated liquid densities of 1-alkanols from C₁ to C₁₀ and n-alkanes from C₅ to C₁₆: a critical evaluation of experimental data. *Fluid Phase Equilib.* **89** (1993), 1.
- [28] I. Cibulka y T. Takagi. P-r -T Data of Liquids: Summarization and Evaluation. 5. Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* **44**(1999) 411.

Solubilidades de gases en líquidos: nuevo equipo para sistemas CO₂ + lubricante

Olivia Fandiño, Enriqueta R. López, Luis Lugo, Josefa Fernández

*Laboratorio de Propiedades Termofísicas, Departamento de Física Aplicada,
Facultad de Física, Universidad de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de
Compostela*

e-mail de contacto: ollifis@usc.es

Resumen

En este trabajo se han analizado diferentes métodos experimentales utilizados en la bibliografía para la investigación del equilibrio de fases a alta presión y se presenta un nuevo equipo isocórico que ha sido implementado en nuestro laboratorio para la determinación de la solubilidad de gases en líquidos, similar al empleado por Wahlström y Vamling [1,2]. Además, se ha determinado la solubilidad de CO₂ en dos ésteres de pentaeritritol (PEs), tetrapentanoato de pentaeritritol, PEC5, y tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol, PEBE8, en el rango de (283-333) K y hasta 7 MPa. Nuestros resultados han sido comparados con los obtenidos por Bobbo et al. [3,4] para los isómeros de estos lubricantes, tetra-2-metilbutanoato de pentaeritritol, PEBM5 y tetraoctanoato de pentaeritritol, PEC8. Se ha observado como la solubilidad del CO₂ expresada en porcentaje en peso del refrigerante disminuye con el tamaño de la molécula del éster de pentaeritritol, mientras que el efecto de la ramificación de las moléculas es muy débil.

1. Introducción

La reducción de las emisiones de gases fluorados es una de las tareas que debe realizar la comunidad internacional para luchar contra el cambio climático, que abarca más sectores socioeconómicos. En los últimos años el uso y el estudio de CO₂ en refrigeración se está incrementando notablemente, por ser el único refrigerante no tóxico, económico y de mínimo impacto ambiental que no es inflamable. Para la utilización de este refrigerante uno de los principales problemas es la identificación y desarrollo de lubricantes compatibles, adecuados para los compresores y que conduzcan a ciclos eficaces. Además estos lubricantes deben ser biodegradables y de baja toxicidad. Entre las diferentes familias de nuevos lubricantes (PAG, POE, AB, etc.) que se están estudiando para su uso con CO₂, en este trabajo se han elegido los poliolésteres (POEs),

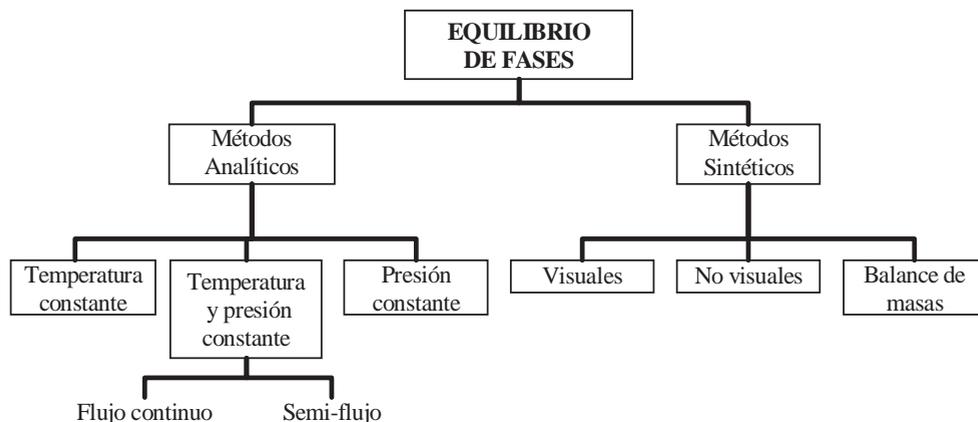


Figura 1: Esquema de técnicas de equilibrio de fases a alta presión [5-7].

debido a sus buenas propiedades lubricantes. Para evaluar la idoneidad de estos lubricantes es necesario el estudio de diversas propiedades termofísicas de sus mezclas con CO_2 , así como su comportamiento de fases y especialmente la solubilidad, que resulta de fundamental importancia ya que permite determinar la composición del aceite en el compresor y por lo tanto sus propiedades lubricantes, así como la composición y propiedades del refrigerante real. En este trabajo se presentan las solubilidades de CO_2 en tetrapentanoato de pentaeritritol, PEC5, y en tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol, PEBE8, en el rango de temperaturas 283-333 K y presiones hasta 7 MPa.

2. Métodos de medida de equilibrio de fases

Para la medida del equilibrio de fases a alta presión y de las solubilidades de gases en líquidos se han ido desarrollando numerosos métodos experimentales, que se esquematizan en la Fig. 1. La solubilidad de gases en líquidos es un caso particular del equilibrio de fases donde uno de los componentes (el gas) está cerca o por encima de su temperatura crítica, mientras que el otro componente se encuentra a temperaturas muy inferiores a su temperatura de ebullición. Las técnicas de equilibrio de fases que se analizan brevemente en esta sección corresponden al Equilibrio Líquido-Vapor (ELV), Equilibrio Líquido-Líquido (ELL) y Equilibrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV). Dependiendo de cómo se determine la composición, estos métodos se pueden clasificar en dos tipos [5-7]: métodos analíticos o de muestreo directo y métodos sintéticos o indirectos.

2.1. Métodos analíticos

Los métodos analíticos son aquellos que implican la determinación directa de la composición de las fases coexistentes. Esto puede hacerse tomando muestras de cada fase y analizándolas a presión atmosférica fuera de la célula de equilibrio, o a presión empleando métodos físico-químicos de análisis en el interior de la célula de equilibrio. En estos métodos la presión, la temperatura, o ambas, se ajustan para alcanzar un

equilibrio de fases. Pese a la simplicidad de estos métodos, se debe prestar especial atención al muestreo puesto que si se retiran grandes cantidades de muestra de la célula se produce un considerable descenso de la presión alterando significativamente el equilibrio de fases. Esta caída de presión puede evitarse empleando una célula de volumen variable. Para la toma de muestras pequeñas se utilizan o bien capilares o bien válvulas especiales para muestreo, a menudo acopladas directamente al equipo analítico, como por ejemplo a un cromatógrafo de gases. Otro método sencillo que reduce la caída de presión durante el muestreo es la utilización de una segunda célula.

Dependiendo de como se alcance el equilibrio, los métodos analíticos se clasifican en: métodos a temperatura constante, métodos a presión y temperatura constante y métodos a presión constante.

2.1.1. *Métodos a temperatura constante*

En estos métodos la célula de equilibrio se carga con los fluidos de interés, manteniéndose la muestra a temperatura constante. El equilibrio se puede favorecer mediante la agitación de la muestra, recirculando una o más fases o por oscilación de la célula. Los métodos que emplean agitadores u osciladores para alcanzar rápidamente el equilibrio, se denominan métodos analíticos-estáticos, y en ellos la muestra permanece en la célula de equilibrio durante el experimento. Estos métodos para la medida del equilibrio líquido-vapor los emplean, entre otros, Silva-Oliver y Galicia-Luna [8] e Hiaki et al. [9].

Una vez estabilizada la presión, esta puede reajustarse añadiendo o eliminando muestra, o variando el volumen de la célula de equilibrio. Asegurado el equilibrio, se procede al análisis de la composición de las fases. Cuando solamente se recircula la fase vapor, la muestra se retira colocando en el lazo de recirculación una válvula o un autoclave. Para analizar la fase líquida normalmente se toman muestras a través de capilares. La recirculación de ambas fases, líquida y vapor, tiene la ventaja que es posible el muestreo de ambas fases sin el uso de capilares. Además, la densidad de la fase que está recirculando se puede determinar fácilmente instalando un densímetro en el lazo de recirculación. En el caso de medidas de solubilidad de gases en líquidos a veces sólo se recircula la fase líquida.

2.1.2. *Métodos a temperatura y presión constante*

En estos métodos, también llamados métodos dinámicos, se bombea continuamente en la célula de equilibrio termostatzada uno o más flujos de fluidos. Durante el experimento, la presión se mantiene constante controlando el flujo, normalmente de la fase vapor.

• **Métodos de flujo continuo:** Un diseño típico de un método de flujo continuo es el utilizado por Stevens et al. [10] (Delft University of Technology, Netherlands). Los componentes se introducen en un mezclador estático, usando para ello bombas de alta presión, y seguidamente la mezcla se separa en fase líquida y vapor en una célula del equilibrio. El nivel de la interfase en la célula de equilibrio se puede ajustar con una válvula de expansión de la fase inferior. Este nivel normalmente se determina de forma visual. Se toman muestras de ambas fases continuamente, se despresurizan

y almacenan, analizándose normalmente después del experimento. Los métodos de flujo-continuo tienen la ventaja de que el muestreo de las fases no altera el equilibrio. Los métodos de flujo continuo sólo se pueden utilizar para sistemas donde el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de fases es relativamente corto.

• **Métodos de semi-flujo:** En los métodos de semi-flujo, sólo circula una fase mientras la otra permanece en la célula de equilibrio. Para medidas de ELV, una corriente de gas circula desde un cilindro a alta presión a través de dos células en serie que contienen líquido. La primera célula sirve como presaturador y la segunda es la célula de equilibrio. Antes de que se produzca el equilibrio, se reduce la presión del flujo de la fase vapor y este se dirige a una trampa donde se almacena el líquido condensado. La cantidad de gas que sale de la trampa se puede determinar volumétricamente con un medidor de gas húmedo. Las muestras de la fase líquida se retiran, despresurizan y analizan.

Estos métodos también se emplean para medir la solubilidad de gases en líquido, pero en este caso no hay necesidad de determinar la composición de la fase vapor. Frecuentemente también se emplean para determinar la solubilidad de sustancias de bajo punto de ebullición (líquidos o sólidos) en gases supercríticos [11], analizándose la composición de la fase vapor, pero no la fase condensada.

2.1.3. Métodos a presión constante

Se realizan medidas directas de presión, temperatura y fracción molar de la fase líquida (pTx), seguidas de un análisis termodinámico para determinar la composición en la fase vapor para obtener los datos ($pTxy$). Un modo rápido y simple para obtener datos pTx es utilizar un ebulómetro. Una mezcla de composición conocida se calienta a una presión controlada hasta la vaporización. La composición de las fases líquida y vapor varía con el tiempo hasta alcanzar un estado estacionario que apenas difiere del verdadero equilibrio. Un análisis termodinámico proporciona las composiciones de las fases. Normalmente los ebulómetros se emplean para medidas a baja presión [7]. Esta técnica viene empleándose en la Universidad de Nihon (Japón) desde principios de los noventa. En la actualidad ha sido modificada por Tochigi et al. [12].

2.2. Métodos sintéticos

En los métodos sintéticos, cantidades conocidas de dos componentes se depositan en la célula de equilibrio, ajustándose los valores de presión y temperatura hasta que la mezcla sea homogénea. Entonces se varía lentamente la presión o la temperatura hasta que se observe la aparición de una nueva fase, bien visualmente o por cambios en las características físicas. Cada experimento proporciona un punto pTx de la superficie de coexistencia. Una ventaja importante de los métodos sintéticos es que no precisan realizar muestreos.

Los métodos sintéticos pueden utilizarse también en casos donde los métodos analíticos fallan, como cuando las fases que coexisten tienen densidad similar, por ejemplo en la región crítica y en sistemas barotrópicos [13]. El procedimiento experimental es sencillo pero no siempre rápido. Además, para sistemas multicomponentes, los estudios con métodos sintéticos proporcionan menos información que aquellos con

métodos analíticos, porque las líneas de equilibrio no pueden determinarse sin experimentos adicionales, por ejemplo medidas del índice de refracción.

2.2.1. *Métodos sintéticos visuales*

La aparición de la turbidez o de una nueva fase se detecta normalmente por observación visual del menisco en una célula parcial o totalmente transparente. El método sintético visual no sólo puede utilizarse para la determinación del equilibrio líquido-vapor sino también para el estudio de comportamientos de fases complejos como pueden ser equilibrios multifásicos o para medidas de solubilidad de gases en disoluciones electrolíticas [14]. Tienen el inconveniente de que la observación visual de la formación de una nueva fase es difícil para sistemas donde las fases que coexisten tienen el mismo índice de refracción.

2.2.2. *Métodos sintéticos no visuales*

Como alternativa a la observación visual, para detectar la transición de fase se pueden monitorizar otras propiedades físicas. Así, con una célula de volumen variable que permita medir con precisión el volumen total, se puede detectar la aparición de una nueva fase a partir del cambio abrupto de la pendiente de la curva presión-volumen. De este modo se puede determinar la nueva fase de forma más eficaz que con la observación visual. Otra forma de detectar las transiciones de fase es con técnicas de microondas.

2.2.3. *Métodos sintéticos que utilizan balances de materia*

Para sistemas con dos grados de libertad, las composiciones están fijadas para T y p dadas. Estas técnicas son empleadas, entre otros, por Chen et al. [15] (Universidad de Tsinghua, China) y Giuliani et al. [16] (Universidad de Ancona, Italia).

Dentro de este tipo de métodos está muy extendido el denominado método de caída de presión, en el cual la composición se puede determinar por un balance de materia, conocida la caída de presión debida a la absorción del gas. Este método se utiliza a altas presiones especialmente para determinar la solubilidad de sustancias de bajo punto de ebullición en compuestos poco volátiles. La técnica empleada en este trabajo para la determinación de solubilidades de gases en líquidos está basada en este método, y se describe en detalle en la siguiente sección.

Aunque la clasificación anterior engloba la mayor parte de los métodos utilizados para la determinación experimental del equilibrio de fases [6,7], hay métodos que no se corresponden exactamente con ninguno de los anteriores apartados.

3. Técnica experimental

A continuación presentamos una técnica sintética de tipo isocórico con balance de masas, que ha sido implementada en nuestro laboratorio similar a la diseñada por Wahlström y Vamling [1,2]. Esta técnica, diseñada inicialmente en nuestro laboratorio en 2001 [17,18], ha sido modificada recientemente [19] y permite determinar la solubilidad de gases en líquidos entre 283.15 K y 333.15 K y hasta 7 MPa.

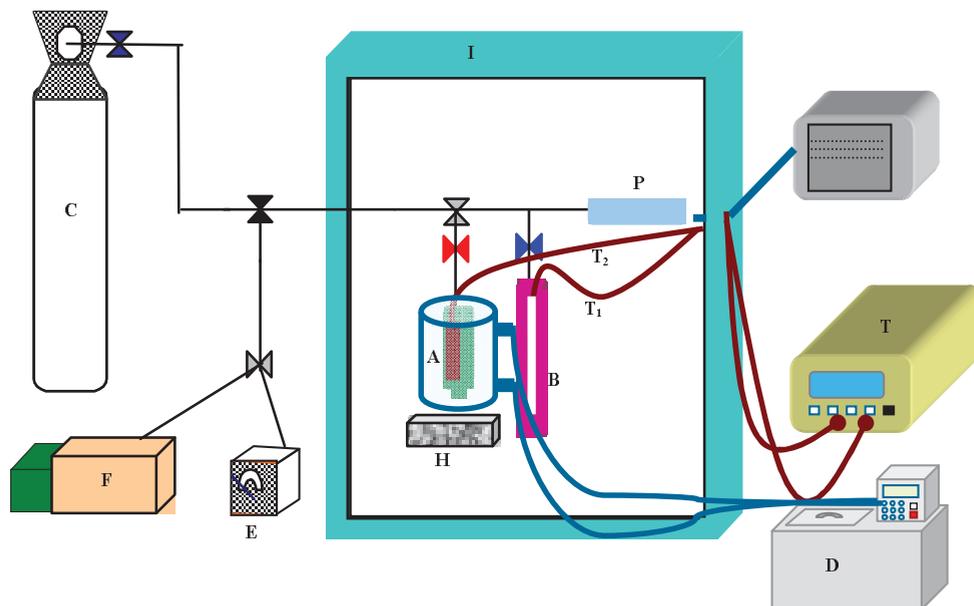


Figura 2: Esquema del sistema de medida. I, cámara de ensayos térmicos; A, célula de equilibrio; B, contenedor de gas; C, reserva de refrigerante; D, baño termostático; E, vacuómetro; F, bomba de vacío; P, transductor de presión; T, termómetro digital, T_1 y T_2 sondas Pt-100; H, agitador magnético.

En la Fig. 2 se muestra un esquema del sistema de medida empleado. La célula de equilibrio (A) y la célula de alta presión que contiene el gas (B) se ubican en el interior de una cámara de ensayos térmicos (I) que permite mantener la temperatura estable, con fluctuaciones ≤ 0.3 K. A su vez, la célula de equilibrio (A) se encuentra inmersa en un vaso encamisado por el que circula el fluido del baño termostático PolyScience (D) haciendo posible el control y la estabilización de la temperatura de la célula de equilibrio, con fluctuaciones menores de 0.01 K. La temperatura de las células se mide con sondas de resistencia Pt-100 (T_1 y T_2) con una incertidumbre de 0.02 K. Estas sondas se encuentran en contacto con la pared de las células correspondientes (A y B).

Cada aceite se desgasifica bajo vacío, siguiendo el método de Battino et al. [20], en el interior de la célula de equilibrio (A), determinando la cantidad de lubricante desgasificado por diferencia de masas. A continuación se aísla la célula de equilibrio, se hace el vacío en el sistema gas y finalmente se transfiere el CO_2 . Una vez llenado el "sistema gas" y alcanzado el equilibrio térmico se mide la temperatura y presión iniciales T_{inic} y p_{inic} . Se comunica el sistema gas con la célula de equilibrio, observándose una caída de presión, lo que indica la disolución de CO_2 en el lubricante. Para favorecer el proceso, la mezcla aceite + refrigerante se agita mediante una varilla magnética (H), ya que el aumento de la superficie de contacto entre las fases líquida y vapor favorece la transferencia entre ambas. Una vez alcanzado el estado estacionario se

Tabla 1: Principales contribuciones a la incertidumbre de la fracción molar.

Magnitud	Incertidumbre de la magnitud	Contribución a la incertidumbre de x_{CO_2}
Temperatura	0.02 K	0.0003
Presión	0.0006 MPa	0.0001-0.001
Densidad del lubricante	0.0002 g/cm ³	2×10^{-5}
Ecuación de estado CO ₂	0.04 % en ρ	0.0009
Masa lubricante	0.004 g	2×10^{-5}
Volumen total equipo	0.1 cm ³	0.0001-0.001
Volumen célula de equilibrio	0.2 cm ³	0.0001- 0.002
Incertidumbre Total		0.001-0.006

detiene la agitación y se espera 30 minutos hasta garantizar el estado de equilibrio, midiendo la presión, p , con un transductor digital Heise con una incertidumbre de 6 mbar, y la temperatura en ambas sondas (T_1 y T_2). Por un balance de materia se determina la composición, x , de la fase líquida.

El siguiente paso consiste en la variación de la temperatura de la célula de equilibrio para determinar los valores (p, x) . Así, con cada carga de CO₂ correspondiente a una presión inicial p_{inic} , se realiza una serie de medidas (p, x) barriendo todo el rango de temperatura de interés. Finalizada cada serie de medidas, se procede a la evacuación y limpieza del sistema.

Tanto para el cálculo de la cantidad inicial de CO₂ en el sistema, como para determinar la cantidad de CO₂ disuelto en los ésteres de pentaeritritol es necesario conocer previamente los volúmenes de la célula de equilibrio y el volumen total del “sistema gas”. Estos volúmenes se han determinado a cada temperatura, llenando el sistema con una masa conocida de N₂, midiendo la presión y la temperatura, y evaluando en esas condiciones su densidad a partir de la base de datos REFPROP [21]. El volumen de la célula de equilibrio a 293.15 K es de 23.3 cm³ y el volumen del sistema total es 371.0 cm³ a esa misma temperatura. En la Tabla 1 se presenta la incertidumbre en la medida de los volúmenes junto con las principales contribuciones a la incertidumbre de la fracción molar de la mezcla aceite + refrigerante.

La mayor incertidumbre en la fracción molar la presentan las medidas a presiones bajas y elevadas temperaturas y la menor corresponde a los datos tomados a presiones elevadas y bajas temperaturas.

4. Tratamiento de datos experimentales

El cálculo de la solubilidad del soluto (refrigerante) en el disolvente (aceite) se basa en la conservación de la masa antes y después de la absorción. La solubilidad la expresaremos como fracción molar del refrigerante en la disolución refrigerante/lubricante:

$$x_{\text{gas}} = \frac{n_g}{n_g + n_l}, \quad (1)$$

siendo n_l el número de moles de disolvente y n_g el de moles de gas absorbido. Los subíndices g y l hacen referencia a gas (refrigerante) y líquido (aceite), respectivamente. El significado de los superíndices que se van a utilizar es: 0 = antes de la absorción; 1 = después de la absorción

El número de moles de disolvente, n_l , se determina conocida la masa de líquido y su masa molecular, M_w , como:

$$n_l = \frac{m_l}{M_w}. \quad (2)$$

El número inicial de moles de gas viene dado por:

$$n_g^0 = \frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{inic}})}{v_g^v(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})}, \quad (3)$$

donde $V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{inic}})$ es el volumen total del sistema sin tener en cuenta la célula de equilibrio, y $v_g^v(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})$ es el volumen molar del CO_2 en fase vapor, que se calcula utilizando la base de datos REFPROP 7.0, para las condiciones iniciales $(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})$.

El número de moles de gas que queda en la línea una vez alcanzado el equilibrio es:

$$n_g^1 = \frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{eq,sist.gas}})}{v_g^v(T_{\text{eq,sist.gas}})} + \left[\frac{V_{\text{cel}}(T_{\text{eq,liq}}) - V_{\text{liq}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)} - \frac{V_{\text{gas.abs}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)} \right], \quad (4)$$

donde:

V_{liq}	es el volumen que ocupa el líquido, introducido en la célula de equilibrio, en las condiciones de equilibrio, que se determina a partir de la masa y la densidad.
V_{cel}	es el volumen de la célula de equilibrio. Tanto V_{cel} como $V_{\text{sist.gas}}$ son magnitudes conocidas puesto que han sido determinadas previamente.
$T_{\text{eq,sist.gas}}$	es la temperatura de equilibrio en el sistema gas.
$T_{\text{eq,liq}}$	es la temperatura de equilibrio en la célula de equilibrio.
p	es la presión en el equilibrio.
$V_{\text{gas.abs}}$	es el volumen de CO_2 absorbido en el disolvente, que se calcula como el volumen molar parcial en fase líquida a dilución infinita [22].

El número de moles de gas absorbido en el disolvente líquido se puede determinar, entonces, como:

$$n_g = n_g^0 - n_g^1 \quad (5)$$

Así pues, sustituyendo (4) en (3) y despejando resulta:

$$n_g = \frac{\frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{inic}})}{v_g^v(T_{\text{inic}}, p_{\text{inic}})} - \frac{V_{\text{sist.gas}}(T_{\text{eq,sist.gas}})}{v_g^v(T_{\text{eq,sist.gas}}, p)} - \frac{V_{\text{cel}}(T_{\text{eq,liq}}) - V_{\text{liq}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)}}{1 - \frac{v_{\text{gas.abs}}(T_{\text{eq,liq}})}{v_g^v(T_{\text{eq,liq}}, p)}}. \quad (6)$$

Conocidos el número de moles de disolvente, n_l , (Ec. 2) y el de gas absorbido, n_g , en la disolución, se puede determinar la composición de la misma mediante la Ec. (1).

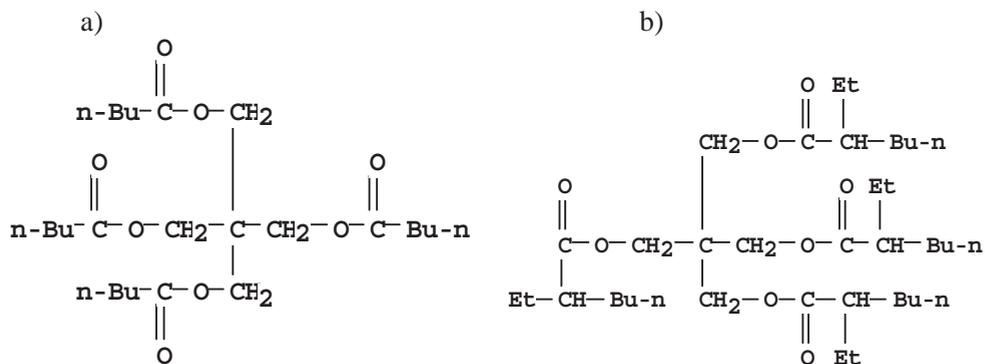


Figura 3: Estructura química de los lubricantes tipo POE: a) PEC5 y b) PEBE8.

5. Verificación de la técnica experimental

5.1. Productos

El dióxido de carbono (CO_2), con una pureza de 99.998%, fue suministrado por Air Liquide. En las medidas se han utilizado dos lubricantes tipo POE: un éster de pentaeritritol de cadena lineal, tetrapentanoato de pentaeritritol (PEC5, CAS 15834-04-5, $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_8$), que ha sido suministrado por Hatco con una pureza de 99%, y otro de cadena ramificada, tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol (PEBE8, CAS 7299-99-2, $\text{C}_{37}\text{H}_{68}\text{O}_8$), proporcionado por Nikkol Chemical con una pureza del 99%. En la Fig. 3 se muestra la estructura química de los dos ésteres utilizados. Se ha empleado también 1-butanol (CAS 71-36-3, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) suministrado por Aldrich con una pureza de 99.8%. El agua empleada fue purificada mediante el sistema Milli-Q Plus. La resistividad del agua a 298.15 K es de 18.2 $\text{M}\Omega$ cm.

La densidad de estos aceites ha sido medida en nuestro laboratorio en el rango

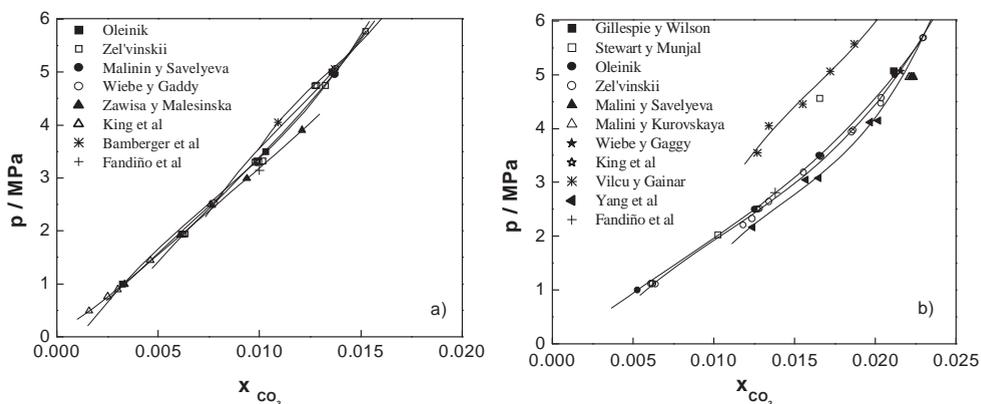


Figura 4: Solubilidad de CO_2 en agua. a) 323.15 K y b) 298.15 K.

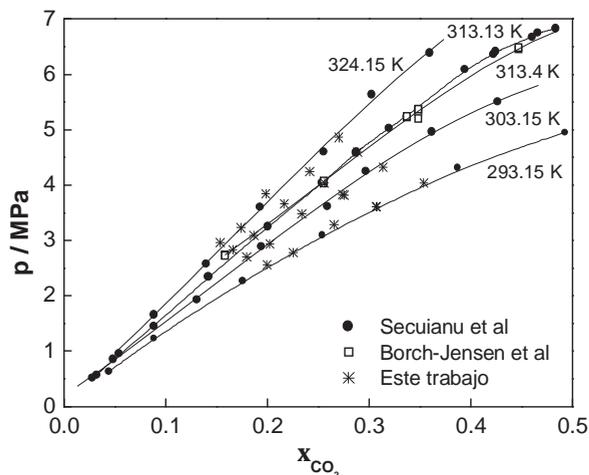


Figura 5: Solubilidad de CO_2 en 1-butanol.

de 278.15 K a 353.15 K y hasta 45 MPa [23,24]. Para determinar la densidad del agua se ha utilizado la ecuación de estado de Wagner y Pruss [25] y para la del 1-butanol la correlación proporcionada por Cibulka y Ziková [26] y Cibulka [27].

Para comprobar tanto la validez de la calibración como la reproducibilidad de la técnica se ha medido la solubilidad de un sistema ampliamente estudiado en la literatura como es el CO_2 + agua [28] y otro de mayor solubilidad: CO_2 + 1-butanol [29,30].

En la Fig. 4 a) y b) se muestra los resultados obtenidos para el sistema CO_2 + agua para dos temperaturas diferentes. De la comparación de los resultados con los obtenidos de la correlación propuesta por Diamond y Akinfiyev [28] se obtiene una desviación media de 0.0005 (4%) en la fracción molar y una desviación máxima, a 288.27 K y 2.675 MPa, de 0.0016 (8%). Esto nos indica que la desviación de todos los valores experimentales está dentro de la incertidumbre experimental de nuestra técnica.

Para verificar la reproducibilidad de la técnica para unas fracciones molares más elevadas se eligió el sistema CO_2 + 1-butanol. La elección de este nuevo sistema ha sido complicada, ya que apenas existen en la literatura sistemas en los que intervenga el CO_2 , cuya solubilidad sea elevada y además medidos por varios autores en un amplio rango (para nuestra técnica) de p y T . Así pues, aunque hay varios autores que han determinado la solubilidad de este sistema (CO_2 + 1-butanol), solamente Borch-Jensen et al. [29] y Secuianu et al. [30] determinan la composición de la fase líquida a presiones inferiores a 5 MPa y por debajo de 333.15 K. Dado que las condiciones pTx medidas para este trabajo no son las mismas que las utilizadas en la bibliografía, se ha intentado realizar una correlación con los datos hallados en la bibliografía. La discrepancia entre los datos de los distintos autores hace que esta correlación presente una desviación estándar elevada. A la vista de la Fig. 5 se puede decir, que en general, nuestros valores son coherentes con los publicados hasta el momento, presentando la mayor desviación con la literatura, los valores de solubilidad a 293 K, a las presiones más elevadas. Además, nuestros datos de fracción molar presentan un buen comportamiento con la presión y la temperatura.

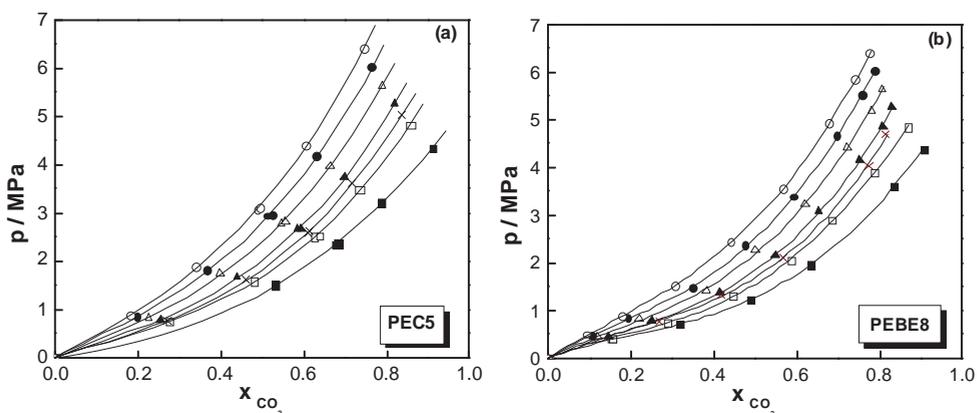


Figura 6: Solubilidad de CO_2 en a) PEC5 y b) PEBE8 a diferentes temperaturas: ■, 283.15 K; □, 293.15 K; ×, 298.15 K; ▲, 303.15 K; △, 313.15 K; ●, 323.15 K; ○, 333.15 K.

6. Resultados y discusión

Se ha medido además la solubilidad del CO_2 en PEC5 y en PEBE8 en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 333.15 K y hasta 7.0 MPa. En las Fig. 6 a) y b) se presenta el diagrama $p - x$ para los dos sistemas binarios. La solubilidad es elevada y muy similar, en términos de la fracción molar en la fase líquida, en los dos ésteres de pentaeritritol en todo el rango analizado. En ambos casos, a temperatura constante la solubilidad aumenta con la presión, mientras que a lo largo de las distintas isóbaras disminuye al aumentar la temperatura. Comparando la solubilidad en las mismas condiciones de presión y temperatura, el CO_2 es ligeramente más soluble en PEC5 que en PEBE8.

Se han publicado muy recientemente dos artículos de Bobbo et al. [3,4] en los que determinan la solubilidad de CO_2 en varios ésteres de pentaeritritol a 283.15 K. En el primero de estos trabajos [3], analizan la solubilidad de CO_2 en tres tetra-2-metilalcanoatos de pentaeritritol, PEBMX, con $X=5, 6, 7$ a 283.15 K. En el segundo de estos trabajos los ésteres estudiados, también a 283.15 K, son cinco tetraalcanoatos de pentaeritritol, PECX, con X desde 4 hasta 8. A esa temperatura, la desviación media entre nuestros resultados y los bibliográficos para el sistema $\text{CO}_2 + \text{PEC5}$ [4] es 1.7% (Fig. 7).

Además, dado que PEC5 y PEBM5 son isómeros, al igual que PEC8 y PEBE8, hemos analizado el efecto de la ramificación de las cadenas ácidas en la solubilidad. Así, en la Fig. 7 podemos observar el comportamiento de la solubilidad con la longitud de la cadena y con la estructura del éster de pentaeritritol a 283.15 K. Se ha comprobado como la solubilidad de CO_2 a 283.15 K en los éster de pentaeritritol con cadena ramificada, PEBM5 y PEBE8, es también muy similar a la encontrada por Bobbo et al. [4] para los sistemas de CO_2 con los isómeros de cadena lineal, PEC5 y PEC8, respectivamente.

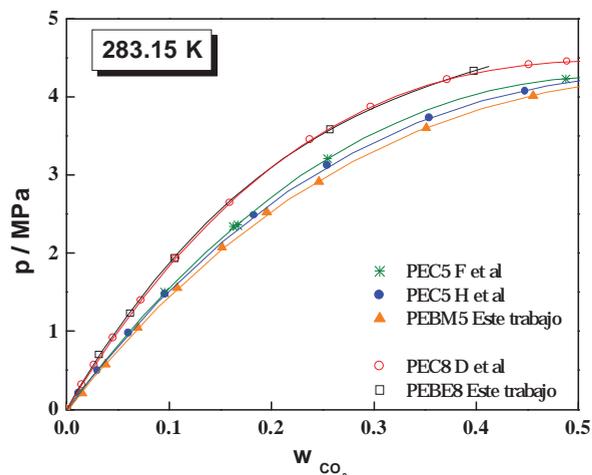


Figura 7: Solubilidad del CO₂ en los ésteres de pentaeritritol: PEC5, PEBM5, PEC8 y PEBE8.

Estos resultados nos permiten concluir que para este tipo de ésteres de pentaeritritol, la solubilidad expresada como fracción molar del refrigerante en el lubricante, depende ligeramente de la longitud de las cadenas ácidas del éster de pentaeritritol. La solubilidad expresada como porcentaje en peso del refrigerante en el lubricante, presenta una clara disminución con la longitud de las cadenas ácidas del éster (Fig. 7). Esto es debido simplemente, al efecto del peso molecular en el cálculo de la solubilidad. La solubilidad expresada tanto en fracción molar como en porcentaje en peso, prácticamente no depende de la ramificación de las cadenas de las moléculas, para PEs del mismo peso molecular.

En el rango de concentraciones analizado en este trabajo, ambos sistemas exhiben desviaciones negativas de la ley de Raoult. Este hecho evidencia la presencia de interacciones más fuertes entre las moléculas diferentes de la mezcla. Este mismo tipo de comportamiento fue encontrado también para otros sistemas con ésteres de pentaeritritol como es el caso de mezclas con HFCs, como el HFC32 o el HFC152a [1,2]. Además, siguiendo el mismo procedimiento que Wahlström y Vamling [1,2], hemos determinado para ambos sistemas, los coeficientes de actividad a dilución infinita del refrigerante en la disolución refrigerante/lubricante a cada temperatura. En todos los casos estos coeficientes presentan valores menores que 1, evidenciando el carácter no ideal de las mezclas para disoluciones diluidas.

Finalmente, en la Fig. 8 se presenta un diagrama donde se compara la solubilidad del CO₂ y de distintos HFCs [2] en el lubricante PEBE8. A este respecto debemos indicar que aunque el CO₂ tiene una alta solubilidad en los ésteres de pentaeritritol, para un mismo valor de fracción molar del refrigerante en el equilibrio requiere presiones mucho mayores que las correspondientes a los HFCs; así, por ejemplo, para obtener una fracción molar de PEBE8 de 0.6 a 323 K, la presión de trabajo necesaria es 35 bar para el CO₂ mientras que para los HFCs esta presión varía entre 7 y 14 bar dependiendo del hidrofluorocarbono considerado.

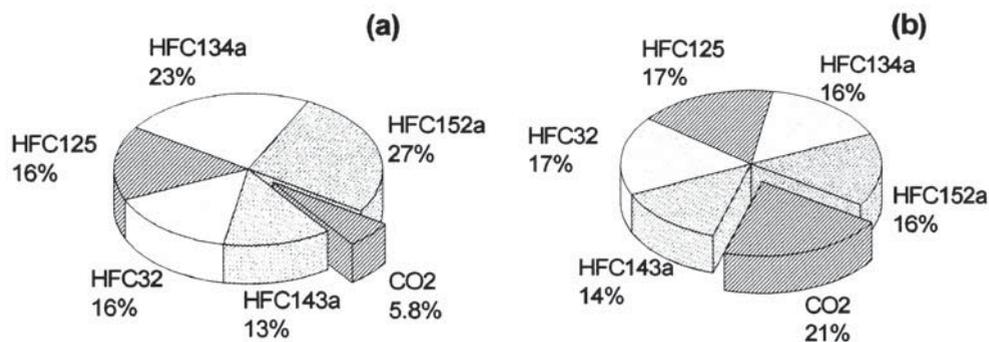


Figura 8: Solubilidad de diferentes refrigerantes en PEB8 a) 323.15 K y 5 bar y b) 303.15 K y 0.58 p_{sat} .

Agradecimientos

A la Dra. A. Mainar (Group of Applied Thermodynamics and Surfaces (GATHERS), Universidad de Zaragoza) y a la Dra. M. Teodorescu (Institute of Physical Chemistry “I. G. Murgulescu” Romanian Academy, Romania) por su asesoramiento en el diseño y montaje del equipo. Al Ministerio de Educación y Ciencia, Fondos Feder y Xunta de Galicia por los proyectos PPQ2002-03262, CTQ2005-09176-C02-01/PPQ, PGIDIT03PXIC20608P y PGIDIT05TAM20601PR, así como por la concesión de la infraestructura científica para la adquisición del equipo de medida del equilibrio de fases a presión.

Bibliografía

- [1] A. Wahlström y L. Vamling, “Solubility of HFCs in pentaerythritol tetraalkyl esters” *J. Chem. Eng. Data*, 45, (2000) pp. 97-103.
- [2] A. Wahlström y L. Vamling, “Solubility of HFC32, HFC125, HFC134a, HFC143a, and HFC152a in a pentaerythritol tetrapentanoate ester” *J. Chem. Eng. Data*, 44, (1999) pp. 823-828.
- [3] S. Bobbo, L. Fedele, M. Scattolini, R. Camporese y R. Stryjek, “Solubility of carbon dioxide in 2-methylbutyric, 2-methylhexanoic and 2-methylvaleric ester oils” 19th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Boulder, Colorado, Agosto 2006.
- [4] S. Bobbo, M. Scattolini, R. Camporese, L. Fedele y R. Stryjek, “Solubility of carbon dioxide in pentaerythritol esters” IIR Conferences in Vicenza, Vicenza, Agosto 2005.
- [5] R. E. Fornari, P. Alessi y I. Kikic, “High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978-1987)” *Fluid Phase Equilib.* 57, (1990) pp. 1-33.
- [6] R. Dohrn y G. Brunner, “High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993)” *Fluid Phase Equilib.* 106, (1995) pp. 213-282.
- [7] M. Christov y R. Dohrn, “High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994-1999)” *Fluid Phase Equilib.* 202, (2002) pp. 153-218.

- [8] G. Silva-Oliver y L. Galicia-Luna, "Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO₂ + 1-butanol and CO₂ + 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K" *Fluid Phase Equilib.* 182, (2001) pp. 145-156.
- [9] T. Hiaki, H. Miyagi, T. Tsuji y M. Hongo, "Vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide + butanol systems at 313.2 K" *J. Supercrit. Fluids*, 13, (1998) pp. 23-27.
- [10] R. M. M. Stevens, X. Shen, T. de Loos y J. de Swaan Arons, "A new apparatus to measure the vapour-liquid equilibria of low-volatility compounds with near-critical carbon dioxide. Experimental and modelling results for carbon dioxide+n-butanol, +2-butanol, +2-butyl acetate and +vinyl acetate systems" *J. Supercrit. Fluids*, 11, (1997) pp. 1-14.
- [11] G. Di Giacomo, V. Brandani, G. Del Re y V. Mucciante, "Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide" *Fluid Phase Equilib.* 52, (1989) pp. 405-411.
- [12] K. Tochigi, C. Kikuchi, K. Kurihara, K. Ochi, J. Mizukado y K. Otake, "Vapor-liquid equilibrium data for the binary decafluoropentane (HFC-43-10meec) + heptane, decafluoropentane + butyl ethyl ether, octafluorobutane (HFC-338pcc) + butyl ethyl ether, and heptafluoro propyl methyl ether (HFE-347mcc) + HFC-338pcc systems at 101.3 kPa" *J. Chem. Eng. Data*, 50, (2005) pp. 784-787.
- [13] A. Hauk y E. Weidner, "Thermodynamic and fluid-dynamic properties of carbon dioxide with different lubricants in cooling circuits for automobile application" *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, (2000) pp. 4646-4651.
- [14] B. Rumpf y G. Maurer, "An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of strong electrolytes" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 97, (1993) pp. 85-97.
- [15] N. Ai, J. Chen y W. Fei, "Solubility of carbon dioxide in four mixed solvents" *J. Chem. Eng. Data*, 50, (2005) pp. 492-496.
- [16] G. Giuliani, S. Kumar, P. Zazzini y F. Polonara, "Vapor pressure and gas phase PVT data and correlation for 1,1,1-trifluoroethane (R143a)" *J. Chem. Eng. Data*, 40, (1995) pp. 903-908.
- [17] R. Veira, M. Teodorescu, E. López, L. Lugo y J. Fernández, "Nueva técnica experimental para medir solubilidades de gases en líquidos. Medidas de sistemas HFC134a + poliéter" in VIII Encuentro del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química, 2002.
- [18] R. Veira, "Efecto de la temperatura y presión en propiedades termofísicas de PAGs. Diseño y validación de una técnica experimental de solubilidades" Trabajo de Investigación Tutelado, Universidad de Santiago de Compostela, Junio 2003.
- [19] O. Fandiño, "Efecto de la presión y la temperatura en la solubilidad de CO₂ en líquidos y en la densidad de lubricantes" Trabajo de Investigación Tutelado. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
- [20] R. Battino, M. Banzhof, M. Bogan y E. Wilhelm, "Apparatus for rapid degassing of liquids. Part III" *Anal. Chem.* 43, (1971) pp. 806-807.
- [21] E. W. Lemmon, REFPROP: NIST reference fluid thermodynamic and transport properties Version 7.0.1em plus 0.5em minus 0.4em Gaithersburg : National Institute of Standards and Technology, 2002.
- [22] M. Zellner, C. Claitor y J. Prausnitz, "Prediction of vapour-liquid equilibria and enthalpies of mixtures at low temperatures" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9, (1970) pp. 549-564.
- [23] O. Fandiño, A. Pensado, L. Lugo, M. Comuñas y J. Fernández, "Compressed liquid

- densities of squalane and pentaerythritol tetra(2-ethylhexanoate)" *J. Chem. Eng. Data*, 50, (2005) pp. 939-946.
- [24] O. Fandiño, J. García, M. J. P. Comuñas, E. R. López y J. Fernández, "PrT measurements and equation of state (EoS) predictions of ester lubricants up to 45 MPa" *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, (2006) pp. 1172-1182.
- [25] W. Wagner y A. Pruss, "The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31, (2002) pp. 387-535.
- [26] I. Cibulka y M. Ziková, "Liquid densities at elevated pressures of 1-alkanols from C1 to C10: A critical evaluation of experimental data" *J. Chem. Eng. Data*, 39, (1994) pp. 876-886.
- [27] I. Cibulka, "Saturated liquid densities of 1-alkanols from C1 to C10 and n-alkanes from C5 to C16: a critical evaluation of experimental data" *Fluid Phase Equilib.* 89, (1993) pp. 1-18.
- [28] L. Diamond y N. Akinfiev, "Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling" *Fluid Phase Equilib.* 208, (2003) pp. 265-290.
- [29] C. Borch-Jensen, A. Staby y J. Mollerup, "Mutual solubility of 1-butanol and carbon dioxide, ethene, ethane, or propane at a reduced supercritical solvent temperature of 1.03" *J. Supercrit. Fluids*, 7, (1994) pp. 231-244.
- [30] C. Secuianu, V. Feroiu y D. Geana, "High-pressure vapor-liquid equilibria in the system carbon dioxide + 1-butanol at temperatures from (293.15 to 324.15) K" *J. Chem. Eng. Data*, 49, (2004) pp. 1635-1638.

Termotropismo y liotropismo en sistemas binarios alcanoato de talio(I) y ácido alcanoico: n-dodecanoato + n-dodecanoico

Marcos Fernández-García¹, Fernando Fernández-Martín², Marta Fernández-García³, Francisco J. Martínez Casado⁴, Miguel Ramos Riesco⁴, José Antonio Rodríguez Cheda⁴

¹*Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC),
Campus Cantoblanco, 28049-Madrid*

²*Instituto del Frío (CSIC), Ciudad Universitaria, 28040-Madrid*

³*Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC),
Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid*

⁴*Dpto Química-Física I, Facultad de Química,
Universidad Complutense, 28040-Madrid*

e-mail de contacto: fermarfer@if.csic.es

Resumen

El comportamiento fásico y los fenómenos de asociación y agregación entre los componentes del sistema binario de n-dodecanoato (laurato) de talio(I) y ácido n-dodecanoico (láurico) se han estudiado mediante la construcción de los correspondientes diagramas de temperatura y entalpía vs. composición. Tanto los componentes puros como alrededor de 25 mezclas se han analizado por calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X. Los principales efectos caracterizados fueron: 1) Reacción eutéctica, 2) Asociación unimolecular sal/ácido por enlace de hidrógeno, que experimenta una transición polimórfica y fusión peritética muy energética, 3) Reacción eutectoide de formación de disoluciones sólidas de miscibilidad limitada, 4) Reacción mesotética por agregación de la fase polimórfica más estable de la sal con una fase líquida para formar una serie continua de mesofases liotrópicas de tipo esméctica A y textura cónico-focal. Todas las reacciones fueron caracterizadas en naturaleza, estequiometría y datos termodinámicos de temperaturas y entalpías de transición.

1. Introducción

Estudios previos sobre sales de talio(I) de ácidos carboxílicos normales han puesto de manifiesto que estos alcanoatos, del propanoato al tetradecanoato, presentan un

exacerbado polimorfismo en estado cristalino, particularmente localizado a temperaturas subambiente, y, dependiendo de la longitud de cadena parafínica, mesomorfismo termotrópico. Las distintas fases han sido caracterizadas desde el punto de vista termodinámico y espectroscópico [1, 2, y referencias allí citadas]. Por otra parte, se ha comprobado que todos estas sales se asocian equimolecularmente con sus respectivos ácidos alcanóicos mediante fuerte enlace de hidrógeno con formación de un compuesto molecular que presenta una transición sólido/sólido inmediatamente antes de su fusión incongruente por reacción peritética de alto contenido energético [3]. El estudio de los diagramas de fase de dichos sistemas binarios sal/ácido se viene desarrollando de una manera sistemática, habiéndose caracterizado los correspondientes a las longitudes de cadena de 7 [4], 10 [5], 11 [6] y 14 [7] átomos de carbono, siendo particularmente exhaustivo el correspondiente al heptanoato de talio(I)/ácido heptanoico. Los sistemas presentan una mayor complejidad a medida que aumenta la longitud de cadena polimetilénica. Este trabajo está dedicado al estudio del comportamiento térmico del sistema binario n-dodecanoato (laurato) de talio(I)/ácido n-dodecanoico (láurico).

2. Experimental

2.1. Materiales

El ácido n-dodecanoico (láurico) fue Fluka puriss. (> 99 % pureza) recristalizado dos veces en etanol (Fluka p.a.). El n-dodecanoato (laurato) de talio(I) se preparó por métodos previamente descritos para la serie de alcanóatos [8], esencialmente por reacción heterogénea entre el ácido dodecanoico en etanol anhidro y carbonato de talio(I) (Fluka purum grade, > 99 %) en ligero exceso de carbonato a fin de evitar contaminación del dodecanoato con el ácido dodecanoico.

Las mezclas binarias (~ 4 g) se prepararon por pesadas (± 0.1 mg) de los respectivos componentes, que se dispusieron en tubos de vidrio Pirex con tapón roscado, fundiéndose la mezcla física dos veces para homogenización del producto resultante. Se prepararon alrededor de 25 mezclas binarias cubriendo todo el intervalo de fracciones molares (± 0.002).

2.2. Métodos

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El comportamiento térmico se estudió con un DSC7/TAC7DX/PC Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) previamente calibrado en temperatura (puntos de fusión del galio, ácido esteárico e indio) y potencia calorífica (entalpía de fusión del indio). Las muestras de aprox. 15-20 mg, pesadas (± 0.002 mg) mediante una Microbalance PE D-4, se encapsularon herméticamente a fin de evitar riesgos de contaminación del detector. El comportamiento térmico de las mezclas (4-6 réplicas) se determinó por barrido de calentamiento a 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -25 a 210 °C bajo purga de 30 cc/min de N_2 puro, seguido de otro segundo tras enfriamiento a la misma velocidad de 10 °C/min y tiempo de atemperamiento de 5 min para comparar distinto tipo de cristalización. Las temperaturas (t , °C) y entalpías de transición, normalizadas a mol de mezcla (ΔH , kJ/mol) se determinaron con una aproximación de 0.5 °C y 3 % respectivamente.

Tabla 1: Datos termodinámicos de los componentes puros.

Componente	Tipo ^a	Transiciones de fase					
		Temperatura		ΔH		ΔS	
		(°C)	(K)	(kJ/mol)	1/(R K)	(J/mol K)	1/(R)
A (ácido)	A/L	42.3	315.5	36.4	4380	115.4	13.9
S (sal)	S _{VII} /S _{VI}	5.5	278.8	0.49	58.9	1.76	0.21
	S _{VI} /S _V	9.2	282.4	0.98	117.8	3.47	0.42
	S _V /S _{IV}	11.7	284.9	1.78	214.1	6.25	0.75
	S _{IV} /S _{III}	19.0	292.2	1.18	141.9	4.04	0.49
	S _{III} /S _{II}	37.8	311.0	4.63	556.9	14.90	1.79
	S _{II} /S _I	80.8	353.4	2.96	356.0	8.38	1.01
	S _I /LC(neat)	123.9	397.1	5.59	672.3	14.08	1.69
	LC/L	197.3	470.5	2.03	244.1	4.31	0.52
	SVII→L			19.6	2357	7.19	6.78

^aNúmeros romanos indican fases cristalinas polimórficas.

$R = 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2.2.2. Difractometría de rayos X (RXD)

La identificación de fases coexistentes en determinados dominios del diagrama de fases se hizo mediante difracción de RX por medidas en el intervalo $0.5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, con incremento $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ y 2.0 s de tiempos de barrido con un Difractómetro Siemens D5000 con Generador Kristalloflex (Siemens AG, Karlsruhe, Alemania), provisto de una célula de alta temperatura Paar HTK-10 (Antón Parr KG, Graz, Austria), y radiación $\text{CuK}\alpha$ (Ni filtrada, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)

3. Resultados y discusión

3.1. Componentes individuales, ácido (A) y sal (S)

El ácido n-dodecanoico presentó una curva de muy aguda (Figura 1a) con temperatura y entalpía de fusión (Tabla 1) en buen acuerdo con resultados de la bibliografía [9]. El n-dodecanoato de talio(I) presentó una curva DSC compleja (Figura 1b) con varias transiciones cristal/cristal y mesomorfismo termotrópico ya conocida (step wise process) [10], y datos termodinámicos consistentes con resultados previos (Tabla 1). Otros eventos como transiciones no cooperativas que implicaron *bumps* en la línea base, con cambios notables de capacidad calorífica, también pudieron observarse [1] con claridad. El laurato de talio necesitó cerca de 200°C para el proceso de fusión que empezó con una serie de diferentes transiciones polimórficas en estado sólido (S_i/S_{i-1}), siguió con la formación de una mesofase termotrópica (LC) y concluyó con el *clearing* a líquido isotrópico (L).

3.2. Mezclas binarias

Las Figuras 2 y 3 muestran curvas DSC típicas y normalizadas (mol de mezcla) de todas y cada una de las fracciones molares ($x = x_{\text{sal}}$).

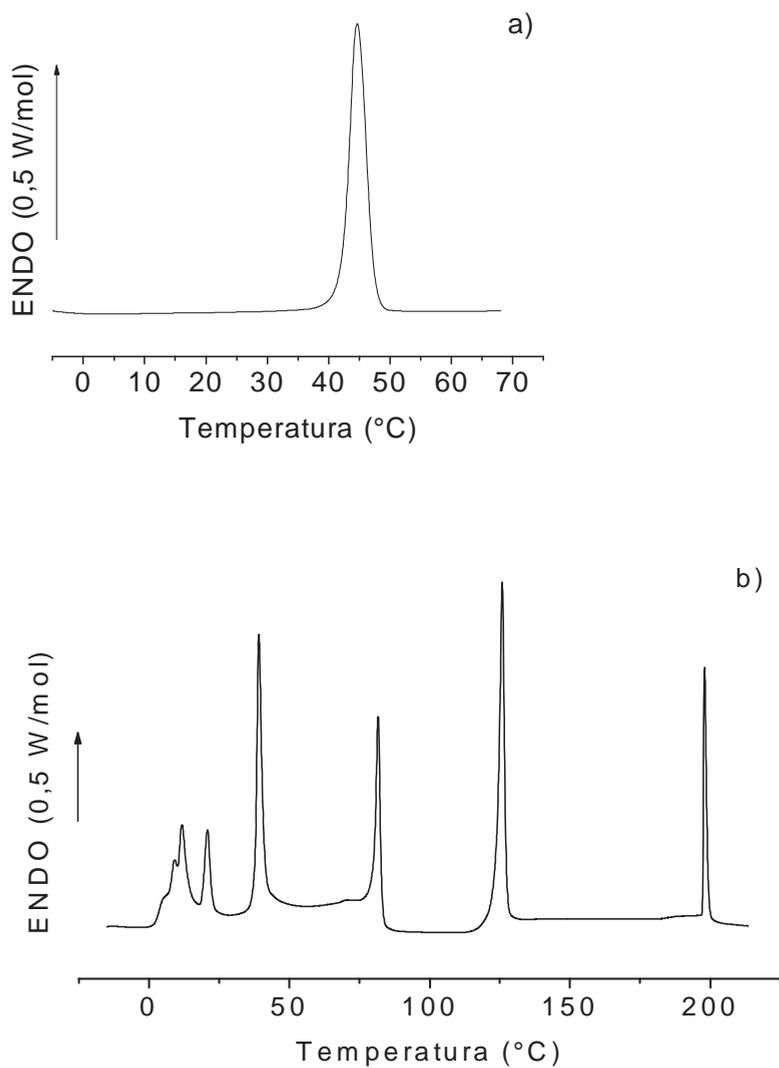


Figura 1: Curvas DSC normalizadas de las transiciones de fase de los componentes puros: a), ácido n-dodecanoico y b), n-dodecanoato de talio(I).

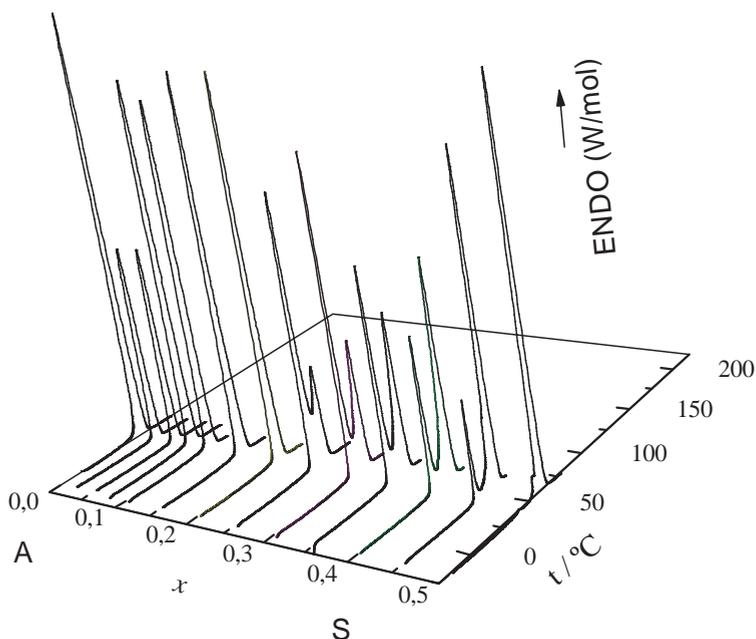


Figura 2: Curvas DSC de las fracciones molares $0 \leq x \leq 0.5$.

Los correspondientes datos termodinámicos permitieron levantar los respectivos Diagramas de Fase tanto Temperatura-Composición como Entalpía-Composición, según se muestra en las Figuras 4, y 5 respectivamente.

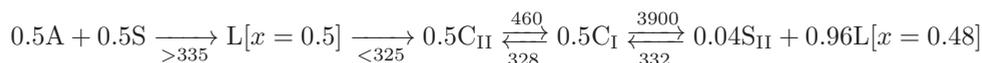
Los principales eventos térmicos fueron convenientemente caracterizados en dominio de existencia, naturaleza, estequiometría y datos termodinámicos de temperaturas y entalpías de transición, como sigue:

• **Reacción eutéctica E:**



donde $L[x]$ indica líquido isotrópico de composición x , y C_I se refiere a la fase cristalina I de un compuesto molecular C. Las cantidades que figuran encima y debajo de las flechas de reacción se refieren a los valores $\Delta H(1/R \text{ K})$ y $T(\text{K})$ de los respectivos procesos. La reacción tiene lugar en el intervalo $0 \leq x \leq 0.5$, con efecto máximo en el punto E(316.2, 0.06) del diagrama $T - x$.

• **Asociación monomolecular:** sal-ácido por enlace de hidrógeno (C), que experimenta una transición polimórfica (C_{II}/C_I) y fusión peritética P muy energética,



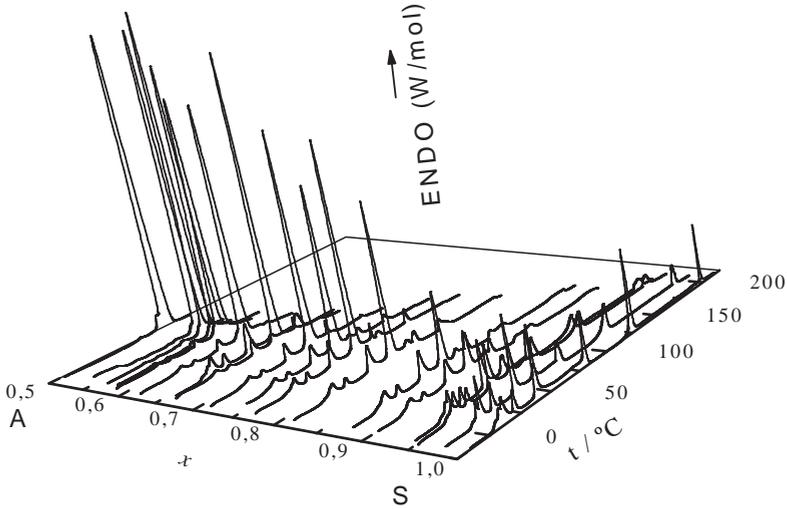


Figura 3: Curvas DSC de las fracciones molares $0.5 \leq x \leq 1$.

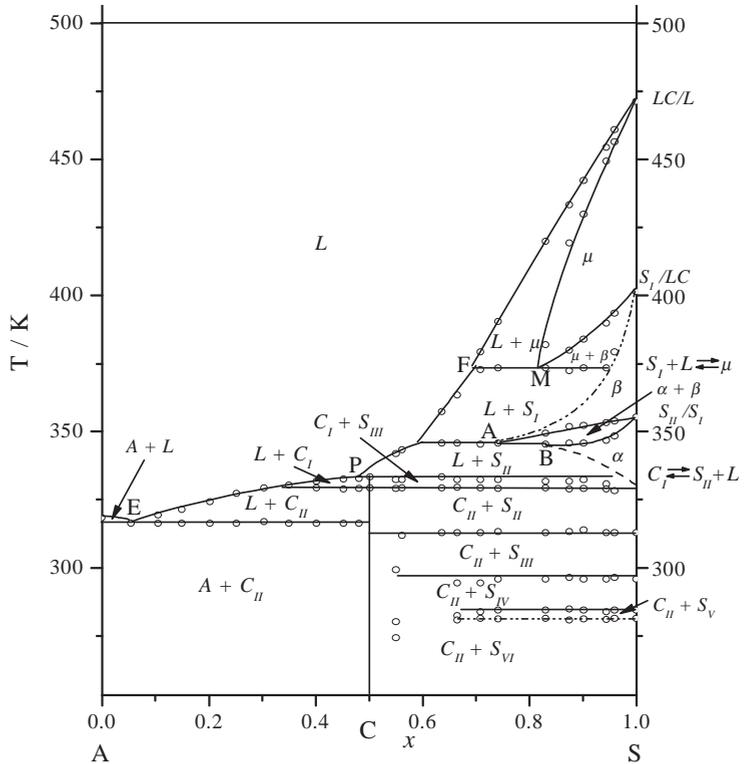


Figura 4:
Diagrama de
fases Composición
- Temperatura.

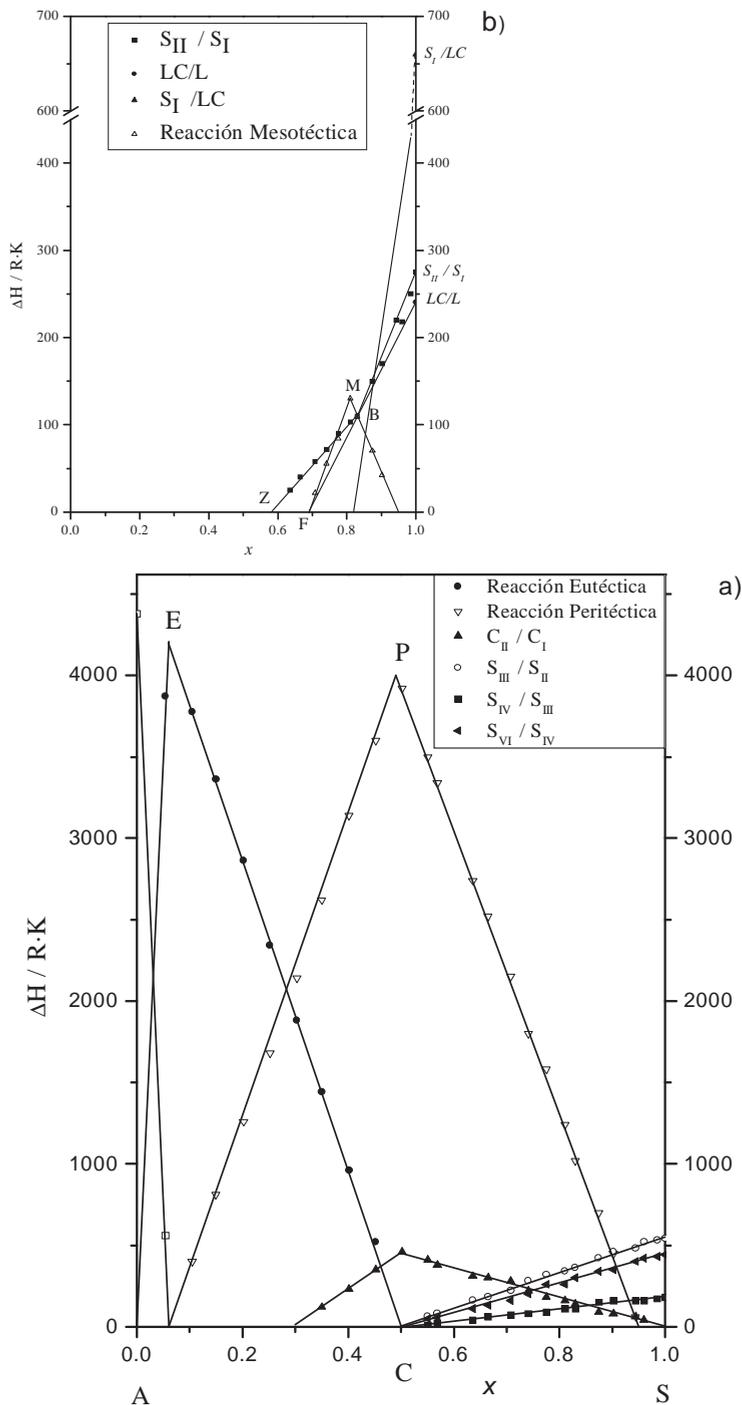


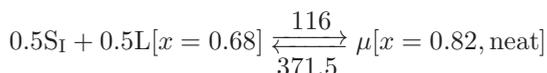
Figura 5: Diagrama de fases Entalpía-Composición: a), Transiciones Polimórficas y Reacciones Eutéctica y Peritética; b), Reacción Mesotéctica y Transiciones asociadas.

donde S_{II} se refiere a la fase cristalina II del dodecanoato de talio. El balance energético de esta reacción peritética indica que el compuesto molecular acumula con creces los contenidos entálpicos de sus dos componentes. La reacción se extiende en el intervalo $0.06 \leq x \leq 1$, con efecto máximo en el punto peritético P(332, 0.48) del diagrama $T - x$.

• **Reacción eutectoide:** de formación de disoluciones sólidas de miscibilidad limitada, cuya formulación no se establece definitivamente pues la solución planteada en el diagrama de la Fig. 4 tiene carácter tentativo. Las disoluciones sólidas α y β parecen estar relacionadas con las fases cristalinas S_{II} y S_I del dodecanoato, según sugieren los difractogramas de las Figuras 6a y 6b respectivamente.

La transformación de α en β tendría lugar en el intervalo $0.74 \leq x \leq 1$, con efecto máximo en el punto B(345.5, 0.83) del diagrama $T - x$; lo que produciría una zona de coexistencia $\alpha + \beta$. Así pues, para $0.59 \leq x \leq 0.74$ la transición polimórfica S_{II}/S_I tendría lugar de forma regular a temperatura constante de 345.5 K y daría lugar al dominio bifásico $L+S_I$. Para $x \geq 0.83$ la disolución sólida a experimentar *breaking* transformándose heterotérmicamente en β que, finalmente, ocuparía un dominio monofásico a la temperatura de 353.4 K de dicha transición S_{II}/S_I de la sal pura.

• **Reacción mesotéctica M:** por agregación de la fase polimórfica más estable de la sal con una fase líquida de composición $x = 0.68$ para formar una serie continua de mesofases liotrópicas μ ,



la reacción tiene lugar en el intervalo $0.68 \leq x \leq 0.95$, con efecto máximo en el punto mesotéctico M(371.5, 0.82) del diagrama $T - x$. La disolución liotrópica μ es una fase *neat*, de tipo esméctico A, con textura cónico-focal y dominios de $\sim 200 \mu\text{m}$.

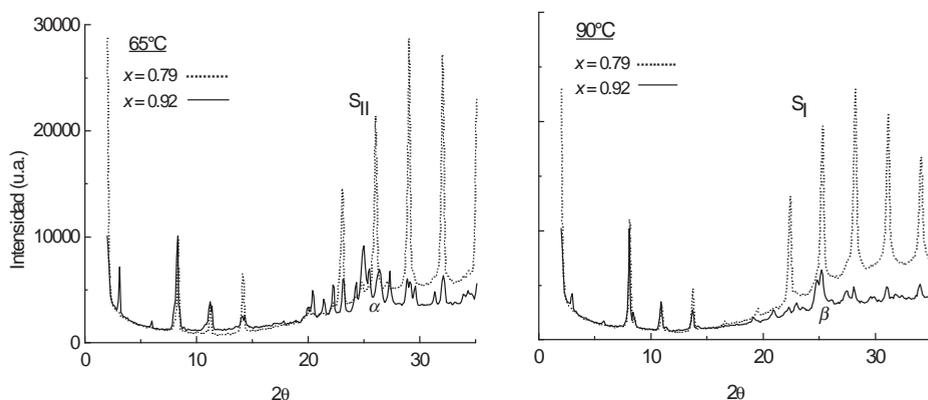


Figura 6: Difractogramas XR de las fracciones molares (x) 0.79 y 0.92 a las temperaturas de 65 (a) y 90 °C (b).

Bibliografía

- [1] J.A.R. Cheda, M.I. Redondo, M.V. García, F.L. López de la Fuente, F. Fernández-Martín, E.F. Westrum. A thermophysical study of the melting process in alkyl chain metal n-alkanoates: The thallium(I) series. *J.Chem. Phys.* 111 (1999) pp. 3590-3598.
- [2] M.V. García, M.I. Redondo, F.L. López de la Fuente, J.A.R. Cheda, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Temperature dependence of the vibrational spectra of thallium(I) alkanooates. *Appl. Spectrosc.* 48 (1994) pp. 338-344.
- [3] M. Fernández-García, M.V. García, M.I. Redondo, J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Molecular association of normal alkanooic acids with their thallium(I) salts: a new homologous series of fatty acid metal soaps. *J. Lipid Res.* 38 (1997) pp. 361-372.
- [4] M. Fernández-García, J.A.R. Cheda, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Interactions in the thallium(I) heptanoate and heptanoic acid system: Association, aggregation and phase behavior. *J. Colloid Interf. Sci.* 185 (1997) pp. 371-381.
- [5] J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, P. Ungarelli, P. Ferloni, F. Fernández-Martín. Phase behaviour of the n-decanoic acid + thallium(I) n-decanoate system. *Langmuir* 16 (2000) pp. 5825-5830.
- [6] J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, F. Fernández-Martín, A.H. Vetter. [Thallium(I) n-undecanoate + n-undecanoic acid] phase diagram. Manuscrito en preparación.
- [7] J.A.R. Cheda, M. Fernández-García, P. Ferloni, F. Fernández-Martín. [Thallium(I) n-tetradecanoate + n-tetradecanoic acid] phase diagram: formation of a molecular complex. *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) pp. 495-502.
- [8] A.K. Laban, F.L. López de la Fuente, J.A.R. Cheda, E.F. Westrum, F. Fernández-Martín. Thermodynamics of thallium alkanooates. VI. Thallium(I) heptanoate revisited. *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1989) pp. 375-384.
- [9] R.C.F. Schaake, J.C. van Miltenburg, C.G. Kruif. Thermodynamic properties of the alkanooic acids.: II. Molar heat capacities of seven even-numbered normal alkanooic acids. *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) pp. 771-778.
- [10] F.L. López de la Fuente, E.F. Westrum, J.A.R. Cheda, F. Fernández-Martín. Thermophysics of thallium(I) alkanooates: IV. Heat capacity and thermodynamic functions of thallium(I) n-dodecanoate from 7 to 470 K. *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) pp. 1261-1270.

Parte IV

Teoría y Simulación

Cálculo de los primeros términos perturbativos de las propiedades termodinámicas de fluidos con potencial de van der Waals mediante Monte Carlo y teoría de ecuaciones integrales

Antonio Díez Pedrero y J. Ramón Solana

*Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias,
Universidad de Cantabria, 39005 Santander*

e-mail de contacto: ramon.solana@unican.es

Resumen

Se han calculado mediante simulación por Monte Carlo NVT en el sistema de referencia de esferas duras los términos perturbativos de orden cero y de primer orden de la ecuación de estado y los de primer y segundo orden de la energía de exceso de fluidos con potencial de esferas duras y cola atractiva de potencia inversa. Los resultados se comparan con los que proporciona la teoría de Tang-Lu basada en la teoría de ecuaciones integrales. La concordancia entre teoría y simulación es, en general, excelente.

1. Introducción

El potencial de esferas duras con cola atractiva de potencia inversa, en ocasiones denominado potencial de van der Waals (vdW) o de Sutherland, es de la forma:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\varepsilon(\sigma/r)^\gamma, & r > \sigma \end{cases} \quad (1)$$

donde σ es el diámetro de las partículas, $-\varepsilon$ la profundidad máxima del potencial y γ un parámetro que determina el alcance efectivo del potencial. Este tipo de sistemas han sido escasamente estudiados, encontrándose en la bibliografía muy pocas publicaciones relacionadas con los mismos [1-6], a pesar del potencial interés de este tipo de fluidos como modelos de fluidos simples con potencial de simetría esférica, para $\gamma \simeq 6$, o para modelizar interacciones entre partículas coloidales, para valores de γ elevados.

Por estos motivos, hemos abordado recientemente el estudio de las propiedades termodinámicas de este tipo de fluidos, tanto desde el punto de vista teórico como mediante simulación en ordenador. En el presente trabajo, presentamos en primer lugar

los resultados obtenidos mediante simulación por Monte Carlo (MC) en el colectivo NVT del sistema de referencia de esferas duras, para los dos primeros términos del desarrollo perturbativo del factor de compresibilidad $Z = pV/Nk_B T$ y de la energía de exceso en serie de potencias del inverso de la temperatura reducida T^* . Dichos datos se utilizan a continuación para contrastar los que proporciona la teoría analítica de Tang y Lu [7,8], basada en el desarrollo perturbativo de la aproximación esférica media (MSA), y se discuten los resultados.

2. Cálculo mediante Monte Carlo de los términos perturbativos de la energía y la ecuación de estado

El punto de partida en una teoría de perturbaciones consiste en dividir el potencial intermolecular $u(r)$ en una parte $u_0(r)$, que incluye esencialmente la contribución repulsiva a las fuerzas intermoleculares, y otra $u_1(r)$, que incluye esencialmente la contribución atractiva a dichas fuerzas, es decir:

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad (2)$$

Para un potencial de la forma (1), tales contribuciones serían:

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (3)$$

que es el potencial de esferas duras (HS), y:

$$u_1(r) = \begin{cases} 0, & r \leq \sigma \\ -\varepsilon(\sigma/r)^\gamma, & r > \sigma \end{cases} \quad (4)$$

respectivamente. De acuerdo con las teorías de perturbaciones, la contribución dominante a las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema a altas densidades es debida al primero de dichos términos, mientras que la contribución del segundo puede considerarse como una perturbación. De este modo, las propiedades termodinámicas del sistema pueden expresarse como un desarrollo en serie de potencias de un parámetro adecuado, siendo el término de orden cero la contribución debida al sistema de referencia. Tomando como parámetro perturbativo $1/T^*$, el inverso de la temperatura reducida $T^* = k_B T/\varepsilon$, tendríamos, por ejemplo, para la función de distribución radial (f.d.r.) $g(r)$:

$$g(r) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n(r) \left(\frac{1}{T^*} \right)^n \quad (5)$$

para la energía de exceso U^E :

$$\frac{U^E}{N\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{U_n}{N\varepsilon} \left(\frac{1}{T^*} \right)^n \quad (6)$$

y para el factor de compresibilidad Z :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \left(\frac{1}{T^*} \right)^n \quad (7)$$

En cada caso, el término de orden cero corresponde al fluido de referencia. En nuestro caso, el sistema de referencia es el fluido de esferas duras, cuyas propiedades son bien conocidas. Por otra parte, Smith et al. [9] desarrollaron un procedimiento para obtener, mediante simulación en el sistema de referencia, los primeros términos perturbativos de las funciones anteriores. Demostraron que los dos primeros términos del desarrollo (5) vienen dados por:

$$g_0(r_i + \Delta r/2) = \frac{3 \langle N_i \rangle_0}{2\pi N \rho (r_{i+1}^3 - r_i^3)} \quad (8)$$

$$g_1(r_i + \Delta r/2) = -\frac{3 \sum_j \{ \langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0 \} u_1^*(r_j)}{2\pi N \rho (r_{i+1}^3 - r_i^3)} \quad (9)$$

respectivamente, donde N_i es el número de distancias intermoleculares en el rango (r_i, r_{i+1}) , con $\Delta r = r_{i+1} - r_i \ll \sigma$ $i = 0, 1, \dots$ los corchetes angulares indican promedios, el subíndice 0 indica que tales promedios se calculan en el sistema de referencia de esferas duras y $u_1^* = u_1/\varepsilon$.

Entonces, utilizando la ecuación de la energía:

$$\frac{U^E}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) u(r) dr \quad (10)$$

se obtienen inmediatamente las dos primeras contribuciones a la energía de exceso:

$$U_1 = 2\pi N \rho \sum_i g_0(r_i) r_i^2 u_1(r_i) \Delta r \quad (11)$$

y:

$$U_2 = 2\pi N \rho \sum_i g_1(r_i) r_i^2 u_1(r_i) \Delta r, \quad (12)$$

respectivamente.

De forma similar, utilizando la ecuación del virial:

$$Z = \frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 g(\sigma) + \frac{\gamma}{3}\varepsilon \frac{U^E}{Nk_B T} \quad (13)$$

se obtienen las dos primeras contribuciones perturbativas al factor de compresibilidad:

$$Z_0 = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 g_0(\sigma) \quad (14)$$

$$Z_1 = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 g_1(\sigma) + \frac{\gamma}{3}\varepsilon \frac{U_1}{Nk_B T}. \quad (15)$$

Este procedimiento fue aplicado [10-12] para obtener los primeros términos perturbativos de la f.d.r., la energía y la ecuación de estado de fluidos de pozo cuadrado de diversos rangos. Más recientemente [13] se ha aplicado el mismo procedimiento para obtener tales magnitudes para fluidos vdW con valores de $\gamma = 6, 12, 18$ y 36 y un amplio rango de densidades. Los detalles de dichas simulaciones pueden encontrarse en la mencionada referencia. Utilizaremos aquí los datos allí publicados para contrastar los resultados de la teoría de Tang y Lu.

3. Teoría de Tang y Lu

Tang y Lu [7,8] han obtenido expresiones analíticas de la f.d.r. para diversos modelos de potencial de núcleo duro y simetría esférica. Para ello, utilizan un procedimiento perturbativo para resolver la ecuación de Ornstein-Zernike con la condición de cierre correspondiente a la aproximación esférica media (MSA). Obtienen así expresiones analíticas para los términos perturbativos de orden cero y de primer orden de la f.d.r. y, a partir de ellos, la f.d.r. del sistema se expresa:

$$g(x) = g_0(x) + g_1(x) \quad (16)$$

donde $x = r/\sigma$ es la distancia reducida. Escribiremos a continuación las expresiones explícitas de $g_0(x)$ y $g_1(x)$ para algunos casos que nos interesan aquí, en parte por conveniencia y en parte porque en la referencia [8] aparecen algunas erratas que no son fáciles de detectar y hemos corregido aquí.

3.1. Esferas duras en la aproximación de Percus-Yevick (PY):

$$xg_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-12\eta)^n C(1, n+1, n+1, x-n-1) \quad (17)$$

3.2. Esferas duras en la aproximación esférica media generalizada (GM-SA):

$$xg_0(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-12\eta)^n C(1, n+1, n+1, x-n-1) + \frac{\eta^2(1-\eta)}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (1+n)(-12\eta)^n \times D(6, n, n+2, z_0, x-n-1) \quad (18)$$

3.3. Potencial de Lennard-Jones con núcleo de esferas duras de diámetro σ :

$$xg_1(x) = 4\beta\varepsilon(1-\eta)^4 \int_0^\infty dt \frac{(\sigma/\sigma_{\text{eff}})^6 t^4 - (\sigma/\sigma_{\text{eff}})^{12} t^{10}}{Q_0^2(t)} e^{-t} \times \sum_{n=0}^{\infty} (1+n)(-12\eta)^n \times D(6, n, n+2, t, x-n-1) \quad (19)$$

donde:

$$\sigma_{\text{eff}} = \int_0^\sigma [1 - e^{-\beta u(r)}] dr, \quad (20)$$

y $x = r/\sigma_{\text{eff}}$. De la (19) se obtiene fácilmente la expresión correspondiente a un

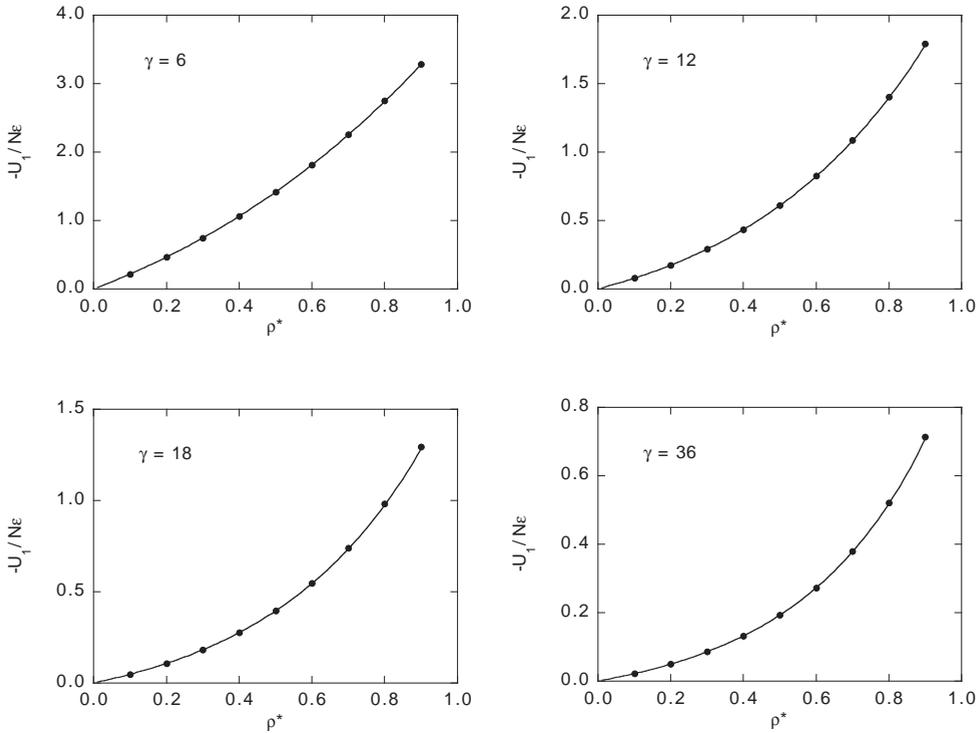


Figura 1: Comparación del primer término perturbativo de la energía interna calculado mediante la teoría de Tang y Lu (curva continua), con los datos de simulación por Monte Carlo en el sistema de referencia de esfera duras (puntos).

3.4. Potencial de van der Waals:

$$\begin{aligned}
 xg_1(x) = \beta\epsilon(1-\eta)^4 \int_0^\infty dt \frac{t^{\gamma-2}}{Q_0^2(t)} e^{-t} \\
 \times \sum_{n=0}^\infty (1+n)(-12\eta)^n \times D(6, n, n+2, t, x-n-1). \quad (21)
 \end{aligned}$$

En las expresiones anteriores:

$$Q_0 = \frac{S(t) + 12\eta L(t) e^{-t}}{(1-\eta)^2 t^3}, \quad (22)$$

$$S(t) = (1-\eta)^2 t^3 + 6\eta(1-\eta)t^2 + 18\eta^2 t - 12\eta(1+2\eta), \quad (23)$$

$$L(t) = \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)t + 1 + 2\eta, \quad (24)$$

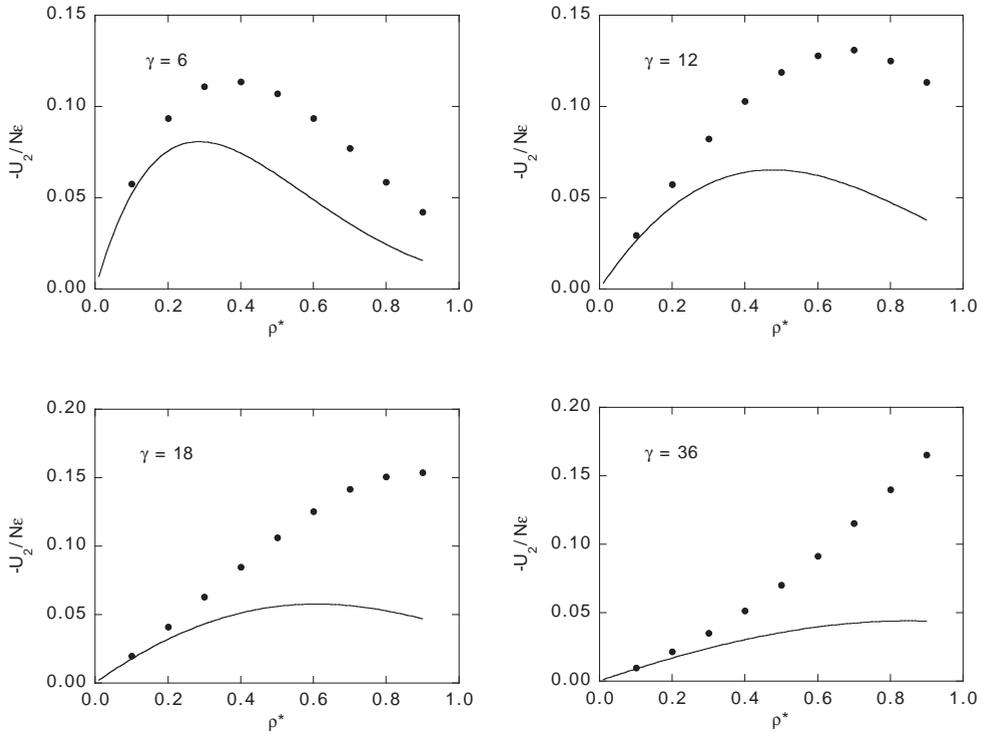


Figura 2: Como en la Figura 1 para el segundo término perturbativo de la energía interna.

donde $\eta = (\pi/6) \rho \sigma^3$ es la fracción de empaquetamiento para un sistema formado por partículas esféricas de diámetro σ . Además:

$$\begin{aligned}
 C(n_1, n_2, n_3, x) &= \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{i=1}^{n_3} \frac{B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)}{(i-1)!} x^{i-1} e^{t_\alpha x} H(x), \quad n_1 + n_2 < 3n_3 \\
 &= \frac{(1 + \eta/2)^{n_2}}{(1 - \eta)^{2n_3}} \delta(x) + \text{la expresión anterior}, \quad n_1 + n_2 = 3n_3 \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha) &= \frac{1}{(1 - \eta)^{2n_3}} \\
 &\times \sum_{k_1=0}^{n_3-i} \sum_{k_2=0}^{n_3-i-k_1} \frac{(-1)^{n_3-i-k_1} (n_3-1+k_2)! (2n_3-1-i-k_1-k_2)!}{k_1! k_2! (n_3-i-k_1-k_2)! ((n_3-1)!)^2} \\
 &\times \frac{A(n_1, n_2, k_1, \alpha)}{(t_\alpha - t_\beta)^{n_3+k_2} (t_\alpha - t_\gamma)^{2n_3-i-k_1-k_2}}, \quad (26)
 \end{aligned}$$

$$A(n_1, n_2, k_1, \alpha) = \sum_{i=\max(k_1-n_1, 0)}^{n_2} \frac{n_2! (i + n_1)!}{i! (n_2 - i)! (i + n_1 - k_1)!} \times (1 + \eta/2)^i (1 + 2\eta)^{n_2-i} t_\alpha^{n_1+i-k_1}, \quad (27)$$

y:

$$D(n_1, n_2, n_3, z, r) = \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{i=1}^{n_3} \frac{(-1)^i B(n_1, n_2, n_3, i, \alpha)}{(t_\alpha + z)^i} \times \left(e^{-zr} - e^{t_\alpha r} \sum_{j=0}^{i-1} \frac{(-1)^j (t_\alpha + z)^j r^j}{j!} \right) H(r), \quad n_1 + n_2 < 3n_3$$

$$= \frac{(1 + \eta/2)^{n_2}}{(1 - \eta)^{2n_3}} e^{-zr} H(r) + \text{la expresión anterior}, \quad n_1 + n_2 = 3n_3.$$

Con esto se completa la expresión de la f.d.r. del fluido de vdW hasta el primer orden en la teoría de Tang-Lu.

4. Resultados y discusión

Como la teoría de Tang y Lu se deriva de la MSA, en la (16) deberíamos tomar para $g_0(x)$ la f.d.r. de Percus-Yevick (17), pero en su lugar hemos tomado la solución (18) que proporciona la GMSA, que es más exacta, aunque hemos comprobado que la diferencia en los resultados es pequeña. Con esto, utilizando la ecuación de la energía (10), hemos obtenido los términos perturbativos de primer y segundo orden de la energía interna. Los resultados se comparan en las Figuras 1 y 2 con los datos de simulación por Monte Carlo en el sistema de referencia de esferas duras obtenidos en la forma indicada en la Sección 2. Como puede comprobarse en la Figura 1, la teoría reproduce perfectamente el primer término perturbativo U_1 , pero subestima considerablemente el segundo U_2 , y la discrepancia entre teoría y simulación aumenta a medida que aumenta el valor de γ . No obstante, como puede verse en la figura, la contribución de dicho término es pequeña, por lo que la imprecisión del mismo tiene poca influencia en el valor total de la energía de exceso, excepto tal vez a temperaturas extremadamente bajas.

En cuanto a los dos primeros términos del desarrollo (7), podemos calcularlos utilizando la relación general:

$$Z_n \equiv \frac{p_n V}{N k_B T} = \rho \left[\frac{\partial (F_n / N k_B T)}{\partial \rho} \right]_T \quad (29)$$

Los términos F_1 y F_2 , términos de primer y segundo orden en el desarrollo perturbativo de la energía libre, están relacionados con los correspondientes términos del desarrollo de la energía interna en la forma:

$$F_1 = U_1, \quad (30)$$

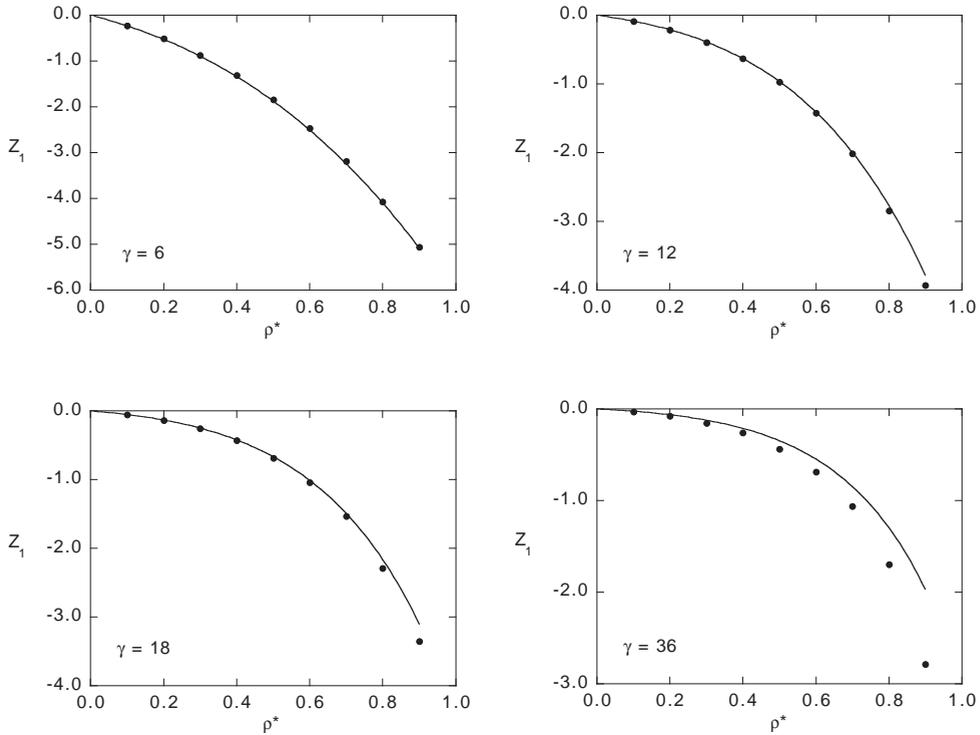


Figura 3: Como en la Figura 1 para el primer término perturbativo del factor de compresibilidad $Z = pV/Nk_B T$.

y:

$$F_2 = 2U_2, \quad (31)$$

respectivamente. En la Figura 3 se comparan los resultados así obtenidos para el primero de ellos con los correspondientes datos de simulación, citados en la Sección 2. Como puede observarse, los resultados son muy satisfactorios excepto para $\gamma = 36$, en que aparecen discrepancias apreciables. Por lo que se refiere al término de segundo orden Z_2 , no disponemos de datos de simulación para contrastar la calidad de los resultados teóricos.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) dentro del Proyecto No. BFM2003-001903.

Bibliografía

- [1] D. M. Heyes y L. V. Woodcock. "Clustering and some other physical effects of van der Waals potentials". *Mol. Phys.* **59** (1986), pp. 1369-1388.

- [2] P. J. Camp y G. N. Patey. “Coexistence and criticality of fluids with long-range potentials”. *J. Chem. Phys.* **114** (2001), pp. 399-408.
- [3] P. J. Camp, “Phase diagrams of hard spheres with algebraic attractive interactions”. *Phys. Rev. E.* **67** (2003), pp. 011503-1-8.
- [4] V. I. Kurochkin. “Solution of the Percus-Yevick equation for the Sutherland potential”. *Sov. Phys. Ledebedev Inst. Rep (USA)* **8** (1990), pp. 1-2.
- [5] J. Largo y J. R. Solana. Thermodynamic properties of Sutherland fluids from an analytical perturbation theory. *Int. J. Thermophys.* **21** (2000), pp. 899-908.
- [6] S. Jiuxun. “Simple analytic equations of state for Sutherland fluids and square-well fluids”. *Can. J. Phys.* **83** (2005), pp. 55-66.
- [7] Y. Tang y B. C.-Y. Lu. “A new solution of the Ornstein-Zernike equation from the perturbation theory”. *J. Chem. Phys.* **99** (1993), pp. 9828-9835.
- [8] Y. Tang y B. C.-Y. Lu. “Analytical representation of the radial distribution function for classical fluids”. *Mol. Phys.* **90** (1997), pp. 215-224.
- [9] W. R. Smith, D. Henderson y J. A. Barker. “Perturbation theory and the radial distribution function of the square-well fluid”. *J. Chem. Phys.* **55** (1971), pp. 4027-4033.
- [10] J. Largo y J. R. Solana. “Theory and computer simulation of the first- and second-order perturbative contributions to the free energy of square-well fluids”. *Mol. Simulat.* **29** (2003), pp. 363-371.
- [11] J. Largo y J. R. Solana. “Theory and computer simulation of the zero- and first-order perturbative contributions to the pair correlation function of square-well fluids”. *Fluid Phase Equilibria.* **212** (2003), pp. 11-29.
- [12] J. Largo y J. R. Solana. “First-order perturbative contribution to the compressibility factor of square-well fluids from Monte Carlo and integral equation theory. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), pp. 10062-10070.
- [13] A. Díez, J. Largo, y J. R. Solana. “Thermodynamic properties of van der Waals fluids from Monte Carlo simulations and perturbative Monte Carlo theory”. *J. Chem. Phys.* **125** (2006), pp. 074509 1-12.

Aproximación SHS para la ecuación de estado de mezclas binarias de esferas duras no aditivas

Enrique Escandón¹, Carmen Barrio² y J. Ramón Solana¹

¹Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias,
Universidad de Cantabria, 39005 Santander.

² Dpto. de Matemáticas, Universidad Carlos III, 28911 Leganés (Madrid)

e-mail de contacto: ramon.solana@unican.es

Resumen

El factor de compresibilidad de exceso de mezclas binarias de esferas duras no aditivas se expresa como un factor de escala aplicado al factor de compresibilidad de exceso de un fluido monocomponente de esferas duras con la misma fracción de empaquetamiento. El factor de escala se expresa como un desarrollo en serie de potencias de la fracción de empaquetamiento de la mezcla. Los coeficientes de dicho desarrollo se obtienen a partir de los coeficientes del virial conocidos. Los resultados concuerdan, en general, muy satisfactoriamente con los datos de simulación existentes en la bibliografía para un amplio rango de valores, tanto positivos como negativos, del parámetro de no aditividad.

1. Introducción

Un tipo de mezclas que vienen siendo objeto de atención desde hace décadas, son las mezclas binarias de esferas duras no aditivas (NAHS), para las cuales la distancia mínima de aproximación σ_{ij} entre los centros de dos esferas de las especies i y j , con $i \neq j$, es:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})(1 + \Delta) \quad (1)$$

donde σ_{ii} y σ_{jj} son los diámetros de las esferas de las especies i y j , respectivamente, y Δ es el parámetro de no aditividad, que puede ser positivo o negativo. Para dos esferas de la misma especie, en cambio, la mínima distancia de aproximación coincide con el diámetro de las esferas de dicha especie. En particular, si $\Delta = 0$ la mezcla se reduce al caso de esferas duras aditivas. El caso más simple es aquél en que $\sigma_{ii} = \sigma_{jj} = \sigma$ (mezclas simétricas), al cual nos limitaremos aquí. Incluso en este caso, el comportamiento de tales mezclas es complejo. En efecto, valores $\Delta > 0$ producen tendencia del sistema a la separación de los componentes de la mezcla, mientras que valores $\Delta < 0$ tienden a favorecer la heterocoordinación. Por ello, este tipo de mezclas

permiten modelizar diversas mezclas reales o bien actuar como sistema de referencia en un tratamiento perturbativo de mezclas reales [1].

Debido a la notable complejidad de este tipo de mezclas, los diversos intentos realizados para obtener una ecuación de estado analítica para las mismas no han permitido aún obtener resultados completamente satisfactorios. El objetivo de la presente comunicación es explorar una nueva vía, que ha proporcionado muy buenos resultados para mezclas binarias de esferas duras aditivas [2,3], para obtener una ecuación de estado analítica para mezclas binarias de esferas duras no aditivas.

2. Ecuación de estado de mezclas binarias de esferas duras no aditivas

El desarrollo del virial para una mezcla binaria de esferas duras no aditivas

El factor de compresibilidad $Z = pV/Nk_B T$ puede expresarse como un desarrollo en serie de potencias de la densidad numérica $\rho = N/V$ en la forma:

$$Z = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \rho^{n-1}. \tag{2}$$

En una mezcla binaria de esferas duras no aditivas, se conocen en forma analítica los coeficientes del virial segundo y tercero. El segundo tiene la forma siguiente [4]:

$$B^{(2)} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}^{(2)} \tag{3}$$

donde $i, j = 1, 2$,

$$B_{ii}^{(2)} = 4 \left(\frac{\pi}{6} \sigma_{ii}^3 \right) \tag{4}$$

y:

$$B_{ij}^{(2)} = 4 \left(\frac{\pi}{6} \right) \sigma_{ij}^3 \tag{5}$$

En estas expresiones, x_i y x_j son las fracciones molares de las especies i y j . A su vez, el tercer coeficiente del virial tiene la forma [5]:

$$B^{(3)} = \sum_{i,j,k} x_i x_j x_k B_{ijk}^{(3)} \tag{6}$$

donde $i, j, k = 1, 2$,

$$B_{iii}^{(3)} = 10 \left(\frac{\pi}{6} \sigma_{ii}^3 \right)^2 \tag{7}$$

y [4]:

$$B_{iij}^{(3)} = \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{6} \right)^2 \sigma_{ii}^3 (\sigma_{ii}^3 - 18\sigma_{ii}\sigma_{ij}^2 + 32\sigma_{ij}^3) \tag{8}$$

Las contribuciones $B_{iij}^{(4)}$ y $B_{iiij}^{(4)}$ al cuarto coeficiente del virial han sido determinadas numéricamente por diferentes autores [6,7] para una relación de diámetros $R = \sigma_{11}/\sigma_{22} = 1$ (mezclas simétricas) y para valores de Δ comprendidos entre -0.80 y 1.00 , con intervalo de 0.10 . Los datos disponibles para mezclas asimétricas, es decir

para $R > 1$, son muy escasos [7,8]. En cuanto a las contribuciones parciales $B_{iiii}^{(5)}$, $B_{iiij}^{(5)}$ y $B_{ijjj}^{(5)}$ al quinto coeficiente del virial, en el caso de mezclas simétricas ($R = 1$), sólo se han determinado para mezclas con $\Delta = 0.2$ [7]. Igualmente escasos son los datos disponibles para mezclas asimétricas [7,8].

3. Obtención de la ecuación de estado de la mezcla a partir de la de un fluido monocomponente de esferas duras

En un trabajo anterior [3] se propuso una ecuación de estado para una mezcla binaria de esferas duras aditivas en la forma:

$$Z^{SHS} = 1 + (Z^{HS} - 1) \sum_{n=0}^m a_n (\rho^*)^n. \tag{9}$$

donde Z^{HS} es la ecuación de estado de un fluido monocomponente de esferas duras con la misma densidad reducida $\rho^* = \rho \sigma_{mix}^3$ que la mezcla, donde $\sigma_{mix} = [\sum_i x_i \sigma_{ii}^3]^{1/3}$ es el diámetro medio de las esferas de la mezcla. Los coeficientes a_n se determinan por la condición de que el desarrollo de la expresión (2) en serie de potencias de la densidad reducida debe reproducir $m + 2$ de los primeros coeficientes del virial conocidos para dicho tipo de mezclas. Con esta condición, los coeficientes a_n vienen dados por:

$$a_n = \frac{b^{(n+2)} - \sum_{i=0}^{n-1} a_i b_0^{(n+2-i)}}{b_0^{(2)}}, \quad n \geq 1 \tag{10}$$

siendo $a_0 = b^{(2)} / b_0^{(2)}$, donde $b^{(n)}$ es el coeficiente del virial de orden n en el desarrollo del factor de compresibilidad Z_{mix}^{HS} de la mezcla de esferas duras en términos de la densidad reducida ρ^* y $b_0^{(n)}$ es el correspondiente al fluido monocomponente.

La ecuación de estado (9) es la que queremos contrastar para mezclas binarias simétricas de esferas duras no aditivas. Dicha ecuación de estado expresa el factor de compresibilidad de exceso $Z_{mix}^{HS} - 1$ de la mezcla como el factor de compresibilidad de exceso $Z^{HS} - 1$ de un fluido monocomponente multiplicado por un factor de escala, que depende ligeramente de la densidad, de ahí el nombre de ecuación de estado de *esferas duras "escaladas"* (*scaled hard-sphere*) (SHS). Para $\Delta = 0$, en la (9) recuperaríamos el fluido monocomponente, por lo que tendríamos $a_0 = 1$ y $a_n = 0$ para $n > 0$. Cabe esperar que la serie de (9) converja rápidamente para valores pequeños de $|\Delta|$, ya que en tal caso el sistema no se alejará demasiado del comportamiento de un fluido monocomponente.

Para completar la ecuación de estado (9) necesitamos una ecuación de estado para el fluido monocomponente de esferas duras. Con este fin podríamos utilizar la popular ecuación de estado de Carnahan-Starling [9]:

$$Z^{HS} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \tag{11}$$

donde $\eta = (\pi/6) \rho^*$ es la fracción de empaquetamiento. Sin embargo, dado que la ecuación (9) es bastante sensible a la precisión de Z^{HS} , puede ser conveniente utilizar una de las ecuaciones de estado para el fluido de esferas duras recientemente propuestas [10] en la forma:

$$Z^{\text{HS}} = (1 - \eta)^{-3} \sum_{i=0}^n A_i x^i \tag{12}$$

con $x = \eta / (1 - \eta)$ y:

$$\begin{aligned} A_0 = 1; \quad A_1 = 4; \quad A_2 = 6; \quad A_3 = 2.3647684; \quad A_4 = -0.8698551; \\ A_5 = 1.1062803 \end{aligned} \tag{13}$$

y además:

$$\begin{aligned} A_6 = -1.2105096; \quad A_7 = 1.1356305; \quad A_8 = 0.5947886; \\ A_{12} = 0.0849805 \end{aligned} \tag{14}$$

para $\rho^* \leq 0.98$, y:

$$\begin{aligned} A_6 = -1.095049; \quad A_7 = 0.637614; \quad A_{10} = 0.2279397; \\ A_{14} = 0.1098948; \quad A_{22} = -0.00906797 \end{aligned} \tag{15}$$

para $\rho^* \leq 1.03$.

La expresión (12), con los coeficientes (13) y (14) o bien (15), resulta ser la más precisa disponible en la actualidad hasta las densidades indicadas. No obstante, la segunda de las elecciones mencionadas para los coeficientes más altos hace que la ecuación (12) caiga abruptamente hacia valores negativos para fracciones de empaquetamiento $\eta \geq 0.58$, lo que puede ser inconveniente si se precisa extrapolar a densidades más elevadas. Por ello, utilizaremos aquí la primera de las opciones mencionadas.

4. Resultados y discusión

En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos con la ecuación de estado (9) para mezclas binarias simétricas equimolares de esferas duras no aditivas con $\Delta > 0$ y $\Delta < 0$, respectivamente, en comparación con los datos de simulación disponibles en la bibliografía, [12-14]. Es preciso tener en cuenta que el diámetro efectivo σ_{mix} de la mezcla de esferas no aditivas no puede calcularse en la misma forma que para las esferas aditivas y en su lugar lo calculamos a partir del segundo coeficiente del virial en la forma $\sigma_{\text{mix}} = [(6/\pi) B^{(2)}/4]^{1/3}$, que también sería válida para el caso de mezclas aditivas. En la Figura 1 se observa que la concordancia de la ecuación de estado (9) con los datos de simulación para $\Delta > 0$ es, en general, excelente. Para valores $\Delta < 0$, la ecuación (9) sólo proporciona resultados satisfactorios para $\Delta \geq -0.2$, mientras que para valores inferiores, los resultados son insatisfactorios, tal como se observa en la Figura 2, debido a que sólo se dispone de los cuatro primeros coeficientes del virial para este tipo de mezclas. Probablemente el conocimiento de al

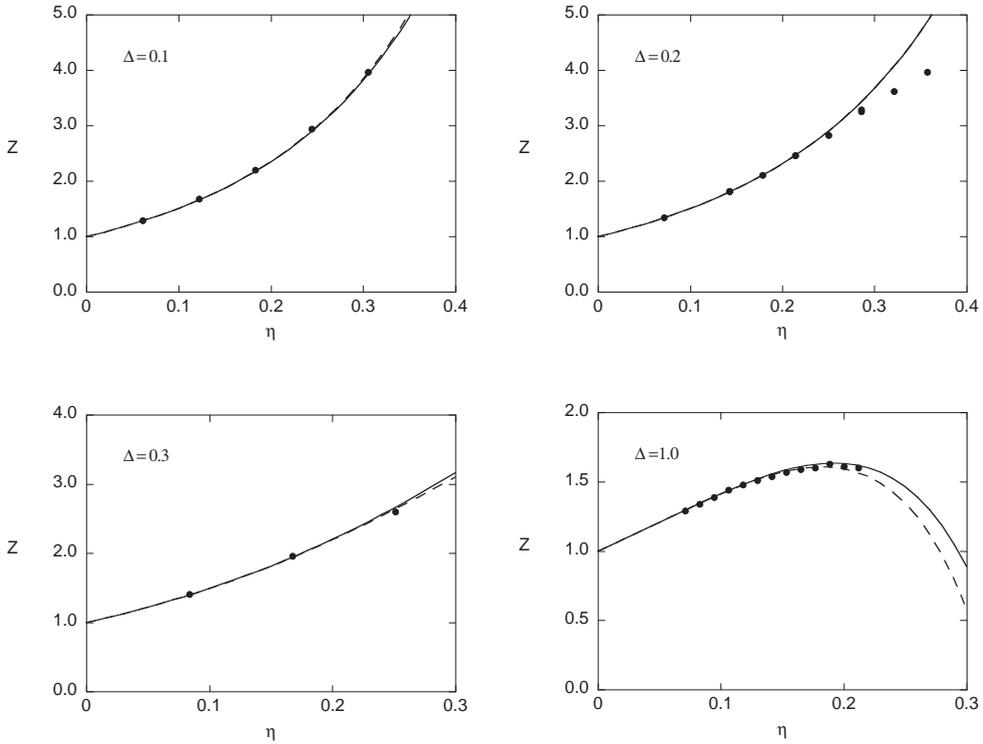


Figura 1: Ecuación de estado de mezclas binarias simétricas equimolares de esferas duras no aditivas con valores del parámetro de no aditividad $\Delta > 0$. Puntos: datos de simulación de las referencias [12-14]. Curva continua: ecuación (9). Curva de trazos: ecuación (16).

menos el quinto coeficiente del virial permitiría mejorar sustancialmente los resultados en esos casos.

Aunque no es el objetivo de este trabajo comparar los resultados de la ecuación (9) con los que proporcionan otras ecuaciones de estado, resulta casi inevitable hacer mención del denominado *desarrollo del virial reescalado (rescaled virial expansion) (RVE)* [11]:

$$Z = \frac{1 + \sum_{n=1}^k c_n \eta^n}{(1 - \eta)^3} \tag{16}$$

con:

$$c_n = \sum_{j=0}^3 \frac{3!(-1)^j}{(3-j)!j!} B_{n-j}^* \tag{17}$$

con la condición $B_n^* = 0$ para $n < 0$ y $B_0^* = 1$, donde $B_n^* = B^{(n)} / (\pi \sigma_{\text{mix}}^3 / 6)$. Por ello, en las Figuras 1 y 2 se han incluido también los resultados que proporciona la RVE.

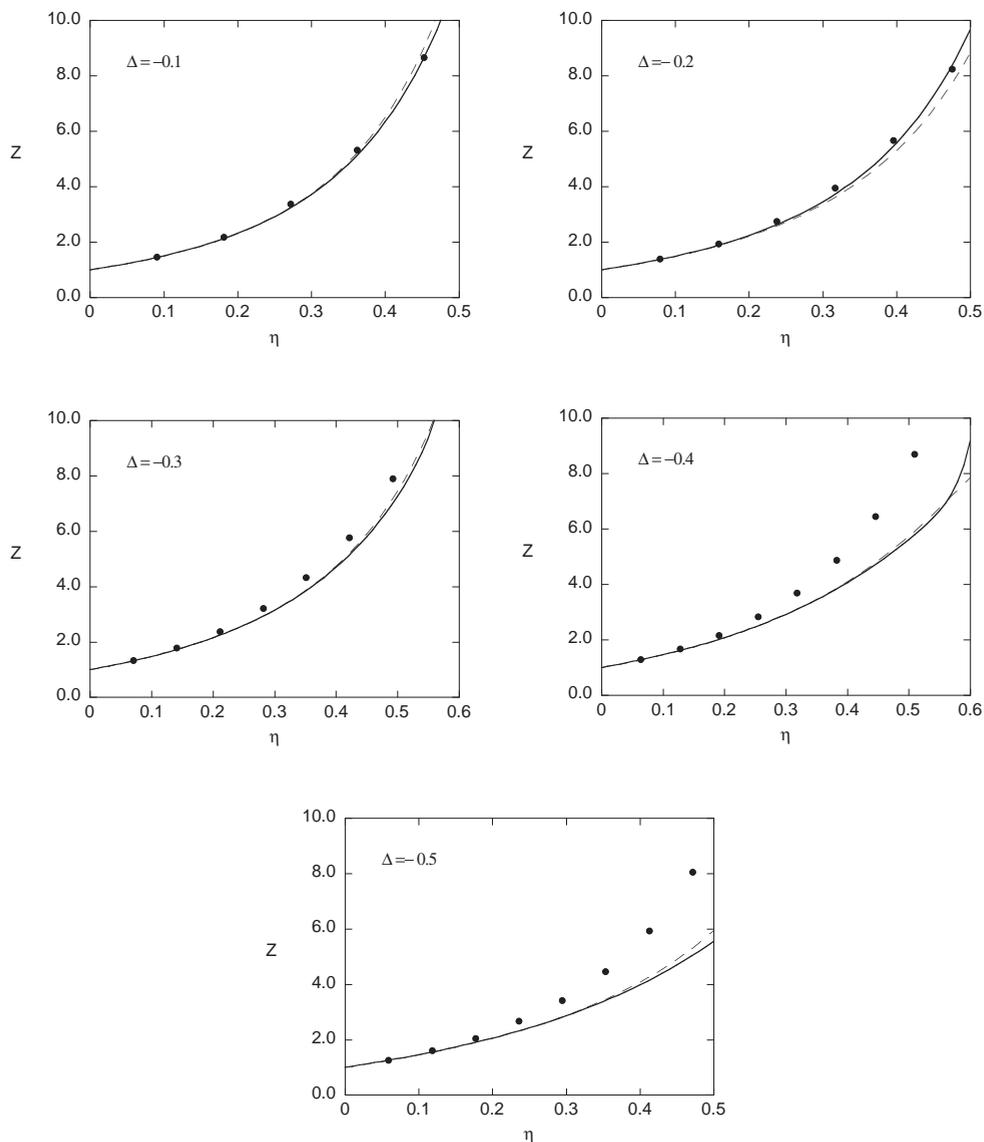


Figura 2: Ecuación de estado de mezclas binarias simétricas equimolares de esferas duras no aditivas con valores del parámetro de no aditividad $\Delta < 0$. Puntos: datos de simulación de las referencias [12,13]. Curva continua: ecuación (9). Curva de trazos: ecuación (16).

Tales resultados son similares a los de la ecuación (9), aunque tal vez esta última es ligeramente más precisa en algunos casos.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) dentro del Proyecto No. BFM2003-001903.

Bibliografía

- [1] G. Kahl. "A WCA study of binary liquid metal alloys with a non-additive hard-sphere reference system". *J. Non-Cryst. Solids*. **117/118** (1990), pp. 124-127.
- [2] C. Barrio y J. R. Solana. "A new analytical equation of state for additive hard sphere fluid mixtures". *Mol. Phys.* **97** (1999), pp. 797-803.
- [3] C. Barrio y J. R. Solana. "Deriving the equation of state of additive hard-sphere fluid mixtures from that of a pure hard-sphere fluid". *Physica A* **366** (2006), pp. 79-87.
- [4] E. Z. Hamad. "Contact pair correlation functions and equation of state for nonadditive hard-sphere mixtures". *J. Chem. Phys.* **105** (1996), pp. 3222-3228.
- [5] T. Kihara y K. Miyoshi. "Geometry of three convex bodies applicable to three-molecule clusters in polyatomic gases". *J. Stat. Phys.* **13** (1975), pp. 337-345.
- [6] F. Saija, G. Fiumara y P. V. Giaquinta. "Virial expansion of a non-additive hard-sphere mixture". *J. Chem. Phys.* **108** (1998), pp. 9098-9901.
- [7] E. Enciso y N. G. Almarza. "Thermodynamics of complex hard-body fluids". *Mol. Phys.* **95** (1998), pp. 635-643.
- [8] A. Y. Vlasov y A. J. Masters. "Binary mixtures of hard spheres: How far can one go with the virial equation of state?". *Fluid Phase Equil.* **212** (2003), pp. 183-198.
- [9] N. F. Carnahan y K. E. Starling. "Equation of state for nonattracting rigid spheres". *J. Chem. Phys.* **51** (1969), pp. 635-636.
- [10] J. Kolafa, S. Labík y A. Malijevsky. "Accurate equation of state of the hard sphere fluid in stable and metastable regions". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004), pp. 2335-2340.
- [11] M. Baus y J. L. Colot. "Thermodynamics and structure of a fluid of hard rods, disks, spheres, or hyperspheres from rescaled virial expansions". *Phys. Rev. A* **36** (1987), pp. 3912-3925.
- [12] J. Jung, M. S. Jhon y F. H. Ree. "Homo- and heterocoordination in nonadditive hard-sphere mixtures and a test of the van der Waals one-fluid model". *J. Chem. Phys.* **100** (1994), pp. 528-531.
- [13] J. Jung, M. S. Jhon y F. H. Ree. "An analytic equation of state and structural properties of nonadditive hard sphere mixtures". *J. Chem. Phys.* **100** (1994), pp. 9064-9074.
- [14] J. Jung, M. S. Jhon y F. H. Ree. "Fluid-fluid phase separations in nonadditive hard sphere mixtures". *J. Chem. Phys.* **102** (1995), pp. 1349-1360.

Ecuación de estado de un sistema de discos duros: avances recientes

J. Ramón Solana

*Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005
Santander*

e-mail de contacto: ramon.solana@unican.es

Resumen

Se revisa el estado actual de nuestro conocimiento acerca de la ecuación de estado de un sistema de discos duros, con especial énfasis en los avances más recientes en el campo de la simulación. Se analizan aspectos tales como la localización y naturaleza de la transición sólido-fluido, la transición vítrea y el empaquetamiento aleatorio compacto. Se discute el comportamiento de la ecuación de estado del fluido de discos duros a altas densidades en base a los datos simulación disponibles y los coeficientes del virial conocidos.

1. Introducción

La investigación realizada sobre las propiedades termodinámicas de equilibrio de un sistema de discos duros (HD) por medio de simulación, ha seguido de cerca la correspondiente a su homólogo tridimensional, el sistema de esferas duras (HS). En principio, se podría pensar que el sistema HD tiene un interés menor, debido a que su baja dimensionalidad reduce su parecido con sistemas reales. Sin embargo, aparte del hecho de que el sistema HD es un modelo útil de las interacciones repulsivas en monocapas, presenta ciertos retos que contribuyen a incrementar su interés. Uno de ellos es la naturaleza y localización precisa de la transición sólido-fluido. En consecuencia, se han publicado gran cantidad de resultados obtenidos mediante simulación en ordenador. Tales resultados incluyen la ecuación de estado [1-11], la función de distribución radial (f.d.r.) [5,8], y el volumen libre en la fase sólida [12-14].

También se ha dedicado durante muchos años un gran esfuerzo computacional al estudio de la transición sólido-fluido [15-37], y este campo de investigación parece no haberse agotado aún. En cambio, se ha dedicado mucha menos atención al estudio de la transición vítrea mediante simulación [38,39]. Por el contrario, el estudio de empaquetamientos aleatorios generados por ordenador a merecido un interés considerable [40-48].

En paralelo con las simulaciones en ordenador, otros esfuerzos se han dirigido hacia el cálculo de coeficientes del virial del fluido [49-54], de modo que, en la actualidad, se conocen los diez primeros coeficientes, con cierto margen de error estadístico más allá del cuarto. Los avances en este campo han sido lentos, debido a la complejidad creciente del cálculo de los coeficientes del virial a medida que aumenta el orden de los mismos. Como consecuencia del limitado número de coeficientes del virial disponibles, el desarrollo del virial truncado de la ecuación de estado no es suficientemente preciso a altas densidades. Para solventar este problema es habitual recurrir a representar la ecuación de estado mediante *aproximantes*, que son funciones dependientes de un cierto número de parámetros que se determinan mediante la condición de que el desarrollo en serie del aproximante reproduzca un cierto número de los coeficientes del virial conocidos, habitualmente todos ellos. Esto permite obtener ecuaciones de estado, basadas en el desarrollo del virial, que son más precisas a altas densidades que la propia serie del virial truncada. Por ello, muchos investigadores han desarrollado aproximantes de diversos tipos para el fluido HD [49,50,52,54-66].

Otras ecuaciones de estado para el fluido HD se han obtenido mediante procedimientos teóricos o semiempíricos, pero restringiremos nuestro análisis en este aspecto al desarrollo del virial y a varios tipos de aproximantes obtenidos a partir de dicho desarrollo.

El objetivo del presente trabajo es revisar el estado de la cuestión sobre nuestro conocimiento de la ecuación de estado del sistema de discos duros a partir de simulaciones y del desarrollo del virial, con especial énfasis en aspectos tales como la localización y naturaleza de la transición sólido-fluido, la transición vítrea y la densidad de máximo empaquetamiento aleatorio (*random close packing*).

El trabajo se organiza de la siguiente manera. En la próxima Sección, analizaremos los datos de simulación disponibles para la ecuación de estado del sistema HD y las simulaciones relacionadas con los aspectos citados en el párrafo anterior. En la Sección 2, discutiremos la cualidad de diversos aproximantes para la ecuación de estado del fluido HD y su capacidad predictiva en relación con los aspectos mencionados. Finalmente, en la Sección 4, se resumirán las principales conclusiones.

2. Ecuación de estado y diagrama de fases de un sistema de discos duros a partir de simulación

2.1. La ecuación de estado

Las simulaciones realizadas para un sistema de discos duros muestran claramente la existencia de dos fases distintas: el fluido isotrópico y el sólido cristalino. La estructura más estable de un sólido cristalino de discos duros es una red triangular, con un “volumen” (área) de empaquetamiento compacto $V_0 = (\sqrt{3}/2) N\sigma^2$, donde σ es el diámetro de un disco, que corresponde a una densidad reducida $\rho_0^* = N\sigma^2/V_0 = 2/\sqrt{3} = 1.1547$. Es posible que existan otras fases, pero aún no está claro que así sea, como veremos más adelante.

Tras las simulaciones pioneras por Monte Carlo (MC), llevadas a cabo por Metropolis et al. [1] con una estadística insuficiente, las primeras simulaciones extensas para el sistema de discos duros fueron realizadas por Hoover y Alder [2], quienes ob-

tuvieron el factor de compresibilidad $Z = pV/Nk_B T$ (la “presión” p en este sistema es una fuerza por unidad de longitud y el “volumen” V es un área) por medio de MC y/o dinámica molecular (MD) en el rango $1.10 \leq V/V_0 \leq 3.0$, incluyendo por tanto el sólido cristalino y el fluido a alta densidad, y estudiaron la dependencia de Z con el número N de partículas en la celda de simulación.

Un poco más tarde, datos de simulación MD más precisos de la ecuación de estado del sólido cristalino se obtuvieron en el rango $1.01 \leq V/V_0 \leq 1.25$ [3]. Se supuso que la ecuación de estado obedecía a la forma:

$$Z = D/\alpha + C_0 + C_1\alpha + C_2\alpha^2 + \dots \tag{1}$$

donde $D = 2$, es la dimensionalidad del sistema y $\alpha = (V - V_0)/V_0$. El primer término del lado derecho de la ec. (1) proviene de la teoría autoconsistente de volumen libre [67,68]. Los coeficientes C_0 y C_1 se obtuvieron en la ref. [3] mediante el ajuste de los datos de simulación, con el resultado $C_0 = 1.90 \pm 0.01$ y $C_1 = 0.67 \pm 0.02$. El valor de C_0 que resulta de los datos de simulación se encuentra en buena concordancia con el valor que predice el modelo de celda correlacionada [16]. Por otra parte, datos de simulación MC de la presión del sólido HD a las densidades reducidas $\rho^* = 0.923$ y 0.942 y su dependencia con el tamaño del sistema fueron publicados en la ref. [10].

Volúmenes libres v_f y superficies libres s_f (áreas y perímetros), respectivamente, para el sistema de discos duros han sido determinados mediante simulación MC en el rango $0.050 \leq V_0/V \leq 0.950$ [12], incluyendo por tanto la fase fluida como la sólida. A partir de dichos datos, en la misma referencia se determinó la ecuación de estado extrapolada a un sistema infinito mediante la relación exacta [69]:

$$Z = 1 + \frac{\sigma}{2D} \left\langle \frac{s_f}{v_f} \right\rangle \tag{2}$$

El volumen v_f se define como el volumen disponible en el sistema para el movimiento del centro de un disco sin solapar con los discos vecinos.

Una simulación MC bastante parecida se realizó en la ref. [14] en el rango $0.95 \leq V_0/V \leq 0.988$, y se determinó la ecuación de estado a partir de una expresión algo diferente de la (2):

$$Z = 1 + \frac{\sigma}{2D} \frac{\langle s \rangle}{\langle v \rangle} \tag{3}$$

Aquí, v y s son el volumen y la superficie (superficie y perímetro), respectivamente, de una cavidad individual. Una cavidad se define [14] como un subconjunto conectado del volumen total, dentro del cual se puede introducir otro disco sin solapamiento con ningún otro disco presente en el sistema. Es diferente del volumen v_f utilizado en la ec. (2). Se ha demostrado [71] la equivalencia entre las ecs. (2) y (3).

En la ref. [4] se suministran datos de simulación MC de la ecuación de estado de un sistema de ocupación simple, una especie de sólido artificial en el que cada partícula está limitada a moverse dentro de una única celda como en el sólido a altas densidades, en el rango $0.05 \leq V_0/V \leq 0.80$, para la mayor parte del cual la fase estable es un fluido.

En la Figura 1 se representa $Z - 2/\alpha$ en función de α para los conjuntos de datos de las refs. [3,12,14] (los de la ref. [2] son muy escasos en la fase sólida). Hemos incluido

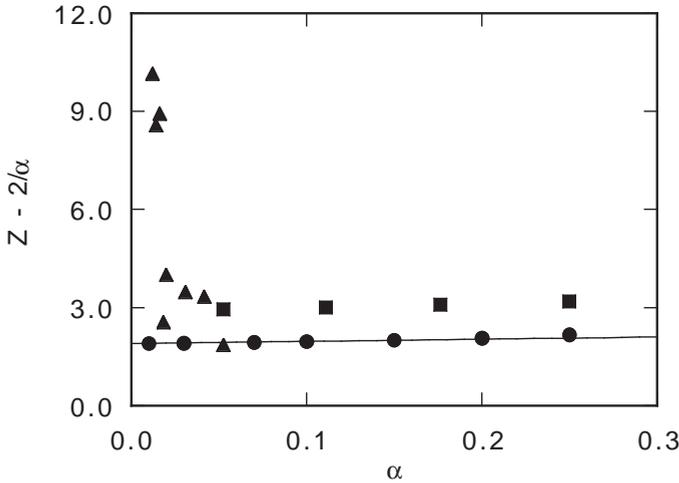


Figura 1: Desviación $Z - (2/\alpha)$ del factor de compresibilidad Z de un sólido de discos duros con respecto al límite $2/\alpha$ que predice la teoría autoconsistente de volumen libre, en función de $\alpha = V/V_0 - 1$. Los puntos son los datos de simulación de la ref. [3] (círculos), [12] (cuadrados) y [14] (triángulos). La curva continua corresponde a los valores de $C_0 + C_1\alpha$ calculados en la ref. [3] a partir del ajuste de los datos de simulación del sólido.

también por comparación los resultados de la ec. (1) truncada en el primer orden en α con los valores antes mencionados de C_0 y C_1 . A partir de la figura está claro que los datos de la ref. [12] están sistemáticamente desplazados con respecto al valor asintótico predicho por la ec. (1), y los de la ref. [14] se desvían fuertemente del límite asintótico correcto y la desviación aumenta a medida que α disminuye. Parece que las ecuaciones (2) y (3) no son adecuadas para proporcionar datos completamente fiables para la ecuación de estado del sólido HD mediante simulación. Por el contrario, los datos de simulación de la ref. [3] están en excelente concordancia con las predicciones de la ec. (1). Por tanto, el conjunto de datos de esta última referencia parece ser el más extenso y preciso disponible en la actualidad para la ecuación de estado del sólido cristalino de discos duros.

Por lo que se refiere al fluido, aparte de las referencias [2,12] antes citadas, datos MC de la ecuación de estado en el rango $1.5 \leq V/V_0 \leq 2.6$ han sido publicados en la ref. [5]. La misma referencia proporciona valores de la f.d.r. $g(r)$ del fluido, incluyendo los valores de contacto $g(\sigma)$, para $V_0/V = 0.4, 0.5$ y 0.6 , y la ref. [8] proporciona el mismo tipo de datos de simulación para $V_0/V = 0.442$ y 0.529 . A partir de ellos, la ecuación de estado puede determinarse mediante el teorema del virial que, para el

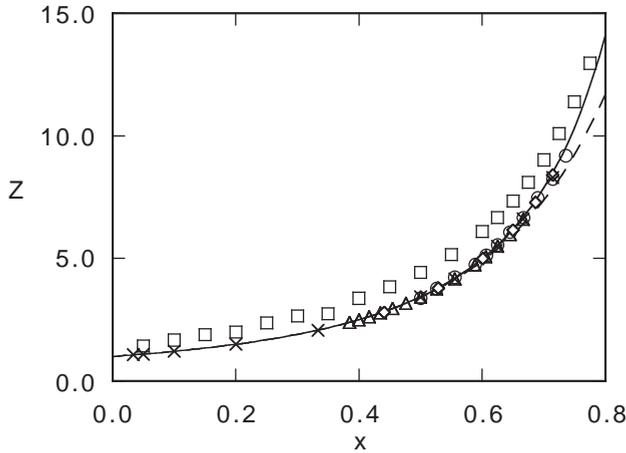


Figura 2: Factor de compresibilidad Z del fluido de discos duros en función de $x = V_0/V$. Los puntos son los datos de simulación de las refs. [2] (círculos), [5] (triángulos), [6] (rombos), [9] (cruces), y [12] (cuadrados). La curva discontinua representa los resultados obtenidos mediante el desarrollo del virial truncado tomando hasta el décimo coeficiente del virial y la curva continua corresponde a los resultados de la expresión (9)

fluido HD, puede expresarse en la forma:

$$Z = 1 + 2\eta g(\sigma) \tag{4}$$

donde $\eta = (\pi/4)\rho^*$ es la fracción de empaquetamiento. Datos de simulación MC en el colectivo NpT para presiones reducidas $p^* = pV_0/Nk_B T = 1.25, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0,$ y 6.0 y su dependencia numérica han sido publicados en la ref. [6]. Quizás los datos de simulación más precisos disponibles en la actualidad para la ecuación de estado del fluido HD son los de Erpenbeck y Luban [9], para $1.4 \leq V/V_0 \leq 30$.

En la Figura 2 se comparan los conjuntos de datos de las referencias citadas. Todos ellos concuerdan entre sí, excepto los de la ref. [12] que son demasiado altos. De nuevo, la ec. (2) parece no ser adecuada para proporcionar resultados precisos mediante simulación.

2.2. Transición sólido-fluido

La transición sólido-fluido en un sistema bidimensional es más complicada que en uno tridimensional [72]. Al contrario que un sólido cristalino tridimensional, uno bidimensional carece de orden posicional de largo alcance, pero tiene orden orientacional de largo alcance. Por esta razón, el tamaño del sistema en la simulación puede ser particularmente importante.

La fusión en dos dimensiones puede producirse por medio de dos mecanismos diferentes: una transición de fase de primer orden debida a grandes fluctuaciones locales, o una transición de orden superior provocada por dislocaciones, denominada transición de Kosterlitz-Thoules-Halperin-Nelson-Young (KTHNY) [73-76]. Esta última teoría predice que la transición sólido-fluido tiene lugar a través de una fase intermedia, denominada hexática debido a que posee simetría hexagonal local, en la cual no hay orden posicional, pero continúa existiendo cierto grado de orden orientacional.

Las primeras simulaciones de la transición sólido-fluido en el sistema de discos duros [2,15,16] fueron motivadas principalmente por la dificultad de observar la coexistencia de fases en el sistema tridimensional de esferas duras. Se pensaba que la coexistencia entre el sólido y el fluido sería más fácilmente observada en el sistema bidimensional de discos duros, debido a que, para un número dado de partículas, los efectos en los límites serían menos importantes en este caso [2]. Se consideró que la transición era de primer orden y los valores obtenidos para los volúmenes de coexistencia del fluido y el sólido fueron $V/V_0 = 1.312$ y $V/V_0 = 1.266$, respectivamente [15], y la presión $pV_0/Nk_B T = 7.72$.

La mayor parte de las simulaciones posteriores [19-22,25,26] parecían confirmar la tesis de una transición de primer orden aunque más débil de lo que se había pensado inicialmente, Con densidades de coexistencia estimadas en 0.887 y 0.904 ($V/V_0 = 1.302$ y 1.277 , respectivamente), y la presión de equilibrio en $pV_0/Nk_B T = 7.98$. Sin embargo, algunas investigaciones [23,24] parecieron indicar que la transición era de segundo orden y tenía lugar a un volumen crítico $V_c/V_0 = 1.260 \pm 0.005$ o $\rho_c^* = 0.687 \pm 0.003$.

Según las investigaciones más recientes [27,28,33,35,37], la evidencia apunta hacia una transición del tipo KTHNY para la transición sólido-fluido en un sistema de discos duros, con densidades $\rho_f^* \approx 0.899$ (1) y $\rho_s^* = 0.910$ (2), y una fase hexática entre ambas. Sin embargo, quedan aún cuestiones pendientes sobre este tema que requieren investigación adicional.

2.3. Transición vítrea

Mucha menos investigación se ha dedicado a dilucidar la cuestión acerca de la posible existencia y localización de una transición vítrea (de fluido a sólido amorfo) [38,39], en contraste con el caso del fluido tridimensional de esferas duras. La dinámica de sistemas formados por hasta 9320 discos fue analizada en la ref. [38] por medio de Monte Carlo. Se encontró que el tiempo de relajación estructural τ_α aumentaba y la razón D/D_0 disminuía abruptamente cerca de la fracción de empaquetamiento crítica $\eta_c = 0.803$ ($\rho_c^* \approx 1.02$). Estos valores se obtuvieron ajustando la razón D/D_0 de las constantes de difusión de largo y corto tiempo a una expresión de la forma $D/D_0 \propto (\eta_c - \eta)^{-\gamma}$ que predice la teoría de acoplamiento de modos (mode coupling theory) [77]. Los datos también se ajustaron a la ley de Vogel-Fulcher $D/D_0 \propto \exp[-C/(\eta_c - \eta)]$, con el resultado $\eta_c = 0.815$ ($\rho_c^* \approx 1.04$).

El hecho de que la existencia de una transición vítrea puede ser posible en un sistema HD parece haber sido confirmado [39] mediante simulaciones MC en el colectivo macrocanónico de un sistema de discos duros con la restricción de evitar configuraciones con seis y cinco discos en la región de contacto, definida como la región para la cual el máximo número de coordinación permitido es seis, lo que corresponde a

$\sigma \leq r \leq 1.152 \sigma$. Esto evita que se produzca la transición de fluido a sólido cristalino y en su lugar se produce una transición vítrea. Sin embargo, los estudios acerca de esta transición son muy escasos hasta el momento, de manera que se necesita más investigación para profundizar en el conocimiento de este aspecto.

2.4. La densidad de empaquetamiento máximo para un sistema isotrópico de discos duros

En contraste con la transición vítrea, se han realizado abundantes investigaciones acerca del límite superior de la densidad de un sistema isotrópico de discos duros. A pesar de ello, el asunto está lejos de haber sido aclarado por completo. Un límite inferior para el máximo empaquetamiento aleatorio se estimó en $\eta = 0.82 \pm 0.02$ [40], en base al análisis de la f.d.r. a densidades más bajas bajo la hipótesis de que el máximo empaquetamiento aleatorio se produce a la mínima fracción de empaquetamiento para la cual la distancia media entre los centros de los discos vecinos es igual a su diámetro. Compárese dicho resultado con la fracción de empaquetamiento regular compacto $\eta_0 = (\pi/4) \rho^* \approx 0.9069$.

Por otra parte, mediante compresión de fluidos, equilibrados a densidades más bajas, hasta alcanzar la compactación, con el fluido manteniéndose en la misma estructura inherente durante la compresión, se encontró [46] que la fracción de empaquetamiento límite η_0^a del sistema amorfo aumentaba con la fracción de empaquetamiento η de partida. El valor más bajo obtenido fue $\eta_0^a \approx 0.74$, al cual se llegó partiendo de un fluido equilibrado en el límite de bajas densidades. El valor más alto obtenido fue $\eta_0^a \approx 0.80$, al que se llegó partiendo de una fracción de empaquetamiento $\eta \approx 0.7$, pero valores mayores de η_0^a podrían ser posibles partiendo de estados no equilibrados a mayores densidades.

Sin embargo, simulaciones mediante dinámica molecular con hasta 2000 discos duros muestran [41,44] que, partiendo de una configuración de equilibrio a bajas densidades y aumentando la fracción de empaquetamiento permitiendo que los discos crezcan a un ritmo uniforme, la máxima fracción de empaquetamiento alcanzada depende de dicho ritmo de crecimiento. Se encontró que la fracción de empaquetamiento límite estaba en el rango $0.85 \leq \eta_0^a \leq 0.90$, con el valor inferior correspondiendo al mayor ritmo inicial de crecimiento y viceversa. Además, las configuraciones compactadas mostraban una estructura policristalina con dominios cristalinos individuales separados por fronteras de grano a través de las cuales cambiaba la orientación del cristal. Se encontró que el tamaño de los dominios cristalinos variaba inversamente con el ritmo inicial de crecimiento. La estructura final presentaba fracturas lineales de cizalla que impedían la aparición de orden posicional de largo alcance manteniéndose el orden orientacional de largo alcance. Esto está de acuerdo con la existencia de una fase hexática intermedia entre el fluido y el sólido cristalino.

Empaquetamientos más desordenados de discos se han obtenido [47] mediante un algoritmo en el cual se añaden nuevos discos a un cluster de un modo sesgado de tal manera que se alcance un valore predeterminado del parámetro de orden orientacional ψ_6 . La fracción de empaquetamiento más densa encontrada con $\psi_6 \approx 0$ fue $\eta = 0.769$. Para fracciones de empaquetamiento límite más elevadas, aparecía orden orientacional, así como algo de orden posicional indicando la presencia de pequeños dominios cristalinos con estructura hexagonal compacta. Sin embargo, se observó [47]

que tales densidades no son accesibles al fluido en equilibrio, debido a que en él el orden orientacional aumenta abruptamente, por comparación con el que se presenta en estructuras no equilibradas, al aproximarse a la transición de solidificación $\eta_f \approx 0.69$.

Por otra parte, se ha argumentado que el concepto de empaquetamiento aleatorio compacto (random close packing, RCP) no es apropiado para discos duros [48] y en su lugar debería utilizarse el concepto de estado compactado maximalmente aleatorio (maximally random jammed state, MRJ) [78], que puede definirse [79] como la configuración de partículas que maximiza el desorden, medido por medio de un parámetro adecuado, entre todas las estructuras compactadas estadísticamente homogéneas e isotrópicas. Sin embargo, la determinación de estados MRJ para discos duros es un problema aún no resuelto [48].

Resumiendo los resultados precedentes, podemos decir que si se comprime un fluido de discos duros, partiendo de una configuración de equilibrio, con suficiente lentitud como para permitir el reequilibrado durante el proceso, probablemente el sistema acabará formando un sólido con una estructura cristalina o policristalina con defectos cristalinos y una fracción de empaquetamiento límite marginalmente menor que la fracción de empaquetamiento compacto regular $\eta_0 = (\pi/4) \rho^* \approx 0.9069$ ($\rho_0^* = 1.1547$). Fracciones de empaquetamiento límite menores pueden alcanzarse solamente con la condición de que evitemos el equilibrado total y la formación espontánea de orden. En este último caso, la naturaleza del estado compacto resultante es todavía una cuestión por resolver.

3. El fluido de discos duros a altas densidades a partir del desarrollo del virial

3.1. El desarrollo del virial de un fluido de discos duros

El factor de compresibilidad del fluido de discos duros puede expresarse en forma de desarrollo en serie de potencias de la densidad numérica $\rho = N/V$ de la forma:

$$Z = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \rho^{n-1} \quad (5)$$

Los coeficientes del virial segundo a cuarto se conocen analíticamente desde hace tiempo. Coeficientes del virial de orden superior han sido determinados numéricamente por diversos autores [49-54]. Así, el quinto y sexto [49], y el séptimo [50] fueron calculados en primer lugar por Ree y Hoover, y posteriormente por Kratky [51]. Janse van Rensburg [52] calculó de nuevo el séptimo coeficiente del virial y calculó por primera vez el octavo. Muy recientemente, un nuevo procedimiento de cálculo ha conducido a un rápido desarrollo en este campo, con el cálculo por primera vez del noveno [53] y poco después el décimo [54] coeficientes del virial. En la actualidad, las mejores

estimaciones de los coeficientes del virial conocidos son las siguientes [54]:

$$\begin{aligned}
 B_2 &= \frac{1}{2}\pi\sigma^2; & \frac{B_3}{B_2^2} &= \frac{4}{3} - \frac{\sqrt{3}}{\pi}; & \frac{B_4}{B_2^3} &= 2 - \frac{9\sqrt{3}}{2\pi} + \frac{10}{\pi^2}; \\
 \frac{B_5}{B_2^4} &= 0.33355604 (1); & \frac{B_6}{B_2^5} &= 0.1988425 (42); & \frac{B_7}{B_2^6} &= 0.1148728 (43); \\
 \frac{B_8}{B_2^7} &= 0.0649930 (34); & \frac{B_9}{B_2^8} &= 0.0362193 (35); & \frac{B_{10}}{B_2^9} &= 0.0199537 (80).
 \end{aligned} \tag{6}$$

donde los números entre paréntesis representan la incertidumbre numérica en los últimos decimales.

Ante todo, deseamos determinar la precisión del desarrollo del virial (5), truncado en $n = 10$ con los coeficientes del virial (15), por comparación con los datos de simulación de las refs. [2,5,6,9]. Esta comparación se lleva a cabo en la Figura 2, donde puede verse que el desarrollo del virial truncado proporciona resultados muy precisos al menos en el rango $0 \leq x \leq 0.60$, donde $x = V_0/V$. Esto incluye la mayor parte del rango de densidades para las cuales el fluido es estable. A densidades mayores la precisión empeora.

3.2. Aproximantes

Si se necesita una ecuación de estado que sea precisa a densidades mayores que aquéllas para las cuales el desarrollo del virial truncado tiene suficiente precisión, es decir para $x \geq 0.6$ aproximadamente, puede recurrirse a aproximantes. Éstos son funciones que dependen de un cierto número de parámetros que se determinan mediante la condición de que el desarrollo en serie del aproximante debe reproducir exactamente un cierto número de los primeros coeficientes del virial conocidos, preferiblemente todos ellos.

Los aproximantes de Padé (PA) se encuentran entre los más populares. En términos de la densidad numérica, pueden expresarse en la forma:

$$Z \equiv [L/M](\rho) = \frac{1 + \sum_{l=1}^L p_l (B_2\rho)^l}{1 + \sum_{m=1}^M q_m (B_2\rho)^m} \tag{7}$$

con la condición $L + M \leq k - 1$, donde k es el número de coeficientes del virial conocidos.

El aproximante PA (7) tiene varios inconvenientes. Por una parte, no podemos asegurar anticipadamente si un aproximante particular será preciso o no. Por otra parte, la utilización de más coeficientes del virial no garantiza mayor precisión. En general, los aproximantes más simétricos, es decir, aquéllos con $L \approx M$, son precisos.

En la ref. [54] se proporcionan los coeficientes de los aproximantes de Padé [4/5] y [5/4] de la forma (7). Los coeficientes de este último se reproducen aquí por conve-

niencia.

$$\begin{aligned}
 p_1 &= -0.062894522; & p_2 &= 0.13851476; & p_3 &= 0.0067699403; \\
 p_4 &= 0.0039942056; & p_5 &= 0.00047760798; & q_1 &= -1.0628945; \\
 q_2 &= 0.41940485; & q_3 &= -0.11367848; & q_4 &= 0.021846467.
 \end{aligned} \tag{8}$$

Hay que señalar, sin embargo, que la incertidumbre en los coeficientes del virial más altos da lugar a una incertidumbre en los coeficientes del aproximante de Padé del mismo orden de magnitud que los coeficientes mismos.

Los resultados que proporciona el aproximante PA (7) [5/4] con coeficientes (8) por comparación con los datos de simulación de la ref. [9] son excelentes. En la literatura se han propuesto muchas otras clases de aproximantes como el denominado desarrollo y (y -expansion) [80] y el desarrollo del virial reescalado (rescaled virial expansion, RVE) [63], así como el aproximante de Padé generalizado (generalized Padé approximant, GPA) [81] que incluye como casos particulares los aproximantes PA y RVE, pero no los consideraremos aquí.

Podría pensarse que el aproximante PA [5/4] dado por la (7) con coeficientes (8) es complicado para ciertas aplicaciones prácticas. En tal caso, puede recurrirse a la ecuación de estado de Henderson [82]:

$$Z = \frac{1 + \eta^2/8}{(1 - \eta)^2} \tag{9}$$

que es muy sencilla y precisa también, como muestra la Figura 2.

3.3. Divergencia de la ecuación de estado

La mayor parte de las ecuaciones de estado citadas en el apartado anterior, y muchas otras, divergen a la fracción de empaquetamiento $\eta = 1$. Ello implicaría que los discos llenarían completamente el espacio disponible, lo que es imposible. Para solventar este inconveniente, se han propuesto aproximantes forzados a divergir en $x = 1$ [61], como en el sólido cristalino.

A la inversa, diversos autores han intentado determinar la densidad límite para el fluido HD analizando la divergencia de ciertos aproximantes [52,54-59], especialmente aproximantes de Padé. Sin embargo, los resultados parecen no concluyentes, porque diferentes procedimientos conducen a diferentes resultados para la densidad límite. Además, la incertidumbre en los coeficientes de los aproximantes debido a la incertidumbre en los coeficientes del virial de orden superior puede impedir obtener resultados fiables en este aspecto. No obstante, cierta evidencia obtenida a partir del análisis de aproximantes, construidos en base a los diez primeros coeficientes del virial conocidos en la actualidad, parece apuntar hacia una densidad límite correspondiente a $x = 1$, como en el sólido cristalino [54].

4. Notas finales

El panorama que se desprende del análisis precedente indica que el comportamiento del sistema de discos duros a altas densidades es de considerable complejidad, de hecho mucho más complejo que el sistema tridimensional de esferas duras,

y aún estamos lejos de entender completamente todos los aspectos de la cuestión. El primer problema no resuelto es la naturaleza y localización precisa de la transición sólido-fluido, aunque los resultados más fiables en la actualidad indican que es del tipo KTHNY, tiene lugar entre las densidades reducidas $\rho_f^* = 0.899$ (1) [37] y $\rho_s^* = 0.910$ (2) [33], y hay una fase hexática entre ambas [36], aunque simulaciones con sistemas de mayor tamaño que las realizadas hasta hoy podrían cambiar la situación.

Sobrepasando las densidades anteriores, evitando la cristalización, hay alguna evidencia [38,39] de que el sistema podría experimentar una transición vítrea, que tendría lugar a una densidad reducida del orden de $\rho^* = 1.02 - 1.04$ [38], aunque se precisan estudios más exhaustivos para confirmarlo.

Por lo que se refiere a la máxima densidad que puede alcanzar un sistema no cristalino, parece depender de la configuración de partida y la velocidad de compresión. Si la compresión comienza a partir de un estado de equilibrio y prosigue con suficiente lentitud como para permitir el equilibrado durante el proceso, el sistema tiende a cristalizar, eventualmente con presencia de defectos cristalinos, con una fracción de empaquetamiento límite muy próxima a la fracción de empaquetamiento regular compacto $\eta_0 = (\pi/4) \rho^* \approx 0.9069$. Si se evita un equilibrado completo entre las sucesivas etapas de compresión, pueden alcanzarse fracciones de empaquetamiento límite inferiores, pero en este caso la naturaleza del estado compactado resultante no es bien conocida aún. Tampoco el análisis de la serie del virial, directamente o por medio de aproximantes obtenidos en base a la misma, conduce a ninguna conclusión clara acerca de la densidad a la cual diverge la presión del fluido de discos duros. Por tanto, a la hora de construir una ecuación de estado para el fluido HD, podemos tomar como densidad límite cualquier valor que nos resulte conveniente.

Por otra parte, si necesitamos una ecuación de estado para el fluido HD tan precisa como sea posible, muchos tipos de aproximantes resultarán apropiados, como es el caso de los aproximantes de Padé [5/4] y [4/5] obtenidos en la ref. [54]. Sin embargo, la ecuación de Henderson [82], mucho más sencilla, es suficientemente precisa para la mayor parte de las aplicaciones.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) dentro del Proyecto No. BFM2003-001903.

Bibliografía

- [1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y E. Teller. "Equation of state calculations by fast computing machines". *J. Chem. Phys.* **21** (1953), pp. 1087-1091.
- [2] W. G. Hoover y B. J. Alder. "Studies in molecular dynamics. IV. The pressure, collision rate, and their number dependence for hard disks". *J. Chem. Phys.* **46** (1967), pp. 686-691.
- [3] B. J. Alder, W. G. Hoover y D. A. Young. "Studies in molecular dynamics. V. High-density equation of state and entropy for hard disks and spheres". *J. Chem. Phys.* **49** (1968), pp. 3688-3696.

- [4] W. G. Hoover y F. H. Ree. "Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres". *J. Chem. Phys.* **49** (1968), pp. 3609-3617.
- [5] D. G. Chae, F. H. Ree y T. Ree, "Radial distribution function and equation of state of the hard-disk fluid". *J. Chem. Phys.* **50** (1969), pp. 1581-1589.
- [6] W. W. Wood, "NpT-Ensemble Monte Carlo calculations for the hard-disk fluid". *J. Chem. Phys.* **52** (1970), pp. 729-741.
- [7] F. H. Ree, "Statistical mechanics of single-occupancy systems of spheres, disks, and rods". *J. Chem. Phys.* **53** (1970), pp. 920-931.
- [8] Y. Uehara, T. Ree y F. H. Ree, "Radial distribution function for hard disks from the BGY2 theory". *J. Chem. Phys.* **70** (1979), pp. 1876-1883.
- [9] J. J. Erpenbeck y M. Luban. "Equation of state of the classical hard-disk fluid". *Phys. Rev. A* **32** (1985), pp. 2920-2922.
- [10] J. A. Zollweg, G. V. Chester y P. W. Leung. "Size-dependent properties of two-dimensional solids". *Phys. Rev. B* **39** (1989), pp. 9518-9530.
- [11] E. Velasco y L. Mederos. "Equation of state of the hard-disc solid". *Phys. Rev. B* **56** (1997), pp. 2432-2440.
- [12] W. G. Hoover, N. E. Hoover y K. Hanson. "Exact hard-disk free volumes". *J. Chem. Phys.* **70** (1979), pp. 1837-1844.
- [13] R. J. Speedy y H. Reiss. "A computer simulation study of cavities in the hard disc fluid and crystal". *Mol. Phys.* **72** (1991), pp. 1015-1033.
- [14] K. S. Sturgeon y F. H. Stillinger. "Cavities in the hard-disk crystal: a Monte Carlo simulation study". *J. Chem. Phys.* **96** (1992), pp. 4651-4654.
- [15] B. J. Alder y T. E. Wainwright. "Phase Transition in Elastic Disks". *Phys. Rev.* **127** (1962), pp. 359-361.
- [16] B. J. Alder, W. G. Hoover y T. E. Wainwright. "Cooperative Motion of Hard Disks Leading to Melting". *Phys. Rev. Lett.* **11** (1963), pp. 241-243.
- [17] K. J. Stryburg, J. A. Zollweg y G. V. Chester. "Bond-angular order in two-dimensional Lennard-Jones and hard-disk systems". *Phys. Rev. B* **30** (1984), pp. 2755-2759.
- [18] M. A. A. da Silva, A. Caliri y B. J. Mokross. "Phase transition in a system of hard disks by Monte Carlo simulation". *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), pp. 2312-2314.
- [19] D. P. Fraser, M. J. Zuckermann y O. G. Mouritsen. "Simulation technique for hard-disks models in two dimensions". *Phys. Rev. A* **42** (1990), pp. 3186-3195.
- [20] J. A. Zollweg y G. V. Chester. "Melting in two dimensions". *Phys. Rev. B* **46** (1992), pp. 11186-11189.
- [21] J. Lee y K. J. Stryburg. "First-order melting transition of the hard-disk system". *Phys. Rev. B* **46** (1992), pp. 11190-11193.
- [22] H. Weber, D. Marx y K. Binder. "Melting transition in two dimensions: a finite-size scaling analysis of bond-orientational order in hard disks". *Phys. Rev. B* **51** (1995), pp. 14636-14651.
- [23] J. F. Fernández, J. J. Alonso y J. Stankiewicz. "One-stage continuous melting transition in two dimensions". *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), pp. 3477-3480.
- [24] J. F. Fernández, J. J. Alonso y J. Stankiewicz. "Melting of systems of hard disks by Monte Carlo simulations". *Phys. Rev. E* **55** (1997), pp. 750-764.
- [25] A. C. Mitus, H. Weber y D. Marx. "Local structure analysis of the hard-disk fluid near melting". *Phys. Rev. E* **55** (1997), pp. 6855-6859.
- [26] T. M. Truskett, S. Torquato, S. Sastry, P. G. Debenedetti y F. H. Stillinger. "Structural

- precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems". *Phys. Rev. E* **58** (1998), pp. 3083-3088.
- [27] A. Jaster. "Orientational order of the two-dimensional hard-disk system". *Europhys. Lett.* **42** (1998), pp. 277-281.
- [28] A. Jaster. "Computer simulations of the two-dimensional melting transition using hard disks". *Phys. Rev. E* **59** (1999), pp. 2594-2602.
- [29] A. Jaster. "Short-time dynamics of the positional order of the two-dimensional hard disk system". *Phys. Lett. A* **258** (1999), pp. 59-64.
- [30] J. J. Alonso y J. F. Fernández. "van der Waals loops and the melting transition in two dimensions". *Phys. Rev. E* **59** (1999), pp. 2659-2663.
- [31] M. A. Bates y D. Frenkel. "Influence of vacancies on the melting transition of hard disks in two dimensions". *Phys. Rev. E* **61** (2000), pp. 5223-5227.
- [32] S. Sengupta, P. Nielaba y K. Binder. "Elastic moduli, dislocation core energy, and melting of hard disks in two dimensions". *Phys. Rev. E* **61** (2000), pp. 6294-6301.
- [33] H. Watanabe, S. Yukawa, Y. Ozeki y N. Ito. "Nonequilibrium relaxation analysis of two-dimensional melting" *Phys. Rev. E* **66** (2002), pp. 041110 1-4.
- [34] A. C. Mitus, A. Z. Patashinski, A. Patrykiewicz y S. Sojowski. "Local structure, fluctuations, and freezing in two dimensions". *Phys. Rev. B* **66** (2002), pp. 184202 1-12.
- [35] K. Binder, S. Sengupta y P. Nielaba. "The liquid-solid transition of hard disks: first-order transition or Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young scenario?". *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002), pp. 2323-2333.
- [36] A. Jaster, *Phys. Lett. A*. "The hexatic phase of the two-dimensional hard-disk system". **330** (2004), pp. 120-125.
- [37] H. Watanabe, S. Yukawa, Y. Ozeki y N. Ito. "Critical exponents of isotropic-hexatic phase transition in the hard-disk system". *Phys. Rev. E* **69** (2004), pp. 045103 1-4.
- [38] B. Doliwa y A. Heuer. "Cooperativity and spatial correlations near the glass transition: Computer simulation results for hard spheres and disks". *Phys. Rev. E* **61** (2000), pp. 6898-6908.
- [39] A. Huerta y G. G. Naumis. "Role of Rigidity in the Fluid-Solid Transition". *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003), pp. 145701 1-4.
- [40] J. G. Berryman. "Random close packings of hard spheres and disks". *Phys. Rev. A* **27** (1983), pp. 1053-1061.
- [41] B. D. Lubachevsky y F. H. Stillinger. "Geometric properties of random disk packings". *J. Stat. Phys.* **60** (1990), pp. 561-583.
- [42] E. L. Hinrichsen, J. Feder y T. Jossang "Random packing of disks in two dimensions". *Phys. Rev. A* **41** (1990), pp. 4199-4209.
- [43] P. Meakin y R. Jullien. "Two-dimensional defect-free random packing". *Europhys. Lett.* **14** (1991), pp. 667-672.
- [44] B. D. Lubachevsky, F. H. Stillinger y E. N. Pinson. "Disks vs. spheres: contrasting properties of random packings". *J. Stat. Phys.* **64** (1991), pp. 501-524.
- [45] K. Gotoh. "Comparison of random configurations of equal disks". *Phys. Rev. E* **47** (1993), pp. 316-318.
- [46] R. J. Speedy. "Random jammed packings of hard discs and spheres". *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998), pp. 4185-4194.
- [47] A. R. Kansal, T. M. Truskett y S. Torquato. "Nonequilibrium hard-disk packings with controlled orientational order". *J. Chem. Phys.* **113** (2000), pp. 4844-4851.

- [48] A. Donev, S. Torquato, F. H. Stillinger y R. Connelly. "Jamming in hard sphere and disk packings". *J. Appl. Phys.* **95** (2004), pp. 989-99.
- [49] F. H. Ree y W. G. Hoover. "Fifth and sixth virial coefficients for hard spheres and hard disks". *J. Chem. Phys.* **40** (1964), pp. 939-950.
- [50] F. H. Ree y W. G. Hoover. "Seventh virial coefficients for hard spheres and hard disks". *J. Chem. Phys.* **46** (1967), pp. 4181-4197.
- [51] K. W. Kratky. "Fifth virial coefficient for a system of hard disks". *Physica A* **85** (1976), pp. 607-615.
- [52] E. J. Janse van Rensburg. "Virial coefficients for hard disks and hard spheres". *J. Phys. A: Math Gen.* **26** (1993), pp. 4805-4818.
- [53] S. Labík, J. Kolafa y A. Malijevsky. "Virial coefficients of hard spheres and hard disks up to the ninth". *Phys. Rev. E* **71** (2005), pp. 021105 1-8.
- [54] N. Clisby y B.M. McCoy. "Ninth and tenth order virial coefficients for hard spheres in D dimensions". arXiv:cond-mat/0503525 (2005), disponible en la URL <http://arxiv.org/archive/cond-mat>.
- [55] A. Baran y M. Luban. "Divergence of the virial series for hard discs and hard spheres at closest packing". *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979), pp. 659-664.
- [56] V. C. Aguilera-Navarro, M. Fortes, M. de Llano y A. Plastino. "Padé approximants and the random close packing of hard spheres and disks". *J. Chem. Phys.* **76** (1982), pp. 749-751.
- [57] R. Hoste y W. Van Dael. "Equation of state for hard-sphere and hard-disc systems". *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **80** (1984), pp. 477-488.
- [58] S. Jasty, M. Al-Naghy y M. de Llano. "Critical exponents for glassy packing of rigid spheres and disks". *Phys. Rev. A* **35** (1987), pp. 1376-1381.
- [59] I. C. Sanchez. "Virial coefficients and close-packing of hard spheres and disks". *J. Chem. Phys.* **101** (1994), pp. 7003-7006.
- [60] U. F. Edgal y D. L. Huber. "Improved analytical investigation of the hard particle system: Two- and three-dimensional cases". *J. Chem. Phys.* **108** (1998), pp. 1578-1586.
- [61] J. A. Devore y E. Schneider. "Equations of state for rigid disks and spheres". *J. Chem. Phys.* **77** (1982), pp. 1067-1068.
- [62] M. Alexanian. "Equations of state for classical hard-core systems". *Phys. Rev. B* **31** (1985), pp. 7160-7165.
- [63] M. Baus y J. L. Colot. "Thermodynamics and structure of a fluid of hard rods, disks, spheres or hyperspheres from rescaled virial expansions". *Phys. Rev. A* **36** (1987), pp. 3912-3925.
- [64] D. Wang, L. R. Mead y M. de Llano. "Maximum-entropy approach to classical hard-sphere and hard-disk equations of state". *J. Math. Phys.* **32** (1991), pp. 2258-2262.
- [65] M. J. Maeso y J. R. Solana. "Instabilities in the equations of state of hard-disk and hard-sphere fluids from the virial expansions". *J. Chem. Phys.* **99** (1993), pp. 548-552.
- [66] X. Z. Wang. "van der Waals-Tonks-type equations of state for hard-disk and hard-sphere fluids". *Phys. Rev. E* **66** (2002), 031203 1-4.
- [67] W. W. Wood. "Note on the Free Volume Equation of State for Hard Spheres". *J. Chem. Phys.* **20** (1952), pp. 1334.
- [68] Z. W. Salsburg y W. W. Wood. "Equation of State of Classical Hard Spheres at High Density". *J. Chem. Phys.* **37** (1962), pp. 798-804.
- [69] W. G. Hoover, W. T. Ashurst y R. Groover. "Exact Dynamical Basis for a Fluctuating

- Cell Model". *J. Chem. Phys.* **57** (1972), pp. 1259-1962.
- [70] R. J. Speedy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. "Statistical geometry of hard-sphere systems". **76** (1980), pp. 693-703.
- [71] R. J. Speedy. "Cavities and free volume in hard-disc and hard-sphere systems". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **77** (1981), pp. 329-335.
- [72] W. F. Brinkman, D. S. Fisher y D. E. Moncton. "Melting of two-dimensional solids". *Science* **217** (1982), pp. 693-700.
- [73] J. M. Kosterlitz y D. J. Thouless. "Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems". *J. Phys. C* **6** (1973), pp. 1181-1203.
- [74] B. I. Halperin y D. R. Nelson. "Theory of Two-Dimensional Melting". *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978), pp. 121-124.
- [75] D. R. Nelson y B. I. Halperin. "Dislocation-mediated melting in two dimensions". *Phys. Rev. B* **19** (1979), pp. 2457-2484.
- [76] A. P. Young. "Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions". *Phys. Rev. B* **19** (1979), pp. 1855-1866.
- [77] M. Fuchs, W. Götze y K. Binder. "Asymptotic laws for tagged-particle motion in glassy systems". *Phys. Rev. E* **58** (1998), pp. 3384-3399.
- [78] S. Torquato, T. M. Truskett y P. G. Debenedetti. "Is Random Close Packing of Spheres Well Defined?". *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), pp. 2064-2067.
- [79] S. Torquato y F. H. Stillinger. "Multiplicity of generation, selection, and classification procedures for jammed hard-particle packings". *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), pp. 11849-11853.
- [80] B. Barbois y M. Gelbart. "Series representation of the equation of state for hard particle fluids". *J. Chem. Phys.* **71** (1979), pp. 3053-3062.
- [81] M. J. Maeso, J. R. Solana, J. Amorós y E. Villar. "Equations of state for hard spheres fluid in the metastable fluid region". *J. Chem. Phys.* **94** (1991), pp. 551-555.
- [82] D. Henderson. "A simple equation of state for hard discs". *Mol. Phys.* **30** (1975), pp. 971-972.

Ecuaciones de estado precisas y sencillas para el fluido de discos duros a partir de aproximantes

J. Ramón Solana

Dpto. Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 39005 Santander.

e-mail de contacto: ramon.solana@unican.es

Resumen

La búsqueda de una expresión analítica sencilla y precisa para la ecuación de estado del fluido bidimensional de discos duros tiene una larga historia que aún no ha concluido. En el presente trabajo se obtienen algunas ecuaciones que reúnen tales requisitos en base a aproximantes de Padé generalizados.

1. Introducción

Uno de los aspectos de más intensa investigación en relación con las teorías de fluidos es el desarrollo de ecuaciones de estado que sean a la vez precisas y sencillas, al objeto de que sean de utilidad práctica. El caso del fluido bidimensional de discos duros (HD) no constituye una excepción pero, a pesar de su sencillez, aún no se han alcanzado resultados plenamente satisfactorios al respecto.

Varias son las líneas de investigación que se han seguido en el intento de obtener expresiones analíticas para la ecuación de estado del fluido HD: 1) ecuaciones de estado con fundamento teórico, como es el caso de las que proporciona la teoría de la partícula escalada (SPT) [1]; 2) ecuaciones de estado empíricas o semiempíricas, con limitado fundamento teórico, como la conocida ecuación de Henderson [2]; 3) aproximantes, como los propuestos en las referencias [3-6].

Cada uno de esos procedimientos presenta ciertos inconvenientes. Las ecuaciones de estado teóricas a menudo son de una precisión limitada. Las ecuaciones de estado empíricas o semiempíricas, además de que no siempre son suficientemente precisas, no permiten introducir mejoras en las mismas de un modo más o menos sistemático. Finalmente, los aproximantes que reproducen exactamente todos los coeficientes del virial conocidos, no siempre reproducen con precisión los datos de simulación de la ecuación de estado y frecuentemente son más complicados de lo deseable para usos prácticos.

El objetivo del presente trabajo es obtener ecuaciones de estado sencillas y precisas para el fluido de discos duros a partir de determinados aproximantes introduciendo algunas simplificaciones.

2. Aproximantes para la ecuación de estado del fluido de discos duros

2.1. El desarrollo del virial para el fluido de discos duros

El factor de compresibilidad $Z = pV/Nk_B T$, donde en un sistema bidimensional la “presión” p es una fuerza por unidad de longitud y el “volumen” V una superficie, puede expresarse como un desarrollo en serie de potencias de la densidad numérica $\rho = N/V$ en la forma:

$$Z = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \rho^{n-1} \tag{1}$$

Los coeficientes del virial segundo a cuarto se conocen exactamente. Coeficientes del virial de orden superior han sido determinados numéricamente por diversos autores. En la actualidad se conocen con precisión los diez primeros. Son los siguientes [6]:

$$\begin{aligned} B_2 &= \frac{1}{2} \pi \sigma^2; & \frac{B_3}{B_2^2} &= \frac{4}{3} - \frac{\sqrt{3}}{\pi}; & \frac{B_4}{B_2^3} &= 2 - \frac{9\sqrt{3}}{2\pi} + \frac{10}{\pi^2}; \\ \frac{B_5}{B_2^4} &= 0.33355604 \text{ (1)}; & \frac{B_6}{B_2^5} &= 0.1988425 \text{ (42)}; & \frac{B_7}{B_2^6} &= 0.1148728 \text{ (43)}; & \tag{2} \\ \frac{B_8}{B_2^7} &= 0.0649930 \text{ (34)}; & \frac{B_9}{B_2^8} &= 0.0362193 \text{ (35)}; & \frac{B_{10}}{B_2^9} &= 0.0199537 \text{ (80)}. \end{aligned}$$

En las expresiones anteriores, los números entre paréntesis indican el error en las últimas cifras decimales.

En primer lugar contrastaremos la precisión del desarrollo del virial truncado al nivel del décimo coeficiente con los datos de simulación existentes en la bibliografía [7-10]. Los resultados se muestran en la Figura 1. Como puede observarse en la misma, dicho desarrollo truncado proporciona resultados muy satisfactorios en el rango $0 \leq \eta \leq 0.55$ aproximadamente, siendo $\eta = (\pi/4) \rho \sigma^2$ la fracción de empaquetamiento en la que σ es el diámetro de los discos. A densidades superiores, los valores calculados se alejan apreciable y progresivamente de los datos de simulación.

2.2. Aproximantes

Al objeto de obtener una ecuación de estado analítica precisa más allá del rango de validez de la serie del virial truncada, en base a los coeficientes del virial conocidos, se recurre a los denominados aproximantes, que son funciones dependientes de una serie de parámetros que se determinan mediante la condición de que el desarrollo en serie de las mismas reproduzca el desarrollo del virial exacto hasta un cierto orden en la densidad, preferiblemente hasta el orden nueve, que corresponde al décimo coeficiente del virial, el de mayor orden conocido en la actualidad.

Citaremos aquí algunos de los tipos de aproximantes más utilizados, así como un tipo de aproximante propuesto por nuestro grupo hace algunos años y que utilizaremos para obtener ecuaciones de estado sencillas a la vez que precisas.

2.2.1. Aproximante de Padé

(PA):

$$Z \equiv [L/M](\rho) = \frac{1 + \sum_{l=1}^L p_l (B_2 \rho)^l}{1 + \sum_{m=1}^M q_m (B_2 \rho)^m} \quad (3)$$

con la condición $L + M \leq k - 1$, donde k es el número de coeficientes del virial que se desea reproducir exactamente.

El aproximante PA (3) tiene el inconveniente de que no sabemos a priori si un aproximante en particular resultará preciso. Tampoco la utilización de un número mayor de coeficientes del virial garantiza mayor precisión. En general, los aproximantes más simétricos, es decir aquéllos en que $L \approx M$, son precisos.

En la referencia [6], se proporcionan los coeficientes de los aproximantes de Padé [4/5] y [5/4] de la forma (3). Reproduciremos aquí los coeficientes del segundo de los dos, ya que utilizaremos dicho aproximante como referencia:

$$\begin{aligned} p_1 &= -0.062894522; & p_2 &= 0.13851476; & p_3 &= 0.0067699403; & (4) \\ p_4 &= 0.0039942056; & p_5 &= 0.00047760798; & q_1 &= -1.0628945; \\ q_2 &= 0.41940485; & q_3 &= -0.11367848; & q_4 &= 0.021846467. \end{aligned}$$

Es preciso hacer notar que la incertidumbre en los coeficientes del virial de orden cinco o superior, dan lugar a una incertidumbre en los coeficientes (4) del mismo orden de magnitud que los propios coeficientes [6].

2.2.2. Desarrollo y

(y -expansion) [3], con $y = \eta / (1 - \eta)$, en la cual:

$$\frac{pv_m}{k_B T} = \sum_{i=1}^k C_i y^i \quad (5)$$

o equivalentemente:

$$Z = \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^k C_i y^i \quad (6)$$

donde $v_m = (\pi/4) \sigma^2$ es el "volumen" (área) de un disco y los coeficientes C_i se obtienen a partir de los coeficientes del virial mediante las relaciones:

$$C_i = \sum_{n=1}^i \binom{i-1}{n-1} (-1)^{i-n} B_n^* \quad (7)$$

donde $B_n^* = B_n / v_m^{n-1}$. Este tipo de aproximante tiene el inconveniente de que si deseamos reproducir todos los coeficientes del virial (2) conocidos en la actualidad, tendremos potencias de y elevadas en la ecuación (5), lo que puede dar lugar a incrementos o disminuciones abruptas de la presión a altas densidades.

2.2.3. *Desarrollo del virial reescalado*

(rescaled virial expansion) (RVE) [4]:

$$Z = \frac{1 + \sum_{n=1}^k c_n \eta^n}{(1 - \eta)^2} \tag{8}$$

con:

$$c_n = \sum_{j=0}^2 \frac{2! (-1)^j}{(2-j)! j!} B_{n-j}^* \tag{9}$$

con la condición $B_n^* = 0$ para $n < 0$, y $B_0^* = 1$.

2.2.4. *Aproximante de Padé generalizado*

(GPA) [5]:

$$Z \equiv [L/M/s](\eta) = \frac{[L/M](\eta)}{(1 - \eta)^s}, \tag{10}$$

donde $[L/M]$ es el aproximante de Padé (3) y s un entero, de modo que el GPA incluye como casos particulares el PA (3) y la RVE (8).

En su forma general el GPA tiene los mismos inconvenientes que el PA. Por otra parte, los aproximantes RVE (8) y GPA (10) de la forma $[L/0/s]$, que pueden considerarse una generalización de la RVE, no solamente son precisos, siempre que utilicemos un número razonable de coeficientes del virial, sino que también su precisión aumente a medida que aumenta el número de coeficientes del virial considerados.

Se ha propuesto muchos otros tipos de aproximantes, pero nos limitaremos a considerar aquí el aproximante PA (3) con coeficientes (4) y los aproximantes GPA (10) de la forma $[L/0/s]$ con $s \leq 2$, incluyendo así, como caso particular la RVE (8).

Los resultados del aproximante PA (3) [5/4] con los coeficientes (4) son, como cabía esperar, excelentes, como puede verse en la Figura 1 y se toman como referencia en la Figura 2. Prácticamente la misma precisión se obtiene con la ecuación RVE (8) y con varios de los aproximantes GPA de la forma (10). Sin embargo, llegados a este punto parece claro que al intentar reproducir exactamente todos los coeficientes del virial conocidos llegamos a ecuaciones de estado bastante complejas, tal como el PA [5/4] que hemos mencionado, las cuales resultan poco prácticas para muchas aplicaciones. En consecuencia, parece conveniente sacrificar algo de precisión en la predicción de los coeficientes del virial a cambio de una mayor sencillez. Esto es lo que intentaremos en base a diversos aproximantes GPA del tipo (10).

3. Aproximantes simplificados

El aproximante GPA $[9/0/1]$ no sólo es bastante preciso, sino que además todos sus coeficientes son próximos a 1, de donde resulta una ecuación de estado muy sencilla:

$$Z = \frac{1 + \sum_{n=1}^9 \eta^n}{1 - \eta}. \tag{11}$$

Tabla 1: Coeficientes del virial del fluido de discos duros en el desarrollo del factor de compresibilidad en serie de potencias de la fracción de empaquetamiento

n	$B_n^* = B_n/v_m^{n-1}$			
	Exacto	Ec. (13)	Ec. (14)	Ec. (15)
2	2	2	2	2
3	3.1280	3.125	3.078	3.125
4	4.2579	4.250	4.156	4.250
5	5.3369	5.375	5.234	5.275
6	6.3630	6.500	6.313	6.300
7	7.3519	7.625	7.391	7.325
8	8.3191	8.750	8.469	8.35
9	9.2721	9.875	9.547	9.375
10	10.2163	11.000	10.625	10.400

Obsérvese que si consideramos que la serie del numerador continúa hasta infinito, su suma sería $1/(1-\eta)$, con lo cual la ecuación (11) se transformaría en:

$$Z = \frac{1}{(1-\eta)^2} \quad (12)$$

que es la ecuación de estado que proporciona la teoría de la partícula escalada (SPT) [1].

Por otra parte, la mayor parte de los coeficientes de los aproximantes GPA [8/1/1] y [9/0/2] son bastante pequeños y el coeficiente q_1 del primero de ellos es muy próximo a 1. Además, el coeficiente p_2 en ambos aproximantes es próximo a 1/8. Introduciendo todas estas aproximaciones, ambos aproximantes se reducen a la ecuación de estado de Henderson [2]:

$$Z = \frac{1+\eta^2/8}{(1-\eta)^2} \quad (13)$$

que, además de ser muy sencilla, también es muy precisa, como se demuestra en la Figura 1 y también en la 2, que en adelante es la que utilizaremos para comparar, en la que, para apreciar mejor las diferencias entre unas ecuaciones y otras, en lugar de representar directamente Z representamos la diferencia entre Z y el valor calculado mediante el PA (3) [5/4] con los coeficientes (4) en función de $x = V_0/V$, donde $V_0 = (\sqrt{3}/2) N\sigma^2$ es el “volumen” de empaquetamiento contacto o mínimo volumen que puede ocupar el sistema.

Como puede verse, la ecuación (12) subestima ligeramente los datos de simulación de la referencia [10], mientras que lo contrario ocurre con la ecuación (13). Sumando ambas ecuaciones con factores de peso 3/8 y 5/8, respectivamente, se obtiene:

$$Z = \frac{1+5\eta^2/64}{(1-\eta)^2} \quad (14)$$

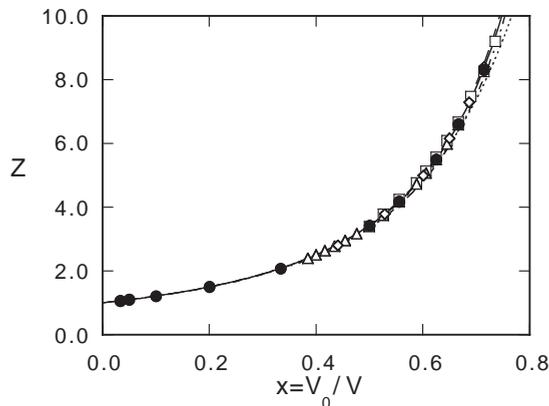


Figura 1: Ecuación de estado del fluido de discos duros. Puntos: datos de simulación de las referencias [7] (cuadrados), [8] (triángulos), [9] (rombos) y [10] (círculos). Curvas: desarrollo del virial hasta el décimo coeficiente (puntos), ecuación (13) (trazos), ecuación (12) (trazos y puntos), ecuación PA (3) con coeficientes (4) (continua). La ecuación RVE (8), así como diversos aproximantes GPA del tipo (10), proporcionan resultados indistinguibles de los del aproximante PA a la escala de la figura.

que reproduce los datos de simulación de la referencia [10] con un error absoluto inferior a 0.04 a todas las densidades, como puede apreciarse en la Figura 2, con lo que proporciona una precisión comparable con la del mucho más complejo aproximante PA (3) [5/4] con coeficientes (4).

Volviendo al aproximante GPA [9/0/2], hemos visto que despreciando todos los coeficientes p_i , excepto el p_2 , y aproximando éste a $p_2 \approx 1/8$, se obtiene una ecuación de estado de Henderson (13). Sin embargo, un tratamiento más preciso obliga a considerar los coeficientes p_4 y p_5 que son aproximadamente $p_4 \approx p_5 \approx -1/20$. En aras de la sencillez, tomaremos $p_4 = -1/10$ y $p_5 = 0$, es decir, multiplicamos por 2 el coeficiente aproximado p_4 y despreciamos el p_5 . La ecuación resultante es:

$$Z = \frac{1 + \eta^2/8 - \eta^4/10}{(1 - \eta)^2} \tag{15}$$

Esta ecuación, todavía muy sencilla, es de una precisión excelente, como puede apreciarse en la Figura 2. La diferencia entre los valores que proporciona y los correspondientes al aproximante PA (3) [5/4] con coeficientes (4) se encuentra en la tercera cifra decimal, como máximo, y lo mismo ocurre al comparar con los datos de simulación de la referencia (10), excepto a la densidad más elevada en que la diferencia en valor absoluto es del orden de 0.03.

Por último, cabe preguntarse por la precisión que alcanzan las ecuaciones de estado aproximadas en la predicción de los coeficientes del virial. En la Tabla 1 se

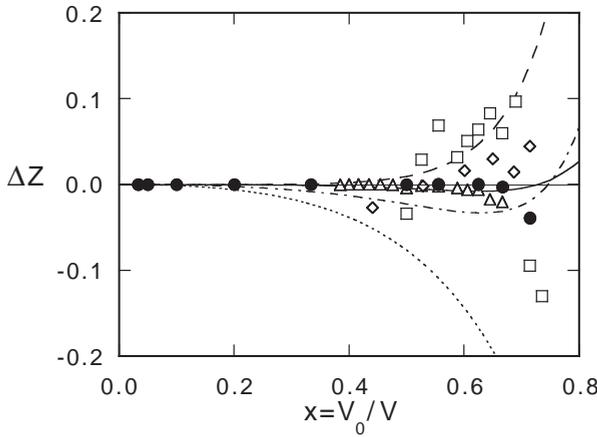


Figura 2: Diferencia ΔZ entre el factor de compresibilidad y el valor que proporciona el aproximante PA $[5/4]$ (3) con coeficientes (4). Puntos: como en la Figura 1. Curvas: ecuación (12) (puntos), ecuación (13) (trazos), ecuación (14) (trazo y punto) y ecuación (15) (continua).

comparan los valores de los diez primeros coeficientes del virial que proporcionan las ecuaciones con los coeficientes del virial exactos en el desarrollo en serie en términos de la fracción de empaquetamiento η . Puede observarse que la ecuación (14) proporciona mejores resultados que la (13) para $n \geq 6$, pero peores para $3 \leq n \leq 5$. En cambio, la ecuación (15) proporciona los mismos valores que la (13) para $n = 3$ y 4; muy ligeramente peores para $n = 5$ y considerablemente mejores para $n > 5$.

4. Conclusiones

De los resultados anteriores se desprende que si necesitamos una ecuación de estado, tan precisa como sea posible, para el fluido de discos duros, podemos recurrir a diversos tipos de aproximantes, como por ejemplo los aproximantes de Padé PA $[5/4]$ y $[4/5]$ publicados en la referencia [6]. Sin embargo, la ecuación de estado de Henderson [2] (13), que es mucho más sencilla, es suficientemente precisa para muchos propósitos. Cuando se precise una aproximación mayor que la que proporciona esta última ecuación, sin aumentar sustancialmente la complejidad, puede recurrirse a la ecuación (14), obtenida mediante un promedio ponderado de las ecuaciones de Henderson (13) y SPT (12) o, mejor aún, a la ecuación (15), obtenida a partir del aproximante GPA (10) $[9/0/2]$, o equivalentemente la RVE (8), mediante algunas simplificaciones. La ecuación (15), además de tener prácticamente la misma precisión que el aproximante PA (3) $[5/4]$, proporciona unas estimaciones de los coeficientes del virial apreciablemente mejores que los de la ecuación de Henderson en conjunto.

Por otra parte, un hecho que se observa en la Figura 2 es que los datos de simulación de mayor calidad disponibles hasta el momento son los de la referencia [10], aunque los de la referencia [8] también son de excelente calidad. En cambio, los publicados en [9] presentan mayor dispersión y mucha mayor los publicados en [7]. Así pues, cuando se precise de datos de simulación de la máxima precisión, habrá que recurrir a los de la citada referencia [10], aunque para la mayor parte de los usos, los de las demás referencias serán también apropiados, tal como puede verse en la Figura 1.

Agradecimientos

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) dentro del Proyecto No. BFM2003-001903.

Bibliografía

- [1] E. Helfand, H. L. Frisch y J. L. Lebowitz. "Theory of the two- and one-dimensional rigid sphere fluids". *J. Chem. Phys.* **34** (1961), pp. 1037-1042.
- [2] D. Henderson. "A simple equation of state for hard discs". *Mol. Phys.* **30** (1975), pp. 971-972.
- [3] B. Barboy y M. Gelbart. "Series representation of the equation of state for hard particle fluids". *J. Chem. Phys.* **71** (1979), pp. 3053-3062.
- [4] M. Baus y J. L. Colot. "Thermodynamics and structure of hard rods, disks, spheres, or hyperspheres from rescaled virial expansions". *Phys. Rev. A* **36** (1987), pp. 3912-3925.
- [5] M. J. Maeso, J. R. Solana, J. Amorós y E. Villar. "Equations of state for hard spheres fluid in the metastable fluid region". *J. Chem. Phys.* **94** (1991), pp. 551-555.
- [6] N. Clisby y B.M. McCoy. "Ninth and tenth order virial coefficients for hard spheres in D dimensions". arXiv:cond-mat/0503525 (2005), disponible en la URL <http://arxiv.org/archive/cond-mat>.
- [7] W. G. Hoover y B. J. Alder. "Studies in molecular dynamics. IV. The pressure, collision rate, and their number dependence for hard disks". *J. Chem. Phys.* **46** (1967), pp. 686-691.
- [8] D. G. Chae, F. H. Ree y T. Ree. "Radial distribution functions and equation of state of the hard-disk fluid". *J. Chem. Phys.* **50** (1969), pp. 1581-1589.
- [9] W. W. Wood. "NpT-Ensemble Monte Carlo calculations for the hard-disk fluid". *J. Chem. Phys.* **52** (1970), pp. 729-741.
- [10] J. J. Erpenbeck y M. Luban, "Equation of state of the classical hard-disk fluid". *Phys. Rev. A* **32** (1985), pp. 2920-2922.

Comportamiento universal aparente en el equilibrio líquido-vapor

Angel Mulero¹, Francisco L. Román², Santiago Velasco²
y Juan Antonio White²

¹*Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz.*

²*Dpto. Física Aplicada, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca.*

e-mail de contacto: mulero@unex.es

Resumen

En este trabajo se propone un modelo de correlación sencillo y válido en toda la curva de coexistencia para la descripción de las propiedades termodinámicas del equilibrio líquido-vapor de fluidos puros. El modelo está basado en la reducción adecuada de las propiedades termodinámicas usando los puntos triple y crítico, así como en su factorización en la forma de Darboux. Este modelo contiene únicamente dos parámetros con significado físico, explica la aparición de universalidad aparente en algunas propiedades termodinámicas a lo largo de la curva de coexistencia, resulta útil para predecir dichas propiedades, y permite deducir las expresiones analíticas propuestas previamente por otros autores.

1. Introducción

Existe un gran número de aplicaciones prácticas en las que es necesario conocer el comportamiento de las propiedades termodinámicas de un fluido en el estado de equilibrio líquido-vapor. Para predecir el comportamiento de dichas propiedades, principalmente su dependencia con respecto a la temperatura, se dispone de un amplio número de correlaciones empíricas, basadas principalmente en la aplicación del principio de los estados correspondientes. En dichas correlaciones se requieren como parámetros de entrada algunas propiedades básicas del fluido, como su punto crítico, su factor acéntrico, y/o un cierto número de coeficientes fijos o que es necesario ajustar para cada sustancia o para cada intervalo de temperaturas. Dichas correlaciones proporcionan generalmente buenos resultados, especialmente a temperaturas cercanas a la del punto crítico. Sin embargo, es necesario elegir adecuadamente el modelo más apropiado para cada propiedad, cada fluido y, a veces, para cada intervalo de temperatura [1-3]. Además, en muchas ocasiones las predicciones para temperaturas cercanas al punto triple no resultan adecuadas [2-4].

Hace más de 20 años, algunos autores [5-6], con el fin de ajustar datos experimentales para la entalpía de vaporización, propusieron utilizar una temperatura reducida utilizando como referencias las de los puntos crítico y triple (T_c y T_t):

$$t = (T - T_t)/(T_c - T_t) \quad (1)$$

Se demostró entonces [5-6], que si se dividían los valores de la entalpía de vaporización a una temperatura dada entre su valor en el punto triple, se encontraba un comportamiento aparentemente universal, aunque sólo se estudiaron datos para seis fluidos. Más recientemente, Meyra et al. [7] han realizado un estudio similar considerando datos para 5 fluidos, encontrando también una aparente universalidad para la entalpía y proponiendo una expresión analítica sencilla que permite predecir los datos experimentales, pues no contiene ningún parámetro ajustable.

En los años 90, Shaver et al. [8-9] propusieron utilizar el mismo tipo de reducción aplicado a la temperatura en la ec. (1) cuando se consideran otras propiedades termodinámicas del equilibrio líquido-vapor. Para ello, dada una propiedad termodinámica ψ , se define su valor reducido como [8-9]:

$$\bar{\psi} = \frac{\psi - \psi_c}{\psi_t - \psi_c} \quad (2)$$

donde los subíndices c y t se refieren a los puntos crítico y triple, respectivamente, y donde el valor de $\bar{\psi}$ irá desde 0 a 1. Shaver et al. [8-9] estudiaron el comportamiento de la presión de vapor reducida y de la densidad líquida de saturación reducida frente a la temperatura reducida t . Debido a la variabilidad de comportamientos encontrados para distintos fluidos, dichos autores propusieron aproximaciones empíricas que incluían ciertos coeficientes ajustables.

Los resultados anteriores sugieren que puede aplicarse el mismo procedimiento a otras propiedades del equilibrio líquido-vapor (ELV) de fluidos puros para tratar de encontrar si dichas propiedades tienen un comportamiento similar a los largo de la curva de coexistencia. El objetivo de este trabajo es el de analizar dicho comportamiento. En particular, se propone una nueva expresión analítica para la dependencia en la temperatura de varias propiedades termodinámicas en la curva de ELV, que permite reproducir los datos experimentales y que sirve de ayuda para entender porqué algunas de dichas propiedades presentan un comportamiento universal aparente que puede ser descrito mediante una ecuación que incluye sólo dos parámetros con significado físico [11].

2. Expresiones analíticas

Para estudiar el comportamiento de una determinada propiedad termodinámica frente a la temperatura, ambas expresadas en las unidades definidas en las ecs. (1) y (2), es necesario tener en cuenta la tendencia de la propiedad en los valores extremos de la temperatura, es decir, en los puntos crítico y triple. Así, según la teoría del Grupo de Renormalización, cuando la temperatura tiende asintóticamente hacia la del punto crítico, la propiedad debe cumplir la ley de escala:

$$\bar{\psi}(t \rightarrow 1) = A_\lambda(1 - t)^\lambda \quad (3)$$

donde A_λ es la correspondiente amplitud crítica reducida y λ es el exponente crítico de la propiedad. Es bien conocido que la amplitud crítica es diferente para cada fluido y propiedad, mientras que λ puede considerarse como un valor universal para cada propiedad termodinámica. En realidad, dicho valor universal debe considerarse como efectivo o aparente, debido a que, estrictamente hablando, la ec. (3) es sólo el término más importante de una expresión más general de la ley de escala [12-13].

Por otra parte, en las cercanías del punto triple las propiedades termodinámicas varían de forma suave con respecto a la temperatura. Por tanto, asintóticamente cerca de la temperatura triple, puede considerarse una variación lineal con la temperatura:

$$\bar{\psi}(t \rightarrow 0) = 1 - bt \quad (4)$$

donde b es un parámetro relacionado con la pendiente de la propiedad termodinámica en el punto triple [11].

Nuestra propuesta consiste en asumir la forma de Darboux [14] de singularidad y , por tanto, en proponer una expresión analítica que contenga dos contribuciones [11]: una que siga la ley descrita por la ec. (4) y otra que sea analítica en el punto crítico. La expresión es:

$$\bar{\psi}(t) = (1 - t)^\lambda \exp[g(t)] \quad (5)$$

donde $g(t)$ es una función regular en el intervalo $t = 0$ a $t = 1$, que debe cumplir con las condiciones extremas:

$$g(0) = 0, \quad g(1) = \ln A_\lambda \quad (6)$$

La función $g(t)$ puede desarrollarse en serie de Taylor alrededor de $t = 0$, y entonces:

$$g(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n t^n \quad (7)$$

donde los coeficientes a_n se obtienen derivando la función $g(t)$, y, aplicando la segunda condición mostrada en la ec. (6), deben cumplir que:

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n = \ln A_\lambda \quad (8)$$

Por tanto, la expresión definitiva que se propone se obtiene de sustituir el desarrollo de $g(t)$ en la ec. (5), resultando [11]:

$$\bar{\psi}(t) = (1 - t)^\lambda \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n t^n \right]. \quad (9)$$

De esta forma, asintóticamente cerca del punto crítico la ec. (9) resulta ser la ley de escala mostrada en la ec. (3):

$$\bar{\psi}(t \rightarrow 1) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n \right] (1 - t)^\lambda = A_\lambda (1 - t)^\lambda, \quad (10)$$

mientras que cerca del punto triple se recupera la dependencia lineal mostrada en la ec. (4):

$$\bar{\psi}(t \rightarrow 0) = 1 - (\lambda - a_1)t = 1 - b t. \quad (11)$$

Por tanto, se deduce que el coeficiente relacionado con la pendiente, b , se obtiene a partir del exponente crítico y del primer término del desarrollo en serie de la función $g(t)$:

$$b = \lambda - a_1 \quad (12)$$

En definitiva, las ecs. (10) y (11) demuestran que la expresión propuesta, ec. (9), puede considerarse como una interpolación entre los comportamientos cerca de los puntos crítico y triple. Desde el punto de vista práctico, sin embargo, es necesario tomar sólo algunos términos de la serie. Para ello, se define primero un residuo:

$$r_k = \sum_{n=k+1}^{\infty} a_n = \ln A_\lambda - \sum_{n=1}^k a_n. \quad (13)$$

Por tanto, si se cumple la condición $|r_k| \ll 1$, puede aproximarse la ec. (9) por su forma truncada hasta el orden k . Así, para $k = 1$, si se cumple que $|r_1| = |\ln A_\lambda - a_1| \ll 1$, puede tomarse únicamente el primer término de la ec. (9), y teniendo en cuenta la ec. (12), se obtiene [11]:

$$\bar{\psi}(t) = (1 - t)^\lambda \exp[(\lambda - b)t], \quad (14)$$

que contiene únicamente dos parámetros con significado físico: el exponente crítico λ y la pendiente de la propiedad en el punto triple, b .

En este trabajo se utiliza la expresión de la ec. (14) para explicar la universalidad aparente de algunas propiedades termodinámicas en el ELV cuando dichas propiedades están expresadas en unidades reducidas usando los datos de los puntos crítico y triple como referencias. También se mostrará un ejemplo de su aplicación práctica para la predicción de entalpías de vaporización en metales [15]. Finalmente se mostrarán algunos ejemplos de cómo puede utilizarse dicha ecuación para deducir otras expresiones propuestas anteriormente por otros autores para predecir la entalpía de vaporización [11].

3. Resultados. Comportamiento universal aparente

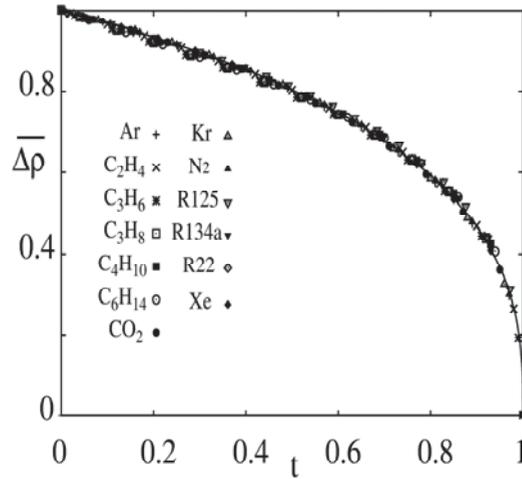
En este trabajo se ha analizado la dependencia en la temperatura de cuatro propiedades termodinámicas adimensionales en el ELV: La diferencia de densidades de coexistencia (DDC), la entalpía de vaporización (EV), la tensión superficial (TS), y la presión de saturación (PS). Dichas propiedades están definidas en la Tabla 1.

Para cada propiedad se obtuvieron 11 datos (incluyendo los referidos a los puntos triple y crítico) para 13 sustancias puras (listadas en las Figuras 1 a 4) utilizando la base de datos del NIST [16]. En la Tabla 1 se muestran los valores típicos de cada propiedad en los puntos críticos y triple, así como de otras propiedades y parámetros definidos anteriormente. Como puede observarse, el valor promedio del exponente crítico puede considerarse como un valor universal para cada propiedad. Respecto a

Tabla 1: Valores típicos de los parámetros relevantes para las sustancias estudiadas [11]. (ρ = densidad, σ = tensión superficial, ΔH_v = entalpía de vaporización, P = presión, R = constante universal de los gases, l = líquido, v = vapor, c = punto crítico)

ψ	ψ_c	ψ_t	λ	A_λ	b	$ r_1 $
$(\rho_l - \rho_v)/\rho_c$	0	(2.5,3.4)	≈ 0.35	≈ 1	(0.29,0.41)	(0.0,0.06)
$\frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}}$	0	(0.14,0.43)	≈ 1.23	≈ 1	(1.18,1.28)	(0.0,0.05)
$\Delta H_v/RT_c$	0	(5.2, 9.0)	≈ 0.38	≈ 1	(0.30,0.54)	(0.0,0.16)
P/P_c	1	≈ 0	1	(2.0,4.7)	(0.0,0.28)	(0.03,0.55)

Figura 1: Diferencia de densidades de coexistencia reducidas frente a la temperatura reducida. Los símbolos son datos del NIST [16]. Las líneas representan la ec. (14) con los parámetros mostrados en la Tabla 2.



la amplitud crítica, aunque dicha propiedad es diferente para cada fluido en su valor original, cuando se escribe en unidades reducidas, como en la ec. (3), se observa dicha amplitud toma un valor muy próximo a la unidad para la DDC, la EV y la TS, mientras que es un parámetro variable para la PS.

En la Tabla 1 se muestran también los resultados obtenidos para el parámetro b , relacionado con la pendiente de la propiedad respecto a la temperatura en las cercanías del punto triple. Se observa, que dicho parámetro toma valores próximos para sustancias diferentes sólo para la DDC y la TS, es más variable para la EV y, sobre todo, para la PS.

La última columna de la Tabla 1 muestra los valores del residuo $|r_1|$. Se observa que la condición de ser mucho menor que la unidad puede aplicarse para la DDC y la TS, es razonablemente satisfecha para la EV, pero no puede aplicarse a la PS.

En las Figuras 1 a 4 se muestra la variación con la temperatura reducida t de los valores reducidos para las cuatro propiedades, obtenidos usando la ec. (2), y para los

Tabla 2: Valores de los parámetros utilizados en la ec. (14) para las diferentes magnitudes estudiadas [11].

ψ	λ	b	$e^{(\lambda-b)} \approx A_\lambda$
$(\rho_l - \rho_v)/\rho_c$	0.350	0.302	1.049
$\frac{\sigma}{P_c^{2/3} T_c^{1/3}}$	1.230	1.261	0.969
$\Delta H_v/RT_c$	0.380	0.371	1.009

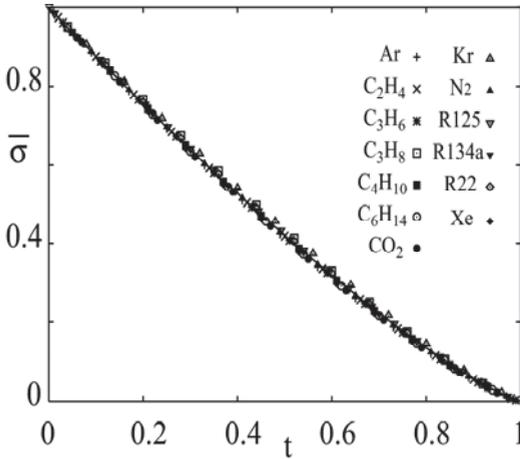


Figura 2: Tensión superficial reducida frente a la temperatura reducida. Los símbolos son datos del NIST [16]. Las líneas representan la ec. (14) con los parámetros mostrados en la Tabla 2.

13 fluidos considerados. Los resultados de la Tabla 1 y de las Figuras 1 y 2 muestran que, al menos para las sustancias consideradas, puede decirse que las propiedades DDC y TS presentan un comportamiento universal que puede predecirse mediante la ec. (14). Los valores más adecuados de los parámetros λ y b para dichas propiedades son los mostrados en la Tabla 2. Para el exponente crítico se tomó el valor medio mostrado en la Tabla 1, mientras que el parámetro b se obtuvo mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

Para la EV, la Fig. 3 muestra que, como se desprendería de los resultados de la Tabla 1, los datos reducidos son más dispersos que en el caso anterior. En este caso puede aplicarse también la ec. (14) aunque con menor grado de aproximación. Los parámetros más adecuados para los fluidos seleccionados son los mostrados en la Tabla 2.

En la Figura 3 también se muestran los resultados obtenidos por Meyra et al. [7] (con línea discontinua) usando la siguiente propuesta para la entalpía de vaporización:

$$\Delta H_v = \Delta H_t (1 - t)^{Z_c + t Z_c^2} \quad (15)$$

donde ΔH_t es el valor de la entalpía de vaporización en el punto triple, y $Z_c = 0.292$ es el valor del factor de compresibilidad crítico propuesto por Guggenheim [10]. Como puede observarse, la ec. (15) proporciona buenas predicciones para la entalpía de

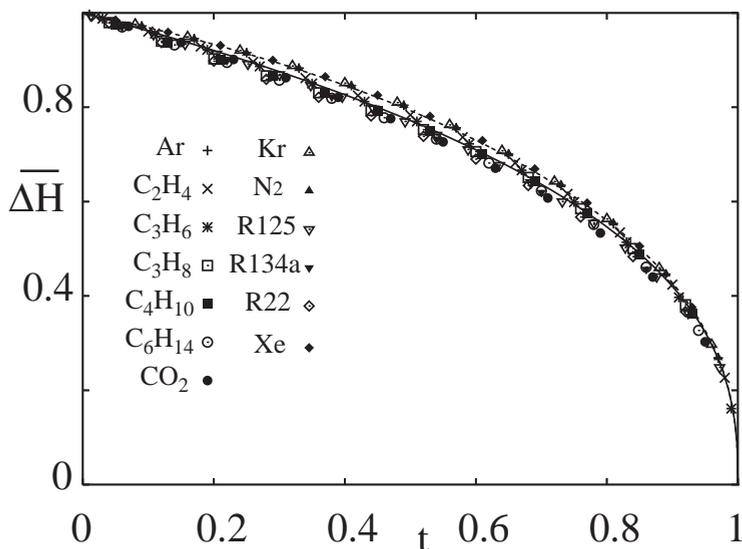


Figura 3: Entalpía de vaporización reducida frente a la temperatura reducida. Los símbolos son datos del NIST [16]. La línea continua representa la ec. (14) con los parámetros mostrados en la Tabla 2. La línea discontinua representa la expresión de Meyra et al., ec. (15).

vaporización de algunas sustancias, como gases nobles y nitrógeno. Sin embargo, la expresión ec. (14) resulta ser más adecuada para un mayor número de sustancias, es decir, presenta un mejor comportamiento global.

Como se deduce de los datos de la Tabla 1 y como se muestra en la Fig. 4, los datos para la PS no se corresponden con una curva universal. Este resultado concuerda con el obtenido previamente por Shaver et al. [8]. En este caso, por tanto, la ec. (14) podría aplicarse sólo para aquellas sustancias que cumplan la condición $|r_1| \ll 1$. En la Fig. 4 se incluyen dos casos: para CO_2 ($|r_1| \approx 0.03$) y para la familia de los gases nobles ($|r_1| \approx 0.06$). Para esos casos, se ha tomado $\lambda = 1$ y se ha ajustado el valor de b , obteniéndose $b = 0.271$ y $b = 0.065$, respectivamente.

4. Predicción de la entalpía de vaporización de metales y metaloides

Aunque se han propuesto multitud de expresiones para la correlación del comportamiento de la entalpía de vaporización, ΔH_v , con respecto a la temperatura [17-19], dichas expresiones no son siempre válidas para todo tipo de fluidos. En particular, se encuentran grandes dificultades para poder predecir dicha propiedad en el caso de metales y metaloides [18].

Generalmente, para poder predecir la entalpía de vaporización es necesario conocer su valor en algunos puntos de referencia. Uno de ellos es el punto crítico, donde

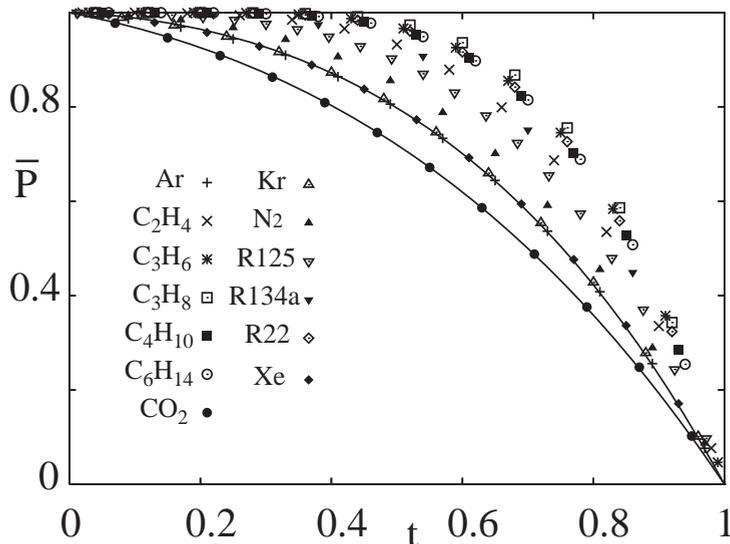


Figura 4: Presión de saturación reducida frente a la temperatura reducida. Los símbolos son datos del NIST [16]. Las líneas representan la ec. (14) con $\lambda = 1$ y con $b = 0.271$ para CO_2 y $b = 0.065$ para gases nobles.

sólo es necesario conocer la temperatura, ya que ΔH_v es cero por definición. El otro punto de referencia suele ser el punto de ebullición normal, ya que se suele conocer el valor experimental de dicha propiedad a dicha temperatura, T_b .

En la bibliografía se pueden encontrar dos expresiones empíricas que requieren dichos valores como entrada. La primera, y más simple, es la propuesta por Watson [20]:

$$\Delta H_v = \Delta H_b \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{0.38} \quad (16)$$

donde ΔH_b es el valor de la entalpía de vaporización en el punto normal de ebullición.

La segunda expresión es la de Fish y Lielmezs [21], que para metales y metaloides puede escribirse como:

$$\Delta H_v = \Delta H_b \left(\frac{T}{T_b} \right) \left(\frac{X + X^{0.20957}}{1 + X^{-0.17464}} \right) \quad (17)$$

siendo

$$X = \left(\frac{T_b}{T} \right) \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right) \quad (18)$$

A estas expresiones podemos añadir dos más. Así, la tercera expresión que consideraremos es la propuesta por Meyra et al. [7], Eq. (15), pero reemplazando los datos

del punto triple por los del punto de ebullición [15]:

$$\Delta H_v = \Delta H_b \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{Z_c + Z_c^2 (T - T_b) / (T_c - T_b)} \quad (19)$$

La cuarta es la propuesta en el apartado anterior, ec. (14), aplicada a la entalpía de vaporización y tomando como referencia el punto de ebullición en lugar del punto triple [15]:

$$\Delta H_v = \Delta H_b \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^\lambda \exp [(\lambda - b)(T - T_b) / (T_c - T_b)] \quad (20)$$

donde λ sigue siendo el exponente crítico efectivo. Como se indica en la Tabla 1, puede tomarse como valor promedio $\lambda = 0.38$. Nótese también que cuando $\lambda = b$ se recupera la expresión de Watson, ec. (16). En la ec. (20), b está relacionado con la pendiente de ΔH_v en el punto de ebullición normal, y supone un parámetro de entrada adicional que no estaba incluido en las expresiones anteriores. Cuando dicha pendiente no es conocida, es necesario conocer el valor de ΔH_v a otra temperatura de referencia para poder calcular b [15]. En este caso, se ha tomado como temperatura de referencia la más baja para la que existan datos disponibles.

En la Fig. 5 se muestran los resultados obtenidos para 10 metales y 2 metaloides cuando se utilizan los cuatro modelos anteriores. Como puede observarse, los modelos de Watson, Fish-Lielmezs y Meyra no consiguen reproducir adecuadamente la entalpía de vaporización para todas las sustancias seleccionadas. En particular, para algunas sustancias como Berilio o Hierro, ninguno de los tres modelos consigue predecir los datos experimentales. Sin embargo, el modelo propuesto, ec. (20), resulta adecuado para todos los metales y metaloides, con desviaciones relativas absolutas medias inferiores al 0.75 % [15].

5. Deducción de otras expresiones empíricas.

Finalmente se mostrarán dos ejemplos de cómo puede utilizarse la expresión general propuesta, ecs. (9) y (14), para deducir otras expresiones propuestas anteriormente por otros autores para predecir la entalpía de vaporización [11].

En primer lugar consideramos la expresión propuesta por Svoboda et al. [22]:

$$\Delta H_v = A(1 - T/T_c)^\beta \exp[-\alpha T/T_c] \quad (21)$$

donde A , α y β son parámetros ajustables que dependen de la sustancia considerada. Nuestra propuesta permite obtener dichos parámetros sin realizar ajustes y en función de los datos disponibles en los puntos crítico y triple (o punto de ebullición). Para ello basta comparar la ec. (21) con la expresión propuesta, ec. (14), y hacer la identificación obvia $\lambda = \beta$, y además:

$$A = \frac{\Delta H_t \exp [(\lambda - b) / (1 - T_t / T_c)]}{(1 - T_t / T_c)^\lambda} \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{(\lambda - b)}{(1 - T_t / T_c)}. \quad (23)$$

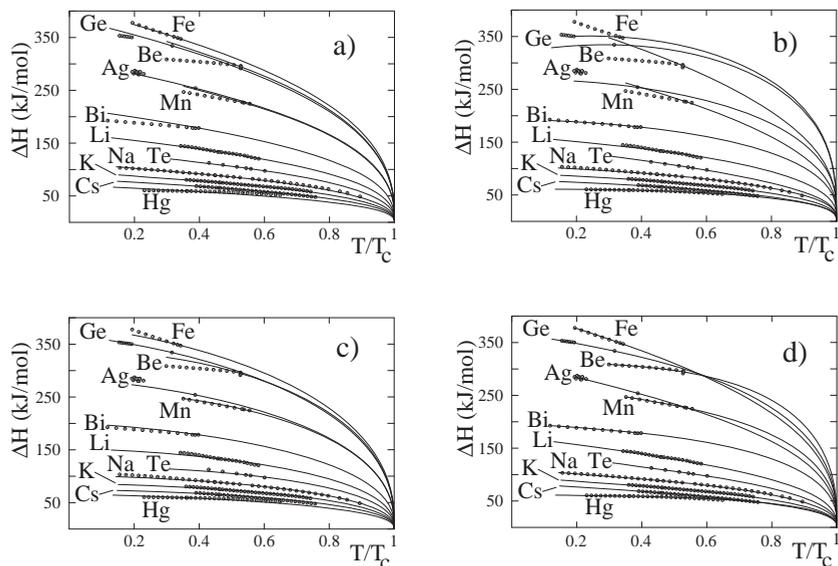


Figura 5: Entalpía de vaporización frente a la temperatura para metales y metaloides. Los puntos son datos experimentales. Las líneas son las predicciones de distintos modelos: (a) Watson, ec. (16), (b) Fish y Lielmezs, ec. (17), (c) Meyra et al., ec. (19), (d) Román et al., ec. (20).

En segundo lugar, mostraremos que la expresión propuesta constituye el fundamento de la propuesta empírica de Meyra et al. [7]. En particular, la ec. (9) puede escribirse como:

$$\bar{\psi}(t) = (1-t)^{\lambda + \frac{\sum_{n=1}^{\infty} a_n t^n}{\ln(1-t)}} = (1-t)^{\sum_{n=0}^{\infty} c_n t^n} \quad (24)$$

donde: $c_0 = \lambda - a_1 = b$, $c_1 = a_1/2 - a_2$, \dots .

Cuando se trunca hasta el primer orden en t se obtiene:

$$\bar{\psi}(t) = (1-t)^{c_0+c_1 t}. \quad (25)$$

Esta expresión tiene la misma forma que la propuesta por Meyra et al. [7], Ec. (15), con $c_0 = Z_c$ y $c_1 = Z_{c2}$. En las proximidades del punto crítico se obtendría:

$$\bar{\psi}(t \rightarrow 1) = (1-t)^{c_0+c_1} \quad (26)$$

expresión que, por comparación con la ec. (10), permite identificar $A_\lambda = 1$ y $\lambda = c_0+c_1$ en la expresión de Meyra et al. Si se toma el valor propuesto por dichos autores para $Z_c = 0.292$, se obtiene que $\lambda = 0.377$ y $b = 0.292$. En definitiva, los valores de A_λ y λ propuestos por Meyra et al. [7] para la entalpía de vaporización están en concordancia con los mostrados en la Tabla 2. Sin embargo, el valor de b es más pequeño, debido a que las sustancias consideradas por Meyra et al. tienen valores de b alrededor de 0.3. Esto se observa en la Fig. 2, donde la ec. (15) se representa por una línea discontinua.

Por último hay que señalar que la ec. (25) es similar a la propuesta por Chueh y Swanson [23], mientras que si se trunca la ec. (24) hasta el segundo orden se obtiene la propuesta de Guermouche y Vergnaud [24]. Similarmente, existen expresiones para otras propiedades del ELV que pueden deducirse a partir de la propuesta en este trabajo [11].

6. Conclusiones

Se ha demostrado que cuando algunas propiedades termodinámicas del ELV se expresan en forma reducida, utilizando los valores de las mismas y las temperaturas de los puntos crítico y triple como referencias, los datos experimentales correspondientes se reducen a una sola curva para diferentes clases de fluidos. Se ha encontrado esta universalidad aparente en la diferencia de densidades de coexistencia, en la tensión superficial del líquido saturado y, en un menor grado, en la entalpía de vaporización.

Con el fin de entender el comportamiento encontrado, se ha propuesto una nueva expresión que interpola el comportamiento de algunas propiedades termodinámicas entre los puntos crítico y triple. En particular, para las propiedades mencionadas anteriormente la expresión propuesta puede simplificarse de forma que contiene únicamente dos parámetros con significado físico: el exponente crítico y la pendiente en las proximidades del punto triple. La expresión obtenida puede considerarse universal para aquellas sustancias para las que dicha pendiente tome valores aproximadamente constantes.

En el caso de la presión de vapor, se ha mostrado que dicha universalidad aparente no se manifiesta, debido a que la pendiente en el punto triple cambia significativamente de unos fluidos a otros.

Como ejemplo de aplicación práctica de la expresión propuesta, se ha considerado la predicción de la entalpía de vaporización en metales y metaloides. Se ha demostrado que las expresiones analíticas utilizadas habitualmente para ello, y que dependen del valor de la entalpía en el punto de ebullición, no consiguen reproducir adecuadamente la entalpía de vaporización para todas las sustancias seleccionadas. Se ha propuesto entonces un nuevo modelo, basado en la expresión general, en el que se toma también como referencia el punto de ebullición. Para calcular la pendiente de la curva resulta entonces necesario conocer el valor de la entalpía en otro punto de referencia. La ventaja es que entonces se consigue reproducir los datos para 10 metales y 2 metaloides con desviaciones porcentuales absolutas medias inferiores al 0.75 % para cada sustancia.

Agradecimientos

F. L. Román, S. Velasco y J. A. White agradecen la financiación de parte de este trabajo a la Junta de Castilla y León, a través del proyecto SA92/04 y al Ministerio de Educación y Ciencia FIS2005-05081 FEDER.

Bibliografía

- [1] I. Cachadiña and A. Mulero, *Fluid Phase Eq.* **240** (2006), 173.

- [2] A. Mulero, I. Cachadiña, and M.I. Parra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 1840.
- [3] A. Mulero, I. Cachadiña, and M.I. Parra, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 6864.
- [4] A. Mulero, M.I. Parra, and F. Cuadros, *Intern. J. of Thermophys.* **27** (2006) 1435-1448.
- [5] S. Torquato and G.R. Stell, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **21** (1982) 202.
- [6] S. Torquato and P. Smith, *J. Heat Transfer* **106** (1984) 252.
- [7] A.G. Meyra, V.A. Kuz, and G.J. Zarragoicochea, *Fluid Phase Eq.* **218** (2004) 205.
- [8] R.D. Shaver, R.L. Robinson, and K.A.M. Gasem, *Fluid Phase Equil.* **64** (1991) 141.
- [9] R. D. Shaver, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem, *Fluid Phase Equil.* **78** (1992) 81.
- [10] E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13** (1945) 253.
- [11] F.L. Román, J.A. White, S. Velasco, and A. Mulero, *J. Chem. Phys.* **123** (2005), 124512.
- [12] M.S. Green, M.J. Cooper, and J.M.H. Levelt Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 492.
- [13] F.J. Wegner, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4529.
- [14] C. Domb, *The Critical Point. A Historical Introduction to the Modern Theory of Critical Phenomena*, Taylor & Francis, London (1996), p. 165
- [15] S. Velasco, F.L. Román, J.A. White, and A. Mulero, *Fluid Phase Eq.* **244** (2006), 11.
- [16] *NIST Chemistry WebBook, NIST Estándar Referente Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, july 2002 (<http://webbook.nist.gov>).
- [17] I. Cachadiña and A. Mulero, *Fluid Phase Eq.* **240** (2006) 173.
- [18] A. Mulero and I. Cachadiña, *Termochimica Acta* **443** (2006) 37.
- [19] I. Cachadiña and A. Mulero, *Fluid Phase Eq.* (2006), enviado.
- [20] K.M. Watson, *Ind. Eng. Chem.* **35** (1943) 398.
- [21] L.W. Fish, and J. Lielmezs, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **14** (1975) 248.
- [22] V. Svoboda, V. Charvátová, V. Majer, J. Pick, *Collect. Czech. Chem. Commu.* **46** (1981) 2983.
- [23] C.F. Chueh and A.C. Swanson, *Chem. Eng. Prog.* **69** (1973) 83.
- [24] M.H. Guermouche and J.M. Vergnaud, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **71** (1974) 1049.

Índice de autores

Álvarez Blanco, Silvia	70	Lugo, Luis	248
Anisimov, Mikhail A.....	105	López, Enriqueta R.....	248
Arias, José María.....	11	Mainar, Ana M.....	119
Barrio, Carmen.....	284	Martínez Casado, Francisco J....	263
Bergantiños Rodríguez, Enrique ...	70	Medina, Carlos	18
Cabeza, Oscar.....	206	Mejjide, Rosa.....	18
Cachadiña, Isidro.....	161	Mourelle, M ^a Lourdes	18
Campo, Laura.....	33	Mulero, Angel	161, 314
Carballo, Enrique	186, 215, 239	Navia, Paloma.....	196
Cerdeiriña, Claudio A.....	105, 132	Palacio Rodríguez, Irene.....	84
Compañ Moreno, Vicente.....	57	Pardo, Juan I.....	119
Comuñas, María J.P.....	144	Paredes, Xavier.....	169
Domínguez Alonso, Manuel	11	Parra, M ^a Isabel.....	161
Domínguez Pérez, Montserrat	206	Peleteiro, José	215, 239
Domínguez, M ^a Magdalena	119	Pensado, Alfonso S.	144
Díez Pedrero, Antonio.....	275	Piñeiro, Manuel M.....	228
Escandón, Enrique	284	Pérez Sánchez, Germán.....	132
Fandiño, Olivia.....	248	Quijano, Alfredo.....	57
Fernández Carretero, Francisco José	57	Ramos Riesco, Miguel	263
Fernández García, Marcos	263	Riande García, Evaristo	57
Fernández García, Marta.....	263	Rodríguez Cheda, José Antonio...	263
Fernández Martín, Fernando.....	263	Rodríguez López, Jaime	43
Fernández Pérez, Josefa. 144, 169, 248		Romaní, Luis	132, 186, 196
Franjo, Carlos.....	206	Román, Francisco L.....	314
Freire, Sonia.....	206	Sanz, Jorge.....	119
García Gamuz, José Antonio.....	27	Segade, Luisa.....	206
García Miaja, Gonzalo.....	196	Sengers, Jan V.....	105
García Payo, Carmen.....	84	Solana, J. Ramón ..	275, 284, 291, 306
García, Carmen	11	Souto Caride, Mila	215, 239
García, Josefa	169, 228	Tovar, Clara Asunción	33
González Alique, Fernando	11	Troncoso Casares, Jacobo ...	132, 186, 196, 215, 239
Ibáñez Mengual, José Antonio	27	Urieta, José S.....	119
Iglesias Otero, Manuel Angel	186	Valerdi Pérez, Ramón P.....	27
Jiménez Cuesta, Eulogio.....	206	Velasco, Santiago.....	314
Khayet Souhaimi, Mohamed ...	43, 84	Vijande, Javier.....	228
Langa, Elisa	119	Vila, Juan	206
Legido, José Luis	18, 228	Vincent Vela, María Cinta	70
Lora García, Jaime	70	White, Juan Antonio	314
Losada Pérez, Patricia.....	132		

Índice de materias

- 1,3-dicloropropano, 188
- 1,3-dioxolano, 120
- 1-butanol, 241
- 1-hexanol, 229
- 1-pentanol, 241
- 1-propanol, 241
- 2,2,2-trifluoroetanol, 120
- 2-pentanol, 241
- 2-propanol, 241
- 3-pentanol, 241

- abadejo de Alaska, 33
- ácidos carboxílicos, 162, 164
- ángulo de contacto, 90
- arcilla
 - peloterapia, 19
- Arrhenius, 220

- bentonita, 20

- calibrado, 92, 135, 147, 156, 188, 199, 218, 242

- calorímetro
 - Calvet, 135, 198
 - de flujo constante, 120
 - diferencial de barrido, 217, 242, 264
- capa gel, 72
- carbonato de dimetilo, 188, 217
- ciclohexano, 199
- CO₂, 174, 248–259, 320
- confort, 14
 - balnearios, 18

- densímetro
 - tubo vibrante, 95, 120, 135, 199, 207, 218, 229
- desalación, 27–32
- diagrama de fases, 112, 194, 258
 - clasificación, 176–179
 - discos duros, 292
 - mezclas ácido/sal, 267
- difracción Rayos X, 20, 91, 265
- dodecano, 217

- efecto barotrópico, 176
- eficiencia energética
 - en construcción, 14
 - en desalación, 29
- enfriamiento
 - cinética (en arcillas), 20
- entalpía de exceso, 119–126, 135, 198, 233
 - en un punto crítico, 137
 - para un fluido de van der Waals, 276
- entalpía de vaporización, 30, 320
- equilibrio entre fases, *véase* transición de fase
- ERAS, modelo, 127
- escala completa, formulación, 108–114
- escualano, 174
- esfera dura, 171, 276, 285–287
- estados correspondientes, principio, 162
- etilbenceno, 207
- exponentes críticos, 107, 132, 216, 239

- Flemiom[®], 60
- fluoruro de polivinilideno, 84
- fracción volumen vacío, 93
- función de distribución radial, 172, 276

- glicol
 - etilenglicol, 85, 154
 - polietilenglicol, 71
- grupo de renormalización, 105, 116, 315

- índice de refracción, 187, 252
- Ising, modelo de, 105, 216, 240
- isopropílico, alcohol, 94

- Knudsen, flujo de, 45
- Kyoto
 - protocolo de, 11, 170, 248

- Lennard-Jones, potencial de, 164, 176, 278
- liofobicidad, 231
- longitud de correlación, 215, 239
- lubricante, 154, 170, 253
- líquidos iónicos
 - [Bmim][BF₄], 188
 - [C₂mim][BF₄], 198
 - [C₄mim][BF₄], 198
 - [C₄mim][MeSO₄], 198
 - [C₄mim][PF₆], 198
 - [C₆mim][BF₄], 198

- MCF: materiales de cambio de fase, 11
- membrana
- cambio iónico, 58
 - fibra hueca, 84
 - plana, 50
 - tubular, 75
- merluza del Pacífico, 33
- metales líquidos, 320
- metanol, 188
- microfiltración, 57
- Monte Carlo, método, 112, 132, 275–282, 292
- muro (construcción), 12
- n*-dodecanoato de talio(I), 264
- n*-dodecanoico, ácido, 264
- n*-hexano, 199, 207
- n*-nonano, 229
- n*-octacosano, 174
- Nafion[®], 60
- nitrometano, 241
- onda anual de temperatura, 14
- ovoalbúmina, 34
- Oxtoby, corrección de, 221
- PCSAFT, ecuación, 171
- peloides, 18–26
- peloterapia, 18
- Percus-Yevick, aproximación de, 278
- permeabilidad
- de membranas, 73, 97
- pilas de combustible, 57–69
- Poiseuille, flujo de, 45
- polarización de temperaturas, 44
- polietilenglicol, 71
- politetrafluoruro de etileno (PTFE), 48
- presión crítica
- formación capa gel, 72
- propanoato de propilo, 207
- punto consoluto, 113, 134, 177, 215, 239
- punto crítico
- líquido-líquido, véase pto. consoluto
 - líquido-vapor, 106, 165, 176, 314
 - para CO₂, 171
- punto triple, 177, 314
- Redlich-Kister, ecuación de, 122, 191, 200, 207, 233
- tipo Padé, 121
- reología, 33, 145
- Sutherland, potencial de, 275
- tensiómetro, 229
- tensión superficial, 230, 317
- test de fluencia, 38
- tetra-2-etilhexanoato de pentaeritritol, 256
- tetrapentanoato de pentaeritritol, 256
- tolueno, 151
- transición de fase
- clasificación, 176–179
 - demixing*, 85
 - ferro-paramagnético, 105
 - líquido-líquido, 112, 215, 241
 - líquido-vapor, 110, 162, 252, 314
 - sólido-fluido, 11, 267, 296
 - sólido-sólido, 270
- transmisión de calor
- analogía eléctrica, 11
 - heterogénea con cambio de fase, 12
- ultrafiltración, 57, 71
- van der Waals, ecuación de, 173, 275
- viscoelasticidad, 34
- viscosímetro, 218
- alta presión, 145–148
 - bola rodante, 148
 - oscilatorio armónico, 34
 - reómetro, 37
 - Schott-Geräte, 207
- volumen de exceso, 121–126, 135, 188, 198, 230, 233
- compresibilidad de exceso, 286
- Yang-Yang, anomalía de, 106