



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada

TESIS DOCTORAL:

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE MEZCLAS BINARIAS FORMADAS POR 1-ALCOHOL + ALCANO, + ÉTER LINEAL O + AMINA AROMÁTICA PRIMARIA

Presentada por **Víctor Alonso Gómez** para optar al
grado de doctor por la Universidad de Valladolid

2016

Dirigida por:
CAUN. Dr. Isaías García de la Fuente
CAUN. Dr. Juan Antonio González López

A mis padres.

Mucho he andado hasta aquí. Alguien tuvo que enseñarme.

A Cristina.

En letras o en números, siempre estás presente en mis hitos.

AGRADECIMIENTOS

Cuando uno se propone realizar su tesis doctoral, intuye que será un camino largo y duro. Sin embargo, hasta que no lo vives en tus propias carnes, no llegas a entender todos esos chistes que circulan en la red. ¿Quién no ha vivido algo similar en la vida?.

La gente que te ha precedido te previene de ello, pero da igual. Es como cuando tu madre te dice de pequeño que te vas a caer: te caes. Más bien parece una maldición que una ayuda.

Por eso, nadie podría llevar a cabo un trabajo de tantos años como este (y permanecer cuerdo), si no fuera gracias a todas esas personas que de uno u otro modo lo apoyan. Para todos ellos son estas palabras y por eso es tan importante (o más) este «Capítulo» de la Tesis (que el resto).

En primer lugar, quiero dar las gracias a todos los integrantes del *GETEF* con los que he coincidido, puesto que todos han contribuido en mayor o menor medida a hacerlo más llevadero.

Evidentemente, a los tres catedráticos: Isaías, José Carlos y Juan Antonio. No sólo en el aspecto humano y científico sino también porque, gracias a ellos, el grupo existe y hemos podido conseguir la financiación necesaria (incluidos los doctorandos para nuestra subsistencia).

Especial mención merecen también Iván e Ismael, quienes sufrieron conmigo y amenizaron la lenta espera que requieren nuestras medidas para exprimir al máximo los aparatos. Estos meses de escritura habrían sido más llevaderos con vosotros por aquí.

Y más aún lo habrían sido con todos aquellos a los que este camino, que empezamos juntos, ahora os ha llevado lejos. Estoy hablando por supuesto de Julián, de Pinto y de Sergio, con quienes una cerveza, una partida o una conversación, pueden ser la mejor terapia o la mayor fuente de diversión, según convenga. Realmente espero que la vida nos vuelva a agrupar más cerca.

Igual que espero que me vuelva a reunir con todos aquellos compañeros de la *Facultad de Ciencias* y del *Colegio Mayor Santa Cruz*, con quien tan buenos momentos he pasado y que también han contribuido a que hoy haya llegado hasta aquí. Sois muchos para nombrarlos, pero sabéis perfectamente que estáis entre estas líneas.

Por suerte, no todo el mundo se va y siempre vienen otros. Muchísimas gracias a los que seguís compartiendo mi día a día y soportándome. A Ana, Cami, Cris, Dani

y Soraya, quienes aún mantenéis vivo el espíritu de los *Jueves de Tapas*, pese al inevitable correr de los años en nuestros cuerpos y las obligaciones de cada uno. Aún así, se que con vosotros cerca nunca faltará alguien con quien tomar algo, que me de la «*murga*» con los (tan necesarios) *papelitos* o dispuesto a experimentar reacciones de alto poder exotérmico.

No quiero olvidarme tampoco de toda mi familia y la gente cercana que me aprecia y a quien aprecio. Ni de Pablo y Asier, quienes siempre han sido y siempre serán compañeros infatigables en lo bueno y en lo malo. Aún vendrán tiempos mejores.

Tampoco me olvido de quienes se han ido a un lugar al que, ni puedo seguirlos, ni tengo ninguna prisa por llegar. A Ricardo y Tere, mis abuelos, ley de vida. Y a Diego, quien estoy seguro que hoy ya sería Doctor, antes que yo, si la vida fuera más justa.

Y por último, me gustaría prevenir a los doctorandos actuales del grupo, Ana y Fernando, a fin de evitar que el final de sus tesis parezca un agujero espacio-temporal conforme más cerca lo ven. Pero mejor no lo hago porque, como dije al principio, eso sería condenarlos a ello. O quizás es inevitable y acercarse a la *Tesis* es como acercarse a *Gargantúa*.

¿Me equivocaré?. ;-)

ÍNDICE GENERAL

Reseña Sobre el Autor	1
Prólogo	3
0.1. Miembros del <i>GETEF</i>	3
0.2. Líneas de Investigación	4
0.2.1. Línea General:	4
0.2.2. Líneas Específicas:	5
0.3. Aparatos de Investigación	7
0.4. Colaboración con otros Grupos de Investigación.	9
0.4.1. Centros Españoles	9
0.4.2. Centros Extranjeros	9
0.5. La Presente Tesis Doctoral	10
0.6. Soporte Económico	11
1. Introducción	13
1.1. Enfoque de la Tesis	13
1.2. Modelo de Mezcla Ideal	15
1.3. Ajuste de los Datos a Curvas de Exceso	19
I. Técnicas Experimentales e Instrumentación	21
2. Medida de Permitividades	23
2.1. Fundamento Teórico	23
2.1.1. Electromagnetismo Aplicado a Medios Dieléctricos.	23
2.1.2. Medida de la Permitividad con un Condensador	26
2.2. Dispositivo Experimental	29
2.2.1. Analizador de Impedancias <i>Agilent 4294A</i>	29
2.2.2. Celda de Medida de Permitividades en Líquidos <i>Agilent 16452A</i>	32
2.2.2.1. Modificaciones Realizadas	34
2.2.2.2. Modelo Eléctrico de la Celda <i>Agilent 16452A</i>	35
2.2.2.3. Modelo Térmico de la Celda <i>Agilent 16452A</i>	36
2.2.2.4. Cálculo de Errores	40
2.2.2.5. Comparación de los Datos Experimentales con el Modelo Térmico y el Cálculo de Errores.	45
2.2.3. Cables Coaxiales de Conexión	50

2.2.4. Baño <i>Lauda RE304</i>	53
2.2.4.1. Calibración de la Temperatura del Baño	53
2.3. Procedimiento de Medida	54
2.4. Calibración y Sistema Test	62
2.5. Mejoras Futuras Propuestas	69
3. Medida de Índices de Refracción	73
3.1. Fundamento Teórico	73
3.1.1. Concepto de Índice de Refracción	73
3.1.2. Relación del Índice de Refracción con la Permitividad	75
3.1.3. Determinación del Índice de Refracción	75
3.2. Dispositivo Experimental	78
3.2.1. Refractómetro <i>Bellingham+Stanley RFM970</i>	78
3.2.1.1. Características	78
3.2.1.2. Modificaciones Realizadas	81
3.3. Procedimiento de Medida	83
3.3.1. Esquema General de Medida	83
3.3.2. Consejos de Preparación de las Muestras	84
3.3.3. Aplicación de la Muestra	85
3.3.4. Criterios de Validez de la Medida	85
3.3.5. Procedimiento de Limpieza	86
3.4. Calibración y Sistemas Test	88
3.4.1. Calibración y Comprobación Mediante Líquidos Patrón	88
3.4.2. Sistemas Test Medidos	90
3.5. Mejoras Futuras Propuestas	96
4. Medida de Densidades y Velocidades del Sonido	99
4.1. Introducción	99
4.2. Fundamento Teórico	100
4.2.1. Densímetros de Tubo Vibrante	100
4.2.2. Determinación del la Velocidad del Sonido por el Método del Pulso	103
4.3. Dispositivo Experimental: <i>DSA 5000</i>	104
4.3.1. El <i>DSA 5000</i> como Densímetro	106
4.3.1.1. Excitación Piezoeléctrica	106
4.3.1.2. Tubo de Referencia Adicional	107
4.3.1.3. Excitación del Primer Armónico y en Desfase para la Compensación de la Viscosidad	110
4.3.1.4. Implementación de Todas las Mejoras	113
4.3.2. El <i>DSA 5000</i> como Analizador de la Velocidad del Sonido	117
4.4. Procedimiento de Medida	120
4.4.1. Limpieza del Aparato	121
4.4.2. Introducción de la Muestra	122
4.4.3. Medida	123

4.5. Calibración	124
4.5.1. Calibración Relativa a la Densidad	124
4.5.2. Calibración Relativa a la Velocidad del Sonido	126
4.5.3. Evolución de las Constantes de Calibración de la Densidad con el Tiempo	127
4.6. Sistema Test	136
4.7. Mejoras Futuras Propuestas	142
5. Medida de Capacidades Caloríficas	143
5.1. Introducción	143
5.2. Fundamento Teórico	144
5.3. Dispositivo Experimental	146
5.3.1. Calorímetro μ -DSC II	147
5.3.2. Celdas de Medida	149
5.3.3. Controlador G11	150
5.3.4. Multímetros Keithley 2100	151
5.3.4.1. Multímetro para la Resistencia del Control de Temperatura	151
5.3.4.2. Multímetro para el Voltaje de las Pilas Termoeléctricas	151
5.3.5. Baño Termostático Grant W28 con Refrigerador Adicional Selecta 398	152
5.3.6. Gas de Purga (N ₂)	152
5.3.7. SAI APC Smart-UPS 1500	153
5.4. Teoría de Funcionamiento del μ -DSC II	154
5.4.1. Fenómenos Físicos Implicados	154
5.4.1.1. Efecto Termoeléctrico	154
5.4.1.2. Ley de Fourier	155
5.4.2. Ecuaciones del Comportamiento del Microcalorímetro	157
5.4.2.1. Ecuación Diferencial de Tian-Calvet de un Elemento Calorimétrico	157
5.4.2.2. Ecuación Diferencial de Tian-Calvet para Dos Elementos Calorimétricos en Montaje Diferencial	158
5.4.2.3. Ecuación Integral de Tian-Calvet para Dos Elementos Calorimétricos Idénticos en Montaje Diferencial	158
5.4.2.4. Capacidad Calorífica Mediante el Método Dinámico	160
5.5. Calibración	162
5.5.1. Determinación de los Parámetros de la Resistencia para la Temperatura (Calibrado en Temperatura)	163
5.5.2. Determinación de la Sensibilidad del Calorímetro (Calibrado en Energía)	165
5.5.2.1. Método Estático	166
5.5.2.2. Método Dinámico	167
5.5.2.3. Valores Obtenidos para este μ -DSC II	168
5.6. Procedimiento de Medida	171

5.7. Líquidos Test y Sistema Test	174
5.8. Mejoras Futuras Propuestas	175

II. Resultados Experimentales 179

6. Resultados de los Sistemas Medidos	181
6.1. Introducción	181
6.2. Permitividades	181
6.2.1. 1-Pentanol + <i>n</i> -Octano	184
6.2.2. 1-Pentanol + Dibutiléter	186
6.2.3. Dibutiléter + <i>n</i> -Octano	188
6.2.4. 1-Pentanol + 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	190
6.2.5. 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + <i>n</i> -Octano	192
6.2.6. Anilina + Metanol	194
6.2.7. Anilina + 1-Propanol	196
6.2.8. Anilina + 1-Pentanol	198
6.2.9. Bencilamina + Metanol	200
6.2.10. Bencilamina + 1-Propanol	202
6.2.11. Bencilamina + 1-Pentanol	204
6.3. Índices de Refracción	207
6.3.1. 1-Pentanol + <i>n</i> -Octano	210
6.3.2. 1-Pentanol + Dibutiléter	212
6.3.3. Dibutiléter + <i>n</i> -Octano	214
6.3.4. 1-Pentanol + 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	216
6.3.5. 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + <i>n</i> -Octano	218
6.3.6. Anilina + Metanol	220
6.3.7. Anilina + 1-Propanol	222
6.3.8. Anilina + 1-Pentanol	224
6.3.9. Bencilamina + Metanol	226
6.3.10. Bencilamina + 1-Propanol	228
6.3.11. Bencilamina + 1-Pentanol	230
6.4. Densidades y Velocidades del Sonido.	233
6.4.1. Anilina + Metanol	236
6.4.2. Anilina + 1-Propanol	238
6.4.3. Anilina + 1-Pentanol	240
6.4.4. Bencilamina + Metanol	242
6.4.5. Bencilamina + 1-Propanol	246
6.4.6. Bencilamina + 1-Pentanol	250
6.4.7. κ_S^E , u^E y α_p^E para los Sistemas Bencilamina + Alcan-1-ol	254
6.5. Capacidades Caloríficas a Presión Constante	257
6.5.1. Bencilamina + Heptano	260
6.5.2. Metanol + Bencilamina	262
6.5.3. 1-Propanol + Bencilamina	264

6.5.4. 1-Pentanol + Bencilamina	266
7. Estudio de los Resultados Experimentales	269
7.1. Comparación con los Datos Existentes en la Literatura	269
7.1.1. 1-Pentanol + <i>n</i> -Octano	271
7.1.2. 1-Pentanol + Dibutiléter	272
7.1.3. Bencilamina + 1-Pentanol	272
7.1.4. Anilina + Metanol	273
7.1.5. Anilina + 1-Propanol	273
7.1.6. Anilina + 1-Pentanol	274
7.2. Factores de Correlación de Kirkwood (g_K) y su Exceso (g_K^E)	275
7.2.1. Introducción	275
7.2.2. Evaluación de g_K y g_K^E	276
7.2.3. Sistemas con Dibutiléter, 1-Pentanol y <i>n</i> -Octano	280
7.2.4. Sistemas con 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 1-Pentanol y <i>n</i> -Octano	281
7.2.5. Sistemas Bencilamina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)	282
7.2.6. Sistemas Anilina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)	283
7.3. Polarización Molar (P_m) y su Exceso (P_m^E)	284
7.3.1. Introducción	284
7.3.2. Sistemas con Dibutiléter, 1-Pentanol y <i>n</i> -Octano	285
7.3.3. Sistemas con 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 1-Pentanol y <i>n</i> -Octano	286
7.3.4. Sistemas Bencilamina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)	287
7.3.5. Sistemas Anilina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)	288
7.4. Refracción Molar (R_m)	289
7.4.1. Introducción	289
7.4.2. Sistemas con Dibutiléter, 1-Pentanol y <i>n</i> -Octano	290
7.4.3. Sistemas con 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 1-Pentanol y <i>n</i> -Octano	290
7.4.4. Sistemas Bencilamina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)	291
7.4.5. Sistemas Anilina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)	291
7.5. Discusión de los Resultados	292

III. Apéndices	301
A. Programa Informático de Medida de Permitividades	303
A.1. Introducción	303
A.2. Información para el Programador	304
A.2.1. PreviousComprobation	305
A.2.2. Global Variables Declaration	305
A.2.3. Calibración	306
A.2.4. Experiment Variables Setting	314

A.2.5. Files Creator	317
A.2.6. Measure Conditions Setting	318
A.2.7. Calculus of N Meas	320
A.2.8. Measurement	321
A.2.9. Summary Data Export	324
A.2.10. Finish Message Box	325
A.2.11. Bath Cooling	325
A.3. Información para el Usuario	326
A.3.1. Comprobación Previa	326
A.3.2. Calibrado para la Compensación de Fase	327
A.3.3. Calibrado para la Compensación de Carga	329
A.3.4. Comprobación de los Calibrados de Fase y Carga	330
A.3.5. Conexión de los Cables para la Verificación de Corto	331
A.3.6. Comprobación Previa del Valor de Corto	331
A.3.7. Calibrado para la Compensación de Corto	332
A.3.8. Comprobación del Calibrado de Corto	333
A.3.9. Establecimiento de las Condiciones de Medida del Experimento	334
A.3.10. Proceso de Medida del Experimento	336
A.3.11. Finalización del Experimento y Enfriamiento del Baño	338
A.3.12. Ficheros de Datos Creados Durante el Experimento	339
B. Programas Informáticos Utilizados	347
B.1. Introducción	347
B.2. Aplicaciones Libres	347
B.3. Aplicaciones Propietarias (Gratuitas o de Pago)	349
Índices y Bibliografía	353
Índice de figuras	353
Índice de cuadros	361
Índice alfabético	367
Nomenclatura	373
Bibliografía	379

RESEÑA SOBRE EL AUTOR

La experiencia investigadora del autor de esta obra en la Universidad de Valladolid, se remontan a colaboraciones con el *GETEF* ya desde los últimos años de su Licenciatura en Física. Desde entonces, su labor investigadora ha estado ligada a este grupo de investigación, lo que ha resultado en las siguientes publicaciones científicas (todas ellas indexadas en las bases de datos habituales como *Scopus* o el *Web of Science*):

1. V. Alonso, I. Alonso, I. Mozo, J. A. González, I. García de la Fuente y J. C. Cobos. “Thermodynamics of Mixtures Containing a Strongly Polar Compound. 9. Liquid–Liquid Equilibria for ϵ -Caprolactam + Selected Alkanes”. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.6 (2010), págs. 2263–2266. DOI: 10.1021/je900785z.
2. I. Alonso, V. Alonso, I. Mozo, I. García de la Fuente, J. A. González y J. C. Cobos. “Thermodynamics of Ketone + Amine Mixtures. I. Volumetric and Speed of Sound Data at (293.15, 298.15, and 303.15) K for 2-Propanone + Aniline, + N-Methylaniline, or + Pyridine Systems”. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.7 (2010), págs. 2505–2511. DOI: 10.1021/je900874z.
3. I. Alonso, V. Alonso, Ismael Mozo, Isaías García de la Fuente, Juan Antonio González y José Carlos Cobos. “Thermodynamics of ketone + amine mixtures: Part II. Volumetric and speed of sound data at (293.15, 298.15 and 303.15) K for 2-propanone + dipropylamine, + dibutylamine or + triethylamine systems”. *Journal of Molecular Liquids* 155.23 (2010), págs. 109–114. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.05.022.
4. V. Alonso, M. García, J. A. González, I. García De La Fuente y J. C. Cobos. “Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. XXVIII: Liquid–liquid equilibria for 2-phenoxyethanol + selected alkanes”. *Thermochimica Acta* 521.12 (2011), págs. 107–111. DOI: 10.1016/j.tca.2011.04.012.
5. V. Alonso, J. A. González, I. García de la Fuente y J. C. Cobos. “Dielectric and refractive index measurements for the systems 1-pentanol + octane, or + dibutyl ether or for dibutyl ether + octane at different temperatures”. *Thermochimica Acta* 543 (2012), págs. 246–253. DOI: 10.1016/j.tca.2012.05.036.
6. V. Alonso, J. A. González, I. García de la Fuente y J. C. Cobos. “Dielectric and refractive index measurements for the systems 1-pentanol + 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane, or for 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane + octane at (293.15–

- 303.15) K". *Thermochimica Acta* 551 (2013), págs. 70–77.
DOI: 10.1016/j.tca.2012.10.024.
7. R. Páramo, V. Alonso, J. A. González, I. García de la Fuente, C. Casanova y J. C. Cobos. "Thermodynamics of mixtures containing amines. XIV. of benzylamine with heptane at 293.15 K or with methanol, 1-propanol or 1-pentanol at (293.15–308.15) K". *Thermochimica Acta* 586 (2014), págs. 75–79.
DOI: 10.1016/j.tca.2014.03.027.

También, durante este período también se han dejado otras aportaciones a la ciencia en forma de contribuciones a congresos, expuestas a continuación:

1. V. Alonso, I. Mozo, I. García de la Fuente, J. A. González, J. C. Cobos. "Thermodynamics of Mixtures Containing Amides. Phase Equilibria for epsilon-caprolactam + Selected n-Alkanes". *18th International Congress of Chemical and Process Engineering*. Praga, República Checa. Agosto – 2008
2. J. A. González, I. Alonso, V. Alonso ; I. García de la Fuente, J. C. Cobos. "Thermodynamics of ketone + amine mixtures part II. Volumetric and speed of sound data at (293.15, 298.15 and 303.15) K for 2-propanone + dipropylamine, + dibutylamine, or + triethylamine systems". *XXXII National Congress on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics*. Trieste, Italia. Abril – 2010.

Cabe mencionar además que los datos referentes a las medidas de permitividad, índice de refracción, densidad y velocidad del sonido de los sistemas Anilina + 1-Alanol o Bencilamina + 1-Alanol, así como sus magnitudes derivadas y el estudio de los resultados, no han sido publicados aún. La cantidad de datos presentes en esta obra para dichos sistemas será objeto, presumiblemente, de varios artículos científicos en el futuro cercano.

PRÓLOGO

Dentro del llamado Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid existe una auténtica tradición en lo que al estudio de las propiedades termodinámicas de mezclas de líquidos no electrolitos se refiere. Estos estudios comenzaron en la década de 1970 con los trabajos de M. A. Villamañán [1], J. C. Cobos [2, 3] y C. Casanova (en el por aquel entonces llamado Departamento de Física Fundamental) y las colaboraciones con las Universidades de Santiago de Compostela, de Marsella y de Clermont-Ferrand.

A mediados de 1980 comenzaron a trabajar los otrora estudiantes de doctorado I. García de la Fuente [4] y J. A. González [5] que desde entonces ya nunca se separaron en lo que a tareas de investigación se refiere de J. C. Cobos, fundando los tres en 1994 el grupo de investigación *GETEF* (Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases), dentro del cual se ha llevado a cabo la investigación que en este documento se expone.

0.1. Miembros del *GETEF*

Desde su fundación, se han ido añadiendo nuevos miembros al grupo. Así, son o han sido integrantes del mismo:

- Los catedráticos:
 - D. José Carlos Cobos Hernández.
 - D. Isaías García de la Fuente.
 - D. Juan Antonio González López.
- Los doctores:
 - D. Francisco Javier Carmona del Río.
 - D. Juan María Fernández Martínez.
 - D. Nicolás Riesco Fernández.
 - D^a. Susana Villa Vallejo.
 - D. Ismael Mozo Ruiz.
 - D. Iván Alonso Miguel.

- Los estudiantes de doctorado:
 - D. Francisco Javier Arroyo Maestu.
 - D^a. Marta Fernández Regúlez.
 - D. Juan Lobos Martín.
 - D. Rubén Martínez Díez.
 - D. Víctor Alonso Gómez.
 - D^a. Ángela Mediavilla Trabada.
 - D. Luis Felipe Sanz del Soto.
 - D^a. Ana Cobos Huerga.
 - D. Fernando Hevia de los Mozos.
- Los licenciados:
 - Doña María Aboy Cebrián.
 - Don Tomás Romero Albillos.
 - Don Miguel Ángel Rubio Hernández.
 - Don Andrés Serna Gutiérrez.

0.2. Líneas de Investigación

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

0.2.1. Línea General:

Estudio termodinámico de los equilibrios entre fases que aparecen en las mezclas de gases, líquidos y sólidos.

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

- Montaje y puesta a punto de un microcalorímetro *Tian-Calvet*.
- Montaje y puesta a punto de un densímetro *Anton Paar DMA-602*.
- Montaje y puesta a punto de un densímetro y analizador de la velocidad de propagación del sonido *Anton Paar DSA-5000*.
- Montaje y puesta a punto de un dispositivo experimental para la determinación de las curvas de equilibrio líquido-líquido y sólido-líquido mediante la observación del fenómeno de opalescencia crítica.

- Montaje y puesta a punto de un refractómetro *Bellingham + Stanley RFM970*.
- Montaje y puesta a punto de un analizador de impedancias *Agilent 4294A*.
- Montaje y puesta a punto de un calorímetro diferencial de barrido *TA Instruments DSC Q2000*.

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

- Aplicación del modelo *DISCUAQ* a mezclas de fluidos y aleaciones.
- Aplicación del modelo *UNIFAC* en sus distintas versiones a mezclas de fluidos y aleaciones.
- Aplicación de la teoría de *Flory* a mezclas de fluidos y aleaciones.
- Aplicación del modelo *ERAS* a mezclas de fluidos y aleaciones.
- Aplicación del formalismo de *Kirkwood–Buff* a mezclas de fluidos y aleaciones.

0.2.2. Líneas Específicas:

1. Estudio experimental de mezclas asociadas. En concreto:
 - Estudio termodinámico de las mezclas alcohol + hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o cílicos.
 - Estudio termodinámico de las mezclas alcohol + éter.
 - Estudio termodinámico de las mezclas hidroxiéter + hidrocarburos.
 - Estudio termodinámico de las mezclas hidroxiéter + alcoholes.
 - Estudio termodinámico de las mezclas hidroxiéter + éter.
 - Estudio termodinámico de las mezclas amina primaria, secundaria o terciaria + hidrocarburos.
 - Estudio termodinámico de las mezclas amina primaria, secundaria o terciaria + alcoholes.
 - Estudio termodinámico de las mezclas amina primaria, secundaria o terciaria + cetonas.
 - Calibración de un micro-DSC. Determinación de las mezclas alcoholes + hidrocarburos.
2. Estudio experimental de mezclas con interacciones dipolares puras. Específicamente:
 - Estudio termodinámico de las mezclas cetona + éter.
 - Estudio termodinámico de las mezclas cetona + alcano.

- Estudio termodinámico de las mezclas amida lineal o cíclica + alcano.
 - Estudio termodinámico de las mezclas carbonatos de alquilo + disolventes orgánicos.
 - Estudio termodinámico de las mezclas anhidridos de alquilo + disolventes orgánicos.
 - Estudio de las de mezclas éteres + *n*-alcano.
3. Estudio experimental y teórico de mezclas cuya capacidad calorífica de exceso a presión constante presenta un doble mínimo en su dependencia con la concentración. Específicamente:
- Obtención de la ecuación exacta de la capacidad calorífica de exceso para diversas teorías fundamentales de mezclas.
4. Estudio teórico de modelos de contribución de grupos funcionales. Específicamente:
- Aplicación sistemática del modelo *DISQUAC* para justificar todo tipo de mezclas y equilibrios entre fases.
 - Aplicación del modelo *DISQUAC* (teoría física que no utiliza constantes de asociación ni solvatación) para justificar las propiedades termodinámicas de mezclas asociadas (alcoholes + hidrocarburos, tetraclorometano, etc.).
 - Aplicación de modelos de contribución de grupos para predecir el equilibrio líquido-vapor y las funciones de exceso de mezclas líquidas multicomponentes.
5. Estudio teórico de modelos basados en la hipótesis de mezcla al azar. Aplicación del modelo de *Flory* para justificar las propiedades termodinámicas de las mezclas de tipo molécula polar + hidrocarburo y molécula polar + molécula polar.
6. Estudio teórico de los modelos de asociación. Específicamente:
- Aplicación del modelo *ERAS* para justificar las propiedades termodinámicas de las mezclas asociadas.
7. Estudio teórico de mezclas líquidas mediante el modelo de *Kirkwood-Buff*. En concreto:
- Análisis de las mezclas líquidas mediante la determinación del factor de correlación de *Kirkwood*.

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

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

0.3. Aparatos de Investigación

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

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

Equipo para la determinación del equilibrio líquido-líquido Basado en el método de la opalescencia crítica, consiste en una célula de vidrio donde se insertan las mezclas, que se termostatan mediante un baño *GRANT LCT 6-40*, lo que permite variar su temperatura de forma controlada. Se utiliza como termómetro una sonda estándar de platino *Pt-1000*, calibrada conforme a la norma *ITS-90* [6, 7]. El proceso de medida está automatizado incorporando un láser y fotodiodo cuya señal es recogida por un ordenador.

Densímetro *Anton Paar DMA-602* Utilizado junto con un frecuencímetro *Philips PM 6669* y un baño termostático *LAUDA RE305* para la medida de densidades y volúmenes de exceso, permite alcanzar una resolución relativa

en densidad $\Delta\rho/\rho = 6 \cdot 10^{-6}$ y una exactitud en los volúmenes de exceso de $\pm (0,01 \cdot |V_m^E|_{\max} + 0,005) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ha sido dotado de un sistema de captación automatizada de datos mediante conexión *GPIB* y el entorno de programación *VEE* de *Agilent*.

Densímetro y analizador de la v. del sonido Anton Paar DSA-5000 Para la medida de densidades y volúmenes de exceso y velocidades de propagación del sonido y diferencias de compresibilidad isoentrópica. Se ha conectado mediante un puerto serie a un ordenador y con el entorno de programación *VEE* de *Agilent* se registran sus datos. El intervalo de medición de densidad del equipo es de 0 a $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, de la velocidad del sonido de 1000 a $2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y el de temperatura de 0 a 70°C . La exactitud de las medidas es $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para la densidad, $\pm 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para la velocidad del sonido y $\pm 0,001 \text{ K}$ para la temperatura.

Calorímetro TA Instruments DSC Q2000 Para la medida de capacidades caloríficas. Conectado a un refrigerador de nitrógeno líquido y con helio como gas de purga, puede llegar a cubrir el rango de temperatura de -180 a 725°C . El montaje actual permite trabajar en el rango de -90 a 550°C , con una sensibilidad igual a $0,2 \mu\text{W}$.

Analizador de impedancias Agilent 4294A Junto con la celda de permitividades en líquidos *Agilent 16452A* y el baño *LAUDA RE305*, constituyen un montaje para la determinación de permitividades dieléctricas de líquidos y sus mezclas y diferencias de permitividad dieléctrica de dichas mezclas en el intervalo de frecuencias 40 Hz – 30 MHz.

Refractómetro Bellingham+Stanley RFM970 Para la medida de índices de refracción en el intervalo de medición de los mismos comprendido entre 1,30–1,70 con resolución $1 \cdot 10^{-5}$ y precisión $\pm 2 \cdot 10^{-5}$, en el rango de temperaturas entre 10 y 80°C .

Viscosímetro capilar Ubbelohde Schott Geräte Diseñado para operar en intervalos donde el número de *Reynolds* es inferior a 300. Conectado a la unidad de control automático *SchottGeräteAVS – 350* dotado de un sistema optoelectrónico de detección del menisco del líquido consistente en dos haces de luz que atraviesan transversalmente el capilar del viscosímetro. La unidad de control automático *AVS-350* tiene un reloj de cuarzo que determina los tiempos de flujo del líquido con una precisión de $\pm 0,01 \text{ s}$. El control de la temperatura se lleva a cabo sumergiendo una resistencia *Pt-100* calibrada de acuerdo con la escala de temperaturas *ITS-90*. La estabilidad de la temperatura del conjunto es mejor que $0,01 \text{ K}$.

Otros aparatos Columna de rectificación de 100 platos teóricos dedicada a mejorar la pureza de los compuestos utilizados. Refractómetro *ATAGO RX-5000* para medir índices de refracción. Balanza analítica de carga *A&D Instruments HR-202*. Balanza analítica de precisión *Sartorius MSU 125P*. Turbidímetro

HACH 2100N. Espectrómetro ultravioleta-visible *UNICAM UV500*. pHímetro *CRISON GLP22*. *Karl-Fischer METLER DL35* para la medición del agua por «tritación». *Millipore Elix 3* para el tratamiento del agua por ósmosis inversa. Estabilizadores de corriente. Campanas para la extracción de vapores. Armarios de seguridad *DÜPERTHAL Typ90*. Baños de ultrasonidos. Fuentes de corriente y/o voltaje. Multímetros digitales. Etc.

0.4. Colaboración con otros Grupos de Investigación.

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

0.4.1. Centros Españoles

- Dr. M. A. Villamañán y colaboradores. Laboratorio de Termodinámica. Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica. E.T.S. de Ingenieros Industriales. Universidad de Valladolid.
- Dra. M. J. Cocero y colaboradores. Dr. A. Cartón y colaboradores. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Valladolid.
- Dr. R. Bravo y colaboradores. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Santiago de Compostela.
- Dr. A. Lainez, Dr. J. A. R. Renuncio y colaboradores. Departamento de Química-Física I. Universidad Complutense de Madrid.
- Dr. S. Otín y colaboradores, Dr. C. Lafuente y colaboradores y Dr. P. Pérez. Departamento de Química-Física y Química Orgánica. Universidad de Zaragoza.
- Dra. C. Alonso Tristán. Departamento de Ingeniería Electromecánica. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Burgos.
- Dra. M^a Purificación Cuadrado Curto. Departamento de Química Orgánica. Universidad de Valladolid.

0.4.2. Centros Extranjeros

- Prof. J. -P. E. Grolier, A. H. Roux, G. Roux-Desranges, Prof. J. R. Quint y J. Y. Coxam. Laboratoire de Thermodynamique et Génie Chimique (URA/CNRS 434). Université Blaise-Pascal. Clermont-Ferrand (Francia).

- Prof. E. Wilhelm. Institut für Physikalische Chemie. Universität Wien. Viena (Austria).
- Prof. U. Domanska. Department of Chemistry. Physical Chemistry Division. Faculty of Chemistry. Warsaw University of Technology. Varsovia (Polonia).
- Prof. S. W. Campbell. Department of Chemical Engineering. University of South Florida. Tampa, Florida (Estados Unidos de América).
- Prof. J.-P. M. Trusler y Dr. A. Fenghour. Chemical Engineering and Chemical Technology Department. Imperial College. Londres (Reino Unido).
- Dr. N. Riesco. Department of Earth Science and Engineering. Imperial College. Londres (Reino Unido).
- Prof. J. Gmehling. Technische Chemie Department. Carl von Ossietzky Universität. Oldenburg (Alemania).
- Dr. I. Mozo. Universidad de Yachay. Imbabura (Ecuador).

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

0.5. La Presente Tesis Doctoral

La presente tesis doctoral contribuye a la extensa labor científica del *GETEF* tanto en su línea general de investigación como en varias de sus líneas específicas:

- Calibrado y puesta a punto del montaje para la determinación de permitividades en líquidos (Capítulo 2).
- Creación de un programa de control para la automatización del montaje anterior (Capítulo 2 y Apéndice A).
- Calibrado y puesta a punto del refractómetro *Bellingham+Stanley RFM970* (Capítulo 3).
- Calibrado y puesta a punto del densímetro y analizador de la velocidad del sonido *Anton Paar DSA-5000* (Capítulo 4).
- Calibrado y puesta a punto del microcalorímetro *Setaram MicroDSC-II* (Capítulo 5).
- Calibrado y puesta a punto del microcalorímetro *Tian-Calvet* (No reflejado en este trabajo¹).

¹Debido a los contratiempos sufridos al trasladarse los laboratorios a la nueva Facultad de Ciencias, hubo que rediseñar un sistema de aislamiento y control de la temperatura nuevo. Por ese motivo, no hubo tiempo de realizar medidas novedosas y no se ha reflejado en esta obra el trabajo realizado. Únicamente se realizaron medidas del sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno, a fin de corroborar el adecuado funcionamiento del nuevo montaje experimental.

- Estudio sistemático de mezclas (éter o poliéster) + (1-alcohol o alcano) y amina + 1-alcohol o + *n*-alcano.

Se han determinado las permitividades, índices de refracción, densidades, velocidades del sonido y capacidades caloríficas de las mezclas binarias investigadas (Capítulo 6).

Se han calculado las correspondientes propiedades de exceso y otras propiedades derivadas a partir de las medidas como la compresibilidad isoentrópica, el coeficiente de expansión térmica, el factor de correlación de Kirkwood, la polarización molar o la refracción molar (Capítulos 6 y 7).

0.6. Soporte Económico

La realización de esta tesis doctoral no hubiese sido posible sin la concesión por parte de la Junta de Castilla y León de una ayuda destinada a financiar la contratación de personal investigador de reciente titulación universitaria en el marco de la Estrategia Regional de Investigación Científica, Desarrollo Tecnológico e Innovación 2007-2013, cofinanciadas por el Fondo Social Europeo, según la ORDEN EDU/1933/2008, de 11 de noviembre.

Además, parte de la tesis doctoral fue desarrollada dentro de los proyecto de investigación del *GETEF*:

- «Investigación sobre la validez de la hipótesis de mezcla al azar en los sistemas alcohol + poliéster, + cetona, o + amida», referencia FIS2010-16957, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.
- «Determinación experimental de propiedades termodinámicas, dieléctricas y ópticas de mezclas líquidas con un componente polifuncional. Análisis estructural e interaccional. Efecto de proximidad», referencia FIS2007-61833, financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia.

1

INTRODUCCIÓN

Toutes choses sont dites déjà ;
mais comme personne
n'écoute, il faut toujours
recommencer.

(*André Gide, Le traité du Narcisse: Theorie du symbole.*)

1.1. Enfoque de la Tesis

La finalidad y la idea principal de este trabajo es que resultara útil no sólo al mundo científico en general, sino también al grupo de investigación y, sobre todo, a quienes tuvieran que continuar las líneas de investigación aquí abiertas y utilizar los equipos dispuestos al efecto. Es por ello que el enfoque de la presente Tesis es mayoritariamente experimental e instrumental.

En los años que ha durado se han puesto a punto dos técnicas nuevas, las de medida de la permitividad y del índice de refracción, las cuales nunca se habían utilizado en este grupo de investigación (pese a que son técnicas usuales en el campo). Además, se han perfeccionado técnicas existentes en el grupo o se han actualizado los programas que se utilizaban para controlar los aparatos y realizar las medidas en las mejores condiciones posibles.

Uno de los mayores problemas a los que se enfrenta el doctorando a lo largo de sus investigaciones es la discontinuidad en el relevo generacional. A menudo, una técnica de caracterización es implementada en un grupo de investigación mayoritariamente por una única persona dentro de su trabajo de fin de carrera, de máster, de doctorado, etc. Generalmente, esa persona ha dedicado tanto tiempo y esfuerzo a la puesta a punto, que conoce al detalle todos los aparatos implicados, todas sus configuraciones de hardware y de software y sus porqués.

Sin embargo, es difícil (además de muy tedioso) plasmar todo ese conocimiento adquirido en el correspondiente documento escrito del trabajo. La consecuencia es que la transmisión oral, de maestro a alumno, suele ser la forma en que lo aprende la persona que continúa dicho trabajo. Y se suele transmitir la forma correcta de hacer las cosas, no la gran cantidad de pruebas insatisfactorias que se llevaron a cabo y por que se desecharon.

El problema viene cuando la persona que continúa el trabajo no llega nunca a conocer o a poder interaccionar habitualmente con la persona que inició el procedimiento. Evidentemente, siempre hay alguien que conoce la técnica y como se lleva a cabo, pero no al nivel que la persona que la implementó. Entonces, cuando surge un problema poco habitual o el nuevo investigador tiene una idea de como podría mejorar o perfeccionar la técnica, acaba invirtiendo mucho tiempo en *reinventar la rueda* y descubrir que, quizás, también quien lo puso en marcha lo pensó pero lo descartó por algún motivo.

Es por ello que en el primer tramo de este volumen he intentado plasmar, en cada una de las técnicas, no sólo el fundamento teórico en que se basan sino también la implementación concreta que se ha llevado a cabo y, sobre todo, las dificultades encontradas y en que se han fundamentado las decisiones tomadas. Esto se notará en los Capítulos 2, 3, 4 y 5, correspondientes a la parte experimental de la medida de: Permitividades; Índices de Refracción; Densidades y Velocidades del Sonido; y de Capacidades Caloríficas.

En la segunda parte, se engloban los Capítulos 6 y 7, relativos a la exposición de los resultados experimentales de los sistemas estudiados y de la interpretación teórica de los mismos. Como se ha dicho, el estudio teórico es menos extenso en este trabajo que en algunos de los últimos trabajos del grupo, en los que se dispuso de más tiempo para la toma de datos y la interpretación al no tener que poner a punto nuevas técnicas de medida.

Asimismo, en el Apéndice A se encontrará un amplio manual del programa realizado para la medida de permitividades, tanto desde el punto de vista del programador como del usuario. Dicho programa se realizó con la idea de que fuera sencillo e intuitivo de utilizar, pero dada su complejidad y extensión, merece ser explicado con detalle para que quien pretenda continuarla y mejorarlo el día de mañana, ahorre mucho tiempo y esfuerzo.

Además, en el Apéndice B, se comentan los programas informáticos utilizados para todo este trabajo (tanto experimental como de redacción de este documento). Creo que puede ser un buen punto de partida y aportar información muy útil a futuros doctorandos (incluso aunque no sean de este campo).

1.2. Modelo de Mezcla Ideal

A fin de no extender aún más este trabajo, no se hará una amplia introducción teórica de la termodinámica y la física estadística implicadas en los procesos de equilibrio entre fases ni de los modelos de mezcla existentes en la Física y la Química Física.

En la última Tesis Doctoral del grupo [8, Capítulo 2], defendida por el Dr. Iván Alonso, puede encontrarse uno de los más amplios estudios al respecto (así como la recopilación de las obras de referencia más importantes).

Vamos a resumir aquí únicamente las fórmulas empleadas para calcular cada una de las propiedades de exceso expuestas en la segunda parte del trabajo y en los sistemas test de cada técnica. El empleo de las propiedades de exceso es una técnica común en este ámbito para estudiar las características de un sistema.

Como es sabido, esto consiste únicamente en considerar como debería ser la mezcla idealmente para esa propiedad a esa composición (a partir de los resultados obtenidos para los líquidos puros) y calcular la diferencia entre el valor real obtenido y el valor teórico de la mezcla ideal.

Estrictamente hablando, debería hablarse de propiedad molar de exceso cuando se calcula para una magnitud extensiva (X_m^E) y de incremento del valor real sobre el ideal (ΔX) cuando la magnitud X es intensiva. Sin embargo, sin querer entrar a debatir la mayor o menor conveniencia ni el trasfondo de dicha nomenclatura, en el presente trabajo hemos utilizado para todas las magnitudes el término «exceso» a fin de homogeneizar la representación, independientemente de la naturaleza intensiva o extensiva de la magnitud bajo estudio.

Además, como todos los sistemas aquí estudiados son binarios, es decir, formados únicamente por dos componentes, no vamos a reflejar las fórmulas para el caso general de n componentes.

Aún cuando es algo trivial, recordemos que la fracción molar de un componente en una mezcla se define como la relación entre el número de moles de ese componente y los moles totales existentes en la mezcla. Para el caso binario:

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad x_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (1.1)$$
$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

donde, evidentemente, los subíndices 1 y 2 hacen referencia al primer y segundo compuesto, respectivamente. x_1 y x_2 son las fracciones molares de cada componente; m_1 y m_2 las masas de ambos compuestos que existen en la mezcla y M_1 y M_2 sus correspondientes masas moleculares.

De esta forma, se puede calcular previamente la cantidad de sustancia de cada uno, n_1 y n_2 , explícitamente antes de calcular su fracción molar. Además, en este caso es de sobra conocido que $x_2 = 1 - x_1$, por lo que en realidad se pueden llevar a cabo todos los cálculos solamente con la fracción molar de uno de los componentes, usualmente y como se ha hecho en este trabajo, el primero.

Una vez conocida la fracción molar, es sencillo conocer la fracción molar de volumen (a menudo llamada únicamente fracción de volumen) si se conoce la densidad de los compuestos puros, ya que:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{V_1}{V_1 + V_2} & \phi_2 &= \frac{V_2}{V_1 + V_2} \\ \phi_1 &= \frac{\frac{n_1 \cdot M_1}{\rho_1}}{\frac{n_1 \cdot M_1}{\rho_1} + \frac{n_2 \cdot M_2}{\rho_2}} & \phi_2 &= \frac{\frac{n_2 \cdot M_2}{\rho_2}}{\frac{n_1 \cdot M_1}{\rho_1} + \frac{n_2 \cdot M_2}{\rho_2}}\end{aligned}\quad (1.2)$$

$$\phi_1 = x_1 \frac{V_{m,1}}{V_m^{id}}$$

$$\phi_2 = (1 - x_1) \frac{V_{m,2}}{V_m^{id}}$$

$$V_{m,1} = \frac{M_1}{\rho_1}$$

$$V_{m,2} = \frac{M_2}{\rho_2}$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones de volumen del primer y segundo compuesto, y V_1 y V_2 son los respectivos volúmenes que tendrían, por separado, esas cantidades de compuestos puros presentes en la mezcla. Esta definición de la fracción de volumen se calcula para una suposición de mezcla ideal, dado que el volumen total de mezcla del denominador es la suma de los volúmenes de ambos compuestos (y como sabemos, los volúmenes no son aditivos). Así, se puede calcular para cualquier sistema binario sin saber la densidad de la mezcla a esa temperatura (y presión) en todo el rango de composiciones (o, equivalentemente, el volumen molar de exceso). ρ_1 y ρ_2 son las densidades de ambos compuestos puros a esa temperatura (y presión); $V_{m,1}$ y $V_{m,2}$, los correspondientes volúmenes molares para esos líquidos; y V_m^{id} , el volumen molar ideal de la mezcla. Por supuesto, no es necesario calcular ambas fracciones de volumen puesto que $\phi_2 = 1 - \phi_1$.

Habitualmente se indica con los superíndices ⁰ o ^{*} cuando una propiedad se está refiriendo a un líquido puro, pero aquí no es estrictamente necesario porque todo lo que tiene los subíndices 1 o 2 siempre se refiere al valor de esa propiedad para ese compuesto puro.

En los capítulos correspondientes a cada técnica de medida empleada (permitividad, índice de refracción, densidad, velocidad del sonido y capacidad calorífica), se explica como se obtiene dicho valor a partir de los datos aportados por el aparato o aparatos

del montaje experimental. Sin embargo, en el caso del la densidad y la velocidad del sonido (Capítulo 4), lo interesante no son realmente esas propiedades y sus excesos sino otras derivadas a partir de ellas como el volumen molar o la compresibilidad isoentrópica, cuyas formas de calcularse se van a resumir aquí a fin de que todos los excesos y las formas de calcularlos se encuentren agrupados en el mismo sitio de esta obra.

Evidentemente, el volumen molar real de la mezcla se calcula mediante:

$$V_m = \frac{m_1 + m_2}{\rho}$$

$$V_m = \frac{x_1 \cdot M_1 + (1 - x_1) \cdot M_2}{\rho}$$

(1.3)

donde ρ representa la densidad real (experimental) de la mezcla binaria y V_m , su volumen molar.

El coeficiente de dilatación térmica, α , se define como:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (1.4)$$

y para llevar a cabo su cálculo, se utilizan medidas de la densidad a tres temperaturas muy cercanas (en nuestro caso 293,15 K, 298,15 K y 303,15 K) a fin de aproximar su variación con la temperatura mediante la pendiente de la recta de ajuste a la temperatura central (en nuestro caso 298,15 K).

Por su parte, la compresibilidad isoentrópica, κ_S , se halla a través de la ecuación de *Newton–Laplace*:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho} \underbrace{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S}_{u^{-2}} = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \quad (1.5)$$

Estamos ya en disposición de reflejar las ecuaciones empleadas para el valor ideal de mezcla para cada una de las propiedades estudiadas a cada concentración. Algunas de ellas han de ser calculadas a partir de la composición de la mezcla en fracción molar y otras en fracción de volumen. Esto no impide luego que los excesos de dichas propiedades puedan representarse en una gráfica en función de cualquiera de las dos variables de composición. Lo único que fijan las siguientes ecuaciones es el valor que se toma como ideal según el modelo habitualmente utilizado en la literatura.

Entonces, tenemos las siguientes definiciones para las propiedades de mezcla ideal usadas:

- Volumen molar ideal:

$$V_m^{\text{id}} = x_1 \cdot V_{m,1} + (1 - x_1) \cdot V_{m,2} \quad (1.6)$$

- Capacidad calorífica molar ideal a presión constante:

$$C_{p,m}^{\text{id}} = x_1 \cdot C_{p,m,1} + (1 - x_1) \cdot C_{p,m,2} \quad (1.7)$$

- Coeficiente de dilatación térmica ideal:

$$\alpha^{\text{id}} = \phi_1 \cdot \alpha_1 + (1 - \phi_1) \cdot \alpha_2 \quad (1.8)$$

- Compresibilidad isoterma ideal:

$$\kappa_T^{\text{id}} = \phi_1 \cdot \kappa_{T,1} + (1 - \phi_1) \cdot \kappa_{T,2} \quad (1.9)$$

- Compresibilidad isoentrópica ideal:

$$\kappa_S^{\text{id}} = \kappa_T^{\text{id}} - \frac{T \cdot V_m^{\text{id}} \cdot (\alpha^{\text{id}})^2}{C_{p,m}^{\text{id}}} \quad (1.10)$$

- Velocidad del sonido ideal:

$$u^{\text{id}} = \frac{1}{\sqrt{\kappa_S^{\text{id}} \cdot \rho^{\text{id}}}} = \frac{1}{\left[\left(\kappa_T^{\text{id}} - \frac{T \cdot V_m^{\text{id}} \cdot (\alpha^{\text{id}})^2}{C_{p,m}^{\text{id}}} \right) \cdot \left(\frac{x_1 \cdot M_1 + (1 - x_1) \cdot M_2}{V_m^{\text{id}}} \right) \right]^{1/2}}$$

- Permitividad dieléctrica relativa ideal:

$$\varepsilon_r^{\text{'id}} = \phi_1 \cdot \varepsilon_{r,1}^{\text{'}} + (1 - \phi_1) \cdot \varepsilon_{r,2}^{\text{'}} \quad (1.11)$$

- Índice de refracción ideal:

$$n_D^{\text{id}} = \left[\phi_1 \cdot n_{D,1}^2 + (1 - \phi_1) \cdot n_{D,2}^2 \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

Evidentemente, para cada magnitud X determinada experimentalmente se calcula la correspondiente propiedad de exceso, X^E , a partir de cada una de las definiciones anteriores del valor ideal X^{id} , mediante:

$$X^E = X - X^{\text{id}} \quad (1.13)$$

Encontraremos por tanto, a lo largo de las páginas de este volumen: V_m^E , $C_{p,m}^E$, α^E , κ_S^E , u^E , $\varepsilon_r^{\text{'E}}$ y n_D^E .

Por supuesto, el valor experimental y el ideal son los correspondientes en cada punto a cada concentración concreta, utilizando la fracción molar o de volumen según

corresponda. Sin embargo, al ser la relación entre fracción molar y fracción de volumen biunívoca, puede representarse ese exceso a cada concentración en función de la variable deseada (como ya hemos mencionado).

A fin de comparar mejor los resultados obtenidos entre distintas propiedades para los mismos sistemas, se han representado todas las propiedades de exceso de este trabajo en función de la fracción molar, a excepción de los gráficos relativos a los excesos del *factor de Kirkwood* y de la *Polarización Molar* (que se encuentran en el Capítulo 7).

El motivo para esta elección ha sido, principalmente, la mejor visualización de esos datos en fracción de volumen (dado que en fracción molar se solapaban más). Incluso es más habitual encontrarlos representados así en la literatura, puesto que facilita la interpretación de los resultados al tratarse de una variable más natural para el estudio de dichas propiedades.

1.3. Ajuste de los Datos a Curvas de Exceso

Como viene siendo habitual en el ajuste de este tipo de propiedades, los datos correspondientes a los excesos de cada magnitud medida se han ajustado (para cada conjunto de datos) a un polinomio del tipo *Redlich–Kister* (*R–K*). Una explicación profusa de la conveniencia y justificación de este tipo de ajustes (además de cuando no son acertados), puede encontrarse en la Tesis del Dr. Iván Alonso [8, Sección 2.3.7]. Vamos a mencionar a continuación las ecuaciones implicadas y los criterios utilizados para decidir el número de parámetros empleados.

Como bien menciona el Dr. Alonso, fue Guggenheim [9] quien sugirió que la energía libre de Gibbs molar de exceso de una mezcla binaria podía ajustarse de manera muy adecuada a un polinomio formalmente idéntico a lo que se conoce hoy día como ajuste *R–K*. Después, Redlick y Kister [10] propusieron la extensión de dicho polinomio a los sistemas multicomponente y ha quedado para ellos el reconocimiento en la literatura.

Sea como fuere, la propiedad de exceso X^E de un sistema binario puede ajustarse, en general, de manera adecuada a un polinomio de grado n según la forma:

$$X^E = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{i=0}^{i=n} A_i \cdot (x_1 - x_2)^i = x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot \sum_{i=0}^{i=n} A_i \cdot (2 \cdot x_1 - 1)^i \quad (1.14)$$

A fin de utilizar un criterio objetivo para la elección del número de parámetros realmente significativos y justificados, es común utilizar el conocido como *Test-F*. Dicho método puede encontrarse en cualquier texto de tratamiento de datos como [11], así como en la Tesis del Dr. Alonso [8, Apéndice 3].

Consiste, de manera muy simplificada, en ver si la mejoría en la reducción de las distancias cuadráticas medias de los puntos a la curva y, por tanto, de la varianza

es estadísticamente significativa por encima de un valor previamente fijado. En el caso de este trabajo, se ha considerado la adición de un nuevo parámetro cuando la probabilidad de que sea significativo es del 99,5% o superior (salvo quizás algún caso muy excepcional donde el valor era muy cercano y la curva mejoraba apreciablemente con la introducción de un parámetro adicional). Un criterio rápido, aunque no necesariamente cierto siempre, resulta de comprobar que cuando añadir un parámetro más es significativo, la desviación estándar del ajuste se reduce a la mitad o menos (en la gran mayoría de los casos).

PARTE I.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES E INSTRUMENTACIÓN

2

MEDIDA DE PERMITIVIDADES

I have also a paper afloat, with an electromagnetic theory of light, which, till I am convinced to the contrary, I hold to be great guns.

(James Clerk Maxwell, carta a C. H. Cay.)

2.1. Fundamento Teórico

2.1.1. Electromagnetismo Aplicado a Medios Dieléctricos.

No pretendiendo convertir este apartado en un tratado de electromagnetismo, conviene no obstante recordar algunas cosas acerca de la permitividad — denominada a veces como permitividad dieléctrica o impropiamente constante dieléctrica (ya que es «tan constante» que varía con la temperatura, la presión, la frecuencia e incluso, en determinados sólidos cristalinos, con la dirección) —. Pueden encontrarse los conceptos a continuación expuestos en obras generales de electromagnetismo como [12] o en obras más especializadas en física de dieléctricos como [13, 14].

La permitividad absoluta ($\vec{\varepsilon}$) es la relación que existe entre el campo eléctrico aplicado (\vec{E}) y la respuesta que se obtiene en un medio material, es decir, el campo de desplazamiento eléctrico (\vec{D}). De manera general y estrictamente hablando, esta relación sería tensorial ($\vec{D} = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{E}$) como ya hemos indicado al decir que puede depender de la dirección. Sin embargo, en la mayoría de los casos y aún más hablando de líquidos, podemos suponer que el medio se comporta de manera isótropa y que la permitividad es un escalar, es decir:

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

Lejos de ser una constante, depende entre otras cosas de la temperatura T y la frecuencia f (o bien de la frecuencia angular $\omega = 2\pi f$), como ya hemos dicho. Es por ello que podríamos expresarla como $\varepsilon = \varepsilon(T, \omega)$. Sin embargo la dependencia con la frecuencia suele ser expresada con la misma idea de los fasores de la teoría de circuitos y tratada como una magnitud compleja. Sin entrar en detalles¹, para un campo eléctrico armónico obtendríamos:

$$\begin{aligned} D &= \hat{\varepsilon}(\omega) \cdot E \\ D_0 e^{-i\omega t} &= \hat{\varepsilon}(\omega) \cdot E_0 e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde evidentemente D_0 y E_0 son las amplitudes de los campos eléctrico y desplazamiento eléctrico, respectivamente y ω es la frecuencia angular de variación del campo. Entonces la permitividad compleja nos quedaría expresada como:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.3)$$

siendo $\varepsilon'(\omega)$ la componente real de la permitividad y $\varepsilon''(\omega)$ la parte imaginaria, la cual suele relacionarse con las pérdidas (dissipación de energía en el medio). A efectos prácticos, suele ser más útil para trabajar definir la permitividad relativa ε_r :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

donde $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ representa la permitividad del vacío (la cual sí es constante puesto que al no haber materia no puede existir una temperatura ni depender de la frecuencia). Dividiendo entonces (2.3) entre la correspondiente permitividad del vacío y simplificando la nomenclatura, obtenemos:

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon_0} + i \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0} = \varepsilon'_r(\omega) + i\varepsilon''_r(\omega) \quad (2.5)$$

Para entender por qué la parte imaginaria, $\varepsilon''(\omega)$, se relaciona con las pérdidas, hay que recurrir a las *Leyes de Maxwell*, en concreto a la *Ley de Ampere* generalizada a medios materiales:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J}_{\text{total}} \quad (2.6)$$

siendo evidentemente \vec{H} la excitación magnética y \vec{J} la densidad de corriente eléctrica real debida al movimiento de las cargas «libres», es decir, que pudieran moverse

¹Estrictamente hablando, el estudio detallado del comportamiento se hace en el dominio del tiempo para el caso de un estímulo general y posteriormente se llega al dominio de la frecuencia con una transformada de Laplace suponiendo que el campo es armónico y estamos en el régimen estacionario.

por el medio como en un conductor ideal. Por tanto, el término $\partial\vec{D}/\partial t$ podríamos decir que tiene en cuenta la contribución aparente debida al movimiento de las cargas «ligadas» presentes en el medio. Idealmente, en el caso que nos ocupa (el estudio de medios dieléctricos), no debería existir corriente real en el dieléctrico y, aplicando (2.6) a (2.2), obtendríamos en la misma notación de fasores:

$$J_{\text{total}} = -i\omega\epsilon'(\omega) \cdot E + \omega\epsilon''(\omega) \cdot E \quad (2.7)$$

Se aprecia entonces que la componente real de la permitividad, $\epsilon'(\omega)$, contribuiría a la componente imaginaria de la densidad de corriente, es decir, a una acumulación temporal de energía del campo electromagnético en el material (de igual manera que un condensador o una autoinducción ideal representan una acumulación de energía que el circuito devuelve desfasada, en la teoría de circuitos). La parte imaginaria de la permitividad, $\epsilon''(\omega)$, se convierte entonces en la parte real de la densidad de corriente y, por tanto, en las pérdidas de energía en el material (usando el mismo símil de la teoría de circuitos, como se comporta una resistencia). Es por ello que bajo las condiciones normales de experimentación, es decir, esencialmente campos no muy intensos (para los que la ruptura dieléctrica del medio quede muy lejana), se asocia una cierta conductividad (eléctrica) $\sigma(\omega) = \omega\epsilon''(\omega)$ al dieléctrico real de modo que la ecuación anterior queda reducida a:

$$J_{\text{total}} = -i\omega\epsilon'(\omega) \cdot E + \sigma(\omega) \cdot E \quad (2.8)$$

Consecuentemente, esta conductividad no provendría del movimiento de cargas a lo largo del material como en un cable conductor, sino que daría cuenta de los procesos de relajación que se producen en el medio como resultado de intentar seguir el campo electromagnético en función de la frecuencia de trabajo a la que nos encontramos (movimiento de los iones, rotación de los dipolos, desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio, desplazamiento instantáneo de la nube de electrones, etc).²

Lo habitual en la literatura es simplificar la notación y además definir, por conveniencia, la permitividad como:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.9)$$

siendo

²En realidad, como ocurre siempre en la Física, los dieléctricos ideales no existen, al igual que tampoco existen los conductores ideales ni los mundos sin rozamiento (¡ni los queremos para vivir!). Por tanto, si existe una pequeña contribución a la densidad de corriente debida al movimiento real de las cargas a lo largo del dieléctrico. En este caso, en la ecuación

$$J_{\text{total}} = -i\omega\epsilon' \cdot E + \sigma \cdot E$$

la conductividad σ sería una especie de conductividad efectiva que englobaría tanto la contribución del movimiento de las cargas como los efectos disipativos.

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega} \quad (2.10)$$

Finalmente, la permitividad relativa resultaría ahora:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \\ \varepsilon_r &= \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Esta última forma es la más útil para relacionar la permitividad del líquido problema con las medidas que obtenemos con nuestro montaje experimental, como veremos en el siguiente apartado.

2.1.2. Medida de la Permitividad con un Condensador

La ecuación que relaciona la capacitancia C de un condensador ideal de placas planas paralelas, con sus características geométricas y las propiedades del dieléctrico que contiene, bajo un campo armónico y en régimen estacionario es:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2.12)$$

donde A es el área de sus placas y d la distancia que las separa. ε evidentemente es la permitividad del dieléctrico que llena el espacio entre sus placas. Entonces, conectando dicho condensador a nuestro analizador, obtendríamos la impedancia Z :

$$Z = -i \frac{1}{\omega C} \quad (2.13)$$

y podríamos calcular la permitividad que nos interese sin más que conocer la distancia entre placas, su área y la frecuencia a la que nuestro analizador está midiendo la impedancia. El problema es que no resulta práctico medir con la precisión requerida la distancia entre placas (y en nuestro caso, teniendo que contener un líquido y con el diseño de la celda de medida, ni siquiera es factible). No obstante, podemos recurrir a un truco si somos capaces de mantener la distancia entre placas. Resulta evidente que si el espacio entre placas de ese mismo condensador estuviera vacío:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.14)$$

y que podríamos calcular entonces la permitividad relativa ε_r de nuestro medio problema si fuéramos capaces de medir primero con el condensador en vacío y luego lleno del dieléctrico, sin más que fijarnos en que:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad (2.15)$$

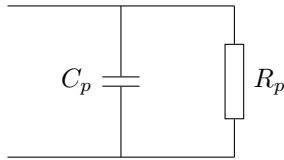


Figura 2.1.: Modelo del condensador real como condensador y resistencia ideales en paralelo.

En nuestro caso, podríamos ensamblar las dos mitades de que consta la celda y medir primero en vacío y rellenarla luego del líquido que deseáramos por la abertura correspondiente sin necesidad de variar la distancia entre sus placas. Ahora bien, todas estas ecuaciones serían válidas en el caso de que tanto el condensador, como el dieléctrico, fueran ideales y de que efectivamente pudiéramos efectuar un vacío entre nuestras placas que, además, no afectara a la distancia que las separa.

Veamos como se realiza el paso a la realidad:

- Hacer vacío sería factible, pero operacionalmente difícil y poco práctico. Por suerte, la permitividad de un gas a baja presión es prácticamente la misma que la del vacío. Por tanto, el aire a presión atmosférica y si la humedad no es excesivamente alta, debería de tener una permitividad suficientemente parecida a ϵ_0 dentro de la precisión de medida de los aparatos y del montaje.³
- Podemos modelar el condensador real lleno de un dieléctrico real que medimos con nuestro analizador de impedancias, como un condensador ideal (C_p) asociado en paralelo con una resistencia ideal (R_p), de manera que ésta última de cuenta de la pequeña conductividad del dieléctrico real.

El circuito con el que modelaremos entonces la impedancia que mida nuestro analizador se muestra en la Figura 2.1 :

Podríamos calcular el valor de estos componentes (R_p y C_p) a partir de la impedancia medida teniendo en cuenta que para ese circuito en paralelo, la impedancia equivalente Z_p es:

$$Z_p = \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i\omega C_p} \quad (2.16)$$

Fijémonos ahora en que para el caso ideal, podríamos expresar la permitividad relativa ϵ_r en función de las impedancias medidas en vacío (Z_0) y con el dieléctrico problema (Z) simplemente teniendo en cuenta (2.13) y (2.15):

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{-i\frac{1}{\omega Z}}{-i\frac{1}{\omega Z_0}} = \frac{Z_0}{Z} \quad (2.17)$$

³Incluso si fuera necesario podría usarse nitrógeno seco o algún gas noble para que su permitividad fuera aún mas cercana a ϵ_0 , si bien, no es la mayor fuente de error.

Supongamos entonces que en el caso real podemos hacer lo mismo y que en ese caso obtendríamos la permitividad relativa compleja deducida en (2.11) particularizando (2.16) para el caso de la medida con aire (Z_0) y de la medida con el dieléctrico que nos interese (Z_p). En ese caso tendríamos:

$$Z_0 = \frac{1}{\frac{1}{R_0} + i\omega C_0} \quad Z_p = \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i\omega C_p} \quad (2.18)$$

En el supuesto de que la medida de Z_0 la hiciéramos con vacío y no con aire, idealmente la resistencia en paralelo R_0 debería de ser infinita para reflejar que efectivamente no hay conducción entre las placas del condensador a través del vacío. Aún en el caso real, esta resistencia es tan alta (en torno a los $G\Omega$) a las frecuencias de trabajo de la celda (hasta 30 MHz) que podemos considerar que $1/R_0 \approx 0$ y entonces obtenemos:

$$\varepsilon_r = \frac{Z_0}{Z_p} = \frac{\frac{1}{i\omega C_0}}{\frac{1}{R_p} + i\omega C_p} = \frac{C_p}{C_0} - i\frac{1}{\omega C_0 R_p} \quad (2.19)$$

Podemos hacer aún mas si tenemos en cuenta que es posible relacionar C_0 con las geometría del condensador mediante (2.14) y comparar la ecuación que acabamos de obtener para la permitividad relativa con la que obtuvimos en (2.15), es decir:

$$\varepsilon_r = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 A} - i\frac{d}{\omega \varepsilon_0 A R_p} \quad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} - i\frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.20)$$

Una rápida inspección nos permite darnos cuenta de que entonces:

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{A} \quad \sigma = \frac{d}{R_p A} \quad (2.21)$$

Si recordamos que la resistividad (eléctrica) ρ en un material (homogéneo y de sección constante) por el que circula una corriente, se define a partir de la sección perpendicular a la corriente (A), del espesor del material (d) y de la resistencia total de la muestra (R) como:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (2.22)$$

La conductividad σ es la inversa de la resistividad, es decir, $\sigma = 1/\rho$, así que efectivamente el modelo se comporta de manera consecuente y el dieléctrico real conforme a una conductividad efectiva como si lo atravesara la densidad de corriente dada por (2.8).⁴

⁴Podríamos haber llegado al mismo resultado de (2.19) partiendo de (2.11) postulando que ε' daría cuenta del comportamiento ideal, que el vacío se comporta como ideal y que la conductividad del medio sería la que viene dada por la geometría del problema y la resistencia en paralelo R_p

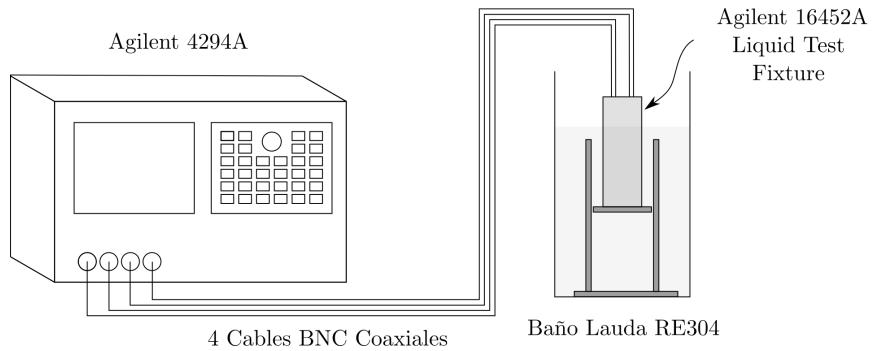


Figura 2.2.: Esquema del montaje utilizado para la determinación de las permitividades (en líquidos).

2.2. Dispositivo Experimental

El montaje general que se ha usado para la determinación experimental de las permitividades puede observarse en la Figura 2.2, y consta esencialmente de:

- Analizador de impedancias *Agilent 4294A*
- Celda de medida de permitividades en líquidos *Agilent 16452A*
- 4 Cables de conexión coaxiales
- Baño termostático *Lauda RE304*

Estos elementos se explicarán detalladamente a continuación en sus correspondientes apartados.

2.2.1. Analizador de Impedancias *Agilent 4294A*

La designación oficial de *Agilent*⁵ para este equipo de medida es *4294A Precision Impedance Analyzer, 40 Hz to 110 MHz*. Evidentemente se trata a grandes rasgos de

de nuestro modelo eléctrico del condensador, es decir:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon' = \frac{C_p d}{A} \\ \varepsilon_0 = \frac{C_0 d}{A} \\ \sigma = \frac{d}{R_p A} \end{array} \right\} \rightarrow \varepsilon_r = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{\frac{C_p d}{A}}{\frac{C_0 d}{A}} - i \frac{\frac{d}{R_p A}}{\omega \frac{C_0 d}{A}} = \frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \quad (2.23)$$

Sin embargo, la manera deductiva planteada se antoja mucho mejor para la comprensión de los procesos implicados, las simplificaciones realizadas y si son o no razonables.

⁵En el año 2013, la compañía *Agilent Technologies* se dividió en dos empresas, de manera que la parte de equipamiento electrónico de medida pasó a ser la empresa *Keysight Technologies*. Es por ello que si se busca actualmente la información de cualquiera de los equipos aquí mencionados, aparecerán con el nombre de *Keysight* en vez de *Agilent*, aunque por suerte, mantienen las mismas denominaciones. Como curiosidad adicional, no es la primera vez que esta empresa se escinde, ya que la propia *Agilent* es una «spinoff» que se realizó en 1999 de la división de apa-



Figura 2.3.: Frontal y parte trasera del Analizador de Impedancias *Agilent 4294A*.

un equipo para la determinación precisa de impedancias en un rango muy amplio, desde frecuencias bajas (40 Hz) hasta frecuencias relativamente elevadas (110 MHz). Podemos ver en la Figura 2.3 el frontal de dicho modelo y su parte trasera.

Puede parecer sorprendente referirse a 10^8 Hz como una frecuencia «relativamente elevada» y no como frecuencias altas, ya que caen en el rango de las ondas de radio *VHF* (*Very High Frequency*) o *UHF* (*Ultra High Frequency*). Sin embargo, pensemos que un «vulgar» microondas trabaja a 2,45 GHz ($\sim 10^9$ Hz) y nuestro espectro visible cae en torno a los 400 THz ($\sim 10^{14}$ Hz) y que los materiales tienen propiedades dieléctricas muy interesantes aún en esos rangos. Por no hablar de los rayos X ($> 10^{16}$ Hz) o los rayos gamma ($> 10^{19}$ Hz) — si bien es cierto que la interacción entre la materia y la radiación a estas últimas frecuencias es ínfima —.

Dado que es un equipo comercial no entraremos a detallar todas sus opciones, usos, conexiones disponibles, etc. y solamente nos centraremos en lo más interesante en nuestro caso. El lector interesado puede encontrar información exhaustiva en los manuales del aparato [15, 16] y en la página web de *Agilent* del producto buscando por *4294A*.

El aparato está diseñado para realizar medidas a cuatro hilos y para ello cuenta en su frontal con cuatro conectores *BNC* hembra (designados como *LCUR*, *LPOT*, *HPOT* y *HCUR*) para la conexión del dispositivo de medida que nos interese. Sin entrar en excesivo detalle, la técnica de cuatro hilos consiste en utilizar dos pares de electrodos distintos, Figura 2.4, para determinar una impedancia:

Electrodos *CUR* Del inglés «*current*». Evidentemente son los usados internamente por el aparato para la determinación de la corriente.

Electrodos *POT* Del inglés «*potential*». Lógicamente serán los utilizados para medir la diferencia de potencial o, comúnmente, voltaje. De aquí vendría también

tos de medida de *HP* (*Hewlett-Packard*). Seguramente por eso todos sus equipos acostumbran a venir provistos de conectores de comunicación *IEEE-488*, comúnmente conocido *GPIB* (*General Purpose Instrumentation Bus*), que fue un estándar basado en el *HPIB* (*Hewlett-Packard Interface Bus*) que *HP* creó para sus equipos en la década de los 60.

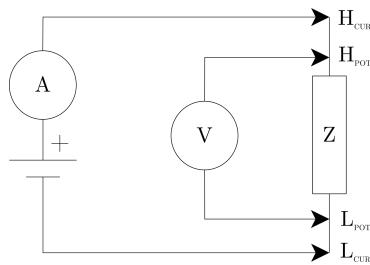


Figura 2.4.: Método de «4 hilos» de medida de impedancias.

el que unos terminales se denominen L (de «*low potential*») y otros H (de «*high potential*»). Aunque estrictamente esto sólo tendría sentido en corriente continua, se generaliza aún en corriente alterna para poder nombrar los terminales con un sentido más físico que si fueran 1, 2, 3 y 4 o A, B, C y D.

Este método proporciona una medida más correcta y precisa de los valores reales, sobre todo para valores de la impedancia muy pequeños (donde la impedancia de los propios cables puede no ser despreciable) o a frecuencias elevadas (donde no se puede aplicar teoría de circuitos y el plano de medida pueda ser importante).

En la terminología de *Agilent*, los dispositivos de medida son llamados «*fixtures*» y disponen comercialmente de *fixtures* para la determinación de la impedancia de distintos «*DUT*» (*Device Under Test*). Dependiendo de que estemos interesados en medir y sobre todo de la frecuencia a la que deseemos la medida, necesitaremos un «*fixture*» u otro. Cada *fixture* colleva su propia configuración de conexión para la medida, bien en configuración de 4 hilos o de 2 hilos (puenteando las entradas dos a dos). Incluso por qué no, podríamos diseñar nuestro propio *fixture* y conectarlo al aparato en alguna de las dos configuraciones citadas.

De manera resumida, (disponiendo del *fixture* necesario) nuestro equipo podría usarse para medir:

- Impedancia de dispositivos eléctricos y electrónicos (resistencias, condensadores, bobinas, etc.).
- Impedancia de dispositivos *SMD* (*Surface Mount Device*).
- Permeabilidad magnética de sólidos.
- Permitividad dieléctrica de sólidos.
- Permitividad dieléctrica de líquidos.

Resulta evidente a la vista de la presente tesis que nosotros disponemos de la última de las celdas, denominada por *Agilent* como *16452A*, explicada en la siguiente sección.

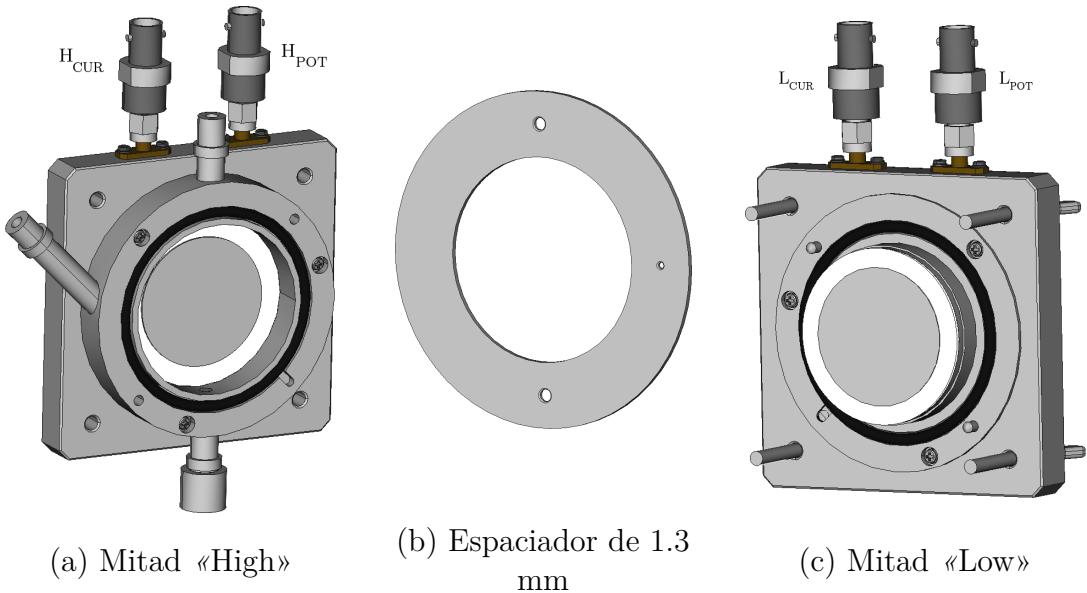


Figura 2.5.: Representación de las partes fundamentales de la Celda de Medida de Permitividades en Líquidos (*Agilent 16452A*).

2.2.2. Celda de Medida de Permitividades en Líquidos **Agilent 16452A**

Denominada por *Agilent* como *16452A Liquid Test Fixture*, esta celda de permitividades es, en esencia, un condensador de placas paralelas muy bien diseñado y manufacturado. Según el fabricante, permite realizar medidas entre los 20 Hz y los 30 MHz en un rango de temperaturas que va desde -20 a +125 °C. Podemos ver una recreación de la celda en la Figura 2.5, con algunos de los renderizados del modelo detallado que se hizo de la misma a ordenador.

Como se aprecia, la celda consta principalmente de dos mitades que se ensamblan mediante unos tornillos terminados en palomillas. Asimismo, dispone de unos discos (espaciadores) con sección de corona circular de distintos espesores, que permiten variar la distancia entre placas y el volumen de muestra contenido en la celda, en función de cual de ellos elijamos. Asimismo, para que las uniones entre las dos mitades y el espaciador no tengan pérdidas, cada una de las mitades de la celda tiene un rebaje donde se alojan unas juntas tóricas que aseguran la hermeticidad del conjunto.

Los espesores de los cuatro espaciadores provistos por *Agilent* con la celda, así como las características de la celda ensamblada con cada uno de ellos se resume en el Cuadro 2.1 (extraída del manual de la celda [17]).

Una vez ensambladas todas las partes, la celda tiene la apariencia que se muestra en la Figura 2.6. En la misma, se ha simulado como quedaría el líquido de muestra introducido si pudiéramos cortarla por la mitad, por el plano vertical perpendicular

2.2 Dispositivo Experimental

Espesor del Espaciador	1,3 mm	1,5 mm	2,0 mm	3,0 mm
Distancia entre placas \pm	$0,3 \text{ mm} \pm 12 \mu\text{m}$	$0,5 \text{ mm} \pm 12 \mu\text{m}$	$1,0 \text{ mm} \pm 12 \mu\text{m}$	$2,0 \text{ mm} \pm 12 \mu\text{m}$
Repetitibilidad de ensamblado				
Volumen de líquido necesario	3,4 ml	3,8 ml	4,8 ml	6,8 ml
Capacitancia (C_0) de la celda con aire	$34,9 \text{ pF} \pm 25 \%$	$21,2 \text{ pF} \pm 15 \%$	$10,9 \text{ pF} \pm 10 \%$	$5,5 \text{ pF} \pm 10 \%$

Table 2.1.: Características estándar de la celda de permitividades *Agilent 16452A*.

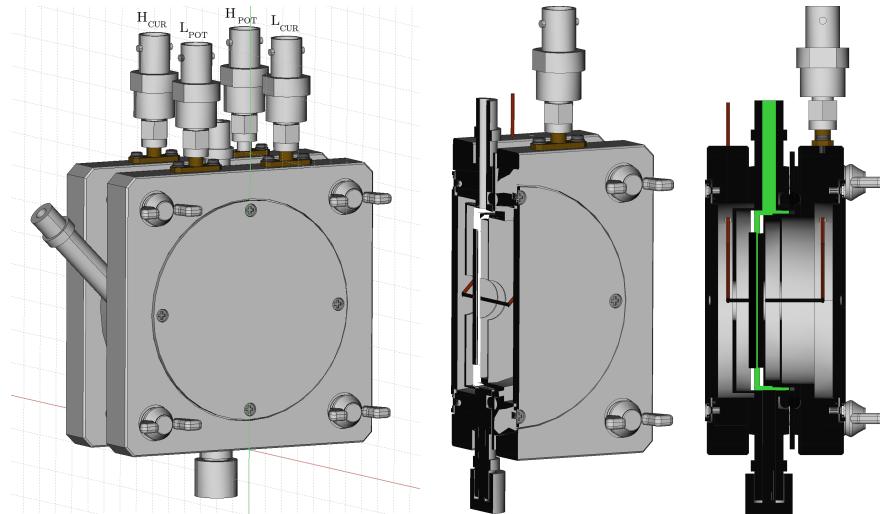


Figura 2.6.: Celda ensamblada con el espaciador de 1,3 mm y cortes de la misma, donde se aprecia el espacio ocupado por el líquido, las placas del condensador y los electrodos soldados a ellas.

a la cara que se ve más cercana.

Como se deduce de los datos provistos por el fabricante (Cuadro 2.1) y se aprecia en la Figura 2.6, la distancia entre ambas placas es ínfimo (0,3 mm) con el espaciador más pequeño, lo que es perfecto para que el condensador sea más parecido a uno ideal. Sin embargo, la cantidad de líquido problema que queremos medir es menor, lo que hace que cualquier problema como una mota de polvo, una fibra o sobre todo, una burbuja de aire⁶ que puedan estar entre las placas en el momento de la medida, nos resulten en un error mayor con respecto a la permitividad real del líquido que

⁶El efecto de las burbujas es bastante notorio cuando se caracterizan líquidos relativamente viscosos, de manera que por mucho cuidado que se tenga y muy despacio que se haga el llenado de la celda, se corre el riesgo de que se forme alguna y se quede adherida a una de las placas o entre ambas. Evidentemente, cuanto menor sea la distancia entre placas, más sencillo es que esto

estemos midiendo en ese momento. Es por ello que a tras haber realizado pruebas con todos los espaciadores y con líquidos puros de permitividades dieléctricas bien caracterizadas en la bibliografía, termináramos decidiéndonos por usar el espaciador mas ancho (3 mm) de los cuatro provistos.

2.2.2.1. Modificaciones Realizadas

El dispositivo tal y como lo vende *Agilent* consta, una vez montado, de un volumen a llenar con el líquido que deseemos y de tres agujeros: uno inferior para vaciar el líquido una vez terminada la experiencia, otro lateral para llenar la celda con nuestro líquido y otro superior para que pueda salir el aire mientras la llenamos y nuestro líquido lo desplace. El *kit* provisto por el fabricante consta de un tapón-tornillo para roscarlo en el agujero inferior y poder llenar entonces nuestra celda en posición vertical. No se provee ningún accesorio adicional para sellar los otros dos agujeros, dado que así se aseguran de que no se produce dentro del condensador ninguna sobrepresión que pueda forzarlo a que varíe la distancia entre sus placas y, sobre todo, que no se produzca una deflagración sin posibilidad de salida si el líquido introducido es volátil y explosivo.

Sin embargo, las primeras pruebas realizadas demostraron la inviabilidad de llevar a cabo las medidas de esta manera, ya que muchos de los líquidos que nos interesa estudiar son demasiado volátiles como para dar una medida con la precisión y estabilidad que queremos exigir al aparato. Para poder asegurar entonces que el líquido dentro de la celda estaba termostatado adecuadamente dentro del error admisible por nosotros en la temperatura, necesitábamos cerrar sendos agujeros. Se intentó buscar o fabricar entonces unos tapones de un material similar al de la celda pero, por desgracia, la rosca y los tamaños de dichos cilindros no seguían los estándares habituales (seguramente adrede, dado el desproporcionado precio al que vende el fabricante un tapón de repuesto).

La solución entonces fue fabricarnos nuestros propios tapones en un material adecuado. Se pensó entonces en el *PTFE* (i.e. *Teflón*) dada su conocida cualidad de ser prácticamente inerte, pero al final el tapón lateral (el cual va roscado, como el inferior), se hizo de *Nylon*⁷. Esto fue debido a que era más sencillo conseguir una barra de este material del espesor adecuado para poder realizarla un agujero y poder

sucedía, por lo que se sospecha que pudo ser el motivo de la mayor desviación de los resultados de alguna de las medidas de prueba que se hicieron inicialmente, respecto a la bibliografía. Sucedía por ejemplo con el agua y algunos alcoholes de cadena más larga como el 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol y 1-Decanol al usar el espaciador de 1,3 mm y mejoró cuando se usó el de 3 mm.

⁷Tampoco debe suponer una preocupación que dichos tapones sean de *Nylon* en vez de *Teflón* debido a que el primero es muy resistente a los alcoholes, cetonas y los hidrocarburos aromáticos, que son los líquidos con los que trabajamos y únicamente se deshace con ácidos fuertes, grasas, aceites y halógenos, los cuales no son utilizados en nuestras caracterizaciones. Como punto a favor, el *Nylon* tiene una resistencia mecánica superior.

fabricar la rosca usando directamente la celda como macho de roscar (habida cuenta de la inexistencia de un macho de roscar comercial de esa medida y la relativa dureza de la aleación de la celda con respecto al *Nylon*). El tapón superior fue fresado a la medida adecuada debido a que es liso, al no contar dicha salida en la celda de rosca.

Con estas modificaciones hemos comprobado que la celda es lo suficientemente hermética como para evitar la evaporación incluso de algunos de los compuestos más volátiles (tales como metanol, propanol, hexano o heptano) a la vez que el tapón superior se desprende si la presión aumenta demasiado sobre la atmosférica, permitiendo la salida de sobrepresión.

2.2.2.2. Modelo Eléctrico de la Celda *Agilent 16452A*

Una vez visto en los apartados anteriores (concretamente, Sección 2.1.2 en la página 26) como podríamos modelizar, de manera general, un condensador real de placas planas paralelas y la medida de permitividades con él, estamos en disposición de comprender fácilmente el modelo dado por *Agilent* en el manual de uso de dicha celda.

En resumen, *Agilent* propone la siguiente ecuación para evaluar la permitividad relativa del líquido del que llenemos nuestra celda:

$$\varepsilon_r = \alpha \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \right) \quad (2.24)$$

Evidentemente reconocemos dentro del paréntesis lo obtenido en (2.19), lo que sugiere que α podría tratarse de un factor de corrección. Efectivamente *Agilent* se refiere a α como un coeficiente de corrección debido a capacidades «parásitas» no deseadas.⁸ El valor de dicho coeficiente se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = \frac{100 |\varepsilon_{rm}|}{97,0442 |\varepsilon_{rm}| + 2,9558} \quad |\varepsilon_{rm}| = \sqrt{\left(\frac{C_p}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_0 R_p} \right)^2} \quad (2.25)$$

Realmente, el valor de la corrección introducida es pequeño, en torno a un 3% del valor de $|\varepsilon_{rm}|$, ya que si dibujamos la gráfica de α en función de $|\varepsilon_{rm}|$, apreciamos (Figura 2.7) que los valores varían desde 1 hasta un valor asintótico cercano a 1,03 para valores de grandes de $|\varepsilon_{rm}|$ (en efecto, $\lim_{|\varepsilon_{rm}| \rightarrow \infty} \alpha = 1,03045$).

⁸ *Agilent* no especifica su origen, así que podría englobar capacidades de acoplamiento no sólo entre las placas del condensador, sino también debidas a motivos diversos como las soldaduras de los cables a éstas e incluso de los propios cables entre si y de los conectores y adaptadores utilizados.

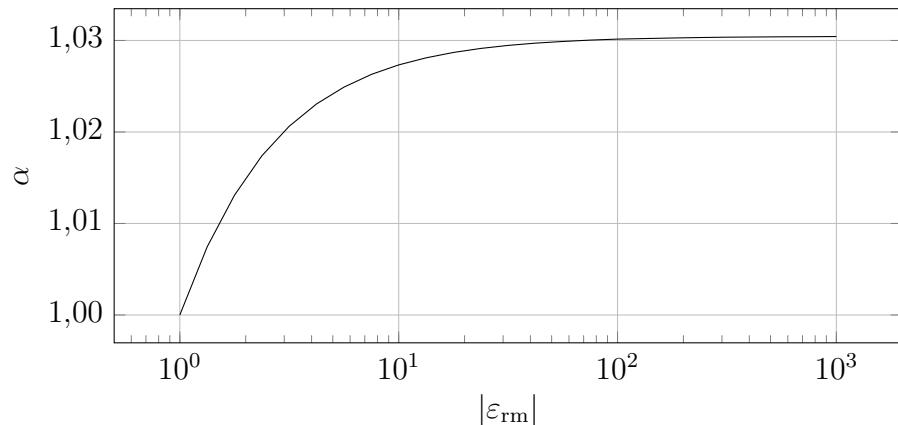


Figura 2.7.: Variación del coeficiente de corrección α con $|\varepsilon_{rm}|$.

2.2.2.3. Modelo Térmico de la Celda *Agilent 16452A*

Medir la temperatura real del líquido contenido en el interior de la celda mientras ésta se encuentra sumergida en el baño termostático y el analizador realizando las medidas, es inviable por varios motivos:

1. Físicamente es harto complicado dada la separación existente entre las placas aún con el espaciador más grande (2 mm entre placas), como puede verse en los datos del Cuadro 2.1. Además, en la Figura 2.6, puede apreciarse como el espacio entre las placas del condensador y el eje del agujero superior no están alineados por lo que, aunque podría conseguirse un termopar suficientemente fino para alguno de los espaciadores, sería difícil introducirlo y situarlo adecuadamente.
2. Habría que adaptar el tapón superior para que contuviera el cable de la sonda termométrica ya que, sin dicho tapón, el líquido se evapora —como ya hemos explicado en la Sección 2.2.2.1 en la página 34—.
3. Y lo más importante, el efecto de introducir un contacto metálico con cables metálicos recorridos por una corriente y envueltos en aislante (dieléctrico) sería, seguramente, una fuente infinita de problemas con un efecto difícil de cuantificar para obtener un valor de la capacitancia del condensador próximo a la realidad, mientras sus placas están siendo sometidas a un campo eléctrico que varía con el tiempo.

Por todo ello, tal y como se explica más adelante en la Sección 2.2.4.1 en la página 53, se decidió utilizar directamente la temperatura del agua proporcionada por el baño termostático. Evidentemente, transcurrido el suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio, la temperatura del baño y de toda la celda en su conjunto sería la misma —siempre que el baño consiga mantener la temperatura de su líquido termostático convenientemente constante—.

Dado que la capacitancia del condensador, mantenidos el resto de parámetros constantes —separación, dieléctrico en su interior, presión, etc.— depende de la temperatura, podemos utilizar la evolución temporal del valor de C_p que medimos como condición para asegurar la estabilidad térmica de la muestra introducida en la celda. Es más, efectivamente éste es el método que utilizamos en el programa de medida, como puede comprobarse leyendo el correspondiente Anexo A, y más concretamente en las Secciones A.2.8 en la página 321 y A.3.10 en la página 336.

No obstante, el Dr. Julián Anaya Calvo⁹ sugirió que pese a la imposibilidad de realizar la medida, era factible tener una buena aproximación numérica simplificando la geometría de la celda y simulando su termostatización mediante el método de los elementos finitos. Es por ello que decidí realizar mediante *CAD* (*Computer-Aided Design*, diseño asistido por ordenador) un modelo tridimensional lo más fidedigno posible de la celda¹⁰. El resultado ya se ha observado en las imágenes de las Figuras 2.5 y 2.6, donde se pueden ver imágenes 3D del modelo y cortes de su interior, generados por ordenador. Además, en la Figura 2.8 puede verse la vista «explotada» con todas y cada una de las piezas que incluye el modelo.

En mi opinión, la gran cantidad de tiempo invertida en el proceso se ve compensada sobre todo con la comprensión del interior de la celda, del modo en que está construida y de como queda su interior cuando está completamente ensamblada. Además, ha permitido tener unas figuras de la celda más limpias y claras que unas meras fotografías y, sobre todo, simplificarla de la manera más realista posible para realizar el modelo a computar mediante elementos finitos. Dicha idealización puede verse en la Figura 2.9, donde hay que considerar las siguientes características:

- Se ha supuesto que el espaciador incluido es el de 3 mm (por ser el usado a la postre para las medidas).
- Por consideraciones prácticas relativas a la simulación, la pieza se supone de un solo bloque y no compuesta de la mitad «low», la «high» y el espaciador.
- Del mismo modo, es evidente que se han eliminado todas las partes superfluas como los tres agujeros (de vaciado, de llenado y superior), las juntas tóricas, las tapas traseras, los tapones, los conectores, tornillos, etc.

⁹Experto en simulaciones numéricas y en métodos de elementos finitos y por aquel entonces también doctorando en la Universidad de Valladolid, dentro del grupo de investigación Gd-Soptronlab del departamento de Física de la materia condensada, cristalográfica y mineralogía. Actualmente trabajando en la Universidad de Bristol.

¹⁰Todo ello se realizó armado simplemente con un calibre, un destornillador de estrella para quitar los tornillos traseros de cada mitad y una gran dosis de paciencia, ya que nunca había modelado nada tan complejo por ordenador. Hay infinidad de programas de *CAD* disponibles en la actualidad, pero me decidí por *FreeCAD* frente a gigantes del sector como *Autocad*® porque es suficiente para este propósito y es libre y de código abierto. La filosofía de software libre me parece que refleja la esencia de una Tesis y lo que debería ser la investigación científica en general: compartir de manera abierta el conocimiento y aunar esfuerzos para el avance y mejora de toda la sociedad y la humanidad.

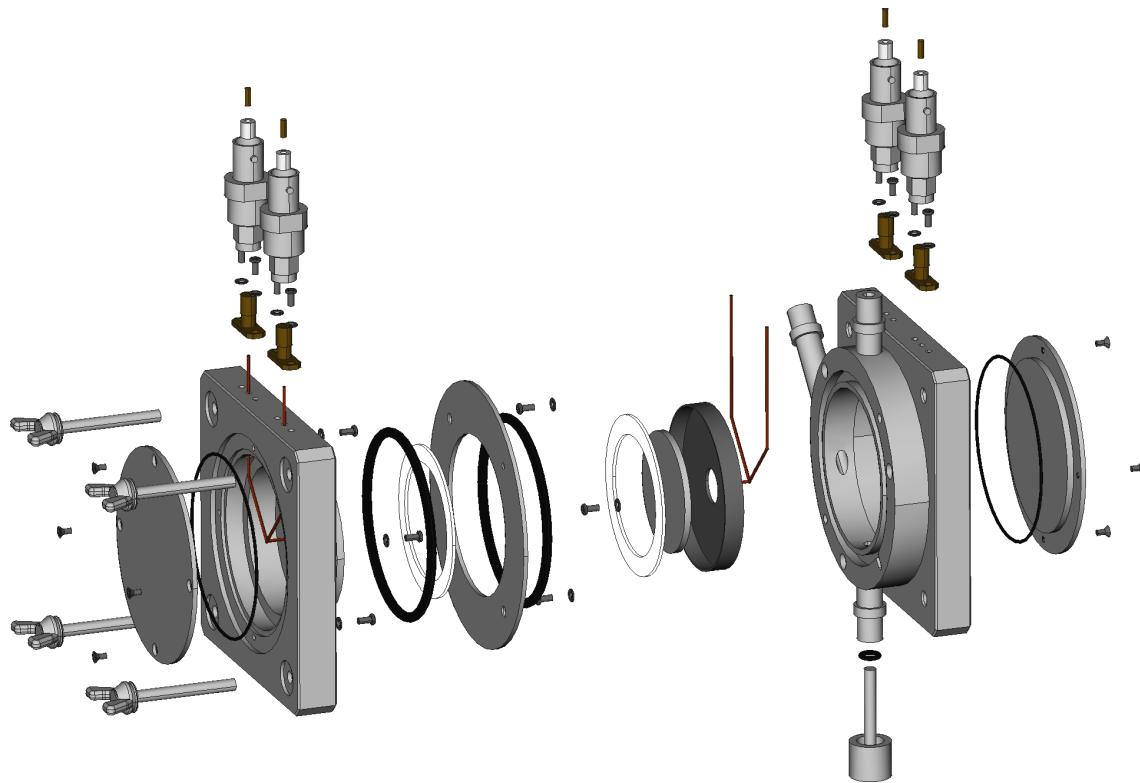


Figura 2.8.: Vista «explotada» de la celda de permitividades a partir de su modelo informático.

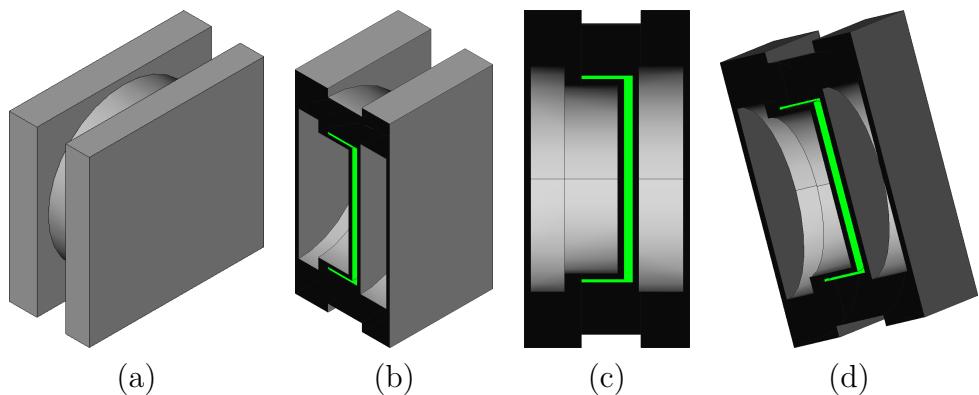


Figura 2.9.: Modelo simplificado de la celda de permitividades con el espaciador de 3 mm. (a) Vista exterior. (b) Corte vertical por el centro de la celda (en la misma posición que en la Figura 2.6). (c) Sección por el plano de corte. (d) Vista con corte en posición similar a la usada para las simulaciones térmicas en la Figura 2.10.

En definitiva, el modelo de elementos finitos consta únicamente de tres tipos de materiales:

- Un bloque de metal (en color negro) con tres cavidades en su interior.
- Dos cavidades (en degradado gris) llenas de aire.
- Una cavidad central (en forma de «U») que contiene el líquido que introducimos en la celda.

Como líquido central pareció adecuado utilizar el etanol, por ser pródigamente utilizado en nuestro ámbito, cuyas propiedades térmicas son de sobra conocidas en un amplio rango de condiciones y con una conductividad térmica relativamente baja entre los líquidos que solemos utilizar (unos $0,16 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ frente a los $0,58 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ del agua, por ejemplo). Las propiedades del aire también son de sobra conocidas, por lo que únicamente restaba conocer las propiedades del metal.

Conocer este dato no fue tan sencillo como parecía *a priori*, puesto que en el manual del fabricante no se especifica explícitamente. Hubo que deducir a partir de los porcentajes aproximados de los componentes de la aleación (Fe 54 %, Co 17 %, Ni 29 %) y de su coeficiente de expansión ($\leq \pm 300 \text{ ppm} / \text{°C}$) —datos ambos que si figuran en el manual de la celda— que debía tratarse de una aleación conocida comercialmente como *Kovar*[®] (también conocida como *ASTM F-15*, *Fernico I*, *NILO K*, *Pernifer 2918*, *Rodar*, *Dilvar P1...*). Evidentemente, resulta imposible saber si dicha aleación es exactamente la utilizada por *Agilent* para la fabricación de la celda o una similar. No obstante, no es descabellado suponer que sea cual sea, las diferencias en composición serán mínimas y el proceso de fabricación similar, por lo que las propiedades térmicas serán semejantes¹¹.

Decididos todos estos aspectos, el Dr. Anaya realizó el modelo de la celda conforme a las especificaciones de tamaño y materiales convenidos mediante el software *COMSOL Multiphysics*[®]. Dicho programa viene provisto de una amplia base de datos de materiales y las propiedades físicas necesarias para sus cálculos, entre los que se encontraban afortunadamente los seleccionados por nosotros. Pudo programar entonces, la simulación de la termostatización de la celda conforme al siguiente experimento:

1. La celda en su conjunto (metal, aire y líquido) se encuentra inicialmente ($t = 0 \text{ s}$) en equilibrio a la temperatura de $293,15 \text{ K}$ (20°C).

¹¹Además no podemos hacer una suposición mejor sin medir los datos reales del material. Parece lógico pensar que *Agilent* haya utilizado una aleación comercial disponible en el mercado y no fabricada para ellos *ad hoc*. El *Kovar* es una aleación que se diseñó para tener un coeficiente de dilatación similar al del vidrio borosilicatado (*Pyrex*[®]) en un amplio rango de temperaturas, de manera que pudiera servir para fabricar tapones sin romper las roscas de vidrio al someter el conjunto a variaciones térmicas. El resultado es una aleación con una resistencia a la corrosión y el ataque químico relativamente alta y un coeficiente de dilatación bajo, por lo que parece lógico pensar que el fabricante lo eligiera para la celda. Curiosamente, posee una conductividad térmica (alrededor de $17 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) relativamente baja para ser un metal (por ejemplo, en torno a $200 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ para el aluminio y $50 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ para el acero).

2. A partir de ahí ($t > 0$ s), se encuentra completamente inmersa en un entorno (fuente infinita en equilibrio) que es agua 298,15 K (25 °C).
3. La simulación se realiza entre etapas temporales que el software considera, con intervalos no mayores a un segundo hasta que todo el conjunto se encuentra a menos de 0,01 K de diferencia con respecto a la temperatura del foco térmico (el agua a 298,15 K).

Estas condiciones simularían el hecho de tener la celda llena de etanol a temperatura ambiente en el laboratorio a 20 °C e introducirla en el baño termostático, encontrándose éste ya estable a 25 °C. El resultado, resumido minuto a minuto puede verse en la Figura 2.10. En dicha figura, como es habitual en este tipo de simulaciones, se utiliza una paleta de colores para representar la temperatura de cada punto que va desde el azul oscuro para los más fríos, hasta el granate oscuro para los más calientes, tal y como puede verse en la leyenda adjunta a la derecha.

Desde luego estas no son las condiciones exactas en las que realizamos nuestros experimentos, ya que como se verá más adelante, la mayoría de las medidas se han realizado introduciendo la celda en el baño y haciendo que el programa mida estabilizando primero a 20 °C, después a 25 °C y por último a 30 °C. Además, la celda no está completamente inmersa en el agua, sino que el nivel del agua del baño se sitúa hasta llegar justo por debajo del agujero lateral de llenado. Sin embargo, la finalidad era determinar el orden de magnitud del tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

Como era de esperar siendo la celda metálica, la termostatización se produce relativamente rápido a pesar de la gran cantidad de masa que posee. Tal y como puede apreciarse en la Figura 2.10, transcurridos unos 8 – 10 minutos las diferencias de temperatura entre cualquier punto empiezan a ser poco significativas y, a los 15 minutos, puede asegurarse que la diferencia de temperatura con el agua del baño es, en toda la celda, menor que 0,01 K. En el siguiente apartado vamos a ver cuales son los resultados obtenidos experimentalmente.

2.2.2.4. Cálculo de Errores

La fórmula utilizada para calcular la permitividad de un líquido con esta celda es la dada por (2.24). A su vez, el α que interviene en dicha fórmula está definido por (2.25). Para mayor comodidad, se reproducen juntas a continuación a fin de explicar los cálculos realizados para la obtención de los errores.

$$\varepsilon_r = \alpha \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \right)$$

$$\alpha = \frac{100 |\varepsilon_{rm}|}{97,0442 |\varepsilon_{rm}| + 2,9558} \quad |\varepsilon_{rm}| = \sqrt{\left(\frac{C_p}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_0 R_p} \right)^2} \quad (2.26)$$

2.2 Dispositivo Experimental

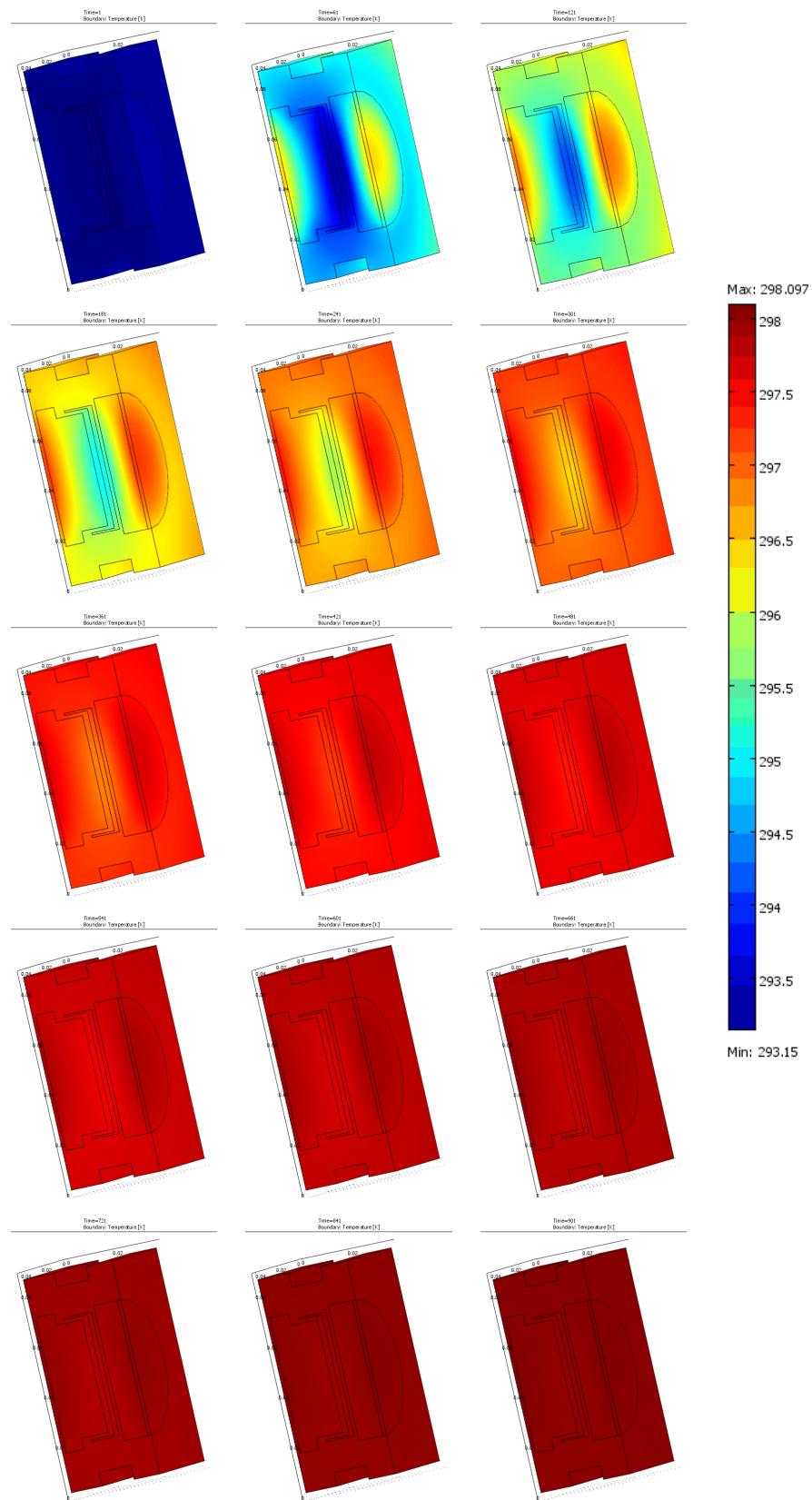


Figura 2.10.: Evolución Térmica minuto a minuto de la celda con $T_{\text{inicial}} = 293,15 \text{ K}$, sumergida en un baño a $T_{\text{baño}} = 298,15 \text{ K}$.

Como vemos, la fórmula de la permitividad relativa es considerablemente enrevesada (al contener potencias, radicales y cuatro variables — C_p , C_0 , R_p y ω —), como para presentar aquí el estudio completo de los errores para cualquier condición. Conforme a la teoría de errores habitual, el estudio completo conllevaría, al menos, un término con derivadas parciales de la permitividad para cada una de las variables. Es por ello que se han fijado determinadas restricciones razonables:

- La frecuencia de oscilación del campo se presupone lo suficientemente precisa como para que su desviación estándar sea lo suficientemente pequeña y haga su contribución al error despreciable. Además se realizarán los cálculos para la frecuencia de 1 MHz, es decir, $\omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}$. Esta frecuencia es, precisamente, la usada durante la fase de termostatización a una temperatura por el programa de medida.
- Sólo se considerará el estudio para la componente real, al ser la estudiada en la presente tesis y comparada por nosotros con la bibliografía. Ya se ha mencionado y se vuelve a hacer más adelante, que la componente imaginaria de la permitividad para líquidos a las frecuencias caracterizadas con nuestra técnica es muy pequeña en comparación con la componente real, dado que R_p suele ser suficientemente grande como para permitir despreciar dicho término.
- Por lo dicho en el punto anterior, se desprecia también la contribución al error estadístico de la medida de R_p y se supondrá su valor de $1 \text{ M}\Omega$ para los cálculos.

En conclusión, la componente real de la permitividad (ε'_r) y su desviación estándar ($\sigma_{\varepsilon'_r}$) las calcularemos a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_r &= \varepsilon'_r(C_p, C_0, \alpha) = \alpha \cdot \left(\frac{C_p}{C_0} \right) \\ \alpha &= \alpha(C_p, C_0; \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega) \\ \sigma_{\varepsilon'_r} &= \sqrt{\sigma_{C_p}^2 \left(\frac{\partial \varepsilon'_r}{\partial C_p} \right)^2 + \sigma_{C_0}^2 \left(\frac{\partial \varepsilon'_r}{\partial C_0} \right)^2} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Para la realización de las derivadas y de los correspondientes cálculos, se utilizó el software de cálculo simbólico *Mathematica*. Así se pudo realizar el cálculo de $\sigma_{\varepsilon'_r}$ de manera sencilla. No obstante, el resultado es extenso y no es posible simplificarlo lo suficiente ni usando las poderosas funciones que dicho software incluye, por lo que no tiene especial sentido reflejar aquí su expresión analítica. Tendríamos una función del tipo:

$$\sigma_{\varepsilon'_r} = \sigma_{\varepsilon'_r}(C_p, \sigma_{C_p}, C_0, \sigma_{C_0}; \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega) \quad (2.28)$$

A fin de poder representarlo en gráficos y enlazar este cálculo de errores con el criterio de estabilidad implementado en el programa de control usado para medir

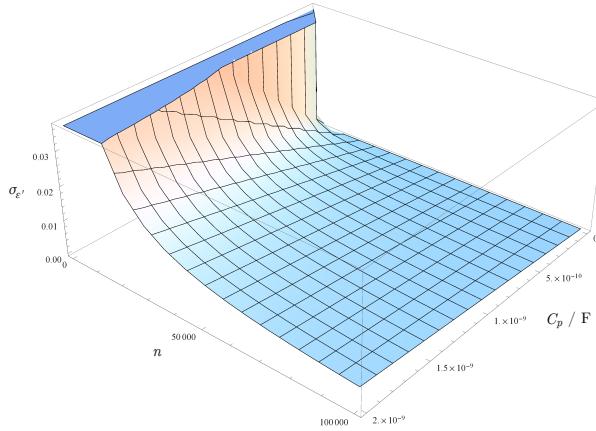


Figura 2.11.: Representación tridimensional de la función error estándar de la componente real de la permitividad relativa $\sigma_{\epsilon_r}' = \sigma_{\epsilon_r}'(C_p, n; C_0 = 5,33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega)$.

vamos a considerar que los errores estándar de C_p y C_0 no son independientes sino que dependen de ellos de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\sigma_{C_p} &= \frac{C_p}{n} \\ \sigma_{C_0} &= \frac{C_0}{n}\end{aligned}\tag{2.29}$$

De esta manera podemos decidir que fracción (o porcentaje si lo deseamos) sobre el valor de la medida obtenido representa el error de dicha medida. Por tanto, ahora el error estándar de la permitividad no dependerá de cuatro parámetros sino de tres, dos que podemos medir (C_p y C_0) y uno que podemos variar para conseguir acotar el error en el valor que deseemos (n). La capacitancia del aire es muy pequeña en comparación con la de los líquidos que se miden y además, en base a la gran cantidad de experimentos realizados con la celda en vacío, prácticamente no varía. Por tanto, se puede considerar que tiene un valor fijo con el fin de eliminar otro parámetro y poder representar el error. Dicho valor, usando el espaciador de 3 mm, es de $C_0 = 5,33 \text{ pF}$ para nuestra celda.

Aún considerando fijo ese valor de C_0 , seguimos teniendo el error estándar de la permitividad como función de dos variables. Puede representarse en un gráfico tridimensional, como se aprecia en la Figura 2.11. A primera vista, se percibe que el efecto de n es mucho más notorio que el de C_p . Sin embargo, es más sencillo obtener conclusiones numéricas en gráficos bidimensionales. Es más conveniente, por tanto, hacer sendas representaciones de los cortes de esa superficie con un plano de C_p constante y con otro de n constante.

Por ejemplo, si hacemos que la capacitancia tenga un valor razonable, digamos $C_p = 10^{-10} \text{ F}$, y mantenemos el resto de parámetros como hemos dicho ($C_0 =$

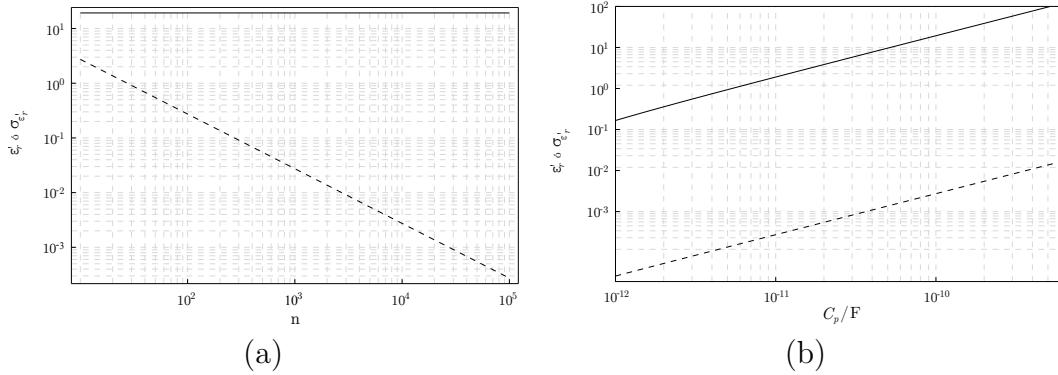


Figura 2.12.: Valor de la componente real de la permitividad (línea continua) y de su error estadístico (línea discontinua) con respecto a n y con respecto a C_p .

- (a) $\sigma_{\epsilon_r}' = \sigma_{\epsilon_r}'(n; C_p = 10^{-10} \text{ F}, C_0 = 5,33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega)$.
 (b) $\sigma_{\epsilon_r}' = \sigma_{\epsilon_r}'(C_p; n = 10000, C_0 = 5,33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega)$.

$5,33 \text{ pF}$, $\omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}$, $R_p = 1 \text{ M}\Omega$), la componente real de la permitividad relativa tiene un valor de $\epsilon_r' = 19,302$ en virtud de (2.26). El resultado del error estándar en función de n , fijados el resto de parámetros, puede verse en la Figura 2.12-(a) comparado con el de la dicha permitividad. El resultado no sólo confirma la lógica de que cuanto más alto sea n , más pequeño será el error estadístico en la permitividad, sino que nos permite elegir un n adecuado en función de nuestras exigencias de precisión. Téngase en cuenta que ambos ejes se encuentran en escala logarítmica.

De manera similar, podemos hacer el estudio del corte perpendicular al anterior, fijando $n = 10000$, variando C_p y manteniendo el resto de parámetros con los valores ya dichos. Volvemos a representarlo en comparación con la permitividad que correspondería para cada valor en la Figura 2.12-(b). Nótese que ahora ϵ_r' variará con el valor de C_p . Se aprecia perfectamente como independientemente del valor de la permitividad, su error estándar siempre es al menos tres décadas menor con este valor de n , es decir menor que el uno por mil del valor de la permitividad.

A pesar de que aparentemente las líneas de ϵ_r' y σ_{ϵ_r}' son paralelas en esta última gráfica, es un efecto visual de la representación doblemente logarítmica usada. Si representamos una entre la otra en tanto por ciento $(100 \cdot \sigma_{\epsilon_r}' / \epsilon_r')$, es decir, el error relativo, obtenemos el gráfico de la Figura 2.13. En él, se comprueba como cuanto mayor es el valor de C_p (y por ende, el de ϵ_r'), menor porcentaje representa el error de la permitividad sobre el valor medido y que parece tender asintóticamente a un valor fijo. En efecto, $\lim_{C_p \rightarrow \infty} \sigma_{\epsilon_r}' / \epsilon_r' = 0,01414 \%$ para un $n = 10000$.

Claramente este valor no ha sido elegido al azar sino que, efectivamente, es el criterio de estabilidad térmica empleado en el programa de control, donde se fijó el valor de $n = 10000$ en base a los resultados obtenidos de este estudio, al térmico teórico del apartado anterior y a los datos de experimentos reales de termostatización de la

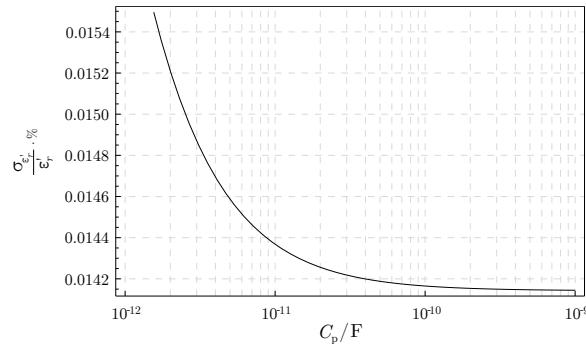


Figura 2.13.: Variación en porcentaje del error relativo de la componente real de la permitividad $(\sigma_{\varepsilon_r'}/\varepsilon_r')$ en función del valor de la capacitancia (C_p).

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_r' (C_p; C_0 = 5,33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega)$$

$$\sigma_{\varepsilon'_r} = \sigma_{\varepsilon'_r}(C_p; n = 10000, C_0 = 5.33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega).$$

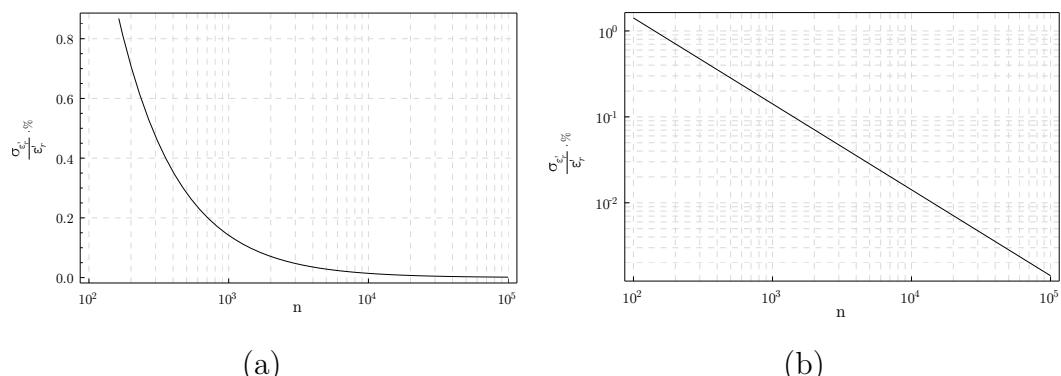


Figura 2.14.: Variación en porcentaje del error relativo de la componente real de la permitividad ($\sigma_{\epsilon_r}' / \epsilon_r'$) en función del valor de n . (a) Escala lineal en ordenadas y logarítmica en abscisas. (b) Mismo gráfico con escala logarítmica en ambos ejes.

$$\varepsilon' \equiv \varepsilon' (C_0 \equiv 10^{-10} \text{F}, \epsilon_0 \equiv 5.33 \text{pF}, \omega \equiv 2\pi \cdot 10^6 \text{rad/s}, R_0 \equiv 1 \text{M}\Omega) \equiv 19.302$$

$$\varepsilon_r - \varepsilon_r (C_p - 10 - \Gamma C_0 = 5.33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega) = 19, \sigma' = \sigma' (n; C_p = 10^{-10} \text{ F}, C_0 = 5.33 \text{ pF}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}, R_p = 1 \text{ M}\Omega).$$

celda. Para decidir un valor óptimo de n que permitiera un error estadístico mínimo pero con un tiempo de medida razonable, se estudió la razón ya comentada entre el error estándar y el valor de la permitividad, pero manteniendo esta vez fija la capacitancia y variando n . Podemos ver, en la Figura 2.14, el resultado con las mismas condiciones a las utilizadas para la Figura 2.12-(a).

2.2.2.5. Comparación de los Datos Experimentales con el Modelo Térmico y el Cálculo de Errores

Recapitulando lo expuesto en los anteriores apartados, teóricamente:

- La celda debería estar suficientemente termostatada (y en consecuencia nuestra

mezcla bajo estudio) transcurrido un tiempo, a una temperatura fija del baño, de entre 8 y 15 minutos.

- Si la celda está en equilibrio termodinámico, un error estándar (σ) en el valor de las capacitancias de la celda con aire (C_0) y con nuestra muestra (C_p) de una parte en 10000 de dichos valores ($\sigma_{C_0} = C_0/10000$ y $\sigma_{C_p} = C_p/10000$), nos permitiría acotar el error estándar de la componente real de la permitividad relativa en torno a un valor de $\sigma_{\epsilon_r'} = 0,00015$.

En conclusión, si nuestras presunciones y nuestros cálculos son correctos, mediante los experimentos deberíamos ser capaces de proporcionar un valor con cuatro cifras decimales de la permitividad real relativa si mantenemos la celda a una temperatura constante durante unos 12 – 15 minutos. Para no ser demasiado optimistas y a fin de tener en cuenta otro tipo de errores derivados de la experimentación, hemos convenido en proporcionar nuestros resultados con tres cifras decimales, suponiendo entonces que nuestro error para ϵ_r' es de $1 \cdot 10^{-3}$.

Más adelante, en el Cuadro 2.2 de la Sección 2.4 en la página 62, se encuentra un resumen de los líquidos puros medidos a modo de test para comparar nuestros resultados con la bibliografía. Podemos extraer de dichos valores los correspondientes al 1-Propanol y al 1-Butanol a 298,15 K (25 °C) para compararlos con nuestros cálculos, dado que son los que mejor se ajustan a las condiciones que hemos dado.

- $\epsilon_r'(1\text{-Propanol}, T = 298,15 \text{ K}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}) = 20,515$ (además fue, $C_p = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ F}$, $C_0 = 5,33 \text{ pF}$ y $R_p = 0,100 \text{ M}\Omega$)
- $\epsilon_r'(1\text{-Butanol}, T = 298,15 \text{ K}, \omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}) = 17,596$ (además fue, $C_p = 0,911 \cdot 10^{-10} \text{ F}$, $C_0 = 5,32 \text{ pF}$ y $R_p = 0,132 \text{ M}\Omega$)

Y dijimos que una hipotética medida a $\omega = 2\pi \cdot 10^6 \text{ rad/s}$, con $C_p = 10^{-10} \text{ F}$, $C_0 = 5,33 \text{ pF}$ y $R_p = 1 \text{ M}\Omega$, arrojaría un resultado de $\epsilon_r' = 19,302$.

Tenemos por tanto dos líquidos reales estupendos para validar o refutar nuestros cálculos y suposiciones. En la Figura 2.15 se representa en el eje de la izquierda la variación de n para ambos experimentos en función del tiempo, calculado en cada punto a partir de la desviación estándar de los valores de C_p de las últimas 15 medidas hasta ese momento. Es decir, $n = C_p/\sigma_{C_p}$ siendo σ_{C_p} para cada C_p la desviación estándar de los 14 resultados de C_p que le preceden y él mismo.

Asimismo, en el eje de la derecha se representa la diferencia entre el C_p para cada instante y el último C_p que se midió a esa temperatura, a fin de poder compararlos aún siendo distintos líquidos y teniendo distintos valores de C_p . Sin este «truco», la diferencia entre los C_p de cada líquido haría que el eje vertical tuviera que expandirse y el efecto de estabilización del valor no se percibiría tan claramente al representar la diferencia muy poco con respecto al valor absoluto.

Como vemos, el efecto de la termostatización es tan similar en ambas muestras que llega al punto de que las gráficas correspondientes al $C_p - C_p(\text{últ. } 25^\circ\text{C})$ no se distinguen. Lo importante, no obstante, es comprobar como efectivamente en torno

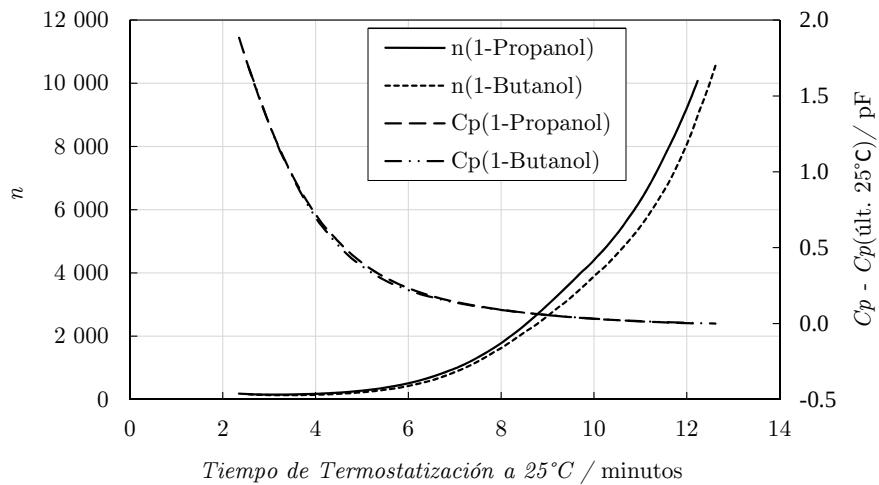


Figura 2.15.: Estudio de la termostabilización de la celda a 298,15 K a partir de los datos obtenidos en sendos experimentos con 1-Propanol y 1-Butanol. n calculado en cada punto a partir de las últimas 15 medidas para cada experimento. $C_p - C_p(\text{últ. } 25^\circ\text{C})$ representa la diferencia entre el valor medido de C_p en cada punto y el valor final cuando se consideró termostatada (el último valor medido a 25°C).

a los 12 minutos, la termostabilización se ha realizado conforme a las exigencias que habíamos marcado y los cálculos que teníamos previstos.

Podemos ver en la Figura 2.16 como fue la variación de C_p a lo largo de cada uno de los dos experimentos completos, en los ejes de la izquierda. Para una mejor comprensión de lo realizado, en los eje de la derecha se representa también como fue la evolución de la temperatura del agua del baño simultáneamente. Se deduce fácilmente que el experimento del 1-Propanol se realizó desde 293,15 a 303,15 K (20 a 30°C) y el de 1-Butanol desde 288,15 a 308,15 K (15 a 35°C). Los experimentos han sido elegidos deliberadamente con perfiles térmicos distintos para demostrar además que las modificaciones realizadas a la celda mediante la adicción de tapones, permite realizar las medidas de manera casi idéntica independientemente del tiempo transcurrido desde el llenado y de que los compuestos sean relativamente volátiles.

Es posible comprobar adicionalmente que el tiempo que tarda el baño en alcanzar y estabilizar la siguiente temperatura es pequeño. Típicamente este tiempo ronda los 2 minutos, por lo que aunque lo restáramos del tiempo en el que la celda ha permanecido a una temperatura estable, el modelo térmico calculado mediante elementos finitos, aún estaría en consonancia con nuestros resultados.

Cabría pensar como objeción que estos dos líquidos se comportaban de la manera esperada precisamente por tener esas características tan parecidas a nuestras suposiciones. La realidad es que todos los experimentos realizados satisfactoriamente tuvieron este comportamiento y aquellos pocos que no fueron satisfactorios, tuvieron como causa algún problema atribuible a fallos o errores (deterioro de los cables,

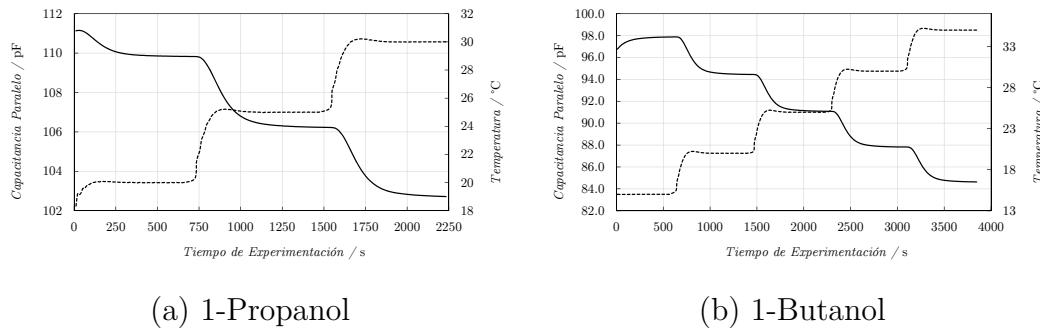


Figura 2.16.: Variación de la capacitancia (línea continua) y de la temperatura del baño (línea discontinua) durante los experimentos para el (a) 1-Propanol y (b) 1-Butanol.

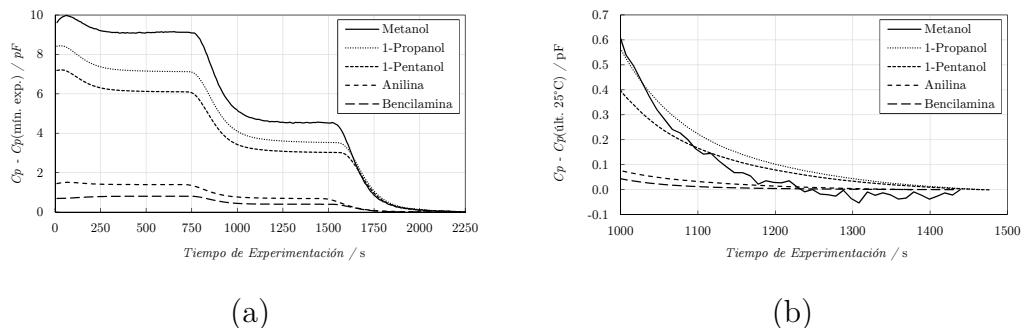


Figura 2.17.: Variación de la capacitancia a lo largo del experimento para distintos líquidos. Medidas realizadas a 293,15, 298,15 y 303,15 K (20, 25 y 30°C) conforme crece el tiempo. Para cada líquido:

- (a) Diferencia entre el C_p en ese instante y el mínimo C_p obtenido en cada experimento. Experimento completo
- (b) Diferencia entre el C_p en ese instante y el mínimo C_p obtenido a 298,15 K (25°C). Detalle a 298,15 K.

conexiones mal realizadas, montaje inadecuado de la celda, etc.). Baste como demostración la Figura 2.17, donde se representan los resultados de algunos de los líquidos medidos para esta tesis (Metanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, Anilina y Bencilamina) en sus respectivos experimentos, con medidas sucesivas a 293,15, 298,15 y 303,15 K (20, 25 y 30°C):

- En el gráfico (a) de dicha Figura, se representa la diferencia entre el C_p en cada caso menos el mínimo que resultó en dicho experimento, C_p (mín. exp), con la idea de que puedan apreciarse todos en el mismo gráfico correctamente (similar al «truco» usado en la Figura 2.15 pero con el valor final del experimento en vez del último valor a 298,15 K —25°C—).
- En el gráfico (b), un detalle de la termostatización a 25°C, con la diferencia entre C_p y C_p (últ. 25°C), donde se comprueba que el perfil seguido es semejante

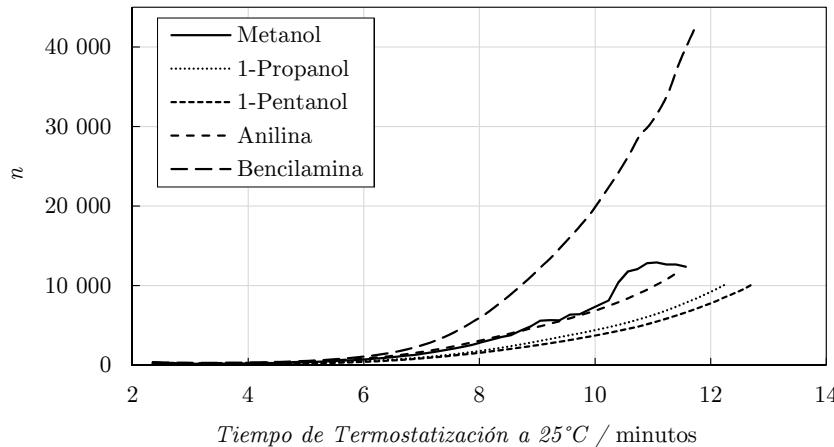


Figura 2.18.: Estudio de la termostatización de la celda a 298,15 K a partir de los datos obtenidos en experimentos para diversos alcoholes y aminas. n calculado en cada punto a partir de las últimas 15 medidas para cada experimento.

al del 1-Propanol y el 1-Butanol de la Figura 2.15.

Todo ello se aprecia mucho mejor si calculamos el correspondiente valor de n para cada líquido y vemos su evolución en función del tiempo que lleva termostatándose a 298,15K (25°C). Los resultados de estos cálculos para los líquidos anteriores pueden verse en la Figura 2.18. Se aprecia como determinados líquidos consiguen valores por encima del límite inferior fijado de $n = 10000$ antes de 12 minutos. Vemos por ejemplo el caso de la Bencilamina, donde pasados 10 minutos a 298,15K, el valor de $n \approx 20000$ y cuando el programa procedió a medir, $n \approx 40000$.

Especialmente significativos son los resultados en el aire, donde en seguida se obtienen valores de n altísimos ($n \geq 300000$). Pese a su baja conductividad térmica, es de suponer que la cantidad de masa contenida dentro de la celda es tan pequeña y su capacidad calorífica tan baja, que en seguida se termostatiza. Ello unido a la poca dependencia de C_p para este fluido, como puede verse en la Figura 2.19, nos hizo plantear la necesidad de exigir un tiempo mínimo de permanencia de la celda a una temperatura antes de proceder a la medida y no utilizar únicamente el criterio de n .

No nos dejemos engañar por la aparente pérdida en la monotonía de la gráfica de n para el aire de dicha Figura 2.19-(b), puesto que si miramos el eje de la derecha, estamos hablando de diferencias de décimas de fF (femtoFaradios!, 10^{-15} F) y recordemos que, según lo hemos definido, $n = 300000$ significa que el error estadístico derivado de esa medida de C_0 es a $\sigma_{C_0} = C_0/300000$.

En el Apéndice A, más concretamente en las Secciones A.2.8 en la página 321 y A.3.10 en la página 336, se explica como ambos criterios (de n y temporal) deben cumplirse al mismo tiempo para que el programa proceda a realizar las medidas

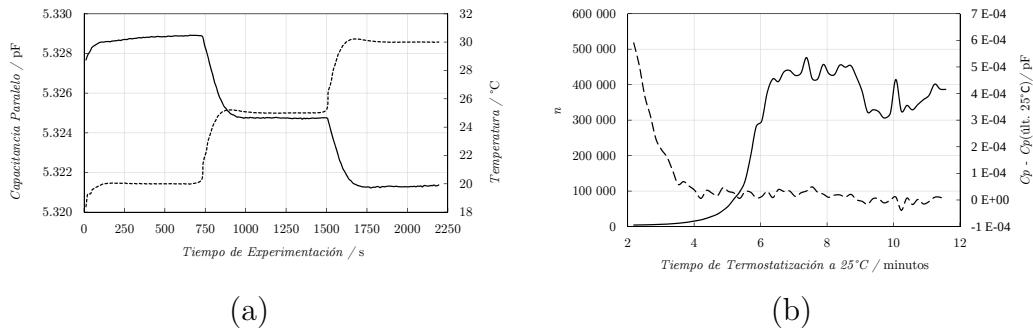


Figura 2.19.: Estudio de la termostatización de la celda con aire en un experimento a 293,15, 298,15 y 303,15 K (20, 25 y 30°C).

- (a) Variación de la capacitancia (línea continua) y de la temperatura del baño (línea discontinua) durante todo el experimento
 (b) Variación de n (línea continua) y de la diferencia (línea discontinua) entre el C_p en ese instante y el mínimo C_p obtenido a 298,15 K (25 °C). Detalle a 298,15 K.

definitivas a cada temperatura. De esta forma aseguramos no sólo que $n \geq 10000$, sino también que la celda ha estado al menos unos 7 – 8 minutos dentro del intervalo $\pm 0,05$ K de la temperatura deseada. Esto resulta en al menos 11 – 12 minutos en torno a la temperatura deseada, como se apreciaba en las Figuras mencionadas en este apartado, teniendo en cuenta el tiempo que tarda el baño en alcanzar una temperatura una vez concluida la medida en la anterior.

2.2.3. Cables Coaxiales de Conexión

Originariamente, al adquirir el equipo completo para la medida de permitividades, se suministró el cable necesario para conectar la celda de determinación de permitividades junto con el analizador de impedancias. Dicho cable correspondía al modelo *16048G* de *Agilent*, cuya designación es *16048G 1m Port Extention Cable for 4294A*. Se trata de un cable formado, en realidad, por cuatro cables coaxiales de 1m de longitud.¹² En un extremo, están terminados en un bloque de conexión con cuatro terminales BNC macho y dos tornillos para conectarlo a la entrada del analizador de impedancias. En el otro extremo, cada cable termina individualmente en un conector BNC macho.

Sin embargo, a pesar de haber tenido el máximo cuidado cada vez que se conectaban y se desconectaban a la celda, un par de meses después de haber conseguido poner el equipo de medida a punto, comenzó a arrojar valores incoherentes. Esto sucedió tras haber realizado el programa informático de calibración, control y medida y de

¹²En realidad no miden exactamente 1m, sino que se trata del equivalente a 1m de longitud eléctrica, teniendo en cuenta que el conductor y las conexiones de los conectores no son ideales ideal.

comprobar la validez de los datos obtenido con los valores de la bibliografía, por lo que necesariamente tenía que deberse a un fallo físico en el montaje. Tras varias pruebas, se consiguió determinar que el conector central de uno de los cables no hacía buen contacto eléctrico y que si se movía ligeramente éste, se obtenían valores correctos. Dado el elevado coste del cable, se decidió mandarlo al servicio técnico para que fueran ellos los que lo repararan adecuadamente, en lugar de desmontarlo y proceder a soldarlo nosotros mismos, pensando que nuestra reparación podría no estar a la altura. Cual no fue nuestra sorpresa al ver que nos devolvieron el cable habiendo cortado aproximadamente uno o dos centímetros del que fallaba y habiéndolo vuelto a soldar.

Debido a que la frecuencia a la que se realizan las medidas no es muy alta, como ya comentamos al hablar del analizador de impedancias, las medidas podrían seguir siendo igual de buenas puesto que la longitud de onda asociada es muy grande en comparación con el tamaño del circuito. Pensemos que a la máxima frecuencia de trabajo de la celda de permitividades (30 MHz), la longitud de onda asociada es de 100 metros, por lo que el efecto de un par de centímetros sobre el plano de calibración sería despreciable.

No obstante, puesto que como científicos estamos interesados en minimizar cualquier fuente de error para poder exprimir al máximo los aparatos y su nivel de precisión, decidimos buscar una alternativa a la compra de un nuevo cable idéntico (debido a su precio realmente desorbitado en relación a lo que ofrece). Pedimos asesoramiento al Dr. José María Muñoz Muñoz (profesor del área de Electromagnetismo de esta Universidad y reputado experto en la determinación de propiedades electromagnéticas de la materia), que nos corroboró que a las frecuencias de trabajo de nuestro equipo eran más importantes los problemas derivados de las conexiones eléctricas de los cables, de sus soldaduras y de los adaptadores que pudiéramos tener entre medio, que los propios cables (siempre que estos fueran buenos). Nos guió entonces en la compra de unos buenos cables que pudieran igualar (e incluso mejorar) las propiedades del ofrecido por *Agilent* a un precio mucho más reducido.

Al final nos decidimos por comprar 4 cables coaxiales de 1 m de tipo *RG316* (50Ω , dieléctrico sólido de *PTFE* y malla de apantallamiento con trenzado simple) con terminales bañados en oro y puestos a 90° en un lado (para la conexión al analizador de impedancias) y recto en el otro (celda de permitividades). Según las especificaciones del fabricante, estos cables podrían ser usados para frecuencias de hasta unos 2 GHz, por lo que no hay duda de que se comportarán de manera correcta a nuestras frecuencias de trabajo, como después se comprobó.

El hecho de decidirnos por cables con conexión *SMA* respondía a dos motivos:

- Por un lado, los cables prefabricados con conectores *BNC* no tenían tan buenas características eléctricas conforme aumentaba la frecuencia, ya que el propio conector no es apropiado¹³ para frecuencias de trabajo por encima de los MHz.

¹³Los motivos exceden los fines de esta tesis e incluso los conocimientos del que la escribe, pero a

Es por ello que preferimos comprar los cables en *SMA* y colocar luego un adaptador a *BNC* para mantener el montaje original. Bien es cierto que podríamos haber comprado una bobina del cable que quisiéramos, por ejemplo el mismo *RG316* que traen los cables que finalmente compramos, y haber puesto luego las conexiones *BNC* nosotros. Sin embargo, en ese caso hubiéramos tenido el problema de que nuestra unión cable-terminal sería seguramente peor que el de los cables fabricados con máquina al efecto y la respuesta podría ser peor que introduciendo un adaptador de *SMA* a *BNC* prefabricado.

- Además, sugerido por el Dr. Muñoz, se pensó en eliminar los conectores intermedios *BNC* que trae el montaje original de *Agilent*, debido a que la celda de permitividades tiene directamente conectores *SMA* y lleva entonces adaptadores *SMA-BNC* para utilizar con el cable *16048G* original. De esta forma, los únicos adaptadores que tendríamos sería los inevitables en el lado del analizador ya que sus entradas son *BNC* y nuestros cables *SMA*. Sin embargo, finalmente no se dispuso este montaje debido a la comodidad que supone la conexión *BNC* frente a la *SMA* para conectar y desconectar la celda en cada medida y también a que el patrón de impedancia de 100Ω , que venía con el analizador para calibrarlo, tiene conectores *BNC*¹⁴.

Tras muchas pruebas con líquidos puros, se ha comprobado que efectivamente las medidas con los nuevos cables son incluso mejores que con el cable original y que lo imprescindible es que los cables se muevan lo menos posible al conectarlos y desconectarlos para las diversas fases de la calibración y durante la medida. Es por ello que en el montaje actual los cables se han fijado con bridas y cinta aislante a un «brazo» desde la conexión en el analizador de impedancias hasta la posición donde van encima del baño para termostatar la celda, de manera que sólo los últimos 15 o 20 cm pueden moverse para permitir conectarlos al patrón de resistencia y a la celda de permitividades.

groso modo podría resumirse en que la conexión «baila» y no queda suficientemente fija y el contacto no es todo lo «óhmico» que debería y no mantiene la impedancia de la linea constante. Por eso el conector *SMA* va roscado, en vez de simplemente introducido y fijado con un giro como el *BNC*.

¹⁴En realidad el Dr. Muñoz también nos dio una solución a este problema, creándonos nuestro propio patrón fabricando una *PCB* con resistencias *SMC* en paralelo y conectores *SMA*, de manera que pudiéramos asegurar la resistencia que quisiéramos. Las resistencias *SMC* tienen una impedancia prácticamente real pura a las frecuencias de trabajo de nuestro analizador, al contrario que las resistencias tradicionales usadas en circuitos eléctricos, que conforme aumenta la frecuencia, van teniendo cada vez mas componente imaginaria. Y no olvidemos que queremos calibrar un analizador de impedancias, no un «óhmmetro», por lo que necesitamos fijar tanto su parte activa como su parte reactiva.

Sin embargo, debido a los retrasos ya acumulados por la puesta a punto de una técnica y un equipo nuevos para nosotros y de los problemas surgidos con los cables, se decidió apartar para el futuro la realización y comprobación de la viabilidad de las medidas con este montaje con respecto al usado en esta tesis. Queda entonces como posible mejora futura para quien continúe el trabajo aquí realizado.

2.2.4. Baño Lauda RE304

Completando nuestro montaje experimental para determinar permitividades en líquidos, disponemos de un baño termostático para poder controlar la temperatura a la que se realiza la medida. En concreto se trata del modelo *Lauda RE304*, cuyo manual puede consultarse en [18]. Las características más destacables para el uso al que está destinado son que se puede programar para alcanzar una temperatura entre -20 y 200 $^{\circ}\text{C}$ (evidentemente con el fluido termostático adecuado) con una precisión de $0,01$ $^{\circ}\text{C}$ y que el fabricante asegura una estabilidad de $\pm 0,02$ $^{\circ}\text{C}$. El baño puede llenarse con hasta $4,5\text{l}$, pero por la disposición y altura del soporte usado para la celda, trabajamos con unos $3,75\text{l}$ de agua desionizada. Además de disponer tanto de un circuito calefactor como de uno refrigerador (mediante un compresor incorporado), posee una bomba para favorecer la máxima homogeneidad de la temperatura en el líquido, la cual puede ajustarse a 5 niveles de potencia y cuyo flujo máximo es de $171/\text{m}$. Durante nuestras medidas, la bomba de circulación ha estado siempre en el nivel 3 de 5 ya que se estimó que el flujo era más que suficiente para que la temperatura del agua fuera homogénea y a la vez el nivel de ruido emitido y el consumo energético eran menores que en niveles superiores.

Hubo que fabricar un soporte a medida en acero inoxidable para mantener la celda dentro del baño en una posición adecuada y estable para la realización de las medidas. El kit original de *Agilent* ya disponía de un soporte supuestamente diseñado al efecto, sin embargo, tras unas pocas experiencias se comprobó que no serviría a largo plazo ya que el material (el cual parecía ser hierro zincado) no aguantaba suficientemente bien la corrosión del agua desionizada del baño. Además, el soporte original era demasiado bajo, limitando el nivel de agua del baño para no tapar completamente la celda y la zona de conexiones (para evitar problemas eléctricos y de entrada de agua en líquido bajo estudio). Redundaba este hecho en que el baño no funcionara correctamente, puesto que el nivel de agua estaba en el límite inferior de funcionamiento de la bomba de recirculación y la evaporación podía hacer que el saltara el sistema de detección de falta de agua del baño, con su consiguiente detención.

2.2.4.1. Calibración de la Temperatura del Baño

Uno de los aspectos fundamentales que influyen en la variación de la permitividad, como ya hemos visto, es la temperatura. Lo ideal sería poder introducir una sonda de temperatura en el líquido a medir dentro de las placas del condensador para certificar de manera precisa la temperatura a la que se encuentra. Evidentemente esto es imposible desde el punto de vista práctico, porque entonces aseguraríamos la temperatura pero desbarataríamos totalmente la medida de la permitividad. Si nos paramos a pensar unos segundos encontraremos al menos dos grandes motivos: por un lado introduciríamos una cierto volumen con un comportamiento dieléctrico totalmente distinto al de nuestro líquido problema, y además la corriente utilizada

para la medida de la temperatura en la sonda puede que indujera un efecto no despreciable dentro del condensador.

Es por ello que, la forma más sencilla de asegurar que la temperatura del líquido en el interior de la celda entra dentro del rango deseado, es controlar la temperatura del agua del baño y esperar suficiente tiempo como para asegurar que se está lo suficientemente cerca del «equilibrio termodinámico». Se pensó inicialmente en introducir una sonda *PT100* calibrada¹⁵ dentro del baño, en una posición cercana a la celda. No obstante, comparando los valores obtenidos con dicha sonda y los que devuelve el baño de la suya propia, se vio que la interna del baño era realmente precisa conforme a lo que aseguraban sus especificaciones en el rango de temperaturas que utilizamos en nuestras medidas. La única diferencia era un valor de «offset» constante debido seguramente a la diferencia de posición de ambas sondas, pero que el baño permitía modificar para calibrar su medida de la temperatura. Se procedió a modificar dicho offset para que la temperatura se correspondiera con la de la sonda calibrada y se decidió usar la propia temperatura del agua del baño para asegurar la estabilidad térmica.

Podría pensarse que el tiempo necesario para asegurar la correcta estabilidad térmica del líquido dentro de un rango suficientemente bueno es muy alto, sin embargo, si pensamos que la celda es completamente metálica (a pesar de que la aleación de la que está fabricada tiene una baja conductividad térmica dentro de los metales) intuimos que no es así. Hemos podido comprobar, como se ha explicado en la Sección 2.2.2.3 en la página 36, que dicho tiempo ronda los 10-15 minutos tanto viendo la variación de la capacitancia con el tiempo, como simulando térmicamente mediante métodos numéricos una simplificación de la celda.

2.3. Procedimiento de Medida

En la Figura 2.20, se esquematiza el proceso de medida que es necesario llevar a cabo para determinar la permitividad de una muestra con nuestro aparataje. Consta de muchos pasos que, si bien no son especialmente complejos, son susceptibles de equivocaciones «tontas» como confundir el orden de los pasos, la colocación de los cables en cada etapa o la correcta selección de los parámetros de medida en el analizador de impedancias. Y estos fallos, si no son detectados a tiempo, pueden acarrear un resultado erróneo y la consiguiente pérdida de tiempo.

Por ello, desde el principio se puso especial énfasis en la automatización del proceso y se invirtió una gran cantidad de tiempo en el desarrollo de una aplicación que minimizara las posibilidades de error. El resultado es una aplicación altamente visual que puede verse en detalle en el Apéndice A. Se intentó así que cualquier persona que

¹⁵Dicha sonda, al igual que todas las utilizadas por nuestro grupo siempre que es posible de manera directa con el aparataje del que disponemos, fue calibrada conforme a la norma *ITS90* que puede verse en [6, 7, 19], con el punto triple del agua y el de fusión del galio.

2.3 Procedimiento de Medida

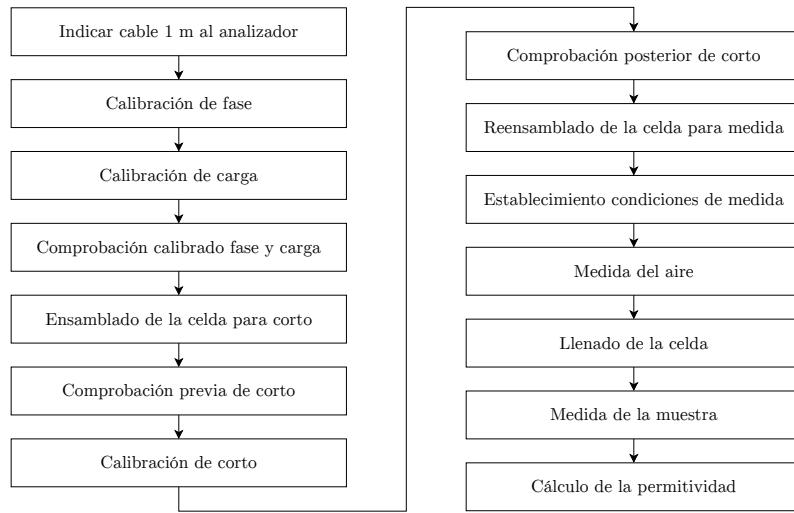


Figura 2.20.: Diagrama de flujo del proceso de medida para el cálculo de permitividades.

tuviera que usar el equipo en el futuro, no necesitara leer las casi quinientas páginas del manual de usuario [15] y el más de medio millar del manual de programación del mismo [16]. Un mero vistazo al frontal del analizador de impedancias de la Figura 2.3 y su gran botonera seguramente que hará suponer la dificultad de controlar adecuadamente todas las opciones de que dispone.

Reseñaremos a continuación el proceder, utilizando el programa creado al efecto, y las sutilezas de aquellas etapas donde las hubiere:

1. **Encendido del analizador de impedancias y el baño.** Puede parecer una «perogrullada», pero dada la precisión de las medidas¹⁶, es necesario que el analizador esté encendido al menos una hora antes de usarlo para medir. Únicamente así podremos estar seguros de que la electrónica del aparato se encuentra ya en régimen estacionario y funcionará igual durante el experimento de igual modo al que lo hizo durante las calibraciones.

En cuanto al baño, no es estrictamente necesario que esté encendido antes de comenzar las calibraciones, pero ponerlo a calentar o enfriar el agua hasta la temperatura inicial del experimento, puede hacer que se ahorren unos minutos, sobre todo si dicha temperatura dista mucho de la ambiental en ese momento.

2. **Ejecución del programa de control.** Se ejecutará por primera vez para realizar las calibraciones necesarias y medir la celda vacía, en las condiciones deseadas de experimentación.

¹⁶En realidad, en el GETEF existe la costumbre de no apagar ninguno de los aparatos (tales como balanzas, multímetros, fuentes de alimentación y estabilización, etc.) en los períodos en los que se están utilizando para medir, ya que, cualquier dispositivo utilizado para hacer medidas con rigor científico, necesita encontrarse en un régimen estacionario (térmica y eléctricamente hablando) para asegurar que otorga la precisión que se le supone.

3. **Calibración de la compensación de fase.** Solamente hay que tener cuidado de conectar los dos cables a la resistencia patrón como se indica en la figura que nos muestra el programa ($L_{\text{CUR}}^{\text{analizador}} \rightarrow H_{\text{POT}}^{\text{patrón}}$ y $L_{\text{POT}}^{\text{analizador}} \rightarrow H_{\text{CUR}}^{\text{patrón}}$) y de tener los otros dos «al aire».
4. **Calibración de la compensación de carga.** Se conectan ahora los 4 terminales de los cables a los correspondientes del patrón ($L_{\text{CUR}}^{\text{analizador}} \rightarrow L_{\text{CUR}}^{\text{patrón}}$, $L_{\text{POT}}^{\text{analizador}} \rightarrow L_{\text{POT}}^{\text{patrón}}$, etc.), tal y como muestra el programa.
5. **Comprobación de la compensación de longitud de los cables.** Con la misma disposición del punto anterior, el programa medirá el valor de la impedancia patrón tras las dos calibraciones realizadas. Hay que comprobar que cae dentro de los límites que también nos señalará el programa en los dos gráficos que nos muestra en función de la frecuencia:
 - a) Módulo entre $R_{\min} = 99,9 \Omega$ y $R_{\max} = 100,1 \Omega$.
 - b) Fase entre $\theta_{\min} = -0,5^\circ$ y $\theta_{\max} = +0,5^\circ$.

En caso de que se nos saliera de dichos márgenes, deberíamos de comprobar que realizamos todas las conexiones de manera adecuada y volver a ejecutar el programa para repetir las calibraciones (puntos 3 y 4) y comprobar que ahora son correctas (5º paso). Incluso puede darse el caso de que volviéramos a obtener valores indeseados. Entonces deberíamos apagar el analizador del botón de «power» y volver a encenderlo, porque a veces el equipo puede «volverse loco» y así nos aseguramos de que vuelve a sus parámetros iniciales por defecto y hace las autocomprobaciones de encendido («*self test*»). Volveríamos a ejecutar los pasos 2º a 5º.¹⁷

6. **Ensamblado de la celda para corto.** En este apartado lo más aconsejable es tener ambas piezas apoyadas horizontalmente sobre una mesa, con la parte que será el interior hacia arriba. Habrá que proceder entonces como sigue:
 - a) Poner una junta tórica en el correspondiente rebaje de cada una de las mitades de la celda.
 - b) Colocar la pieza de corto lo más centrada posible en la mitad «*high*» e intentando tocarla lo imprescindible. Lo aconsejable para no mancharla de grasa, que disminuiría su conductividad, es hacerlo con guantes limpios.
 - c) Asegurarse de elegir el espaciador de 1,3 mm (tiene tres agujeros en vez de dos) y encajarlo en la mitad «*low*», usando sus correspondientes guías.

¹⁷Un nuevo fallo, aún después de haber reiniciado el equipo, debería hacernos sospechar que hay un problema con los cables. De hecho, como ya hemos comentado en su correspondiente apartado 2.2.3 en la página 50, ya sucedió y hubo que sustituirlos. El problema se evidencia claramente tomando el control local del equipo con sus botones, asegurándonos de que el «*trigger*» está en automático y moviendo los extremos de los cables tanto cerca de la conexión al aparato como de la conexión a la resistencia patrón. Haciendo esto, normalmente percibimos un cambio notorio en los valores de la impedancia en la pantalla del analizador, al mover el cable cuya conexión interna se ha estropeado.

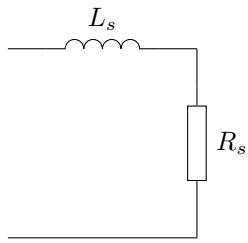


Figura 2.21.: Modelo de la celda cortocircuitada como autoinducción y resistencia ideales en serie.

- d) Agarrar la mitad «*low*» y llevarla sobre la «*high*», teniendo cuidado de sujetar el espaciador para que la junta no se caiga¹⁸ y todas las piezas encajen correctamente. Prestar especial cuidado en alinear bien las piezas al superponerlas, puesto que si no, se corre el riesgo de golpear el aislante cerámico de la mitad «*low*» con el metal de la «*high*», lo que podría astillarlo.
 - e) Atornillar las mitades con las correspondientes palomillas.
 - f) Roscar el tapón inferior de la celda, asegurándose de haber metido también la correspondiente junta tórica. Esto no es imprescindible ahora, puesto que no se va a meter la celda dentro del baño aún. Sin embargo, se corre el riesgo de olvidarse de hacerlo cuando se ensamble la celda por segunda vez y que entre agua en la misma. En ese caso, se pierde una gran cantidad de tiempo ya que hay que volver a limpiar y secarla y repetir todo el proceso desde este paso.
7. **Comprobación previa del corto.** Conectamos los cables a los correspondientes conectores de la celda ($L_{\text{CUR}}^{\text{analizador}} \rightarrow L_{\text{CUR}}^{\text{celda}}$, $L_{\text{POT}}^{\text{analizador}} \rightarrow L_{\text{POT}}^{\text{celda}}$, etc.) y verificamos que sin haber realizado la calibración de corto aún, los valores de la inductancia y la resistencia del circuito equivalente LR-serie, Figura 2.21, están entre los límites que nos marca el programa:
- a) Inductancia entre $L_{s,\text{min}} = -20 \text{ nH}$ y $L_{s,\text{max}} = +20 \text{ nH}$.
 - b) Resistencia entre $R_{s,\text{min}} = -0,5 \Omega$ y $R_{s,\text{max}} = +0,5 \Omega$.¹⁹

¹⁸Esto puede ser más difícil de hacer de lo que parece, debido a que con el tiempo las juntas van aumentando su tamaño, sobre todo con determinados líquidos. Es un problema conocido del material del que están fabricadas (*Viton*®), pero su resistencia química a muchos otros líquidos hace que su sustitución por otras fabricadas con otros compuestos, no sea trivial. Puede ser necesario, por tanto, sustituirlas tras unos pocos usos por unas nuevas ya que si no, resulta prácticamente imposible mantenerlas en su sitio para cerrar la celda adecuadamente.

¹⁹Evidentemente, en el contexto en el que estamos, no tienen sentido los valores negativos de L_s ni de R_s , puesto que son por definición positivos y lo contrario sería cosa de premio Nobel (a la expectativa de los memristores). No obstante, como el aparato no mide esas magnitudes direc-

8. **Calibración de la compensación de corto.** Manteniendo los cables como están conectados, se procede a realizar la calibración de corto mediante el programa.
9. **Comprobación de la calibración de compensación de corto.** Nuevamente se revisan los valores de L_s y R_s . Es de esperar no sólo que estén dentro de los mismos márgenes que en el paso 7, sino que sean aún menores.
10. **Reensamblado de la celda para medida.** Evidentemente, no queda más remedio que desmontar la celda para poder sacar la pieza que provoca el corto entre ambas placas del condensador. En nuestro caso, además, sustituímos el espaciador de 1,3 mm por el de 3 mm, para tener más volumen de muestra a medir. Simplemente hay que tener cuidado de no olvidarnos de poner alguna de las dos juntas tóricas al volver a ensamblar las mitades y el espaciador. También hay que colocar, si no lo hicimos antes, el tapón roscado en el conducto lateral de la celda y el liso en la parte superior.
11. **Introducción de las condiciones de experimentación.** Se establecen las condiciones deseadas para el experimento a realizar. En general estas fueron $T_{\min} = 20^\circ\text{C}$, $T_{\max} = 30^\circ\text{C}$, $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, $f_{\min} = 1\text{ kHz}$, $f_{\max} = 10\text{ MHz}$, $\text{factor}_{\Delta f} = 10$. Hay que marcar la casilla «Aire» si no lo está, para que nos guarde los archivos de datos en el correspondiente subdirectorio.
12. **Medida con la celda vacía.** Introducimos la celda en el soporte dentro del baño y conectamos los cuatro cables con sus correspondientes conectores (como en el paso 7). Verificamos que el nivel de líquido en el baño es suficiente para cubrir hasta la altura indicada, rellenándolo si fuera necesario. Esperamos a que terminen las medidas a todas las temperaturas y el programa se detendrá solo cuando finalice.
13. **Ejecución del programa de control.** Volvemos a ejecutar el programa, pero esta vez mediremos con la celda llena de la muestra a caracterizar.
14. **Saltar calibración de fase.** Podrían realizarse tanto la calibración de fase como la de carga, pero puesto que para determinar la permitividad vamos a comparar los valores de C_p y R_p de la mezcla con los que tenía la celda en vacío, lo más coherente es que las medidas se basen en las mismas calibraciones.

tamente, sino que calcula matemáticamente el circuito equivalente a partir de las magnitudes que realmente mida (presumiblemente impedancia compleja a partir de sus componentes), a veces se dan singularidades que podrían venir de usar incorrectamente las funciones trigonométricas implicadas cuando el ángulo es muy cercano a 0° . En este caso, R_s es muy pequeña pero L_s es ínfima, por lo que el ángulo debería ser pequeñísimo. También sucede muchas veces cuando medimos la capacitancia en vacío de la celda (punto 12), puesto que R_p suele ser al menos del orden de los $\text{G}\Omega$ y C_p en torno a los pF . Incluso puede que también haya errores de signo en ángulos cercanos a $\pm 90^\circ$, aunque esas condiciones son poco menos que imposibles para este tipo de medidas (desconozco si podría llegar a darse en alguna resonancia para algún material donde para esa frecuencia, R_p disminuyera muchos órdenes de magnitud y C_p fuera muy elevado y se mantuviera, pero seguro que también es de Nobel un material supercapacitivo que a una frecuencia dada se vuelve superconductor).

15. **Saltar calibración de carga.** Ídem que el anterior punto.
16. **Comprobación de la compensación de longitud de los cables.** Opcional aunque recomendable. Pese a que no recalibremos, no está de más comprobar que el aparato no hubiera perdido la calibración por cualquier motivo (bien por un pico de tensión, corte de luz o similar, o bien porque los cables se hayan deteriorado al conectarlos o desconectarlos). Para ello, volvemos a conectar los cables con sus correspondientes conexiones de la resistencia patrón (como ya hicimos en el punto 4) y verificamos que está dentro de los mismos márgenes que estaba cuando realizamos el punto 5.
17. **Carga de la jeringuilla.** La jeringuilla se carga lentamente, intentando generar las mínimas burbujas y se deja en vertical un tiempo prudencial con alrededor de 1 cm^3 de aire. De esta forma, las posibles burbujas que hubiera en el líquido, ascenderán por densidad y se unirán a la cámara de aire dejada a propósito. Dependiendo de la viscosidad del líquido, puede bastar con unos pocos segundos o hacer falta un par de minutos para estar completamente seguros. Tras este tiempo, se enrasta la jeringuilla en vertical para expulsar todo el aire. En nuestro caso, al usar el espaciador de 3 mm, se cargaban unos 7,5–8 ml, ya que como se mencionó, el volumen libre necesario son unos 6,8 ml.
Evidentemente, la mezcla habrá sido preparada previamente y además, es conveniente agitarla durante unos cinco minutos gracias al imán recubierto de teflón introducido en el frasco al realizarla. El agitador magnético se fija en velocidades bajas de entre 150 y 300 rpm para evitar, en lo posible, la formación de burbujas.
18. **Llenado de la celda.** Para realizar correctamente el llenado, es conveniente desconectar los cables, sacar la celda del baño y usar un soporte para que la celda esté perfectamente vertical para evitar que pudieran quedar burbujas atrapadas (en nuestro caso se usaba el soporte original provisto con el equipo). Resulta útil también secar la celda antes de retirar los dos tapones de plástico, el superior y el lateral²⁰. Lógicamente, no debe retirarse el tapón inferior.

Dispuestos así, se introduce la aguja de la jeringuilla alrededor de un centímetro por el conducto lateral y se apoya contra la pared de dicho conducto. De esta manera, al ir empujando el émbolo de la jeringa muy lentamente, conseguimos que el líquido se adhiera al interior del conducto y baje deslizando sin

²⁰Resulta bastante habitual que el tapón lateral esté mojado por el nivel del agua. Esto no es problema puesto que con el puesto, al estar roscado, el agua no penetra al interior de la celda. Pero si es muy aconsejable secar la celda y, sobre todo, el tapón antes de desenroscarlo. De lo contrario correríamos el riesgo de mojar el conducto por el que luego introducimos la mezcla y que eso nos contamine la mezcla y la medida no sea todo lo precisa que podría y/o debería. Además, así evitamos que se nos resbale la celda, la cual es relativamente pesada para el tamaño que tiene debido al material en que está fabricada.

formar burbujas, mojando perfectamente las paredes del espacio destinado a él y llenándolo por completo.

Cuando el líquido llega a ras del agujero lateral, se enrosca lentamente el tapón, observando el nivel del líquido en el agujero superior. Si el líquido está por debajo del agujero, se añaden unas gotas más con la jeringuilla por ese agujero aún sin tapar. Se enrasa con un papel secante y se cierra con el tapón superior.

19. **Medida con la celda llena.** Procedemos como en el punto 12, introduciendo la celda en el baño, conectando los cables y verificando el nivel de agua.
20. **Vaciado de la celda.** Finalizado el experimento, desconectamos la celda de los cables, y la sujetamos en vertical sobre un recipiente adecuado para vaciar su contenido (como un vaso de precipitados). Desenroscamos el tapón inferior y lo quitamos. Debido a que el tapón superior no es completamente hermético, empezará a gotear el líquido que introdujimos en la celda. A fin de acelerar el proceso, es aconsejable quitar ahora el tapón superior.
21. **Desensamblado y limpieza de la celda.** Desenroscamos el único tapón que resta (el lateral) y las cuatro palomillas que mantienen unidas las mitades «high» y «low». Separamos ambas mitades y podemos quitar el espaciador. A continuación, sacamos de su hueco la junta tórica de cada una de las mitades y la introducida en el tapón inferior²¹.

La limpieza se realiza como es habitual en el GETEF para todo lo usado en el laboratorio, es decir:

- Se limpian con agua y jabón todas las piezas, frotando con escobillones lavafrascos y/o con los dedos. Hay que tener cuidado de no coger algún lavafrasco muy pequeño, puesto que si no se corre el riesgo de rallar las placas del condensador con el alambre que sujeta los pelos o el del mango.
- Se aclara abundantemente con agua para eliminar cualquier resto de jabón. Si es posible, se hace un último aclarado también con agua destilada y/o desionizada.
- Se aclara con alcohol para eliminar el agua.
- Se aclara con acetona para eliminar el alcohol.

²¹Debido al mencionado aumento de volumen con el tiempo de dichas juntas, puede ser complicado algunas veces desencajar las juntas tóricas. Para ello, lo mejor es usar algo romo, como la punta de un bolígrafo o una pequeña espátula de mezclas, e introducirlo en el rebaje realizado al efecto en cada una de las hendiduras donde van alojadas.

Para sacar la junta que va en el tapón inferior, suele ser suficiente con dar unos «golpecitos» sobre una superficie firme con el boca abajo. Cuando esto no es suficiente, puede intentarse con un chorro de agua o alcohol con un frasco lavador. A pesar de todo, a veces la junta ha crecido tanto que es imposible sacarla sin romperla. En ese caso, se usaba una aguja para forzarla a salir, aun cuando fuera a trozos, para poder sustituirla por una nueva.

- Se introducen las piezas en un horno a $65 - 70^{\circ}\text{C}$ durante al menos 10 minutos. De esta forma, se evapora la acetona y todo queda completamente limpio y seco para un nuevo experimento.

IMPORTANTE:

- Antes de comenzar a lavar las mitades «*high*» y «*low*» de la celda, se deben colocar sobre los 4 conectores *BNC* de la misma, los tapones de plástico que vienen al efecto para impedir que entre agua en ellos. En caso contrario, podríamos tener restos en su interior que hicieran una mala conexión con los cables durante las medidas, además de deteriorarlos con el alcohol y la acetona²².
- Las juntas no se aclaran con acetona, puesto que las cetonas son de los compuestos que más las degrada. Por ese motivo, van directamente al horno tras el aclarado con alcohol.

Con objeto de tener todo dispuesto para una nueva medida y poder encadenar experimentos en el menor tiempo posible, no conviene dejar mucho la celda en el horno por varios motivos. Principalmente, puesto que es pesada y metálica, es difícil manipularla si alcanza esas temperaturas. Además, para asegurar una mejor estanqueidad del conjunto, es mejor atornillar todo cuando está a temperatura ambiente (y si ha estado mucho tiempo en el horno, tardará un buen rato en enfriarse). Asimismo, los tapones y sobre todo, las juntas, se degradan más rápidamente en el horno.

Por estos motivos, la costumbre es sacar todas las partes del horno transcurridos unos 10 minutos y disponerlos como cuando se procede al ensamblado de la celda pero sin apretar las palomillas ni roscar los tapones más que un poco, con objeto de que no entre suciedad del ambiente mientras se enfriá o si no va a ser usada hasta otro día. Asimismo, es importante no apoyar nunca una mitad sobre la otra sin uno de los espaciadores de por medio. En caso contrario, chocan las placas del condensador y se pueden rayar ya que además se pueden astillar los aislantes y producir esquirlas de alúmina que son más duras que el metal de la celda.

22. **Cálculo de la permitividad relativa de la muestra.** Realizadas las medidas de la celda en vacío y con la muestra deseada, conocemos todos los datos necesarios para calcular la permitividad relativa de la muestra, tal y como se expone en la Ecuación (2.24). Para ello no tenemos más que extraer los datos de C_0 , C_p y R_p a las temperaturas y frecuencias deseadas de los correspondientes archivos que nos ha generado el programa. Al estar en texto plano, dichos

²²Y como a pesar de todo el cuidado, siempre se puede cometer un despiste o sufrir un fortuito accidente. Lo más recomendable, si alguno de los conectores de la celda o de los cables se nos moja con algún líquido, es aclararlo con agua (destilada o desionizada a ser posible para evitar residuos al evaporarla) y «soplarle» luego con aire comprimido durante un rato para asegurarnos de que queda bien seco.

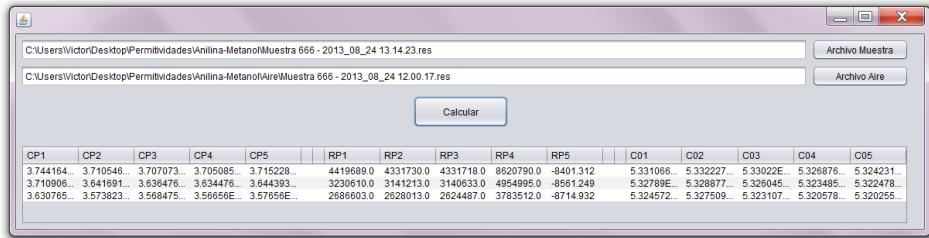


Figura 2.22.: Aplicación Java para la extracción de los datos de los archivos *.RES*.

archivos pueden importarse para tratarse con el programa que se prefiera. A fin de simplificar este proceso repetitivo, se realizó una pequeña aplicación *ad hoc* en *Java*, Figura 2.22. Dicha aplicación, permite seleccionar los archivos *.RES* (generados por el programa de control para la celda llena de aire y de la muestra) y extrae los datos y los dispone en celdas. De esta manera, pueden ser copiados individualmente o en grupo, de manera sencilla, para pegarlos en otros programas (por ejemplo una hoja de cálculo).

APRECIACIONES IMPORTANTES

Salvo indicación expresa contraria, todos los cálculos relativos a la permitividad expuestos en adelante han sido realizados únicamente con los resultados obtenidos a 1 MHz (pese a que se disponen a más frecuencias). Además, sólo se ha tenido en cuenta la componente real de la permitividad o su equivalente relativa (ϵ' ó ϵ'_r), pero es posible que por abuso del lenguaje o para facilitar la lectura, se hable de permitividad o permitividad relativa en algún sitio (como si realmente representara el valor completo —complejo— o su módulo).

Es fácil encontrar en la bibliografía medidas de permitividades en donde no se refiere de manera explícita la frecuencia a las que ha sido realizadas o donde no se especifica si los cálculos representan el módulo del valor complejo o simplemente se ha despreciado la componente compleja. Esto es más habitual en medidas de líquidos realizadas a frecuencias de pocos MHz o inferiores, como las nuestras (donde la contribución de la componente compleja puede ser frecuentemente despreciada sin incurrir en un gran error). En esos casos, no es descabellado suponer que podemos compararlas con nuestras medidas de 1 MHz y considerar sólo la parte real de las mismas.

2.4. Calibración y Sistema Test

Puesto que, como ya hemos mencionado, era la primera vez que se medía con esta técnica en nuestro grupo, se realizaron muchas medidas de una gran variedad de

líquidos a muchas temperaturas y frecuencias distintas. Los pasos seguidos corresponden, en nuestra opinión, a la manera más lógica de proceder:

- Primero, se consiguió verificar que el montaje del que disponíamos era adecuado para la medida de permitividades.
- Después, manualmente, se determinaron las permitividades de unos cuantos líquidos puros patrón habituales, de sobra conocidos por su estabilidad y la posibilidad de conseguirlos en el necesario grado de pureza, como por ejemplo agua, benceno, ciclohexano, etc.
- Esto permitió comparar los valores con los de la bibliografía y ver que existía un buen acuerdo con nuestros valores.
- Paralelamente, se estudió la repetitibilidad de los valores obtenidos con la celda en vacío a fin de decidir si, parámetros como la humedad o la presión atmosférica, tenían una influencia notable o no. El resultado fue satisfactorio por lo que no se consideró necesario sustituir el aire por un gas inerte controlado y seco como el nitrógeno, dado el aumento en complejidad que entrañaría (aunque no sea necesariamente inviable).
- Con esta información, se vio la necesidad de simplificar el proceso y automatizarlo. Se diseñó entonces el programa de control que se usa actualmente para las medidas y que se explica detalladamente en el Apéndice A.
- Volvieron a medirse con el programa los mismos líquidos y se pudo volver a comparar los nuevos valores obtenidos y ver que había un ligero aumento en la concordancia con la bibliografía.
- Se realizaron pruebas con los distintos espaciadores provistos y todo parece indicar que se obtienen resultados mejores con los espaciadores más anchos. Mayor espesor permite mayor volumen de muestra aunque por contra, el condensador es menos «ideal». No obstante, parece que influye más la mayor cantidad de líquido en la obtención de resultados correctos que la «idealidad» del condensador para los espesores provistos. Aunque esto no es extrapolable si pensáramos en fabricar espaciadores mas anchos ya que, con toda seguridad, llegará un punto en que los efectos asociados a la distancia entre placas serán mucho más nefastos que la ganancia por mayor volumen de muestra.

Una vez que todo hacía pensar que, tanto el programa de control como el protocolo de medida, eran correctos, se procedió a hacer un barrido sistemático de las permitividades de una gran cantidad líquidos puros de los que habitualmente manejamos, en un rango aún mayor de frecuencias y temperaturas. Se midieron:

- Alcanos lineales y cíclicos, alcoholes, carbonatos orgánicos y agua (18 líquidos en total).
- La mayoría en el rango de 15 a 60 °C, en intervalos de 5 °C (10 temperaturas), excepto algunas de las últimas medidas que se hicieron sólo de 15 a 35 °C (5 temperaturas).

- Desde 1 kHz hasta 10 MHz de frecuencia, la mayoría saltando de década en década (es decir, 5 frecuencias, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz y 10 MHz).

Además, se midieron no menos de dos veces para cada líquido —incluso, en el agua, se llegaron a realizar hasta 6 repeticiones con distintas muestras—. Esto hacen un montante de más de mil resultados, por lo que no parece oportuno reflejarlos todos aquí. Además, en la bibliografía no se encuentran datos de todos ellos en tan amplio rango de temperatura. Esto, unido a que la mayoría de los líquidos no presenta una variación suficientemente reseñable con la frecuencia en estos rangos, hace que parezca más razonable presentar un resumen de los mismos. Dado que otros grupos con más trayectoria en este campo acostumbran a utilizar los datos de 1 MHz, presentaremos todos nuestros resultados a esa frecuencia. En el Cuadro 2.2 pueden verse los valores medidos por nosotros y los encontrados en la bibliografía; y en el Cuadro 2.3, la diferencia porcentual de nuestros resultados respecto a las referencias, calculados según Desviación (%) = $(\varepsilon_r^{\text{medidos}} - \varepsilon_r^{\text{referencia}})/\varepsilon_r^{\text{referencia}} \cdot 100$.

A la vista de los resultados, el montaje utilizado y el método de medida son válidos. No obstante, como es costumbre en nuestro campo, se procedió a medir también algún sistema «test». De esta manera, puede comprobarse que el dispositivo utilizado se comporta correctamente no sólo con los líquidos puros, sino también con las mezclas de ellos. Esto es imprescindible ya que, en definitiva, es lo que más nos interesa medir.

Puesto que los resultados obtenidos en referencia a los autores cuyo método de determinación de permitividades incluía la misma celda que la nuestra (*Agilent 16452A*), se encontraban entre los mejores, decidimos utilizar como sistema «test» alguno que hubieran medido ellos. El sistema elegido fue el (1) Dietilcarbonato + (2) *n*-Decano, medido por Mosteiro *et al.* [24] en base a que cubrían un rango amplio de temperaturas, a que disponía de otras propiedades determinables por nosotros (densidad, velocidad del sonido, índice de refracción) y, además, a que los líquidos implicados son suficientemente estables y disponíamos de ellos en un grado de pureza suficientemente alto (> 99 %).

En el Cuadro 2.4 se encuentran los datos relativos a nuestras medidas y al incremento de la permitividad relativa respecto al estado ideal. La representación gráfica de los mismos puede verse en la Figura 2.23. Puede comprobarse que el resultado es acorde a lo esperado, reflejando nuestros datos la misma tendencia que los dados por la referencia. Hubiera sido deseable obtener una concordancia aún mayor, pero es razonable que el resultado no fuera más «bonito» puesto que se trataba del primer sistema medido por nosotros con esta técnica²³.

²³Sin lugar a dudas, a la vista de los resultados obtenidos en los siguientes sistemas medidos después de pulir la técnica, el resultado hubiera sido plenamente satisfactorio de haberlo repetido de nuevo tras dichos sistemas. Sin embargo, pareció más oportuno dedicar ese tiempo a las medidas con otras técnicas y dejar libre el montaje para otros investigadores.

2.4 Calibración y Sistema Test

Compuesto	<i>T</i> / K	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15
Agua	Este trabajo	82,161	80,389	78,678	76,922	75,185	73,872	72,376	70,839	69,360	67,823
	[20]	81,946	80,103	78,304	76,546	74,828	73,151	71,512	69,91	68,345	66,815
	[21]	81,982	80,151	78,355	76,597	74,874	73,188	71,539	69,926	68,350	66,810
<i>n</i> -Hexano	Este trabajo	1,917	1,909	1,902	1,893	1,885	1,877	1,869	1,861	1,854	1,847
	[20]	—	1,8863	1,8799	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	1,895	1,889	1,882	1,875	1,868	1,861	1,854	1,846	1,838	1,831
<i>n</i> -Nonano	[22]	1,89385	1,88633	1,87882	1,87126	1,86366	1,856	1,84816	1,84043	1,8327	—
	Este trabajo	1,996	1,989	1,983	1,976	1,970	—	—	—	—	—
	[20]	—	1,97	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Decano	[21]	—	1,9722	—	—	—	—	—	—	—	—
	[23]	1,99	1,99	1,98	1,97	1,96	—	—	—	—	—
	[24]	2,01	—	2	—	1,98	—	—	—	—	—
Ciclohexano	Este trabajo	2,057	2,050	2,042	2,033	2,024	2,015	2,007	1,999	1,991	1,982
	[20]	—	2,02431	—	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	2,032	2,024	2,016	2,009	2,001	1,993	1,985	1,977	1,969	1,961
Benceno	[22]	2,03136	2,02431	2,01652	2,00852	2,00069	1,99287	1,98494	1,97716	1,96908	1,96108
	Este trabajo	2,315	2,304	2,291	2,281	2,272	2,263	2,254	2,245	2,238	2,231
	[20]	—	—	2,27401	—	—	—	—	—	—	—
Dimetilcarbonato	[21]	2,288	2,283	2,271	2,262	2,253	2,244	2,235	2,226	2,216	2,207
	[22]	2,29399	2,28397	2,27401	2,26404	2,25403	2,24405	2,23396	2,22398	2,21389	2,20386
	Este trabajo	3,153	3,155	3,158	3,160	3,162	—	—	—	—	—
Dietilcarbonato	[21]	—	—	3,087	—	—	—	—	—	—	—
	[25]	3,13	3,13	3,13	3,15	3,14	—	—	—	—	—
	Este trabajo	2,842	2,844	2,844	2,845	2,845	2,845	2,846	2,845	2,845	2,844
Metanol	[20]	—	2,82	—	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	—	—	2,82	—	—	—	—	—	—	—
	[25]	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	—	2,84	—	2,84	—
1-Propanol	Este trabajo	34,908	33,921	32,958	32,027	31,127	30,322	29,465	28,627	27,804	27,022
	[27]	—	—	32,66	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	34,307	33,428	32,613	—	—	—	—	—	—	—
1-Butanol	[26]	—	33,71	—	31,71	—	29,98	—	28,24	—	—
	Este trabajo	21,908	21,205	20,515	19,837	19,176	—	—	—	—	—
	[27]	21,77	21,24	20,44	19,86	19,17	—	—	—	—	—
1-Pentanol	Este trabajo	18,882	18,237	17,596	16,971	16,356	—	—	—	—	—
	[27]	18,81	18,13	17,54	16,92	16,38	—	—	—	—	—
	Este trabajo	16,346	15,743	15,149	14,567	13,994	—	—	—	—	—
1-Hexanol	[27]	16,24	15,59	15,1	14,6	14,04	—	—	—	—	—
	Este trabajo	14,232	13,678	13,131	12,599	12,076	—	—	—	—	—
	[27]	14,18	13,647	13,12	12,576	12,11	—	—	—	—	—
1-Heptanol	Este trabajo	12,530	12,017	11,508	11,012	10,528	—	—	—	—	—
	[27]	12,48	11,906	11,53	—	10,57	—	—	—	—	—
	Este trabajo	11,106	10,629	10,159	9,703	9,261	—	—	—	—	—
1-Octanol	[27]	10,98	10,55	10,11	9,70	9,27	—	—	—	—	—
	Este trabajo	9,914	9,473	9,040	8,624	8,219	—	—	—	—	—
	[27]	9,91	9,17	—	8,248	—	—	—	—	—	—
1-Nonanol	Este trabajo	8,838	8,426	8,028	7,646	7,283	—	—	—	—	—
	[27]	8,78	—	8,03	—	7,33	—	—	—	—	—

Cuadro 2.2.: Resumen de los resultados de la permitividad relativa (ϵ_r) a 1 MHz medidos para los líquidos puros usados en la calibración.

Compuesto	T / K	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15
Agua	[20]	0,26 %	0,36 %	0,48 %	0,49 %	0,48 %	0,99 %	1,21 %	1,33 %	1,48 %	1,51 %
	[21]	0,22 %	0,30 %	0,41 %	0,43 %	0,41 %	0,93 %	1,17 %	1,31 %	1,48 %	1,52 %
<i>n</i> -Hexano	[20]	—	1,22 %	1,15 %	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	1,15 %	1,10 %	1,05 %	0,97 %	0,92 %	0,87 %	0,83 %	0,83 %	0,83 %	0,89 %
	[22]	1,21 %	1,22 %	1,21 %	1,17 %	1,16 %	1,14 %	1,13 %	1,14 %	1,14 %	—
<i>n</i> -Nonano	[20]	—	0,98 %	—	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	—	0,87 %	—	—	—	—	—	—	—	—
	[23]	0,30 %	-0,04 %	0,14 %	0,33 %	0,50 %	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Decano	[20]	—	1,15 %	—	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	0,80 %	1,05 %	0,87 %	0,85 %	0,75 %	0,73 %	0,82 %	0,82 %	0,80 %	0,77 %
	[24]	0,17 %	—	0,10 %	—	0,33 %	—	—	—	—	—
Ciclohexano	[20]	—	1,26 %	—	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	1,21 %	1,26 %	1,27 %	1,20 %	1,16 %	1,13 %	1,10 %	1,09 %	1,09 %	1,06 %
	[22]	1,24 %	1,26 %	1,26 %	1,21 %	1,17 %	1,13 %	1,11 %	1,08 %	1,09 %	1,07 %
Benceno	[20]	—	—	0,75 %	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	1,18 %	0,95 %	0,90 %	0,83 %	0,83 %	0,84 %	0,85 %	0,89 %	0,99 %	1,07 %
	[22]	0,93 %	0,88 %	0,75 %	0,73 %	0,78 %	0,83 %	0,89 %	0,96 %	1,11 %	1,21 %
Dimetilcarbonato	[21]	—	—	2,29 %	—	—	—	—	—	—	—
	[25]	0,73 %	0,80 %	0,89 %	0,32 %	0,71 %	—	—	—	—	—
Dietilcarbonato	[20]	—	0,84 %	—	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	—	—	0,86 %	—	—	—	—	—	—	—
	[25]	0,07 %	0,13 %	0,15 %	0,17 %	0,19 %	—	0,19 %	—	0,18 %	—
Metanol	[20]	—	—	0,91 %	—	—	—	—	—	—	—
	[21]	1,75 %	1,48 %	1,06 %	—	—	—	—	—	—	—
	[26]	—	0,63 %	—	1,00 %	—	1,14 %	—	1,37 %	—	—
1-Propanol	[27]	0,63 %	-0,16 %	0,37 %	-0,11 %	0,03 %	—	—	—	—	—
1-Butanol	[27]	0,38 %	0,59 %	0,32 %	0,30 %	-0,15 %	—	—	—	—	—
1-Pentanol	[27]	0,65 %	0,98 %	0,32 %	-0,22 %	-0,33 %	—	—	—	—	—
1-Hexanol	[27]	0,37 %	0,23 %	0,08 %	0,18 %	-0,28 %	—	—	—	—	—
1-Heptanol	[27]	0,40 %	0,93 %	-0,19 %	—	-0,39 %	—	—	—	—	—
1-Octanol	[27]	1,15 %	0,75 %	0,49 %	0,03 %	-0,09 %	—	—	—	—	—
1-Nonanol	[27]	0,04 %	3,30 %	—	4,56 %	—	—	—	—	—	—
1-Decanol	[27]	0,66 %	—	-0,02 %	—	-0,64 %	—	—	—	—	—

Cuadro 2.3.: Desviaciones porcentuales de los resultados de la permitividad relativa (ϵ_r) a 1 MHz, respecto a la bibliografía de los líquidos puros usados para el calibrado.

x_1	ε'_r (1 MHz)	ε'^E_r (1MHz)	x_1	ε'_r (1MHz)	ε'^E_r (1MHz)
$T = 288,15 \text{ K}$					
0,0000	2,022	0,000	0,5866	2,353	-0,053
0,0994	2,060	-0,015	0,6964	2,456	-0,048
0,1977	2,097	-0,034	0,7994	2,570	-0,036
0,2999	2,159	-0,035	0,8989	2,707	-0,009
0,4026	2,210	-0,054	1,0000	2,842	0,000
0,4920	2,284	-0,046			
$T = 298,15 \text{ K}$					
0,0000	2,002	0,000	0,5866	2,342	-0,055
0,0994	2,040	-0,016	0,6964	2,443	-0,054
0,1977	2,083	-0,031	0,7994	2,556	-0,046
0,2999	2,140	-0,039	0,8989	2,694	-0,021
0,4026	2,200	-0,051	1,0000	2,844	0,000
0,4920	2,270	-0,049			
$T = 308,15 \text{ K}$					
0,0000	1,987	0,000	0,5866	2,328	-0,061
0,0994	2,030	-0,012	0,6964	2,441	-0,051
0,1977	2,073	-0,028	0,7994	2,545	-0,054
0,2999	2,126	-0,042	0,8989	2,700	-0,014
0,4026	2,190	-0,051	1,0000	2,845	0,000
0,4920	2,254	-0,056			

Cuadro 2.4.: Resumen de los resultados obtenidos de permitividad relativa real a 1MHz(ε'_r) y de su incremento (ε'^E_r), para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) *n*-Decano.

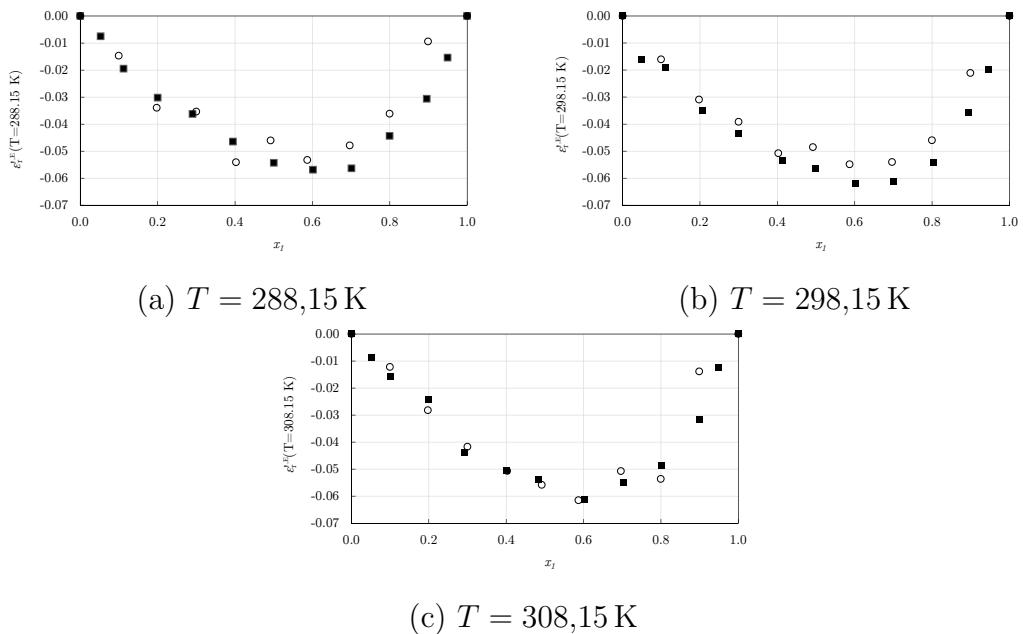


Figura 2.23.: Comparativa entre los resultados obtenidos del incremento de la componente real de la permitividad ($\varepsilon_r'E$) y la bibliografía, para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) *n*-Decano. ○ Este trabajo. ■ Referencia [24]

2.5. Mejoras Futuras Propuestas

A lo largo de todo el capítulo, así como en el Anexo A, correspondiente al programa de medida, se han ido sugiriendo algunas de las modificaciones y mejoras susceptibles de realizar para intentar depurar las medidas o ampliar el rango de las mismas. A continuación se condensan (y se añaden otras) a fin de facilitar esta labor a los investigadores que continúen con la labor aquí realizada y la amplíen:

- Modificaciones sobre el montaje experimental:
 - Construir nuestro propio patrón de resistencia con conectores *SMA* en vez de *BNC* y con resistencias *SMD* en una placa de circuitos. Esto permitiría roscar los cables nuevos directamente sobre los conectores de la celda *SMA* y dejar de usar los adaptadores a *BNC*, que no pueden ser totalmente descontados para calibrar el plano de medida y, en teoría, disminuiría el error en las medidas a las frecuencias más altas.
 - Redistribuir la disposición de todos los aparatos que intervienen en todas las fases de calibrado y medida, intentando que los cables estén aún más fijos si cabe e idénticos en todas las etapas. Como ya se ha comentado, lo ideal sería que los cables estuvieran completamente fijos, pero ello es imposible, pero podría limitarse al mínimo el movimiento diseñando correctamente la placa patrón mencionada en el punto anterior. Bastaría con disponer los conectores igual que en la celda, formando un cuadrado (en vez del actual patrón con disposición en línea) y encerrar el conjunto en una caja de altura similar a la celda.
 - Comprobar que la temperatura en el interior de la celda se comporta conforme a las suposiciones y las simulaciones numéricas realizadas, calibrando un termopar muy pequeño, situándolo entre las placas y ordenando al baño termostatar la celda a varias temperaturas durante suficiente tiempo como para asegurar el equilibrio. Habría que fijarse únicamente en las evoluciones térmicas del agua del baño y del fluido en el interior de la celda; descartando los valores de C_p y R_p , que no tendrían por qué representar los valores reales.
- Modificaciones sobre los cálculos:
 - Ampliar el estudio para determinar no sólo la componente real de la permitividad, como se ha realizado en la presente tesis, sino también la componente imaginaria de la misma. Dado que el programa de control y medida se diseñó para guardar todos los datos de los experimentos, dicho estudio se podría realizar no sólo con los sistemas medidos en el futuro, sino también con los de este trabajo.
 - Analizar los resultados a más frecuencias y no sólo a 1 MHz como aquí se presentan. Esto podría realizarse tal y como está diseñado actualmente el

programa y también con los datos ya medidos, puesto que en general están al menos a 5 frecuencias distintas, pero podría ser aún más interesante si se modificara el programa como se sugiere en las modificaciones del programa.

- Ampliar igualmente el estudio de errores realizado para incluir la componente imaginaria de la permitividad. Además, podría considerarse el efecto de las desviaciones en la frecuencia angular (ω) y en la resistencia (R_p).
- Modificaciones sobre el programa de control y medida:
 - Guardar los datos de medida de las calibraciones y los parámetros internos que el aparato usa para recalibrar sus medidas. Exportar a un archivo los resultados de R y θ en función de la frecuencia que el usuario ve en pantalla al comprobar el calibrado de carga y fase o los de L_s y R_s que se muestran en las calibraciones de corto, sería muy sencillo, puesto que ya se le piden al analizador para mostrarlos en pantalla. Además, en teoría, es posible pedir los datos de los parámetros internos que usa el aparato para reajustar las medidas con el comando $OUTPCOMC\{1-3\}$? Podrían guardarse todos estos datos para cada experimento y usarlos en caso necesario para ver una evolución temporal de los mismos o para detectar un posible fallo de los cables, de la celda o del propio analizador.
 - En relación con el punto anterior, se podría modificar el programa para cargar unos parámetros de ajuste de calibrado anterior con el comando $IMPUCOMC\{1-3\}$. Esto podría ser útil por ejemplo si por un fallo eléctrico u de otra índole, se hubiera *resetead* el analizador a mitad de un experimento. En esta situación, no podemos volver a realizar el calibrado ya que exigiría mover los cables y/o desmontar la celda, pero como no hemos movido nada, podríamos cargar los últimos valores y terminar el experimento en vez de desecharlo y volver a realizarlo con la celda vacía y con la mezcla.
 - Cambiar el apartado de medida a cada temperatura para que además de medir a cada frecuencia fija, haga varios barridos en frecuencia desde la mínima a la máxima fijadas para el experimento y los exporte al archivo *.DAT* con el resto. Esto podría ser muy útil para observar si se produce alguna variación significativa de las componentes real o imaginaria de la permitividad a alguna frecuencia concreta. De ese modo, podría ser interesante realizar medidas en ese entorno de frecuencias y observar si se produce alguna resonancia en la mezcla que indique el decaimiento de alguna de las contribuciones a la permitividad (iónica, dipolar, atómica, electrónica, etc). No obstante, ya hemos comentado que es complicado que esto se produzca en líquidos a las frecuencias de medida de nuestro dispositivo (relativamente bajas para estos mecanismos de contribución)

- Rediseñar la entrada y salida de datos del programa para utilizar archivos con formatos *XML* (*eXtensible Markup Language*, lenguaje de marcado extensible) en vez de texto simplemente separado por tabuladores o puntos y comas, como está actualmente. La discusión al respecto excede del objetivo de la presente tesis, pero baste pensar que *XML* se ha convertido en un estándar de facto. Por ello, la ventaja de cara al futuro es que prácticamente todos los lenguajes de programación y todas las herramientas de tratamiento de datos son (y casi sin lugar a duda, serán) capaces de importar ordenada y correctamente los datos formateados con *XML* dentro de sus propias estructuras de datos internas con un mínimo esfuerzo ²⁴.
- Modificar ligeramente el programa para dar la posibilidad al usuario de modificar en cada ejecución ciertos valores que ahora son fijos como por ejemplo las frecuencias mínima y máxima que se usan durante los calibrados, el valor del *bandwidth*, la frecuencia a la que el programa mide durante la etapa de estabilización térmica, etc.
- Adaptar la pantalla de introducción de los parámetros del experimento para un sistema ternario, de manera que pudiéramos seleccionar tres líquidos en vez de dos y las dos fracciones molares necesarias en vez de una y que eso se guarde en las cabeceras de los archivos del correspondiente experimento.

²⁴Aún así, los archivos generados actualmente tampoco suponen ningún problema, son fácilmente importables. La diferencia radica en que para realizar una aplicación que extraiga sus datos en cualquier lenguaje de programación que queramos usar, tenemos que programar también un intérprete para cada tipo de archivo que vaya buscando los separadores concretos que hemos incluido entre cada dato y cada grupo de datos. Sin embargo, si los archivos estuvieran en *XML*, ya existen las librerías adecuadas para recorrer cualquier archivo, programadas por gente mucho más experta, de manera que funcionarán sin errores y nos ahorrarán mucho tiempo.

3

MEDIDA DE ÍNDICES DE REFRACCIÓN

Wo viel Licht ist, ist starker Schatten.

Donde hay mucha luz, hay fuertes sombras

(Johann Wolfgang von Goethe,
Götz von Berlichingen.)

3.1. Fundamento Teórico

3.1.1. Concepto de Índice de Refracción

Al igual que en el Capítulo 2, dedicado a la permitividad, conviene recordar en este algunas de las nociones relacionadas con lo que se entiende por índice de refracción de un medio.

Como es sabido, históricamente el concepto surge de una manera geométrica al estudiar la propagación de la luz visible por los medios materiales y los cambios que sufre su trayectoria al cambiar de medio. La conocida *Ley de Snell* (ver Figura 3.1) relaciona la trayectoria de un rayo de luz (abstracción física) que «viaja» por un medio (de índice n_1) y en su camino, en un lugar dado, cambia a otro medio (de índice n_2). En ese punto donde se produce el cambio de medio, se dice que la luz se refracta y de ahí surge el nombre de índice de refracción para cada medio. La relación matemática existente entre ambos rayos, denominados habitualmente en óptica incidente y refractado, viene dada por la expresión:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (3.1)$$

No ahondaremos en esta concepción de la óptica geométrica, pero si que debemos tomar la definición que surge de ella para el índice de refracción:

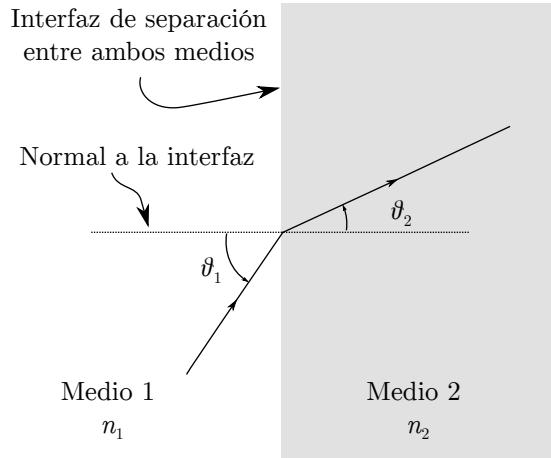


Figura 3.1.: Diagrama explicativo de la refracción y la Ley de Snell.

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.2)$$

donde n representa el índice de refracción del medio, c la velocidad de la luz en el vacío ($c = 299792458 \text{ m/s}$) y v la velocidad de la luz en ese medio.

Podría parecer que esto es una constante para cada medio pero, al igual que ocurre con la permitividad, el índice de refracción varía por ejemplo con la frecuencia de la luz usada (o su longitud de onda, lo que es equivalente pero más habitual en el campo de la óptica), la temperatura del medio, la presión del entorno e incluso, en medios anisótropos como un cristal, con la dirección en que lo recorra. Baste pensar en el ejemplo de separación de la luz solar al recorrer un prisma triangular, donde el hecho de existir ligeras diferencias en el índice de refracción para los distintos colores (frecuencias) resulta en la separación visible de los mismos tras sufrir dos refracciones al atravesarlo.

Por tanto, pese a que tuvo su origen en la luz visible, el concepto de índice de refracción puede extenderse a cualquier onda electromagnética a cualquier frecuencia, representando el cociente dado por la velocidad de la luz en el vacío (invariable) y la velocidad de esa onda en ese medio a esa frecuencia. Además, al igual que con la permitividad, puede ampliarse su definición para incluir una parte compleja que de cuenta de las pérdidas de energía que se producen a su paso por el medio.

No obstante, en adelante cuando hablemos de índice de refracción, nos referiremos al ámbito de la luz visible y, más concretamente, a la longitud de onda del «doblete del sodio»¹ ($\lambda_D = 589,29 \text{ nm} \rightarrow f = 508,74 \text{ THz}$) puesto que el equipo de medida

¹Llamado así por ser la longitud de onda promedio de las dos líneas espectrales del sodio, D_1 y D_2 , cuyas longitudes de onda son $\lambda_{D_1} = 589,592 \text{ nm}$ y $\lambda_{D_2} = 588,995 \text{ nm}$ y caen dentro del rango del color amarillo.

utilizado emplea esa longitud de onda. Además, como nuestras medidas las realizaremos con líquidos, no tendremos que preocuparnos por el efecto de la anisotropía del medio. El efecto de la presión es igualmente despreciable en condiciones normales, salvo que se realicen las medidas bajo variaciones considerables o se desee tener una medida con precisión mayor al 5º decimal [28].

En conclusión, para nosotros el índice de refracción será algo que sólo dependa del compuesto medido y de su temperatura, es decir, $n = n(T)$.

3.1.2. Relación del Índice de Refracción con la Permitividad

Partiendo de las ecuaciones del electromagnetismo en vez de usar un enfoque puramente geométrico, se llega a deducir que el índice de refracción de un medio material puede calcularse también a partir de la permitividad relativa (ε_r) y de la permeabilidad magnética relativa (μ_r) según la ecuación siguiente:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (3.3)$$

La permeabilidad, como no podía ser menos, depende en general de variables similares a las de la permitividad o el índice de refracción (i.e. frecuencia, temperatura, dirección, etc.). Sin embargo cuando nos restringimos al caso de las frecuencias ópticas (\sim THz) y en medios no magnéticos, se puede suponer sin demasiado error que su valor es prácticamente unitario ($\mu_r \approx 1$) y por tanto, considerar que:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad \longrightarrow \quad n^2 = \varepsilon_r \quad (3.4)$$

3.1.3. Determinación del Índice de Refracción

Con la idea de no extender demasiado este Capítulo y dado que nuestro interés está centrado en la Termodinámica y no en la Óptica, no vamos a realizar un repaso histórico de los métodos para determinar índices de refracción. En la web del *NIST* (*National Institute for Standards and Technology*) se pueden encontrar mucha documentación al respecto, por ejemplo, [28-31]. No obstante, si que daremos algunas nociones de la técnica más habitual utilizada actualmente en la mayoría de los equipos compactos, dado que es la que presuntamente debería utilizar el equipo utilizado en esta Tesis².

La simplificación de la Figura 3.1 podría hacernos pensar, erróneamente, que directamente podemos medir los ángulos del rayo incidente (θ_1) y el refractado (θ_2) y utilizar (3.1), conocido el índice de refracción del primer medio (n_1) para hallar el

²Presuntamente porque como veremos más adelante, sus manuales no lo explicitan.

del segundo (n_2). Sin embargo, este camino no es viable en la práctica por diversos motivos que no vienen al caso, pero principalmente porque nuestro líquido no va a adoptar la forma de una lámina de caras paralelas por capricho propio. Esto nos obligaría a encerrarlo entre materiales conocidos, los cuales deberíamos tener perfectamente caracterizados y en los que se producirían nuevas refracciones y/o reflexiones.

Para minimizar estos efectos, lo habitual históricamente es utilizar para la medida otro fenómeno conocido como reflexión (interna) total³. Esta puede producirse, para determinados ángulos, cuando la luz se está propagando por un medio de índice n_1 mayor que el índice n_2 del medio por el que debería continuar. En esa situación ($n_1 > n_2$), existe lo que se conoce como ángulo crítico o límite (θ_l) que representa el ángulo de incidencia sobre la normal de la superficie de separación entre ambos medios para el cual:

- Para ángulos de incidencia menores ($0^\circ < \theta_1 < \theta_l$), se produce refracción.
- Para ángulos de incidencia mayores ($90^\circ > \theta_1 > \theta_l$), se produce reflexión total.

No hemos recordado el concepto de reflexión pero, como sabemos, la relación geométrica que la rige es sencilla: cuando el rayo incidente llega a la superficie de separación de ambos medios, «rebota» y continúa por el primer medio, con un ángulo de reflexión igual al de incidencia en módulo pero de signo contrario (medidos desde la normal a la superficie). Esto se produciría para cualquier ángulo en la reflexión «normal» (por común, no por perpendicular). Sin embargo, la reflexión interna total sólo se produce para ángulos de incidencia entre el límite y el recto (rayo paralelo a la superficie de separación).

Existe un caso particular además en la reflexión total: aquel en que el ángulo de incidencia sea exactamente el ángulo límite ($\theta_1 = \theta_l$). Entonces, en teoría, el rayo continuaría su camino justamente por la superficie de separación de ambos medios. Por ello, para calcular el ángulo límite, se particulariza la Ley de Snell dada por (3.1) para $\theta_2 = \pi/2$ rad, resultando entonces $\theta_1 = \theta_l$, es decir:

$$\theta_l = \arcsin \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (3.5)$$

Para conseguir este efecto en la práctica, lo usual es utilizar un prisma (cuya sección es un trapecio isósceles) de características conocidas y tallado de una determinada

³Este conocido fenómeno es el que se utiliza por ejemplo en las fibras ópticas para conseguir confinar en su interior el haz láser que se utiliza para transmitir información. Así, independientemente de que la dirección de la fibra no sea recta, la luz continúa por su interior y no se refracta hacia el aire, siempre que se cumplan unos criterios de radios de giro. No obstante, aunque en esencia es así, la realidad es mucho más compleja puesto que en el proceso de fabricación de las fibras se pueden utilizar técnicas para que el índice de refracción del material siga un gradiente previamente calculado para conseguir que el ángulo límite sea aún más favorable para el efecto deseado o para un rango de longitudes de onda mayor (fibras multimodo).

Ejemplos más cotidianos que quizás hoy día nos resulten menos espectaculares son los prismas utilizados para las cámaras «reflex» o los prismáticos (de ahí su nombre).

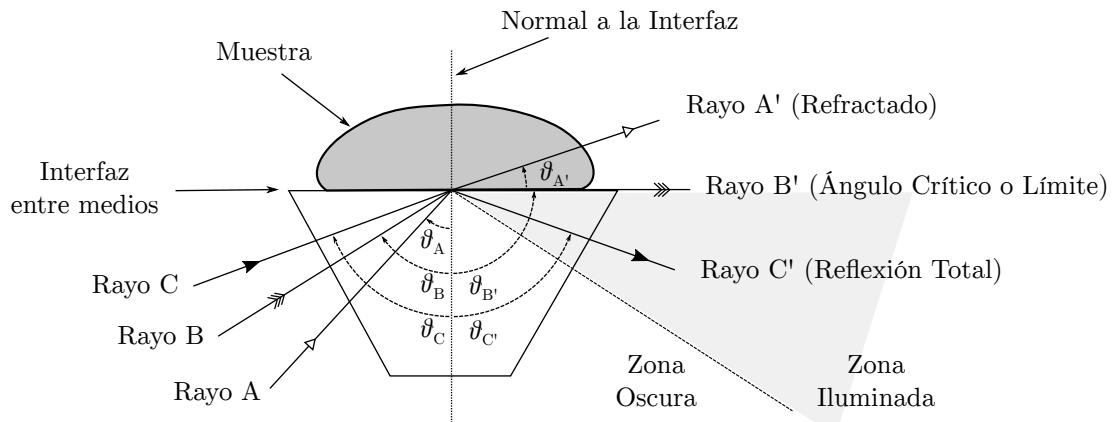


Figura 3.2.: Diagrama de determinación del índice de refracción de un líquido mediante un prisma.

manera que tiene en cuenta no sólo su geometría exterior sino, puede que también, la dirección cristalográfica del material empleado. El primer refractómetro práctico (o uno de los primeros) fue el llamado Refractómetro de Abbe⁴.

La mayoría de los refractómetros actuales se basan en dicho diseño y de una u otra forma representan evoluciones y mejoras respecto a él. El diagrama simplificado de como se mediría con esta técnica puede verse en la Figura 3.2. En el puede apreciarse como una gota de la muestra está depositada sobre una cara concreta del prisma (se supone que mojándolo perfectamente). El prisma constituye ahora el primer medio según lo hasta ahora mencionado, y la gota de líquido, el segundo. Como deseamos utilizar la reflexión total, debe ser $n_{\text{prisma}} > n_{\text{muestra}}$ (por ello se eligen materiales con índice de refracción elevado para el prisma). Bajo esas condiciones, se representan tres rayos en el diagrama con las tres condiciones posibles:

Rayo A Sería el correspondiente a ángulos de incidencia inferiores al ángulo límite, es decir, $0^\circ < \theta_A < \theta_l$. Saldría refractado en el *Rayo A'* con un ángulo $\theta_{A'}$ dado por la Ley de Snell según $n_{\text{prisma}} \cdot \sin \theta_A = n_{\text{muestra}} \cdot \sin \theta_{A'}$, pero no es el que nos interesa medir.

Rayo B Es exactamente el correspondiente al ángulo límite luego incide con $\theta_B = \theta_l = \arcsin(n_{\text{muestra}}/n_{\text{prisma}})$. Este es precisamente el que continuaría paralelo

⁴Diseñado por el físico alemán Ernst Karl Abbe (1840–1905), el cual trabajaba en la compañía Carl Zeiss AG, conocida compañía fabricante de material óptico de reputada calidad. Supuestamente era copropietario de dicha compañía junto al propio Carl Zeiss (1816–1888), fabricante de instrumental óptico. Posteriormente se unió a ellos Friedrich Otto Schott (1851–1935), químico alemán, inventor del vidrio borosilicatado y fundador de la compañía Schott AG, junto con Zeiss y Abbe. Schott AG patentó y vendió el vidrio borosilicatado bajo la denominación comercial Duran®. Sin embargo, fue la compañía americana Corning Inc. la que consiguió años después que todo el mundo conociera (y conozca) el vidrio borosilicatado bajo su propia formulación y nombre comercial Pyrex®. Como curiosidad, Corning también es la fabricante del conocido Gorilla Glass®.

a la interfaz entre ambos medios, es decir $\theta_{B'} = 90^\circ$, como se ve en el *Rayo B'*.

Rayo C Los rayos en este rango de ángulos de incidencia cumplirían que $90^\circ > \theta_C > \theta_l$, es decir, estarían por encima del ángulo límite. Por tanto, estos rayos serán los que sufran reflexión interna total con ángulo $\theta_C = \theta_{C'}$, como puede comprobarse en el correspondiente *Rayo C'*.

Para simplificar dicho diagrama no se han representado las refracciones que sufrirían los rayos al atravesar la cara de entrada al prisma (izquierda) y la de salida (derecha), viniendo de o yendo a parar, en principio, al aire ($n \approx 1$). No obstante, por la simetría del prisma y el fenómeno bajo estudio, el efecto sobre el haz de luz haría que para los rayos reflejados (rayos del tipo *Rayo C*), el ángulo con el que incidieron sobre la cara de la izquierda sea el mismo con el que saldrían refractados sobre la cara de la derecha (relativos a sus respectivas normales).

Esto no ocurriría para los rayos del tipo *Rayo A* ya que, al ser refractados en la interfaz prisma-muestra, continuarán por el aire tras haberse vuelto a refractar al salir de la muestra. Lo interesante de todo esto es que, como también se aprecia en la misma Figura, si el haz que penetra en el prisma no es paralelo sino convergente, a la salida del prisma se producirá una «Zona Oscura» (correspondiente a los rayos refractados a través de la muestra) y una «Zona Iluminada» (correspondiente a los rayos que han sufrido reflexión total). Determinando el lugar donde se produce el cambio entre una y otra zona, obtendremos el ángulo límite para esa muestra y de ahí su índice de refracción según:

$$n_{muestra} = n_{prisma} \cdot \sin \theta_l \quad (3.6)$$

Finalmente, es conveniente no olvidar que, como ya hemos mencionado, el índice de refracción depende de la longitud de onda de la luz y de la temperatura. Por tanto, todo este estudio sólo tiene sentido si utilizamos una fuente de luz lo más monocromática posible y todo el conjunto óptico resultante (en especial el prisma y la muestra) se encuentra estable a una temperatura controlada.

3.2. Dispositivo Experimental

3.2.1. Refractómetro *Bellingham+Stanley RFM970*

3.2.1.1. Características

Para la determinación del índice de refracción se ha utilizado un refractómetro comercial de la marca *Bellingham+Stanley*, modelo *RFM970*. Puede verse en la Figura 3.3 una fotografía del aparato completo, así como un detalle de la zona donde se aplica la muestra. Incluye no sólo la fuente de luz y la electrónica necesaria para obtener dicho valor, sino también la necesaria para realizarla en equilibrio a la

3.2 Dispositivo Experimental



Figura 3.3.: (a) Refractómetro *Bellingham+Stanley RFM970*. (b) Detalle de la zona de aplicación de la muestra con la tapa abierta.

Parámetro	Valor
Rango de medida de n_D	1,30 – 1,70
Resolución (exactitud) de n_D	10^{-5}
Precisión de n_D	$\pm 2 \cdot 10^{-5}$
Rango de temperaturas	0 – 80°C
Precisión de medida de la temperatura	$\pm 0,03^\circ\text{C}$
Estabilidad térmica de la muestra	$\pm 0,05^\circ\text{C}$
Control de temperatura	Célula Peltier
Composición del prisma	Zafiro sintético
n_D del prisma	1,7681
Diámetro de la superficie de la muestra	9 mm
Material del cono aledaño al prisma	Acero inoxidable 316
Material zona anti-salpicaduras exterior al cono	PEEK
Material de la junta del prisma	Kalrez®
Fuente de iluminación de la muestra	LED de $\lambda = 589\text{nm}$

Cuadro 3.1.: Especificaciones técnicas del refractómetro *RFM970* de *Bellingham+Stanley*.

temperatura deseada. Según las especificaciones del fabricante, es capaz de realizar medidas de índice de refracción bajo las condiciones expresadas en el Cuadro 3.1.

Además, pese a que no viene especificada la cantidad mínima de muestra necesaria para determinar su índice de refracción, la zona donde hay que aplicar la sustancia a determinar, es una pequeña circunferencia de en torno a 1 cm de diámetro, por lo que bastan alrededor de 200 μl (un par de gotas o tres) para cubrirla por completo.

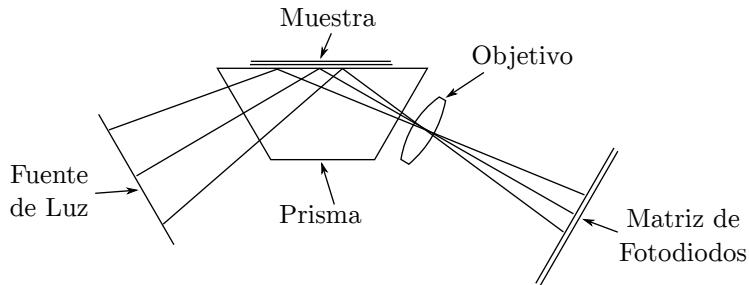


Figura 3.4.: Diagrama de un refractómetro digital moderno según Bellinham+Stanley (replicado de uno de sus documentos técnicos [38]).

Esto, unido a dichas especificaciones técnicas y a su compacto tamaño, deberían convertirlo en un gran aparato de medida atendiendo a su rapidez, simplicidad y precisión.

Sin embargo, a la hora de aplicarlo a nuestras medidas, se comprobó que presentaba inesperados problemas de estabilidad y repetitibilidad con ciertas sustancias. Además, presenta otro gran inconveniente para el ámbito científico: los manuales que incluye no aportan información real de como está construido, como hace lo que hace, ni como controlarlo o comunicarse con él a través de un ordenador.

Pese a estas dificultades, viendo en manuales y patentes como están construidos otros aparatos similares de esta u otras compañías [32-37] y a través de algunos de los documentos técnicos existentes en la página web del fabricante [38-44], puede deducirse que salvando las mejoras añadidas a la óptica y/o a la electrónica de medida y termostatización, la esencia de la técnica es la descrita por nosotros en la Sección 3.1.3. De hecho, en la Figura 3.4 puede verse una imagen rehecha y traducida del diagrama existente en el documento [38].

Es de suponer, atendiendo a las especificaciones dadas en el Cuadro 3.1, que la fuente de luz que se especifica en la Figura 3.4 es un LED (o varios) con un espectro de emisión estrecho sintonizado cerca de la longitud de onda del doblete del sodio y posiblemente con filtros posteriores para conseguir lo más cercano a la monocromatidad posible. Además, es habitual que el sistema óptico de iluminación incluya polarizadores [45] para quedarse sólo con una componente de la luz y evitar así la diferencia existente en materiales anisótropos (como pudiera ser un cristal de zafiro) entre la componente «ordinaria» y la «extraordinaria»⁵.

Pese a que no podemos saber la composición exacta del zafiro utilizado por el fabricante, atendiendo a su índice de refracción no debería ser muy diferente al sólido

⁵Todo el desarrollo acerca del índice de refracción podría hacerse más correctamente en base a la teoría ondulatoria de la luz y su comportamiento en medios anisótropos e incluso no lineales, pero se antoja innecesario en vista de que no es nuestro campo de investigación y que habrá sido el fabricante el encargado de considerar todos los efectos posibles y la forma de minimizarlos o compensarlos para ofrecer la mejor medida posible.

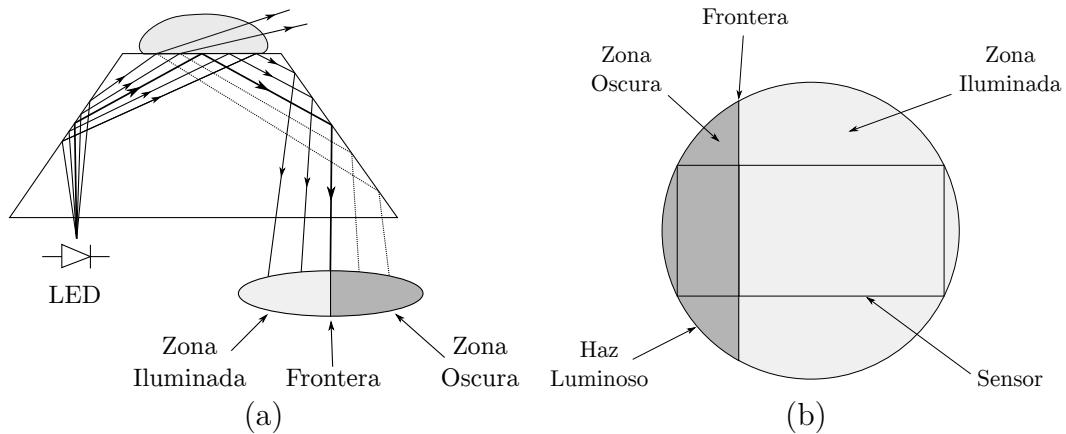


Figura 3.5.: Diagrama del funcionamiento del sensor extraído de la patente Yang *et al.* [47], traducido y redibujado.

cristalino de composición Al_2O_3 , cuyos índices de refracción ordinario y extraordinario son $n_o = 1,7659$ y $n_e = 1,7579$, según [46]. Esto está en consonancia con el intervalo de medida del aparato ($1,3 - 1,7$), ya que como hemos dicho, el índice de refracción del primer medio debe ser mayor que el del segundo para que se pueda producir reflexión interna total⁶.

Finalmente, en cuanto a la matriz de fotodetectores podemos ver, en la Figura 3.5, una posibilidad extraída de la patente de Yang *et al.* [47]. Se aprecia la utilidad y rapidez de este método de medida, dado que no hace falta determinar ángulos con precisión sino analizar la imagen formada en el sensor. Por contra, necesitamos el calibrado de al menos un índice de refracción conocido para relacionar dicha imagen con su n en los líquidos a determinar (mientras que, como bien afirma [48], no se necesitarían patrones para el cálculo de n si la determinación se hiciera por métodos puramente geométricos como el usado por Tilton [28-31]).

3.2.1.2. Modificaciones Realizadas

Tras las primeras pruebas realizadas con este refractómetro, pronto se evidenció algún ligero problema en la medida en determinadas muestras. En realidad estos problemas podrían separarse en dos problemas distintos:

Repetitibilidad Tras medir varias muestras, algunas veces no era posible volver a obtener valores lo suficientemente similares para los mismos líquidos puros. Esto acabó achacándose a la dificultad para eliminar por completo del prisma los restos de algunos líquidos, especialmente aquellos más viscosos y se solu-

⁶Si bien técnicamente tampoco debe ser trivial pues, si suponemos un $n_{prisma} \approx 1,76$ y un $n_{muestra} \approx 1,70$, el ángulo límite sería $\theta_l \approx 75^\circ$ y la zona iluminada sólo correspondería a los ángulos de incidencia entre los 75° y los 90° .

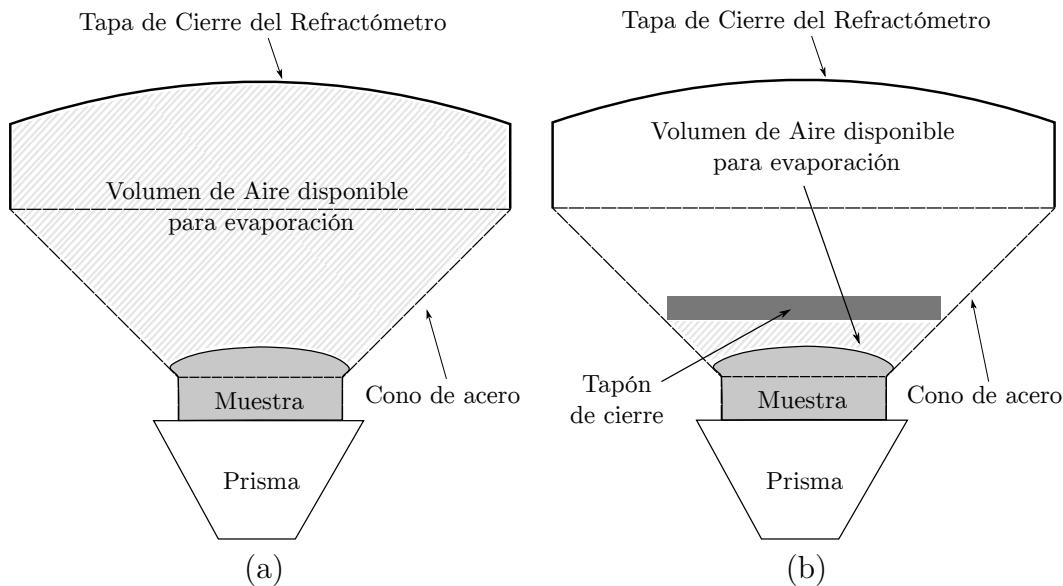


Figura 3.6.: Diagrama esquemático del alzado de la zona de aplicación de la muestra en el refractómetro *RFM970*. (a) Situación original del fabricante. (b) Situación incluyendo la modificación realizada por nosotros.

cionó incidiendo más en el proceso de limpieza, como se verá en el siguiente apartado.

Estabilidad Podía apreciarse como el valor mostrado por el aparato para algunos líquidos iba cambiando, para una misma muestra, conforme llevaba más tiempo aplicada sobre el prisma. Esto sucedía más marcadamente en líquidos más volátiles.

Evidentemente, el segundo problema era el que realmente nos preocupaba y, como se ha dejado entrever, se relaciona con la evaporación de la muestra. En efecto, a pesar de que el dispositivo cuenta con un brazo que se baja a modo de tapa —ver Figura 3.3-(a)—, este parece estar pensado para evitar la entrada de luz exterior que pudiera falsear la medida y no tanto para evitar la evaporación. Afirmando esto puesto que el volumen de aire que deja libre es muy grande (al menos de unos 10 – 15 ml) en comparación con la cantidad de muestra que se aplica (en torno a 0,2 – 0,3 ml). Esta situación puede comprenderse mejor observando la Figura 3.6-(a), si bien hay que tener en cuenta que no está realizada a escala sino para que se entienda el esquema de la manera más sencilla y clara posible.

Esta gran cantidad de volumen libre es a todas luces inadecuada para una medida lo más precisa posible. Por un lado, sería deseable poder esperar un tiempo suficientemente prolongado para permitir asegurar el equilibrio térmico de la muestra y el conjunto de medida. Sin embargo, por otro lado, ello acarrea una constante evaporación en la superficie libre de la muestra que no sólo perjudica este equilibrio sino que además, dada la gran cantidad de volumen libre y que el cierre tampoco es

hermético, puede suponer que el prisma no esté correctamente mojado por completo (e incluso que se llegue a evaporar toda la muestra). Evidentemente, ello conduce a un valor erróneo del índice de refracción de la muestra en cuestión.

La solución adoptada —ver Figura 3.6-(b)—, aprovechando la geometría cónica del plato de acero pegado al prisma, fue colocar provisionalmente una «zapata» (disco cilíndrico) recubierta de *PTFE* (de las que habitualmente se usan en los tapones de los frascos de laboratorio). Esto permitió probar con varios tamaños hasta dar con uno con la circunferencia adecuada que permitiera minimizar el volumen libre pero evitando tocar el líquido (por si pudiera producir reflexiones indeseadas que eventualmente llegaran al detector). Además, el recubrimiento de *PTFE* (Teflón) permite evitar reacciones de los vapores con el material del disco.

Comprobado que con esta modificación las medidas resultaban más estables, se procedió a incorporarlo como un apéndice directamente adherido al brazo de cierre. De esta manera se consiguen dos mejoras interesantes:

- Por un lado, evitar el engorro de tener que quitar y poner el disco cada vez que se procede a cambiar de muestra.
- Por otro, aumentar la presión que el disco ejerce sobre el cono de acero (antes sólo dada por su ínfimo peso) y con ello evitar aún más la evaporación porque la zona es ligeramente más estanca.

3.3. Procedimiento de Medida

3.3.1. Esquema General de Medida

Para realizar las medidas correctamente y con la mayor repetitibilidad posible, el esquema general que seguimos es el siguiente:

1. **Fijado de la temperatura de medida deseada.** Ya hemos dicho que el índice de refracción depende de la temperatura y, lógicamente, el aparato siempre va a una temperatura objetivo antes de darnos la posibilidad siquiera de mostrarnos ningún número en su pantalla.
2. **Estabilización a la temperatura de medida.** El software del aparato considera por si mismo cuando su bloque de medida se encuentra estable según los criterios que hayamos configurado (en nuestro caso, $\pm 0,05\text{K}$ sobre la temperatura objetivo). Usualmente esto no supone mas de 2 – 3 minutos (salvo que deseemos medir a una temperatura muy lejana de la que se encuentra). Sin embargo, a fin de asegurar que las medidas eran lo más precisas posible, dejábamos el refractómetro no menos de 30 minutos a dicha temperatura (usualmente incluso una hora) antes de proceder con el siguiente paso.
3. **Calibrado a la temperatura de medida.** Una vez consideramos estable el conjunto, procedemos a realizar el calibrado de un punto fijo que nos exige el

aparato. Este es presumiblemente un calibrado de «offset» y siguiendo las recomendaciones del fabricante, lo realizábamos con agua desionizada (por ósmosis inversa mediante un equipo *Millipore Elix 3*) y posteriormente degasificada⁷.

Eventualmente, se ha intentado utilizar algún otro líquido patrón recomendado como benceno, tolueno, isoctano, hexadecano, etc, pero la mejora no ha sido realmente significativa, por lo que se han evitado por ser algunos más agresivos con los materiales.

Incluso se procedió a realizar un calibrado ofrecido por el aparato con punto fijo inferior y punto fijo superior. No obstante, esto se desestimó dado que algunos de los líquidos medidos en la presente tesis tenían índices de refracción inferiores (metanol) o superiores (bencilamina, anilina) a los posibles líquidos patrón para los puntos fijos, por lo que calibrar un rango podría ser aún más contraproducente al tener que extrapolar en vez de medir dentro de su rango⁸.

4. **Realización de la medida.** Cuando el aparato ya está estable y calibrado a esa temperatura, se procede a realizar las medidas deseadas. Dado que cada vez que se cambia de temperatura (o se apaga y se enciende) hay que volver a calibrar, lo habitual ha sido intentar medir consecutivamente una tanda de líquidos del sistema lo más amplia posible. Sólo hay que tener en cuenta una correcta limpieza entre muestra y muestra, que se explicará más adelante.

El aparato se configuró en su modo de adquisición de máxima precisión, consistente en medir la muestra varias veces sucesivamente hasta que tiene cinco medidas con una desviación en el índice de refracción entre ellas $\sigma_n < \pm 2 \cdot 10^{-5}$ y todas en temperaturas en el intervalo entre la temperatura fijada y $\pm 0,05$ K. En ese momento, el refractómetro muestra en su pantalla el valor de la media de las cinco medidas.

3.3.2. Consejos de Preparación de las Muestras

Lo ideal sería poder barrer todos los puntos del sistema (fracciones molares) que deseemos medir en la misma serie de medidas, incluidos los puros, para así poder referenciar todos los cálculos al mismo calibrado y evitarnos los problemas derivables (ajustes de «cero», pendientes, etc.). Sin embargo, operacionalmente a veces es más práctico utilizar las mismas muestras preparadas para determinar otras propiedades

⁷El agua es uno de los líquidos de los que mejores medidas de índice de refracción existen, al estar medida por muchos laboratorios con equipos de alta precisión y prácticamente a cualquier longitud de onda, presión y temperatura en todo su rango de existencia (líquida).

⁸En cualquier caso, por un lado, lo ideal sería disponer de sustancias cristalinas como patrón, dado que su índice de refracción es más estable (con la temperatura y la presión) y existen prácticamente para el valor que deseemos. Sin embargo, por otro lado, son mucho más caros y normalmente hay que utilizar una pequeña cantidad de algún líquido oportuno, para que la interfaz entre el prisma de medida y el cristal patrón sea adecuada.

3.3 Procedimiento de Medida

de los mismos sistemas (densidad, permitividad, capacidades caloríficas, etc.), dado que preparar fracciones molares con precisión resulta difícil para volúmenes de mezcla total inferiores a 6 – 8 ml.

- En caso de utilizar esas mezclas únicamente para el refractómetro, aún midiendo las mismas muestras para varias temperaturas, no usaremos probablemente ni siquiera 1 ml, por lo que desperdiciaremos una gran cantidad de líquidos innecesariamente.
- Por contra, si usamos las mismas mezclas para medirlas en conjunción con otras propiedades, debemos tener en cuenta que otros aparatos son mucho más lentos. En ese caso, no es adecuado preparar las 20 – 25 fracciones molares distintas a la vez para poder medirlas con el refractómetro y que luego no puedan ser determinadas todas con la otra técnica hasta una o dos semanas después, lo que podría hacer que evolucionaran de alguna manera y estuviéramos midiendo lo que no deseamos.

Por ello, cuando se han usado las mismas muestras para varias propiedades, la solución de compromiso adoptada ha sido dividir las fracciones molares en dos o tres tandas. Además, en cada tanda se han incluido siempre muestras preparadas únicamente con los líquidos puros, para así poder ver si la repetitibilidad de las medidas era adecuada y los distintos calibrados, consecuentes.

3.3.3. Aplicación de la Muestra

La aplicación de las muestras sobre el prisma se realiza con una micropipeta regulada a $100\text{ }\mu\text{l}$ por descarga. Dependiendo de las características del líquido (densidad, viscosidad, tensión superficial, etc), puede ser suficiente con una sola descarga para cubrir por completo el prisma o necesitarse más. Usualmente ha sido suficiente con una o dos descargas de la pipeta. De cualquier manera, siempre se ha tenido especial cuidado en cubrir por completo el prisma y el hueco existente sobre él en la zona del cono, así como de evitar la formación de burbujas que pudieran falsear la medida. Además, se ha utilizado siempre un terminal (punta) nuevo de la pipeta para cada medida, aún cuando se tratara de la misma mezcla, para evitar que por mayor evaporación de uno de los componentes, en los restos que pudieran quedar en ella, hubiera una variación de la concentración de la mezcla.

3.3.4. Criterios de Validez de la Medida

Adicionalmente, a fin de intentar compensar el efecto de dispersión en la medida y tener un mejor promedio, se utilizan los siguientes criterios:

- Se anotan los resultados de tres tandas consecutivas de medida para una aplicación de la muestra (en las que el refractómetro realiza al menos cinco medidas). Por tanto, obtenemos un valor promedio correspondiente a 15 medidas

individuales del refractómetro en el intervalo de estabilidad de la temperatura deseada.

- Se limpia el refractómetro y se aplica de nuevo la misma muestra. Nuevamente se le ordena medir al refractómetro tres tandas consecutivas y se promedian. Pueden darse entonces los siguientes casos:

- Que la diferencia de ambos índices de refracción sea en torno a 10^{-4} o menor. Entonces, consideramos la media como valor del índice de refracción para esa muestra. Será por tanto el promedio de al menos 30 medidas individuales.
- Que exista una diferencia excesiva con las anteriores medidas. En dicho caso, se limpia y se aplica una tercera vez la misma muestra y se vuelven a realizar otras tres medidas consecutivas. Es de esperar entonces que al menos dos tandas se parezcan entre si, indicando que hubo un problema con la primera o la segunda aplicación. Finalmente, promediamos los dos grupos correctos de medidas⁹.

3.3.5. Procedimiento de Limpieza

A fin de completar la descripción del procedimiento de medida, debemos insistir en la necesidad de una correcta limpieza antes de la aplicación de cada muestra, como ya se ha comentado. El manual es un tanto laxo y poco concreto en ese sentido. Simplemente menciona el uso de agua y una bayeta o gamuza y en caso necesario, otros disolventes mejores, como el metanol.

Se hizo patente desde el principio que si no se establece un procedimiento de limpieza más incisivo, se pueden obtener resultados muy dispares. En principio, dado que el propio fabricante lo recomienda como un disolvente no muy agresivo, hemos procedido habitualmente a la limpieza con metanol, aunque si fuera necesario se pueden utilizar otros disolventes como acetona. No obstante, es preferible no usarla usualmente, sobre todo pensando en la junta que sella el prisma (ya que el zafiro y el acero no tendrían especial problema), aunque el Kalrez tolera muy bien la acetona y muchos otros disolventes agresivos, según *Dupont* [49]. El *PEEK* (*PolyEther Ether Ketone*), por su parte, también resiste la acetona y, además, no debería de entrar en contacto con ninguno de los líquidos usados más que por pequeñas salpicaduras. Como vemos, realmente el mayor inconveniente de la acetona sería el efecto sobre los plásticos no resistentes que pudiera haber y sobre todo, sobre las partes pintadas del refractómetro (si bien eso solo le afectaría en la estética).

⁹Por increíble que pueda parecer, incluso se llegaron a preparar nuevas mezclas en un par de ocasiones ya que, se obtenían tres valores de índices de refracción con excesiva diferencia entre sí. En dichos casos, se realizó una limpieza más concienzuda si cabe, dejando actuar durante más tiempo el metanol y usando líquidos intermedios para disolver con total seguridad y el resultado fue satisfactorio.

El proceso de limpieza se estableció al final como sigue:

1. **Absorción de la muestra anterior con papel secante.** Para poder disolver después correctamente los restos, es conveniente primero eliminar la mayoría con papel (ya que es asequible y desecharable).
2. **Disolución de los restos.** Usualmente se realiza con metanol, pero cuando se tienen sospechas de que alguno de los compuestos implicados no se disuelve correctamente en él, es necesario utilizar otros compuestos antes como paso previo.
 - Por ejemplo, en el caso de alcoholes largos (*n*-octanol, *n*-decanol, etc.) se obtienen mejores resultados si se aplica primero un alcohol de longitud intermedia como el *n*-propanol o el *n*-pentanol, se absorbe el resultado con papel y luego se diluye el resto en metanol.
 - De manera similar, para alkanos largos (*n*-decano, *n*-dodecano, etc.) se obtuvieron resultados más consistentes disolviendo estos antes en alkanos más cortos (*n*-hexano, *n*-heptano) y los restos, tras absorber esta mezcla con papel, en metanol. Es más, en alkanos especialmente largos y viscosos como el *n*-hexadecano, es incluso más útil hacer varias etapas de disolución, por ejemplo primero en *n*-decano y luego en *n*-hexano y ya los restos de esto en metanol.
3. **Limpieza con gamuza.** Para favorecer la limpieza tras aplicar metanol, se hace un poco de acción mecánica con una gamuza a fin de limpiar el prisma de restos que se hayan podido adherir o que con algunos compuestos muy especiales, se pudieran haber cristalizado. Pese a que la dureza del zafiro debería ser tal que no pudiéramos rallarlo más que con unas pocas sustancias (como el diamante, el carburo de tungsteno o el de silicio, etc.), se decidió evitar frotar en este paso con papel puesto que la gamuza debería ser, en teoría, más suave.
4. **Aplicación de metanol.** Tras haber secado la primera aplicación de metanol con la gamuza y frotado el prisma con ella, volvemos a aplicar una segunda vez metanol para asegurarnos de que no habrá ningún resto de otro líquido que no se evapore tan bien como el metanol.
5. **Limpieza con papel secante.** Absorbemos ahora con un trozo de papel el metanol para permitir que el escaso metanol restante se pueda evaporar fácilmente. En varios casos en que sospechábamos que los compuestos no se limpiaban sencillamente, como por ejemplo con la bencilamina, doblábamos un rectángulo de papel secante varias veces hasta formar una especie de cuña con un pico consistente con el que añadir una mayor limpieza por efecto de frotado.
6. **Soplado con aire comprimido.** Finalmente, para asegurar la perfecta evaporación del metanol y eliminar alguna eventual fibra o mota de polvo que pueda haberse depositado en sobre la superficie del prisma, soplábamos su

superficie con aire comprimido. No obstante, hay que tener cuidado si se usa aire comprimido puesto que a veces, dependiendo del tipo de compresor o si la línea no es muy larga, pueden viajar con él pequeños restos del aceite lubricante del motor. En nuestro caso, al provenir el aire de una línea general de la facultad y no de un pequeño compresor propio, este efecto parece descartable y los resultados así lo confirman.

3.4. Calibración y Sistemas Test

3.4.1. Calibración y Comprobación Mediante Líquidos Patrón

A la hora de elegir los líquidos adecuados para calibrar y comprobar el grado de exactitud de nuestras medidas, se tuvieron en cuenta las recomendaciones dadas en [48, Capítulo 15: Optical Refraction]¹⁰. Dicho libro está a su vez basada en las recomendaciones de la *IUPAC* (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que recoge en [50] las conclusiones de su comisión de medidas fisicoquímicas y patrones. A su vez, muchos de los valores se basan en las concienzudas medidas realizadas por Tilton et al. en la «*Bureau of Standards*» del *NIST*, reflejadas en [51] y en algún otro artículo de los que hemos citado en la descripción del aparato, como [28, 30, 31].

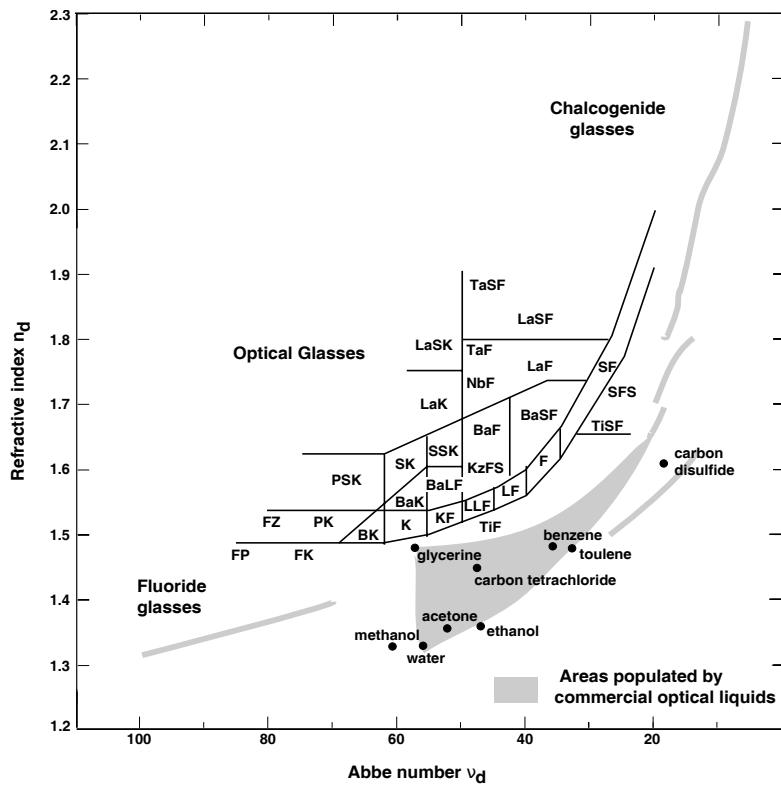
Entre los líquidos propuestos como patrones, seleccionamos los cinco que teníamos (o eran accesibles fácilmente) en mayor grado de pureza. Los elegidos fueron: agua, 2,2,4-trimetilpentano (isoctano), *n*-hexadecano, tolueno y metilciclohexano.

Adicionalmente, se realizaron pruebas con algunos otros líquidos como metanol, *n*-hexano, *n*-octano y dietiléter; a fin de comprobar la influencia de la mayor o menor evaporación de los líquidos. Además, tras corroborar el marcado efecto de la evaporación sobre las medidas, se realizaron medidas con y sin el tapón para limitarla (descrito anteriormente en la Figura 3.6).

Todo ello, realizado a temperaturas entre los 15 y los 35 °C y probando a utilizar distinto líquido (de entre los cinco patrones propuestos) para el calibrado del punto fijo y comprobando el valor medido por el aparato para los cuatro restantes. Adicionalmente, alguna vez se realizó el calibrado con dos líquidos ofrecido por el aparato, como ya se ha mencionado.

El proceso completo de prueba y error se antoja demasiado abundante como para reproducir todos los datos obtenidos. Las conclusiones obtenidas parecen indicar que las menores diferencias se obtienen al utilizar el agua para calibrar el punto fijo.

¹⁰Los compiladores de ese capítulo, A. Feldman e I. H. Malitson, mencionan el hecho constatado por nosotros de que en muchos aparatos comerciales, el diseño permite una evaporación del líquido que puede arrojar valores incorrectos al enfriarse la muestra y/o cambiarse la concentración de la mezcla.



Comparison of selected liquids and optical glasses in an index of refraction Abbe number plot.

Figura 3.7.: Comparación del índice de refracción (frente al número de Abbe) de diversos líquidos y vidrios ópticos disponibles comercialmente. Figura extraída de [46] y reproducida sin modificación. © CRC Press 2003 LLC.

Además, ya hemos explicado que puede no ser conveniente en muchos casos utilizar el calibrado a dos puntos, debido a que de los cinco líquidos que tenemos accesibles como patrón, el índice de refracción más bajo es el del agua (alrededor de 1,33) y el más alto es el del tolueno (en torno a 1,49). Al ser el índice de refracción de algunos de los líquidos propuestos para esta tesis inferiores (caso del metanol, ligeramente menor de 1,33) y, sobre todo, superiores (por ejemplo alrededor de 1,54 para la bencilamina o de 1,59 para la anilina), podría darse el paradójico caso de que calibrando para un intervalo más pequeño estuviéramos cometiendo mayor error. Sólo hay un patrón sugerido por [48] con índice más alto, el 1-metilnaftaleno, en torno a 1,61, pero no lo teníamos disponible en el laboratorio. Evidentemente, esto podría solucionarse también utilizando algún otro patrón superior comercial (certificados por los fabricantes) o con un vidrio óptico o un sólido cristalino, cuyos índices son precisos y superiores, como puede verse en la Figura 3.7, extraída de [46].

A modo de resumen, reproducimos en el Cuadro 3.2 los resultados obtenidos de 293,15 – 303,15 K, realizando la calibración del punto fijo con agua y midiendo el resultado obtenido para los restantes cuatro líquidos patrón de que disponemos. Asimismo, en el Cuadro 3.3, podemos ver la desviación que representa el valor obtenido

Compuesto	$n_D (T = 293,15 \text{ K})$		$n_D (T = 298,15 \text{ K})$		$n_D (T = 303,15 \text{ K})$	
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Metilciclohexano	1,42316	1,42312	1,42039	1,42058	1,41816	1,41806
Isooctano	1,39157	1,39145 1,3917	1,38895	1,38898 1,3891	1,38685	1,38650 1,3866
<i>n</i> -Hexadecano	1,43456	1,43453	1,43246	1,43250	1,43063	1,43047
Tolueno	1,49695	1,49693	1,49410	1,49413	1,49130	1,49126

Cuadro 3.2.: Resumen de los índices de refracción obtenidos para los líquidos patrón propuestos, realizando el calibrado del punto fijo del refractómetro (a cada temperatura) con agua. Valores comparados con la literatura dados por [48].

Compuesto	$n_D (T = 293,15 \text{ K})$	$n_D (T = 298,15 \text{ K})$	$n_D (T = 303,15 \text{ K})$
Metilciclohexano	0,003 %	-0,014 %	0,007 %
Isooctano	0,009 % -0,009 %	-0,002 % -0,011 %	0,025 % 0,018 %
<i>n</i> -Hexadecano	0,002 %	-0,003 %	0,011 %
Tolueno	0,001 %	-0,002 %	0,003 %

Cuadro 3.3.: Desviaciones porcentuales de los resultados respecto a los dados en [48] de los índices de refracción de los líquidos patrón.

por nosotros respecto a la bibliografía. Las medidas fueron realizadas conforme se han descrito en la anterior Sección 3.3 en la página 83, con el tapón añadido por nosotros.

A la vista de estos resultados para líquidos puros, se puede decir que con los matices y el cuidado discutidos anteriormente, se pueden obtener muy buenas medidas con el refractómetro, si bien quizás sean un tanto discutibles (u optimistas) las especificaciones dadas por el fabricante para la precisión y exactitud de las medidas. Al menos esta es nuestra impresión en el caso de nuestros líquidos, aunque desconocemos como se comportará con sólidos o líquidos mucho menos volátiles.

3.4.2. Sistemas Test Medidos

Como viene siendo habitual en nuestra disciplina, tras comprobar la capacidad del aparato para determinar índices de refracción de líquidos puros adecuadamente, decidimos medir un sistema test y comprobar si nuestros resultados estaban en concordancia. Puesto que pretendíamos usar el agua como patrón, decidimos no

usar un sistema que la contuviera para certificar que las medidas eran correctas lejos de sus valores de índice de refracción.

En principio se pensó en utilizar el sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno, tan extendido en otras propiedades como son la densidad, la entalpía de exceso o la capacidad calorífica. Sin embargo, al hacer una búsqueda bibliográfica, sólo se encontraron medidas a 298,15 K (25 °C), [52-54]. Al revisar la bibliografía de nuevo para escribir la presente Tesis, se encontraron nuevos datos no sólo a 298,15 K sino también a 283,15 K (10 °C) en [55]. Esto podría hacer susceptible de considerar de nuevo este sistema en el futuro para poder utilizar el mismo en todos los equipos disponibles en el laboratorio *GETEF*.

Al sopesar que necesitábamos otro sistema con un rango mayor de temperaturas y puesto que éste no sólo era un nuevo aparato, sino también una técnica nueva en el grupo que se ponía en marcha a la vez que la de permitividades, decidimos buscar un sistema test del que se dispusieran de datos confiables para ambas magnitudes. Dado que para la permitividad habíamos elegido el sistema (1) Dietilcarbonato + (2) *n*-Decano y existían los datos, lo utilizamos también para el índice de refracción.

En el Cuadro 3.4 se encuentran los resultados a las 5 temperaturas medidas por nosotros, desde los 288,15 K (15 °C) a los 308,15 K (35 °C). En la Figura 3.8, puede verse la comparación de nuestros datos con los publicados por Mosteiro et al. en [24]. No se muestra el gráfico correspondiente a la temperatura de 303,15 K (30 °C) debido a que no existen datos a esa temperatura en el artículo usado como referencia.

A la vista de los resultados, puede decirse que la concordancia entre nuestros resultados y los de la literatura es buena, sobre todo a las temperaturas de 293,15 K y 298,15 K (máxime teniendo en cuenta que se trataba del primer sistema que medíamos con el refractómetro). Cabría preguntarse si los resultados obtenidos a las otras dos temperaturas son peores debidos a la termostatización del aparato, a una deriva en la medida de la temperatura del mismo (es fácil pensar que el fabricante lo calibre a temperatura ambiente) o simplemente a un problema derivado del propio proceso de medida.

Animados por los buenos resultados, nos propusimos comprobar el efecto del uso o no del tapón para limitar el volumen libre accesible para la evaporación de la mezcla. Para ello, realizamos una búsqueda bibliográfica para encontrar medidas de sistemas con los líquidos más volátiles de que disponíamos en el laboratorio. Encontramos que en [56] existían datos del sistema (1) Dietiléter + (2) Metanol, que nos pareció el más apropiado puesto que ambos son extremadamente volátiles.

En el Cuadro 3.5 podemos ver los resultados de las medidas de dicho sistema correspondientes a 298,15 K. En la Figura 3.9 comparamos dichos resultados con los ofrecidos por Canosa et al. en la mencionada referencia [56].

Efectivamente, se aprecia una mejoría sustancial de los resultados obtenidos con la modificación propuesta por nosotros, si bien la concordancia con la literatura en la zona de mayor concentración de metanol no es tan buena como en el caso

x_1	n_D	n_D^E	x_1	n_D	n_D^E
$T = 288,15\text{ K}$					
0,0000	1,41413	0,00000	0,5501	1,39940	-0,00295
0,0994	1,41165	-0,00073	0,5866	1,39887	-0,00246
0,1977	1,40924	-0,00128	0,6964	1,39537	-0,00270
0,2999	1,40626	-0,00214	0,7994	1,39243	-0,00220
0,4026	1,40352	-0,00256	0,8989	1,38954	-0,00138
0,4920	1,40099	-0,00289	1,0000	1,38668	0,00000
$T = 293,15\text{ K}$					
0,0000	1,41196	0,00000	0,5355	1,39765	-0,00289
0,0994	1,40930	-0,00091	0,5866	1,39617	-0,00296
0,1977	1,40667	-0,00166	0,6964	1,39316	-0,00269
0,2999	1,40395	-0,00227	0,7994	1,39018	-0,00223
0,4026	1,40116	-0,00273	0,8989	1,38732	-0,00137
0,4920	1,39881	-0,00287	1,0000	1,38444	0,00000
$T = 298,15\text{ K}$					
0,0000	1,40985	0,00000	0,5501	1,39491	-0,00318
0,0994	1,40699	-0,00112	0,5866	1,39398	-0,00310
0,1977	1,40439	-0,00185	0,6964	1,39084	-0,00298
0,2999	1,40162	-0,00252	0,7994	1,38787	-0,00253
0,4026	1,39886	-0,00296	0,8989	1,38512	-0,00159
0,4920	1,39652	-0,00310	1,0000	1,38248	0,00000
0,5355	1,39540	-0,00308			
$T = 303,15\text{ K}$					
0,0000	1,40789	0,00000	0,5501	1,39291	-0,00324
0,0994	1,40486	-0,00129	0,5866	1,39214	-0,00301
0,1977	1,40252	-0,00177	0,6964	1,38854	-0,00335
0,2999	1,39946	-0,00273	0,7994	1,38566	-0,00282
0,4026	1,39675	-0,00312	0,8989	1,38287	-0,00191
0,4920	1,39434	-0,00334	1,0000	1,38057	0,00000
$T = 308,15\text{ K}$					
0,0000	1,40518	0,00000	0,5501	1,39046	-0,00293
0,0994	1,40262	-0,00081	0,5866	1,38941	-0,00297
0,1977	1,40024	-0,00132	0,6964	1,38641	-0,00270
0,2999	1,39730	-0,00215	0,7994	1,38350	-0,00218
0,4026	1,39449	-0,00264	0,8989	1,38064	-0,00134
0,4920	1,39210	-0,00282	1,0000	1,37775	0,00000
0,5355	1,39101	-0,00277			

Cuadro 3.4.: Resumen de los resultados obtenidos del índice de refracción (n) y de su incremento (n_D^E), para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) n -Decano.

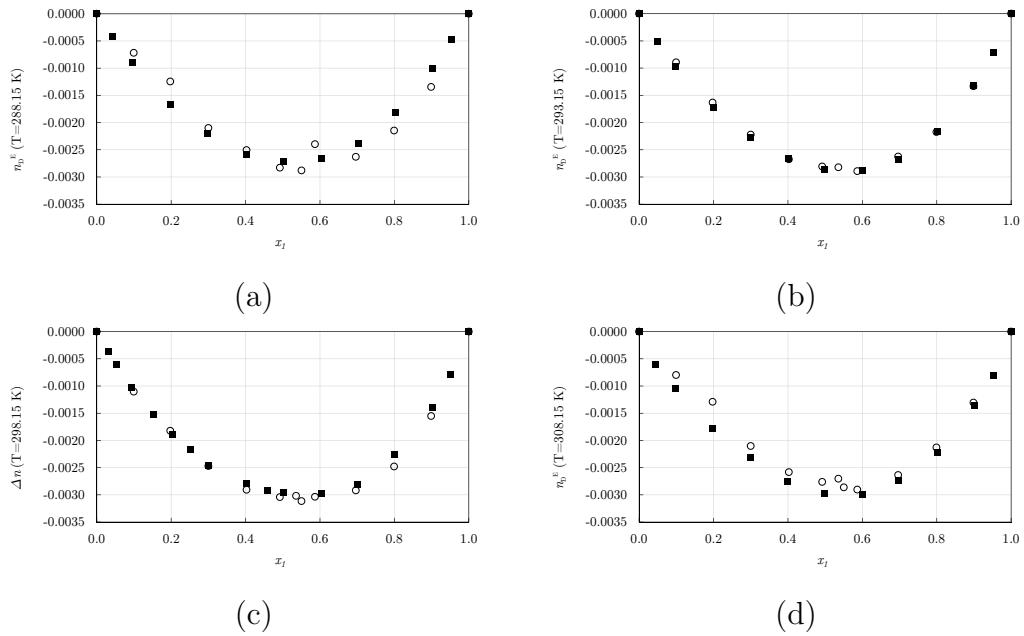


Figura 3.8.: Comparativa entre los resultados obtenidos del incremento del índice de refracción (n_D^E) y la bibliografía, para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) *n*-Decano. ○ Este trabajo. ■ Referencia [24]

x_1	n_D	n_D^E	Con Tapón	
			Sin Tapón	
0,0000	1,32654	0,00000	1,32642	0,00000
0,1008	1,33172	0,00005	1,33198	0,00041
0,1992	1,33373	-0,00175	1,33652	0,00113
0,3019	1,33930	0,00071	1,33993	0,00142
0,4030	1,34162	0,00057	1,34331	0,00233
0,5033	1,34454	0,00149	1,34537	0,00239
0,6036	1,34650	0,00178	1,34698	0,00231
0,7004	1,34804	0,00194	1,34836	0,00231
0,8026	1,34899	0,00163	1,34905	0,00174
0,9048	1,34949	0,00105	1,34942	0,00102
1,0000	1,34933	0,00000	1,34929	0,00000

Cuadro 3.5.: Resumen de los resultados obtenidos (sin y con tapón anti-evaporación) del índice de refracción (n_D) y de su incremento (n_D^E), para el sistema test (1) Dietiléter + (2) Metanol a 298,15 K.

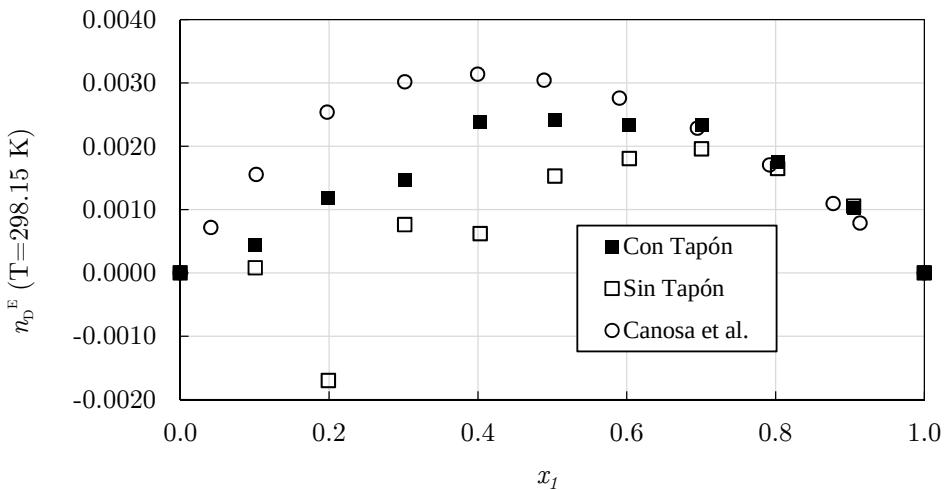


Figura 3.9.: Comparativa entre los resultados obtenidos del incremento del índice de refracción (n_D^E) y la bibliografía [56], para el sistema test (1) Dietileter + (2) Metanol a 298,15 K.

del sistema anterior (Dietilcarbonato+*n*-Decano). Al no haberse encontrado más medidas de dicho sistema, y teniendo en cuenta la buena concordancia del sistema anterior, es difícil saber si son más correctos nuestros datos o los de la bibliografía (si bien la curva que describen los de la referencia parece más «suave»). Además, ambos líquidos son terriblemente higroscópicos por lo que puede que, pese a estar almacenados sobre tamiz molecular de 3 Å (en nuestro caso), las condiciones del aire del laboratorio puedan afectar a la minúscula cantidad de líquido aplicado (con su gran superficie en comparación).

El Dr. José Carlos Cobos sugirió que el efecto de la evaporación de los componentes podría ser mejor observado si utilizábamos un sistema que incluyera un compuesto mucho más volátil que el otro, en vez de dos muy volátiles. De esta forma se podría achacar a la evaporación del compuesto más volátil y al consecuente cambio en la fracción molar. Teóricamente este efecto sería más notorio en la zona de poca concentración del compuesto más volátil. Si nos fijamos de nuevo en la Figura 3.9, efectivamente las mayores discrepancias se dan en la zona de menor concentración del dietileter, que es el de menor temperatura de ebullición y el más volátil de los dos.

Tratamos de encontrar entonces otro sistema que cumpliera mejor estas condiciones sugeridas por el Dr. Cobos. Preferimos desechar aquellos con los mismos líquidos del anterior (metanol o dietileter) y también descartamos el pentano y el hexano puesto que sus temperaturas de ebullición se encuentran también demasiado próximas al rango que pensamos medir habitualmente. Al final, consideramos el sistema (1) Ciclohexano + (2) 1-Pentanol medido por Orge et al. en [57] ya que, si bien el ciclohexano no es tan volátil como nos habíamos propuesto, ambos compuestos

x_1	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	
			Sin Tapón		
				Con Tapón	
0,0000	1,40790	0,00000	1,40792	0,00000	
0,1008	1,40882	-0,00067	1,40885	-0,00065	
0,2002	1,40971	-0,00134	1,40988	-0,00118	
0,3027	1,41073	-0,00193	1,41105	-0,00162	
0,3983	1,41186	-0,00229	1,41217	-0,00199	
0,5019	1,41351	-0,00226	1,41343	-0,00235	
0,5949	1,41472	-0,00251	1,41479	-0,00244	
0,6966	1,41660	-0,00222	1,41642	-0,00240	
0,7948	1,41851	-0,00184	1,41852	-0,00182	
0,8932	1,42066	-0,00122	1,42065	-0,00122	
1,0000	1,42354	0,00000	1,42353	0,00000	

Cuadro 3.6.: Resumen de los resultados obtenidos (sin y con tapón anti-evaporación) del índice de refracción (n_D) y de su incremento (n_D^E), para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) 1-Pentanol a 298,15 K.

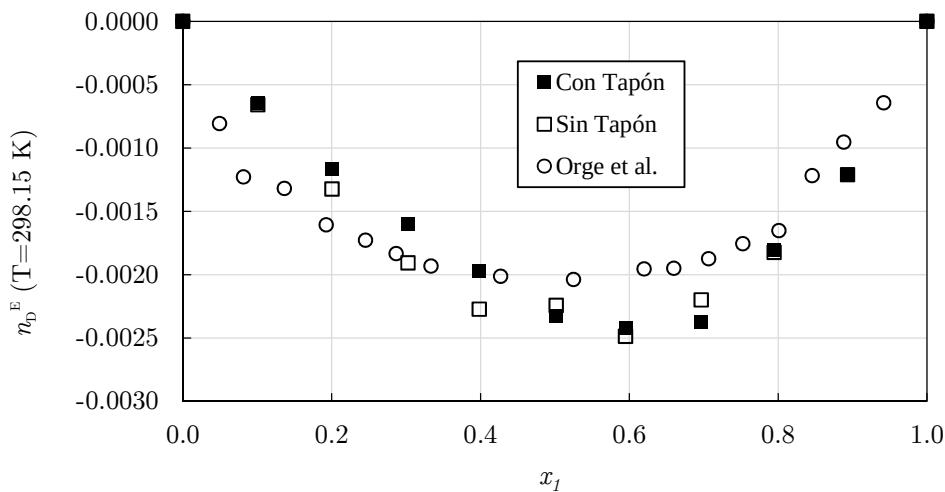


Figura 3.10.: Comparativa entre los resultados obtenidos del incremento del índice de refracción (Δn) y la bibliografía [57], para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) 1-Pentanol a 298,15 K.

se pueden conseguir en gran pureza y la diferencia de sus puntos de ebullición es considerable (aproximadamente 81 °C frente a 138 °C).

En el Cuadro 3.6 podemos ver los resultados de las medidas de dicho sistema correspondientes a 298,15 K. En la Figura 3.10 comparamos dichos resultados con los ofrecidos por Orge et al. en la mencionada referencia [57].

Se comprueba como nuevamente el efecto del tapón mejora notablemente los resultados si bien, como era de esperar, en este caso es menos crítico al ser los líquidos menos volátiles. Vemos asimismo una nueva discrepancia apreciable entre nuestros datos y los de la bibliografía, si bien hay que tener en cuenta que los incrementos del índice de refracción de estos tres sistemas sobre el valor de la mezcla ideal suponen en torno a un 0,1 – 0,3 %, cuando en otras propiedades como el volumen de exceso fácilmente pueden estar en torno al 1 %.

3.5. Mejoras Futuras Propuestas

A lo largo de todo el Capítulo hemos descrito los problemas que nos hemos encontrado y las modificaciones que hemos realizado para intentar corregirlas. Al ser un equipo comercial muy compacto, existen muy pocas posibilidades de modificarlo (al menos, que no impliquen desmontarlo y sustituir alguna de sus partes). Pueden no obstante hacerse algunos apuntes interesantes:

- En primer lugar, podría diseñarse un cierre de la zona de medida para limitar el volumen libre más específico a la geometría del aparato. Si bien el método del disco utilizado hasta ahora se ha mostrado muy útil, resulta una primera aproximación un tanto «artesanal» al problema.
- Además, podría comprobarse con un termómetro calibrado que efectivamente la temperatura de medida dada por el aparato es correcta. Es de suponer que el aparato esté correctamente calibrado, pero no está de más comprobarlo.

Esto no se realizó puesto que no disponíamos en ese momento de ningún termómetro adecuado: bien calibrado y cuya zona de medida sea suficientemente pequeña como para que su propia masa no genere mayor incertidumbre. No obstante, si fuera necesario podría realizarse fácilmente con un termopar. Incluso se podría utilizar un pirómetro, si bien haría falta que fuera realmente bueno y las condiciones de medida adecuadas.

- Por último, sería interesante realizar un programa de ordenador de medida que capture las medidas del refractómetro de manera continua y permita ver la evolución que sufre el líquido y constatar la adecuada termostatización del mismo y la estabilización de la medida. Así, podríamos tratar después los datos en bruto a nuestro antojo y no estar limitados por el criterio del aparato¹¹.

¹¹En realidad dicho programa existe en una versión preliminar, realizada por mi hacia el final de la presente Tesis, por lo que no ha habido tiempo material de emplearlo y depurarlo para comprobar su teórica utilidad. No se hizo antes debido a que el fabricante no provee junto con el aparato los comandos necesarios para comunicarse con él a través del puerto serie (RS232) que incorpora.

Tras varios intentos fallidos de conseguirlos a través del distribuidor y del fabricante, no supe como hacerlo hasta que encontré el documento [42], correspondiente a otro modelo anterior de la misma compañía, que me dio una idea de que formato debía usar. Entonces, deduje algunas

cosas por «ingeniería inversa», grabando en un archivo de texto las comunicaciones entre un programa de la compañía en el ordenador y el aparato, utilizando un «*sniffer*» del puerto *COM*.

He podido así obtener los datos internos que maneja el refractómetro y por los rangos de valores en que se mueven, deducir a qué corresponden algunos, pero sería mucho mejor poder conseguir dicha información del fabricante y estar completamente seguros de que representa cada dato y como se calcula.

4

MEDIDA DE DENSIDADES Y VELOCIDADES DEL SONIDO

εῦρηκα
¡Eureka!

(Arquímedes de Siracusa.)

4.1. Introducción

El *GETEF* tiene una dilatada experiencia en la medida de densidades y la correspondiente determinación de volúmenes de exceso. El Dr. Ismael Mozo Ruiz hace un detallado repaso en su Tesis Doctoral [58, Capítulo 4], que aquí sólo pretendemos poner un poco más al día.

En concreto, refiriéndonos exclusivamente a las medidas realizadas con densímetros de oscilación mecánica, ya el Dr. José Carlos Cobos tuvo oportunidad en 1983 de utilizar el modelo desarrollado por Picker [59] en la *Université Blaise-Pascal*, en Clemont-Ferrand, Francia. En el año 1986, el extinto Grupo de Termodinámica de Mezclas adquirió un *DMA-602* fabricado por *Anton Paar*, con el mismo principio de funcionamiento pero basado en el diseño de Stabinger, Leopold y Kratky [60-63].

Varios integrantes del *GETEF* a lo largo del tiempo realizaron la calibración, puesta a punto y mejora en la obtención de los datos y los cálculos con este aparato. Esto resultó en los trabajos de Licenciatura de J. F. Rodriguez [64], A. Serna [65], F. J. Carmona [66], F. J. Arroyo [67], S. Villa [68] y T. Romero [69], así como en parte de la Tesis Doctoral de Carmona [70].

Dados los buenos resultados obtenidos con el *DMA-602*, en el año 2003 se adquirió un equipo más moderno, el *DSA 5000* también fabricado por *Anton Paar*. Este aparato cuenta además con la capacidad de determinar simultáneamente la velocidad de propagación del sonido de la muestra introducida, además de la citada densidad.

El buen comportamiento de este equipo y su gran precisión ya fue demostrado por el Dr. Mozo [58], encargado de su puesta a punto y creador del software de automatización de la medida. En su mencionada Tesis Doctoral, se refleja la medida de más de 20 sistemas de mezclas binarias, además de 2 sistemas test — (1) ciclohexano + (2) benceno y (1) *n*-hexano + (2) ciclohexano—. Asimismo, la Tesis del Dr. Iván Alonso Miguel [8, Capítulo 3] contiene otros 25 sistemas y el sistema test (1) ciclohexano + (2) benceno. Otros dos integrantes del GETEF, Óscar Casares Magaz y Ángela Mediavilla Trabada [71], han utilizado el *DSA 5000* en ese período. Hay que añadir como resultados posteriores los sistemas medidos para la presente Tesis y los medidos por Ana Cobos Huerga y Fernando Hevia de los Mozos, que han formado parte de sus trabajos de Máster.

Todo ello, avala la enorme capacidad y experiencia del *GETEF* en el uso de este tipo de equipos, así como de los cálculos derivados de las propiedades determinadas mediante su uso.

4.2. Fundamento Teórico

En la Tesis de I. Alonso [8] puede encontrarse una extensa revisión de todos los aparatos históricamente utilizados para la determinación de densidades, así como de la velocidad de propagación del sonido, en fluidos¹. Wagner y Kleinrahm [72] comparan y evalúan también las ventajas e inconvenientes de las distintas técnicas en medidas de alta precisión en amplios rangos de presión, temperatura y densidad.

Por ello, en este trabajo nos centraremos únicamente en explicar la esencia del funcionamiento del *DSA 5000*, dado que ha sido el equipo empleado².

4.2.1. Densímetros de Tubo Vibrante

Este tipo de dispositivos se basan en la vibración de un tubo (usualmente³ en forma de «U» o «V»), relleno con el fluido cuyas características deseamos conocer. Para el correcto funcionamiento del mismo, deben cumplirse (al menos) dos condiciones:

1. El plano de oscilación debe estar perfectamente definido, de manera que no se produzcan modos de oscilación secundarios en otras direcciones.

¹Si bien en nuestro caso, han sido utilizadas siempre muestras en fase líquida, bien podrían utilizarse la mayoría para el caso de gases. No obstante, en ese caso habría que disponer de gases suficientemente puros (de características conocidas) y asegurar la estanqueidad del aparato.

²Evidentemente, prácticamente todo lo descrito para este equipo en relación a la caracterización de la densidad puede ser extendido al *DMA-602*, puesto que opera por el mismo principio.

³Existen también diseños con el tubo recto y anclado por ambos extremos [73-75], en vez de tener uno de los extremos en «voladizo» como en el caso de los tubos en «U» o en «V».

2. La oscilación debe realizarse de tal forma que la frecuencia converja a la frecuencia de resonancia propia del conjunto (tubo + fluido contenido).

Retsina et al. [74] sugieren que el problema real de un densímetro en forma de «U» es demasiado complejo como para ser resuelto analíticamente de manera rigurosa. Sin embargo, admite que bajo determinadas condiciones, que son habituales en los aparatos de medida para presiones habituales (no muy elevadas), se pueden hacer simplificaciones razonables que conducen a la teoría usual de dichos equipos. Posteriormente, Padua et al. [76] o Ciotta y Trusler [77] han ahondado en el estudio de dicho problema y comparado los resultados con medidas experimentales con varios líquidos en un amplio rango de presiones y temperaturas.

Dichas simplificaciones necesitan, principalmente, poder suponer:

- Espesor de la pared del tubo pequeño en comparación con su diámetro interno: complicado para altas presiones.
- Densidad del contenido del tubo mucho menor que la del material del tubo: usual en la determinación de líquidos o gases.
- Amplitud de la vibración pequeña en relación al tamaño del tubo.
- Entorno donde vibra el tubo idealmente vacío (o con un gas a baja presión).
- Ausencia de amortiguamiento interno o que sea despreciable.

No podemos entrar a discutir si todas estas condiciones son necesarias ni si se cumplen en los densímetros de que dispone el *GETEF* puesto que, el fabricante, no provee (evidentemente) todas las características que ha tenido en cuenta en su diseño. Sin embargo, visto el excelente acuerdo entre los resultados obtenidos con ellos y la bibliografía, se puede decir que se ajustan muy bien a la teoría que usualmente se da para ellos.

Alonso [8] explica como el diseño original de Stabinger, Kratky y Leopold [60-63] consistía en una esfera llena del líquido a determinar, en el extremo de unos tubos de sujeción en «V». El conjunto se hacía oscilar a la frecuencia de resonancia mediante un campo electromagnético y se deduce que la ecuación que rige dicho movimiento se puede simplificar con ciertas suposiciones hasta convertirse en:

$$\omega^2 = \frac{C}{D + \rho \cdot E} = \frac{1}{F + \rho \cdot G} \quad (4.1)$$

donde ω es la frecuencia angular de resonancia del conjunto, ρ es la densidad del líquido y C, D, E, F y G son constantes que dependen de las características geométricas del aparato y físicas de los materiales implicados. Si ponemos la relación en función del período, $\tau = 2\pi/\omega$, podremos despejar la densidad como:

$$\rho = A + B \cdot \tau^2 \quad (4.2)$$

siendo A y B nuevamente constantes⁴, resultantes de las operaciones sobre las anteriores. Como hacen los mismos inventores [62], Handa y Benson [78], o Conac [79], la misma ecuación puede utilizarse para un densímetro de tubo vibrante, hueco, lleno del fluido a determinar, y con forma de «U» o «V». Sería el resultado de considerar el movimiento de todo el conjunto como si fuera el de un oscilador no amortiguado de masa efectiva M tal que:

$$M = M_0 + V \cdot \rho \quad (4.3)$$

en el cual, M_0 , representaría la masa propia de la parte del tubo vibrando y V , el volumen interior del mismo (relleno con el fluido de densidad ρ). La frecuencia de resonancia de tal problema, típico, es ampliamente conocida:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M_0 + V \cdot \rho}} \quad (4.4)$$

donde k supondría el equivalente a la constante elástica del muelle, en el problema del oscilador⁵. Fácilmente obtenemos despejando ρ en (4.4) y comparándola con (4.2), el valor teórico que tendrían las constantes A y B bajo estas hipótesis⁶:

$$A = \frac{-M_0}{V} \quad B = \frac{k}{4\pi^2 \cdot V} \quad (4.5)$$

Evidentemente, de poco nos sirve (4.5) para calcular su hipotético valor con precisión puesto que:

1. No está tan claro que pueda decirse que el sistema se comporta como tal oscilador no amortiguado.
2. No sabemos exactamente que porción del tubo entra en juego, a fin de conocer su masa o su volumen.

Sin embargo, como ya hemos comentado y veremos más adelante, el conjunto se comporta, de manera empírica, conforme a la ecuación (4.2) (sea esta o no exactamente la ecuación que rige su movimiento, atendiendo al estudio de la física implicada). Además, también nos servirá más adelante para intentar explicar la evolución de las constantes de calibración con el paso del tiempo. El lector interesado en un modelo más fidedigno de densímetro de tubo vibrante, puede considerar un estudio mucho más complejo realizado por Holcomb y Outcalt [80].

⁴Para ser precisos, dependerán al menos de la temperatura y de la presión, si bien esta última dependencia se puede obviar si trabajamos en un intervalo reducido de presiones (por ejemplo, la atmosférica).

⁵Es difícil precisar que valor es este en relación a un material (más allá de una determinación experimental para la pieza concreta) ya que puede depender de la forma, del espesor, etc. Usualmente se considera que está relacionado con la rigidez o que es el módulo de elasticidad transversal (a veces denominado módulo de cizalladura), relacionado a su vez con el módulo de Young (módulo de elasticidad longitudinal) y con el coeficiente de Poisson del material.

⁶Donde claramente se ve que deben depender, al menos, de la presión y la temperatura (puesto que V y k lo hacen)

4.2.2. Determinación de la Velocidad del Sonido por el Método del Pulso

Mozo [58] y Alonso [8] explican en sus respectivas Tesis, las técnicas mas usuales para la determinación de la velocidad del sonido en fluidos. Eggers y Kaatze [81], revisan las técnicas disponibles para medir en líquidos en un amplio rango de frecuencias (desde 10 kHz a 10 GHz). Posteriormente, Kaatze [82] (de nuevo con Eggers y junto a Lautscham), realiza una extensa revisión actualizada de las técnicas ultrasónicas para la determinación de la velocidad del sonido en líquidos. En el libro editado por Thurston y Pierce [83], se explican en profundidad los fundamentos físicos relativos a la velocidad del sonido, técnicas de medida, equipos, etc.

La gran mayoría de las técnicas disponibles utilizan la piezoelectricidad para la generación y la detección de ondas sonoras en el medio bajo estudio. Esto es debido a que los transductores piezoelectrinos tienen un mejor comportamiento no sólo en frecuencia, sino también en temperatura, en resistencia química y en rendimiento de conversión de la señal. Sin embargo, existen otro tipo de técnicas donde la generación, la detección o ambas, se realiza electrostáticos, magnetostrictivos, ópticos o fotoacústicos.

El método utilizado en el *DSA 5000*, es el denominado método del pulso. Dicho método, consiste en (al menos) un transductor de cristal de cuarzo localizado dentro de una pequeña cavidad (o sección de tubo)⁷, rellena con el fluido bajo estudio.

El cristal de cuarzo genera, usualmente, un tren de pulsos de una duración de algunos μ s mediante la aplicación de una señal eléctrica. Dichos pulsos, pueden tener un espaciado temporal entre ellos de la misma duración del propio pulso o no.

Evidentemente, existen distintos métodos para la detección de dichos pulsos:

- El más «evidente» es situar otro transductor de cuarzo (en principio, idéntico), que se utiliza para recibir el pulso y transformar su efecto en señal eléctrica. Conociendo la distancia que los separa, podemos evidentemente calcular la velocidad a la que se ha desplazado el pulso desde el primer transductor al segundo. La realización práctica de este método no es tan sencilla como parece ya que, entre otros problemas, sin un correcto diseño de la geometría y de los materiales de construcción, la señal puede llegar al detector antes recorriendo la estructura de la celda (por su mayor velocidad del sonido) que a través del líquido. Este hecho queda reflejado en las patentes de Heimel, Leopold y Stabinger [84-86] y en el desarrollo de un sensor para su uso en medicina, en colaboración con Schneditz y Kenner [87].
- Otra técnica habitual, denominada comúnmente «pulso-eco» [88-92], consiste en utilizar el mismo transductor para generar y, posteriormente, detectar los pulsos rebotados (eco) de nuevo hacia al transductor (gracias a un reflector).

⁷En el caso particular del *DSA 5000*, de acero inoxidable y unos 5 mm de longitud.

Una ingeniosa modificación propuesta por Ball y Trusler [93], utiliza dos reflectores idénticos, cuyas caras son paralelas a las del transductor de cuarzo, y cuya sección es cónica con el fin de dispersar los pulsos que puedan atravesar el reflector. Esta variante del método permite, según los autores, eliminar algunas de las desventajas habituales en este tipo de medidas como son los ecos indeseados, difracción o retrasos en la electrónica.⁸

Puesto que no hemos desmontado el aparato, es difícil saber que tipo de sensor y de técnica utiliza nuestro aparato exactamente. Aún así, las patentes alemanas y austriacas de Stabinger, Kratky, Leopold y Heimel y el hecho de que *Anton Paar* sea la empresa concesionaria para la fabricación de aparatos de la empresa *LfM Dr. Hans Stabinger GmbH*, hacen pensar que el *DSA 5000* debe regirse por alguna variación y/o mejora del primero de ambos métodos.

En cualquier caso, es evidente que la velocidad del sonido (u) puede calcularse si conocemos la distancia que recorre el pulso (L) y el tiempo que tarda en recorrerla (t). Sin embargo, como sugiere la patente de Heimel *et al.* [85], el tiempo medido se compone del tiempo que la señal tarda realmente en atravesar el líquido ($t_{líq.}$) y del tiempo que tarda en atravesar los propios transductores y los materiales con los que se forran para evitar la corrosión ($t_{mat.}$). Tendremos entonces que , pero sólo $t_{líq.}$ tiene en cuenta la velocidad del sonido en el líquido ($t_{mat.}$ debería ser constante siempre que no cambien la temperatura o la presión). Por tanto, tendremos:

$$\begin{aligned} t &= t_{líq.} + t_{mat.} \\ t &= \frac{L}{u} + t_{mat.} \end{aligned} \tag{4.6}$$

o equivalentemente, despejando la velocidad del sonido:

$$u = \frac{L}{t - t_{mat.}} \tag{4.7}$$

4.3. Dispositivo Experimental: *DSA 5000*

Hemos comentado que el aparato de medida de que disponemos, el *DSA 5000* de *Anton Paar*, dispone en el mismo equipo de una técnica de tubo vibrante para la caracterización de la densidad y de una técnica ultrasónica para la determinación de la velocidad del sonido. Dichas técnicas las realiza el aparato de manera simultánea (o quizás consecutiva) automáticamente en la misma muestra, introducida de una

⁸Otro método igualmente común pero no basado en pulsos sino en una oscilación constante [94-96], consiste en utilizar una celda a modo de resonador, de tal suerte que se sintoniza una onda estacionaria en esa cavidad a la frecuencia de resonancia (de un modo semejante al usado para la medida de la densidad). Al ser el tamaño de la cavidad fijo (para cada temperatura), la frecuencia de resonancia dependerá de la velocidad del sonido del líquido introducido.



Figura 4.1.: (a) Densímetro *DSA 5000* y, (b) diagrama de llenado de su circuito de medida.

sola vez a través de un circuito común de llenado. Puede observarse en la Figura 4.1-(a) una fotografía del equipo y, en la Figura 4.1-(b), una representación idealizada del circuito de llenado y las correspondientes zonas de medida de cada propiedad.

Además del frontal con la pantalla y la botonera para operarlo, el *DSA 5000* dispone de: una bomba de aire propia (utilizada durante la limpieza del circuito de llenado); una ventana donde observar el tubo en «U» a través de un espejo; los orificios laterales para su llenado y vaciado; un control termostático interno mediante células *Peltier*; y, evidentemente, todos los puertos de conexión eléctrica y de comunicaciones (en su parte trasera).

El aparato se encuentra colocado sobre una mesa absorbente de las vibraciones, consistente en un denso vidrio apoyado sobre cuatro soportes de caucho cerca de las cuatro esquinas (y que sirven asimismo para nivelarlo). Además, sobre el cristal se encuentran varias capas de distintos materiales (terrazo, caucho, corcho y cerámica), encima de los cuales se encuentra el *DSA 5000*. El conjunto de toda esta masa y los distintos materiales, unidos a la gran masa del propio aparato, deberían encargarse de anular todo tipo de perturbaciones externas debida a vibraciones.

Ya hemos repetido que es imposible saber como está construido exactamente el aparato sin desmontarlo. Aún así, una concienzuda revisión de las patentes más actuales existentes por parte de sus creadores [84-86, 97-105], el manual del aparato y los datos provistos en el propio *DSA 5000* a través de su pantalla en los modos de Test, parecen indicar que no funciona exactamente como se había venido suponiendo. Las diferencias no radican en el principio de operación, que siguen siendo las mismas, sino en ciertas sutilezas «ocultas» que hacen que las descripciones del aparato dadas por Mozo [58] y Alonso [8] en sus Tesis no sean exactas. Esto no debe preocuparnos, puesto que como veremos, las ecuaciones que rigen el comportamiento del aparato son equivalentes y las calibraciones realizadas y las densidades derivadas de ellos, igualmente vigentes (si bien las unidades de algunas constantes pueden ser incorrectas).

A continuación, vamos a hablar por separado de las características particulares de este equipo en lo relativo a cada técnica de medida.

4.3.1. El *DSA 5000* como Densímetro

La primera gran variación que podría tener el *DSA 5000* con respecto a lo expuesto anteriormente es el sistema de excitación que induce la excitación en el tubo en «U». Pese a que ninguno de los dos (Mozo [58] y Alonso [8]) especifica como son generadas tales oscilaciones, Alonso parece sugerir (en su repaso a la evolución de este tipo de densímetros) que dichas oscilaciones se generan mediante un electroimán inductor y se detectan mediante otra bobina.

4.3.1.1. Excitación Piezoelectrónica

Pese a que esto probablemente sea cierto en modelos anteriores como el *DMA-48* o el *DMA-602*, a la vista de varias patentes de Stabinger y Leopold [100-102], parece que en algún momento decidieron sustituir este sistema por uno basado en transductores piezoelectrónicos. Además, sustituyeron los anteriores métodos de termostatado mediante la circulación de un líquido por uno basado en células *Peltier*. Todo ello puede apreciarse de manera esquemática en la Figura 4.2, donde se ha reproducido una figura explicatoria de una de las patentes citadas [102].

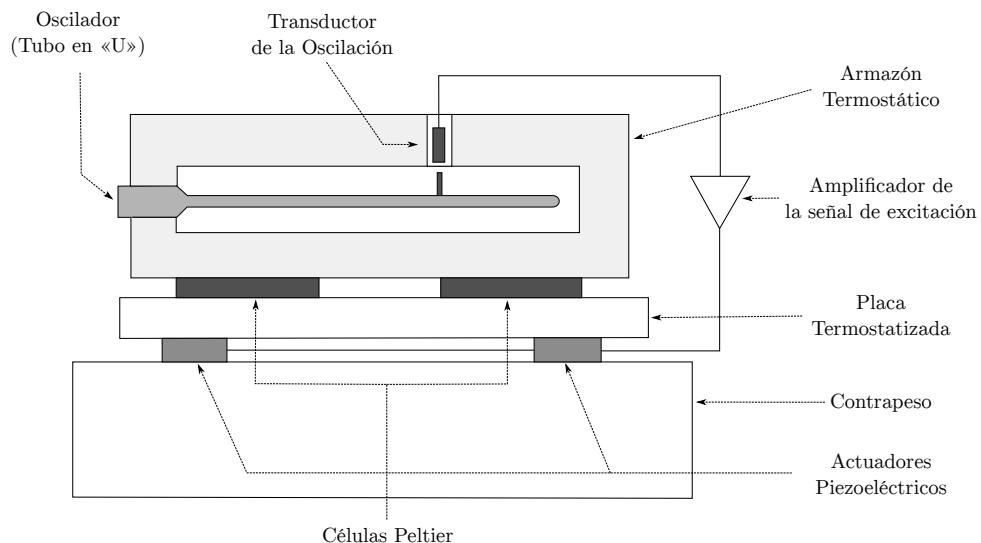


Figura 4.2.: Esquema de un densímetro de tubo vibrante con temperatura controlada por células Peltier y excitación inducida mediante efecto piezoelectrónico, extraído de la Patente [102] de Stabinger y Leopold, y redibujado y traducido del inglés.

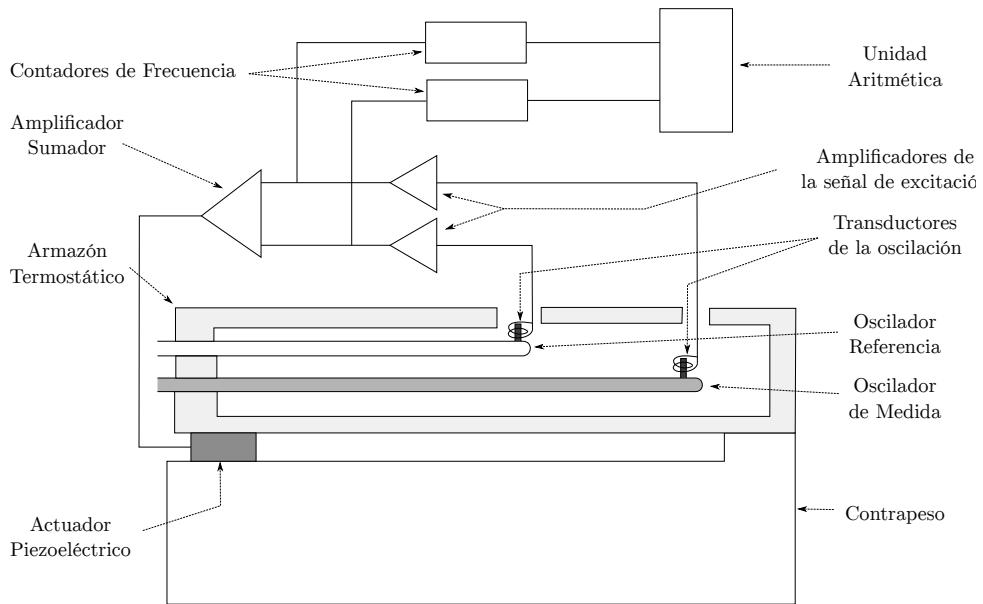


Figura 4.3.: Esquema del sistema de doble tubo vibrante (de referencia y de medida), extraído de la Patente [99] de Leopold y Stabinger (redibujado y traducido del alemán).

Queda lejos de nuestro campo de estudio deducir el motivo por el que se sustituyó la bobina excitadora directamente en el tubo en «U» por unos cristales piezoelectricos (y más aún discutir si esto supone una mejoría o no). Sin embargo, puede que el motivo sea debido por un lado al nuevo armazón utilizado para confinar y termosstatar el tubo en «U» y, por otro, al hecho de que la sonda necesaria para detectar la oscilación pueda hacerse más pequeña (y por tanto, cause menor desviación de la idealidad) que la necesaria para inducir una oscilación en él. O quizás, la oscilación producida al hacer vibrar todo el conjunto en vez de solamente el tubo en «U», permita una mayor inercia, menor dependencia de las perturbaciones externas y una mayor armonicidad.

En cualquier caso, la ecuación que sigue rigiendo el comportamiento del tubo en «U» en esta disposición es, según los autores, la misma que se ha dado en 4.4.

4.3.1.2. Tubo de Referencia Adicional

Como veremos más adelante en la Sección 4.5.3 en la página 127, es conocida (e inevitable) la evolución de los parámetros que rigen el comportamiento del aparato con el tiempo. En un intento de mitigar dicho efecto (y también, en parte, el efecto de la temperatura), Leopold y Stabinger proponen el empleo de un segundo oscilador de referencia en otra patente [99]. Tal dispositivo puede apreciarse en la Figura 4.3.

Aunque es difícil concretar algunos aspectos a partir de dicha patente⁹ (como si

⁹Por si fuera poco, dicha patente es austriaca y se encuentra únicamente en alemán. Además, el

ambos osciladores son en «U» o no, o si el oscilador de referencia está lleno de algún fluido, de aire o sellado al vacío), se entiende que la idea que subyace es parecida a la de los equipos diferenciales que tan buen resultado dan en otros campos (como por ejemplo en calorimetría, como se explicará en el Capítulo 5 en la página 143).

En esencia, se supone que el tubo utilizado como referencia es idéntico (en composición, espesor, etc.) al tubo utilizado para introducir la muestra a determinar, con la salvedad de que es un 40% más corto. Como explican los autores, la idea que se persigue con ello es que su frecuencia natural de oscilación sea al menos el doble que la del tubo de medida, a fin de que no se produzcan acoplamientos en las oscilaciones entre ambos.

Así, parece que la idea perseguida es hacer oscilar todo el conjunto, utilizando el transductor piezoelectrónico, e ir aumentando la frecuencia. Mediante el transductor de la oscilación¹⁰ propio de cada tubo en «U» (y los correspondientes amplificadores de la señal de excitación), se van detectando las frecuencias y amplitudes de oscilación de cada uno (referencia y muestra). El amplificador sumador consigue que la vibración de todo el bloque sea un múltiplo (para cada tubo) de la oscilación propia de cada tubo en «U». De esta manera, ambos osciladores pueden ser excitados simultáneamente con una sola excitación.

Al igual que en el caso anterior, la ecuación que daría cuenta del movimiento de cada tubo en «U» seguiría siendo 4.4. La ecuación sugerida por los inventores introduce, además, una función desconocida de dependencia temporal y térmica ($g(t, T)$), junto con la dependencia térmica del volumen disponible debido a la dilatación o contracción del tubo en «U» de la muestra ($1 + 3\alpha\Delta T$). Si la particularizamos con el subíndice «ref.» para la referencia y «med.» para el tubo donde introducimos la muestra a determinar, obtenemos:

$$\begin{aligned} f_{\text{ref.}} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{ref.}} \cdot g(t, T)}{M_{0,\text{ref.}} + V_{\text{ref.}} \cdot (1 + 3\alpha\Delta T) \cdot \rho_{\text{ref.}}}} \\ f_{\text{med.}} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\text{med.}} \cdot g(t, T)}{M_{0,\text{med.}} + V_{\text{med.}} \cdot (1 + 3\alpha\Delta T) \cdot \rho_{\text{med.}}}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde lógicamente f hace referencia a la frecuencia de resonancia, k a la constante elástica del tubo en «U», M_0 a su masa propia, V es el volumen libre dentro de él, y ρ la densidad del fluido que contiene. Por su parte, t hace referencia al tiempo, T a la temperatura y α es el coeficiente de dilatación del material.

archivo no se encuentra en texto sino digitalizado como imágenes, por lo que la traducción se realizó utilizando un programa de OCR (*Optical Character Recognition* - reconocimiento óptico de caracteres) y posteriormente utilizando servicios de traducción online (Google Translator y Bing Translator) del alemán al inglés y al castellano.

¹⁰La patente menciona que se pueden utilizar distintos sensores como por ejemplo convertidores eléctricos u optoelectrónicos, pero sugiere que preferiblemente sean magnéticos (y de ese tipo parecen en el dibujo).

Es claro que, independientemente de si está hecho el vacío dentro del tubo de referencia, de si tiene aire o un gas a una determinada presión o de si contiene algún líquido, estará sellado y la masa que contiene ($V_{\text{ref.}} \cdot \rho_{\text{ref.}}$) no variará. Por tanto, podemos sustituir $m = M_{0,\text{ref.}} + V_{\text{ref.}} \cdot \rho_{\text{ref.}}$ (ya que no variará) y eliminar el subíndice de medida en $M_{0,\text{med.}}$, $V_{\text{med.}}$ y $\rho_{\text{med.}}$ (ya que no se confundirán). Además, puesto que medimos a una temperatura fija, podemos deshacernos del término correspondiente a la dilatación. Entonces, aplicando estas simplificaciones y elevando ambas expresiones al cuadrado a fin de eliminar las raíces, obtendremos:

$$\begin{aligned} f_{\text{ref.}}^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_{\text{ref.}} \cdot g(t, T)}{m} \\ f_{\text{med.}}^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \frac{k_{\text{med.}} \cdot g(t, T)}{M_0 + V \cdot \rho} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Si ahora dividimos ambas ecuaciones y despejamos la densidad del líquido bajo experimentación, resulta:

$$\rho = -\frac{M_0}{V} + \frac{m}{V} \frac{k_{\text{med.}}}{k_{\text{ref.}}} \frac{f_{\text{ref.}}^2}{f_{\text{med.}}^2} \quad (4.10)$$

Resulta curioso que los inventores no describan la forma que ha de tener $g(t, T)$ pero la presupongan idéntica para ambos tubos y no así la constante elástica de cada tubo ($k_{\text{med.}}$ y $k_{\text{ref.}}$, que ellos relacionan con la resiliencia del material). Independientemente de si ambas constantes son iguales o no, podemos englobar las constantes en otras constantes y relacionar la densidad con los períodos con una ecuación similar a la que dimos en (4.2). Resultaría entonces que:

$$\begin{aligned} \rho &= A_\rho + B_\rho \cdot Q^2 \\ A_\rho &= -\frac{M_0}{V} \\ B_\rho &= \frac{m}{V} \frac{k_{\text{med.}}}{k_{\text{ref.}}} \\ Q &= \frac{f_{\text{ref.}}}{f_{\text{med.}}} = \frac{\tau_{\text{med.}}}{\tau_{\text{ref.}}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde A_ρ y B_ρ son las constantes que relacionan la densidad del líquido en la celda de medida con el cociente de frecuencias (o equivalentemente, períodos) Q . El valor de estas constantes puede calcularse a partir de una calibración con, al menos, dos líquidos con densidades conocidas, como se explicará más adelante en la Sección 4.5.1 en la página 124.

Precisamente, este Q y no $\tau_{\text{med.}}$, es el valor devuelto por el *DSA 5000* al ser interrogado por el programa de control diseñado en *VEE* por Mozo. Es por ello que, tanto en la Tesis de Mozo [58] como en la de I. Alonso [8], existe un error dimensional en el valor de la constante B_ρ ya que, como vemos en (4.11), tiene unidades de densidad

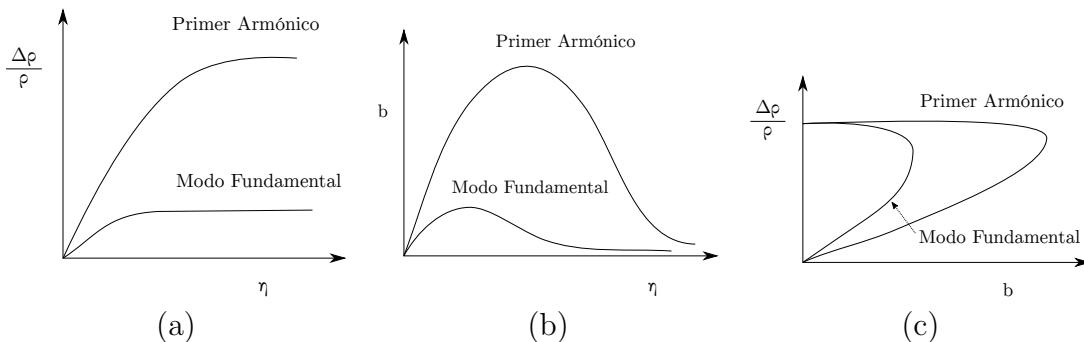


Figura 4.4.: Error relativo ($\Delta\rho/\rho$) cometido en la determinación de la densidad por el método de tubo vibrante, debido al efecto de la viscosidad de la muestra (η). Combinación de las gráficas extraídas de las patentes de Stabinger, Leopold y Heimel [100, 101, 104, 106].

- (a) Error relativo de la densidad en función de la viscosidad
- (b) Amortiguamiento (b) en función de la viscosidad (calculado a partir de la variación de la frecuencia de resonancia al utilizar una excitación en desfase)
- (c) Combinación de las gráficas de (a) y (b) para calcular el error relativo a partir del amortiguamiento.

por ser Q adimensional (mientras que ellos utilizaron (4.2) y supusieron que el valor que devolvía el DSA 5000 era τ dado en milisegundos)¹¹.

4.3.1.3. Excitación del Primer Armónico y en Desfase para la Compensación de la Viscosidad

Por si todo esto fuera poco, Stabinger, Leopold y Heimel proponen todavía una mejora más en varias patentes [100, 101, 104, 106], basada en la constatación experimental del efecto de la viscosidad del líquido en la determinación de su densidad, mediante la técnica de tubo vibrante. Así pues, mediante la caracterización de diversos líquidos (que no especifican) de distintas viscosidades (η), cuyas densidades ($\rho_{\text{ref.}}$) son conocidas y/o determinadas mediante otras técnicas que no sufren de este efecto (estáticas), calculan la discrepancia $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{ref.}}$ y el error relativo de las densidades determinadas mediante el tubo en «U», $\Delta\rho/\rho$. Dichos efectos pueden apreciarse en la Figura 4.4, combinación y traducción realizada a partir de las gráficas extraídas de dichas patentes.

El efecto de la viscosidad sobre la exactitud de la medida era conocido en esta técnica de medida. Por ejemplo, Fitzgerald *et al.* [107] lo constatan y cuantifican sobre una gran cantidad de densímetros de *Anton Paar* de tres modelos existentes en la época

¹¹Afortunadamente, todos sus cálculos y resultados son correctos dado que la ecuación que rige el comportamiento es formalmente idéntica (una dependencia lineal con el cuadrado del número devuelto por el DSA 5000) y la única errata radica en las unidades de B .

(*DMA 48, 55 y 58*). Posteriormente, D. Fitzgerald¹² [108] hace una revisión de este efecto para el modelo *DMA 5000* (cuya técnica de medida para la densidad debería ser idéntica al de nuestro *DSA 5000*, careciendo de la parte correspondiente a la determinación de la velocidad del sonido). En este artículo técnico se sugiere que el error cometido en la densidad es aproximadamente proporcional a $\Delta\rho \approx 0,05 \cdot \sqrt{\eta}$ (dando $[\Delta\rho] = \text{kg/m}^3$ y $[\eta] = \text{mPa} \cdot \text{s}$).

La idea original de los creadores del aparato para corregir este efecto, sin conocer de antemano la viscosidad exacta del líquido introducido en la celda de medida, consiste en medir la frecuencia de resonancia del modo fundamental de vibración del tubo y, una vez determinada esta, aplicar una fuerza de dicha frecuencia pero desfasada una cierta cantidad con respecto al estímulo original. De esta manera, se produce una nueva frecuencia de resonancia ligeramente distinta en el tubo debida, según ellos, al amortiguamiento que produce la viscosidad del líquido contenido. La hipótesis de que la viscosidad afecta a la frecuencia de resonancia también es apoyada por otros autores que ya citamos en la Sección 4.2.1 en la página 100, [74, 76, 77, 80] (si bien algunos se refieren al método de hilo vibrante en un líquido en vez de al tubo en «U»).

Stabinger *et al.* proponen en sus patentes que dicho amortiguamiento (*b*) es posible de calcular mediante:

$$b = \frac{\frac{f_{\theta_2}^2}{f_{\theta_1}^2} - 1}{\tan \theta_1 - \tan \theta_2} \quad (4.12)$$

donde θ_1 , θ_2 son las fases de la excitación inicial y de la excitación desfasada, respectivamente y $f_{\theta_1}^2$, $f_{\theta_2}^2$ sus frecuencias de resonancia. Después, a partir de la Figura 4.4-(c), se podría calcular el correspondiente $\Delta\rho$ a aplicar al valor obtenido de la densidad de la muestra (calculado a su vez mediante (4.2) o (4.11)). Sin embargo, claramente se aprecia que $\Delta\rho(b)$ no es una función, ya que tiene dos valores para el mismo valor de *b*. Por ello, pese a no ser necesario conocer con exactitud η , es necesario saber si es mayor o menor que una determinada cantidad, correspondiente al máximo de la gráfica contraria $b(\Delta\rho)$ (a fin de conocer si hay que aplicar la corrección de la mitad superior o inferior de la curva).

En las mismas patentes, los autores proponen además que el efecto anteriormente descrito es mucho más acusado si en vez de utilizar la frecuencia fundamental de resonancia para el cálculo de *b*, se utiliza el primer armónico de la misma, como puede apreciarse en las gráficas de la Figura 4.4-(a) y (b). De este modo, el cálculo puede hacerse con mayor precisión y en un rango más amplio de viscosidades. La ecuación a aplicar es la misma dada en (4.12) con la salvedad de que ahora $f_{\theta_1}^2$ sería la frecuencia de resonancia del primer armónico y no de la frecuencia fundamental del tubo en «U» relleno de la muestra y, por tanto, $f_{\theta_2}^2$ sería la frecuencia resultante al aplicar una fuerza de $f_{\theta_1}^2$ con un cierto desfase θ_2 .

¹²Ambos artículos, así como más información relativa a la calibración de densímetros, se encuentra disponible en la web de la empresa H&D Fitzgerald Ltd. (<http://density.co.uk/> a 15/06/2015).

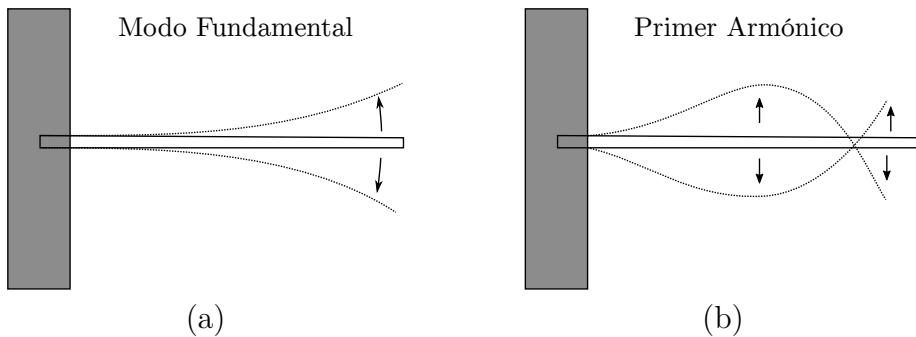


Figura 4.5.: Resonancia del tubo en «U» mediante la excitación en la frecuencia fundamental (a) y su primer armónico (b). (Extraído, traducido y dibujado a partir de la patente de Heimel *et al.* [104].

Por tanto, dicho aparato utilizaría ambos modos, cuyas representaciones pueden verse en la Figura 4.5. La frecuencia fundamental se utilizaría para el cálculo de la densidad y la frecuencia del primer armónico (y la consecuente tras el amortiguamiento), para el cálculo de la corrección a aplicar por efecto de la viscosidad.

No obstante, pese a que el aparato posee dichos modos y correcciones implementados, no se han utilizado para los cálculos de la presente Tesis, ya que las densidades se calcularon siempre a partir del valor de Q devuelto por el *DSA 5000*, mediante (4.11) y la correspondiente calibración, explicada más adelante en la Sección 4.5.1 en la página 124.

Esto no supone un problema importante dado que los líquidos empleados habitualmente por nosotros (a las temperaturas de trabajo y presión atmosférica) tienen viscosidades muy pequeñas, $\eta < 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Incluso el *n*-tetradecano tiene $\eta \approx 2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ y solamente algunos alcoholes de cadena larga tienen viscosidades sustancialmente más altas, como por ejemplo el 1-decanol $\eta \approx 15 - 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Aún así, la corrección para los líquidos determinados en [108] en nuestro rango de viscosidades, es a lo sumo de $0,02 \text{ kg/m}^3$, es decir, $2 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ (en las unidades que solemos trabajar).

En conclusión, no debemos preocuparnos por el efecto de la viscosidad en los líquidos aquí expuestos, pero habría que tenerlo en cuenta si en el futuro se intentan determinar las densidades de líquidos muy viscosos. En ese caso, sería necesario modificar los parámetros de medida del *DSA 5000* (y del programa de control en consecuencia), para pedir al aparato no sólo el valor de Q sino también del amortiguamiento (a fin de realizar los cálculos correspondientes que incluyan la corrección de la viscosidad).

D. Fitzgerald [108] afirma que la ecuación interna que utiliza el aparato para el cálculo de la densidad corregida viene dada por:

$$\rho = A \cdot \tau^2 \cdot (1 + D \cdot \text{amortiguamiento} + E \cdot \text{amortiguamiento}^2) - B + C \cdot \tau^4 \quad (4.13)$$

donde A , B , C , D y E se determinarían a partir de las calibraciones con al menos

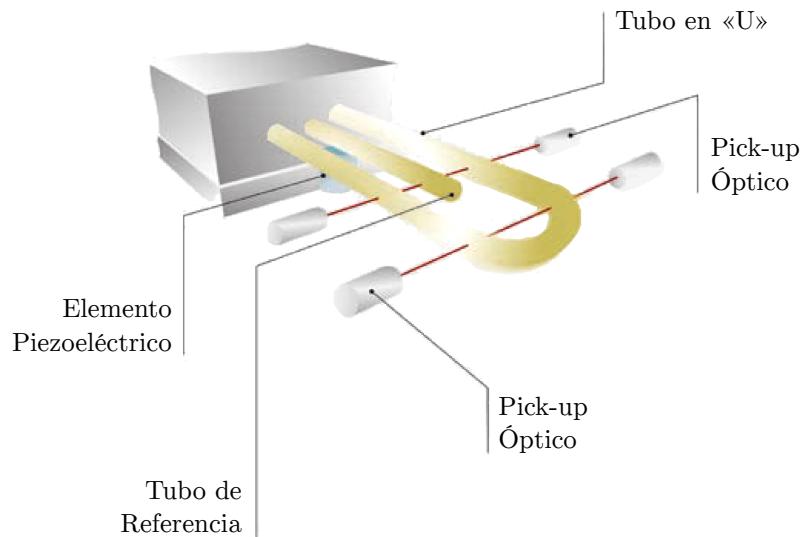


Figura 4.6.: Esquema de los elementos fundamentales para la determinación de densidades en el *DSA 5000*. (Dibujo extraído y traducido de un catálogo comercial de Anton Paar relativo al *DMA 5000*, presumiblemente idéntico en el apartado de densidades al *DSA 5000*).

dos líquidos y las medidas de amortiguamiento anteriormente descritas. Sin embargo, para densidades comprendidas en el intervalo (690 – 1620) kg/m³ proponen un mejor comportamiento con las ecuaciones más sencillas siguientes:

$$\begin{cases} \rho = A + B \cdot \tau^2 + C \cdot \text{amortiguamiento} & (30 < \eta < 600) \text{ mPa} \cdot \text{s} \\ \rho = A + B \cdot \tau^2 + C/\text{amortiguamiento} & (0 < \eta < 30) \text{ mPa} \cdot \text{s} \end{cases} \quad (4.14)$$

Además, Furtado *et al.* [109] realizan un estudio de las posibles fuentes de error y correcciones necesarias para cuantificar las incertidumbres en la determinación de medidas de densidad mediante densímetros de tubo vibrante.

4.3.1.4. Implementación de Todas las Mejoras

Parece claro que de una u otra forma, el *DSA 5000* implementa las tres modificaciones (o mejoras) citadas en los apartados anteriores, si bien no conocemos exactamente como es la conjunción física de dichos aspectos. Puede obtenerse una idea bastante aproximada observando la Figura 4.6 (salvo por la ausencia del arazón termostático y el sistema de calentamiento basado en células *Peltier*). En la misma se aprecia, además, la utilización para la detección de las oscilaciones de unos *pick-up* ópticos.

Ya habíamos mencionado que los autores comentan, en alguna de sus patentes, que pueden utilizarse otros medios para la detección de las oscilaciones pero que,

preferiblemente, se usan métodos basados en la inducción magnética. Es probable que esto fuera cierto cuando los métodos ópticos disponibles consistían simplemente en unas primitivas fotocélulas donde sólo existía la posibilidad de detectar que el haz de luz hubiera sido o no interrumpido.

Sin embargo, se supone que un *pick-up* va más allá y es un transductor (en este caso óptico) capaz de caracterizar oscilaciones mecánicas. Esto implica detectar no solo la frecuencia de oscilación sino también la amplitud (y quizás también la fase). Detectar la amplitud máxima es fundamental para poder saber que se está en la frecuencia de resonancia y no en otra.

Es factible, por tanto, que con el avance y la miniaturización de la tecnología, existieran sensores ópticos tan precisos como los magnéticos, con la ventaja de no perturbar la geometría y distribución de los tubos osciladores y de no verse afectados por perturbaciones eléctricas del propio aparato y/o externas.

Faltaría demostrar que nuestro aparato efectivamente incluye la posibilidad de excitar el tubo en desfase y en el primer armónico de la frecuencia fundamental de resonancia. Esto puede comprobarse en la Figura 4.7, donde se muestran reconstrucciones de la pantalla del densímetro (realizadas a partir de fotografías reales), correspondientes a nuestro *DSA 5000* en el modo «test», estando el tubo en «U» simplemente lleno de aire.

Se comprueba como, verdaderamente, el aparato puede oscilar en frecuencia fundamental y en su primer armónico y como además puede hacerse la excitación del mismo en fase o en desfase. Comprobamos además como el período de resonancia del tubo de medida es ligeramente superior al doble del período de resonancia del tubo de referencia y como, por consiguiente, Q es ligeramente mayor a 2. Esto reafirma lo anteriormente citado y la hipótesis de que dicho tubo de referencia debe estar sellando en vacío o con gas a baja presión.

Equivalentemente, en la Figura 4.8, podemos ver la pantalla mostrada por el aparato en el modo «service test» bajo las mismas condiciones (tubo en «U» lleno de aire). En este modo se puede ver como el aparato es capaz de calcular por si mismo la densidad con y sin tener en cuenta la corrección por viscosidad, así como el valor de dicho amortiguamiento («damp. 1»). Se aprecia en la imagen también, que el control de la temperatura se realiza además de a través de un sensor en la celda, de un segundo sensor de control («act.tcon.») que probablemente esté en las células *Peltier* o una zona intermedia del armazón termostático.

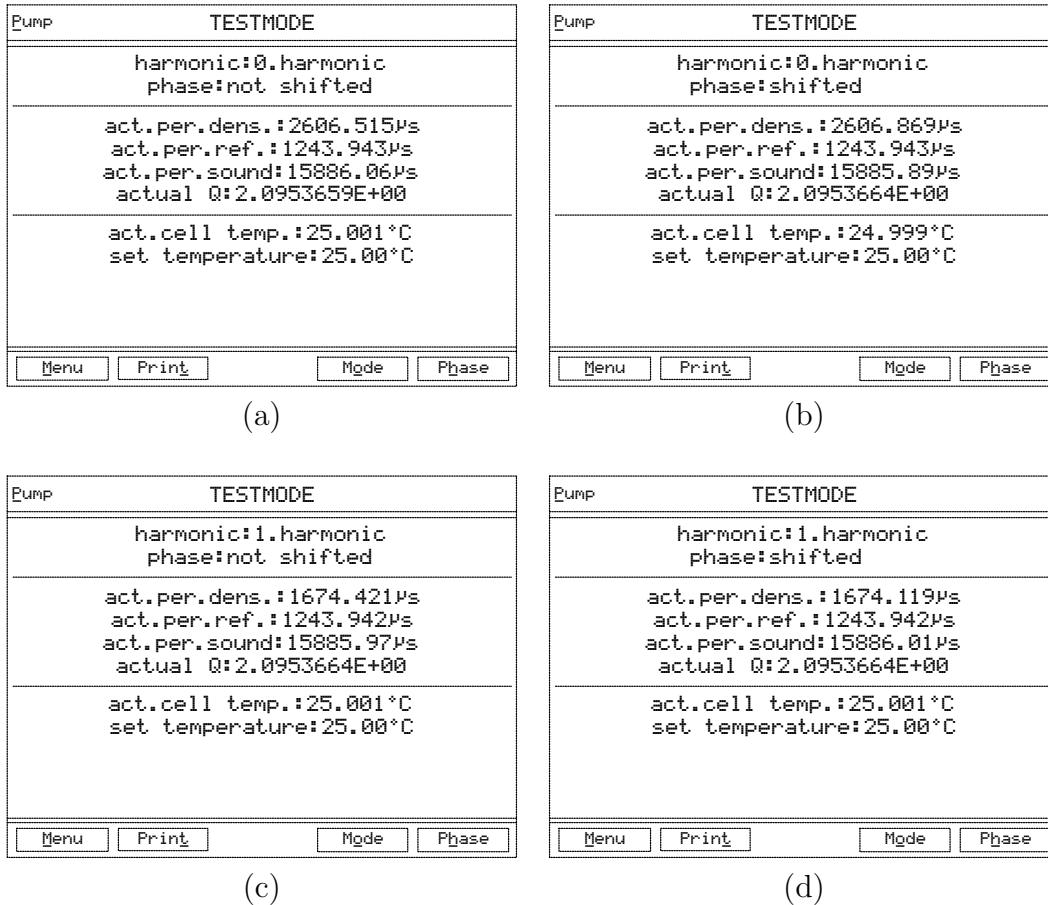


Figura 4.7.: Reconstrucción de la información mostrada en la pantalla del *DSA 5000* (a partir de fotos reales) con el tubo en «U» lleno de aire, en el modo «test». Capturas correspondientes a las siguientes frecuencias de resonancia y fases:

- (a) Frecuencia fundamental con excitación en fase.
- (b) Frecuencia fundamental con excitación desfasada.
- (c) Primer armónico de la frecuencia fundamental con excitación en fase.
- (d) Primer armónico de la frecuencia fundamental con excitación desfasada.

Bump	SERVICE TESTMODE	
	density (nc):0.002085 g/cm3	
	density (vis<700):0.002085 g/cm3	
	veloc.o.snd.:164.36 m/s	
	act.cell temp.:24.999°C	
	set temp.:25.00°C	act.tcon.:25.010°C
	act.p.d.:2606.516µs	act.p.r.:1243.943µs
	act.per.sound:15885.71µs	
	act.Q:2.0953662E+00	damp. 1: 2.525
	harm:0.harmonic	phase:not shifted
<input type="button" value="Menu"/>		<input type="button" value="Print"/>

Figura 4.8.: Reconstrucción de la información mostrada en la pantalla del *DSA 5000* (a partir de una foto real) con el tubo en «U» lleno de aire, en el modo «service test».

4.3.2. El *DSA 5000* como Analizador de la Velocidad del Sonido

Observando atentamente las Figuras 4.7 y 4.8, podemos percatarnos también de otro sutil (e irrelevante) error cometido por Mozo y Alonso en sus Tesis. Ambos consideran que el valor que devuelve el aparato para la determinación de la velocidad del sonido está dado en ms y que por tanto los valores para los líquidos calibración resultan aproximadamente entre los 2000 y los 3000 milisegundos, es decir, entre 2 y 3 segundos. En dichas Figuras, se ve claramente como dicho valor es un período y está dado en μ s.

Sin embargo si, como dijimos en la Sección 4.2.2 en la página 103, el *DSA 5000* utiliza el método del pulso para la determinación de la velocidad del sonido, cuesta imaginar como se realiza tal medida del tiempo que tarda en atravesar el pulso los supuestos 5 mm de tamaño de la celda. En efecto, en 2 o 3 segundos, con velocidades típicas del sonido para esos líquidos entre 1000 y 1500 m/s, dicho pulso debería haber recorrido mas de 2 km. Aún cuando se utilizara un método de medida de resonancia o uno tras varias reflexiones, no parece lógico, probable, ni viable obtener valores de ese orden.

Evidentemente, si utilizamos (4.6) para calcular el tiempo que debería tardar la señal en atravesar esos 5 mm, para una velocidad de 1000 m/s, nos da un tiempo de 5 μ s. Es imposible, por tanto, que el tiempo adicional debido a la propia electrónica de medida o a atravesar los transductores y las paredes que contienen el líquido sean tales que el tiempo total sea de 2 o 3 segundos, ni tan siquiera de 2 o 3 milisegundos como resulta de expresar los valores devueltos por el *DSA 5000* correctamente en microsegundos en vez de en milisegundos.

El quid de la cuestión reside en el hecho de que, efectivamente, los tiempos de propagación a través del medio del pulso empleado son del orden de algún microsegundo, como bien hemos calculado. Pero si pensamos que esos años (1985-1995) la electrónica accesible trabajaba a frecuencias de algunas decenas o cientos de MHz a lo sumo, podemos entender fácilmente que medir tiempos por debajo de 0,01 μ s no era muy factible (al menos de manera moderadamente económica como para implementarlo en un dispositivo accesible). Esto nos llevaría a un error relativo en torno al 1% simplemente por el hecho de medir tiempos, al que habría que añadir los relativos a la propagación, absorciones, conversión de impulsos eléctricos en mecánicos (y viceversa), etc.

Para resolver estas discrepancias hay que remitirse a las patentes de Heimel *et al.* [84-86], sobre una celda de medida de ultrasonidos (basada en transductores piezoelectricos) y al artículo que tienen junto a Schneditz *et al.* [87], acerca de una implementación miniaturizada y desecharable para medir la velocidad del sonido de la sangre en sistemas extra-corpóreos (y su relación con la concentración total de proteínas).

El esquema de la celda de medida que proponen en dichas patentes puede verse

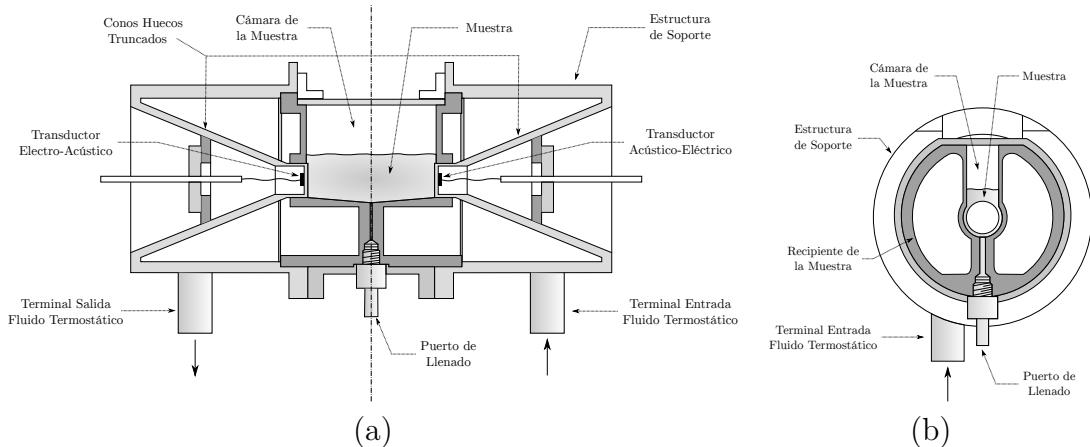


Figura 4.9.: Esquema de la celda para la determinación de la velocidad del sonido en fluidos, extraída de la Patente de Heimel *et al.* [86] (redibujado y traducido del alemán).

en la Figura 4.9. En ella se puede observar como, efectivamente, el dispositivo está constituido a partir de dos transductores piezoelectrados: uno que genera la señal acústica (izquierdo) y otro en el que se detecta (derecho) tras haber atravesado el fluido.

Los autores afirman además que, la estructura troncocónica y multimaterial, se utiliza para asegurarse de que la propagación de la onda mecánica sea más lenta a través de la estructura de soporte que a través del propio líquido. Esto es fundamental, puesto que debido a la mayor velocidad de propagación del sonido en los sólidos, hay que aumentar la distancia recorrida. En caso contrario, detectaríamos en el transductor de la derecha el tiempo que tarda en llegar a él a través de la estructura y no el tiempo en atravesar la distancia de fluido entre ambos.

Los inventores afirman además que el metal de la estructura de soporte tiene una alta absorción en las frecuencias de trabajo, de manera que se extingan rápidamente tanto la señal transmitida a través de ella, como los ecos posibles del pulso emitido. Asimismo, comentan la posibilidad de añadir unas finas capas sobre los transductores de materiales como el Teflón (*PTFE*) con una doble misión: proteger los transductores de la corrosión de los fluidos empleados y eliminar los ecos, dado su alto alto índice de absorción sónica a esas frecuencias (y su también, relativamente para un sólido, baja velocidad de propagación).

No entraremos en excesivo detalle ya que rebasa nuestro campo de actuación pero si que resumiremos de manera cualitativa (y muy superficial) la ingeniosa manera que proponen en las citadas patentes y dicho artículo, para salvar el citado escollo de los tiempos de medida de la electrónica:

1. Mediante un voltaje variable, se sintoniza la frecuencia de oscilación de un cristal de cuarzo (τ) para que un número entero de las mismas (n), coincidan

con el tiempo existente entre la creación del pulso en el primer transductor piezoeléctrico y la detección en el segundo ($t = n \cdot \tau$).

2. Para asegurarse de que todos los posibles ecos e interferencias de ese pulso se han extinguido, se espera un múltiplo entero de veces (n') el tiempo de tránsito anterior antes de mandar un nuevo pulso. Ese tiempo ($t' = n' \cdot t = n' \cdot n \cdot \tau$), correspondiente a n' veces el tiempo de «vuelo» del pulso se mide de alguna manera y, por tanto, podemos calcular t dado que n' lo elegimos nosotros.

Evidentemente no sabemos como se mide el tiempo (t') pero el hecho de que el aparato lo devuelva como un período de oscilación ($\tau' = t' = n' \cdot n \cdot \tau$) hace suponer que se utiliza de algún modo otro cristal sintonizado a dicha frecuencia y que a partir de su calibración previa frente al voltaje aplicado, se calcula dicho tiempo. Recordando entonces la ecuación que dimos en (4.6), podemos escribir:

$$\begin{aligned} t &= \frac{L}{u} + t_{\text{mat.}} \\ \frac{\tau'}{n'} &= \frac{L}{u} + t_{\text{mat.}} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Podemos reordenar dichos términos si nos percatamos que el inverso de la velocidad del sonido del fluido a caracterizar (u), tiene una relación lineal con dicho período devuelto por el *DSA 5000*:

$$\frac{1}{u} = -\frac{t_{\text{mat.}}}{L} + \frac{1}{n' \cdot L} \cdot \tau' \quad (4.16)$$

donde, recordemos, $t_{\text{mat.}}$ es la suma de los tiempos empleados por el pulso en atravesar los dos transductores, los materiales de recubrimiento y las paredes del recinto que contiene el fluido a caracterizar (y quizás también el retraso en la medida digital), y L es la longitud de la zona rellena con dicho fluido (que el pulso debe atravesar para llegar del primer transductor piezoeléctrico al segundo). Ambos parámetros son, en principio, constantes siempre que se mantenga la presión y la temperatura constantes. Englobando de manera explícita tales constantes, deducimos sin mayor problema que el comportamiento de la determinación de la velocidad del sonido se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{u} &= A_u + B_u \cdot \tau_u \\ A_u &= -\frac{t_{\text{mat.}}}{L} \\ B_u &= \frac{1}{n' \cdot L} \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde hemos renombrado τ' como τ_u para que quede más claro su significado en relación a los datos obtenidos del *DSA 5000*. Los valores de estas constantes pueden determinarse a través de un ajuste de mínimos cuadrados a una recta, a partir de unos líquidos de calibración (como veremos más adelante en la Sección 4.5.2 en

la página 126). No es necesario conocer los valores de $t_{\text{mat.}}$, L ni n' puesto que idealmente permanecen constantes.

Sin embargo, indagando en el manual del aparato, se puede llegar a deducir (p. 54) que $n' = 512$ y que $L = 5000 \mu\text{m}$, ya que el fabricante propone la siguiente ecuación para el cálculo de u , teniendo en cuenta la dependencia con la temperatura:

$$u = \frac{L (1 + 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T)}{\frac{\tau_u}{\text{divisor}} - \text{TAU} \cdot f_3} \quad (4.18)$$

que reordenando convenientemente los términos y separando en fracciones, se convierte en:

$$\frac{1}{u} = -\frac{\text{TAU} \cdot f_3}{L (1 + 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T)} + \frac{1}{\text{divisor} \cdot L (1 + 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta T)} \cdot \tau_u \quad (4.19)$$

donde denominan TAU a la «constante del aparato para la velocidad del sonido», f_3 a un término de corrección con la temperatura y ΔT al incremento en temperatura respecto a $T = 20^\circ\text{C}$ (de donde se deduce que $1,6 \cdot 10^{-5}$ corresponde al coeficiente de dilatación térmica — α — del acero con el que está fabricada la celda) y dice que divisor = 512. Aporta además el mencionado valor de L , por lo que si consideramos la temperatura constante, (4.19) quedará reducida a:

$$\frac{1}{u} = -\frac{\text{TAU}}{L} + \frac{1}{\text{divisor} \cdot L} \cdot \tau_u \quad (4.20)$$

Una rápida comparación visual de (4.20) con (4.17) permite deducir que obviamente $\text{TAU} = t_{\text{mat.}}$ y que divisor = $n' = 512$. Esto nos permitirá, como veremos más adelante en la Sección 4.5.2 relativa a la calibración, verificar a partir del ajuste que tanto L como $t_{\text{mat.}}$, son acordes a lo especificado (y a lo anteriormente supuesto por nosotros).

Por último, mencionar que el artículo original de Schneditz [87] propone un valor de al menos $n' = 256$, pero parece ser que aquí han doblado este valor, suponemos que en aras de incrementar la precisión. Como dijimos al principio de este apartado, puede cometerse mucho error relativo al intentar medir tiempos de unos pocos microsegundos, pero si puede repetirse dicho tiempo de manera precisa y medir el resultado de repetirlo 512 veces (pese a que solamente las contemos y no determinemos su duración individual), la precisión aumenta enormemente.

4.4. Procedimiento de Medida

Podemos dividir el procedimiento de medida en tres apartados: la necesaria limpieza previa, la carga del aparato con la muestra y el propio proceso de medida (y determinación posterior de la densidad y la velocidad del sonido). Explicamos a continuación cada apartado.

4.4.1. Limpieza del Aparato

Antes de proceder al llenado del aparato con la muestra cuyas características deseamos determinar, hay que cerciorarse de que el aparato se encuentra perfectamente limpio. Cuando no va a ser utilizado durante una larga temporada, también se deja limpio para evitar eventuales cristalizaciones o polimerizaciones del líquido contenido, que serían muy difíciles de limpiar posteriormente. En cualquier caso, el procedimiento seguido es el siguiente:

1. Extracción de la muestra anterior (si la hubiera), mediante el empleo de aire procedente de la bomba del aparato.
2. Limpieza haciendo circular unos 8 – 10 ml de etanol. Mediante una jeringuilla, se absorbe una cantidad suficiente de etanol que arrastre, al circular desde el orificio de rebose hacia el de llenado, los posibles restos existentes en el circuito. Esta mezcla se tira a un frasco de residuos.
3. Limpieza haciendo recircular entre 5 y 10 ml de etanol limpio, mediante el movimiento del émbolo de la jeringuilla, a lo largo de todo su recorrido, entre 15 y 20 veces. De esta forma se fuerza a pasar, en un sentido y en el otro del circuito, el alcohol junto con la mezcla de aire que se produce. Este efecto aumenta la fricción entre el tubo y el fluido, a fin de limpiarlo de cualquier resto.
4. Limpieza haciendo circular unos 8 – 10 ml de acetona (2-propanona). Se realiza de manera idéntica al paso 2, pero en esta ocasión lo que se pretende es eliminar todo resto de etanol.
5. Limpieza haciendo recircular entre 5 y 10 ml de acetona limpia. Se realiza exactamente como en el paso 3, de manera que nos aseguremos de que todo el circuito está lo más limpio posible y los únicos restos sean de acetona, para el siguiente paso.
6. Evaporación y expulsión de los restos de acetona mediante el chorro de aire provisto por el propio aparato. Este aire procede de la bomba que incorpora el propio aparato y es el mismo utilizado para forzar la salida de la muestra en el paso 1. Se deja circulando de manera continua durante unos 10 minutos, cambiando de vez en cuando (cada 3 o 4 minutos) el tubo que lo provee de la boquilla de llenado del aparato y a la de salida y viceversa.

De este modo, aseguramos de limpiar cualquier posible resto hasta el final de cada una, puesto que si no, podrían quedar restos en la zona de conexión del tubo del aire y la boquilla, que podríamos arrastrar e introducir en el densímetro cuando lo llenáramos para medir la siguiente muestra.

4.4.2. Introducción de la Muestra

El principal problema en el resultado experimental, utilizando esta técnica de medida, está relacionado con las eventuales burbujas (o micro-burbujas difícilmente visibles) de aire que pudieran quedar durante el llenado. Esto es debido a la disposición geométrica del tubo de densidades (en horizontal) y a su fino radio interior, que hacen que cualquier burbuja quede atrapada y no salga por más tiempo que esperemos.

No obstante, no supone ningún problema siempre que se tengan las adecuadas precauciones. Esencialmente son dos: no dejar burbujas en la jeringuilla y llenar lentamente el aparato.

Para evitar la primera, el proceso a seguir en la carga de la jeringuilla es el mismo utilizado en todas las mezclas que se han realizado y con los mismos cuidados específicos explicados en la Sección 2.3 para el llenado de la celda de permitividades (Paso 17 en la página 59), con la salvedad de que la jeringuilla usada en este caso es de 2 en vez de 10 ml.

Carga de la jeringuilla Se realiza lentamente para evitar la formación de burbujas y se deja a falta de llenar un pequeño espacio de aire (unos 0,3 ml). Se coloca en posición vertical, con la aguja hacia arriba, y se espera un tiempo prudencial¹³, de manera que el aire y las eventuales burbujas se junten todas en la parte superior en una gran burbuja.

Después, enrasamos el líquido lentamente, expulsando el aire, y terminamos de llenar la jeringuilla muy despacio con más líquido, sin introducir aire¹⁴.

Carga del DSA 5000 A fin de asegurar una velocidad muy baja de llenado y que no haya avances y retrocesos durante el proceso, se utiliza un soporte que aloja la jeringuilla. Mediante el giro de un tornillo acoplado al soporte, lentamente se va empujando el émbolo de la jeringuilla y, consecuentemente, llenando el circuito de medida del *DSA 5000*.

Además, gracias al diseño del aparato, se puede ir observando el correcto avance (lento y empapando bien la superficie interna del tubo) de la muestra, a lo largo de la parte correspondiente al tubo en «U» (para la determinación de la densidad). Gracias a que dicho tubo es de vidrio borosilicatado, se puede observar a través de una ventana y un espejo provistos en el *DSA 5000* y, de ese modo, ratificar la inexistencia de burbujas (al menos las visibles).

¹³Lógicamente este tiempo depende de la viscosidad del líquido y se puede apreciar el efecto de ascenso de las burbujas visualmente. Un par de minutos puede valer en cualquier caso (al menos con los líquidos empleados en la presente Tesis).

¹⁴En cualquier caso, como el aparato se carga con la jeringuilla en horizontal y no se utiliza el contenido de la misma por completo, si siguiera quedando una pequeña burbuja, podríamos obligarla a pegarse al émbolo poniendo la jeringuilla boca abajo y mantener ahí controlada la burbuja al llenar el *DSA 5000* (sin que llegue a entrar al mismo). No obstante, lo ideal es no apreciar ninguna para evitar cualquier complicación y/o problema en la medida.

Una vez que el líquido aparece por el orificio superior del aparato, se cierra el mismo con un tapón de teflón (con cuidado para no introducir aire). De este modo, el circuito queda hermetizado por su parte alta, lo que permite retirar la jeringuilla de la parte inferior lentamente, sin riesgo de que se vacíe (puesto que la presión atmosférica lo mantiene en su sitio al estar actuando solamente en el orificio de llenado). Para terminar, se coloca el tapón de teflón del orificio inferior y se procede a realizar la medida.

4.4.3. Medida

El programa diseñado originalmente por Mozo, en el entorno *VEE*, se ha mostrado muy útil, robusto y satisfactorio, por lo que se ha continuado utilizando. Simplemente realicé unas mejoras mínimas, a fin de prever y evitar posibles errores de comunicación entre el aparato y el ordenador.

En el apartado visual, agregué unas líneas con el valor actual de la desviación estándar y el valor máximo deseado (a fin de intentar predecir, de manera visual, cuanto tardaría aún el experimento en finalizar). Estos valores ya eran calculados por el programa, por lo que no supuso mayor esfuerzo que agregarlas a las gráficas temporales ya existentes para la densidad y la velocidad del sonido.

El ordenador le pide al *DSA 5000* que mida y, después de cada ciclo de medida (en torno a 1 minuto), registra los valores de: tiempo transcurrido desde el inicio, temperatura del aparato, período correspondiente a la densidad y período correspondiente a la velocidad del sonido.

Tras comprobar que ha transcurrido un tiempo suficiente para la estabilización térmica y que la temperatura está dentro de los márgenes deseados, calcula las desviaciones estándar de ambos períodos para las 20 medidas anteriores (o las que haya hecho hasta el momento, si son menos de 20). Cuando la desviación de ambos períodos es menor que sus respectivos, límites prefijados por nosotros, y habiendo realizado al menos 20 medidas con la estabilidad térmica también asegurada, da por finalizado el experimento.

Finalizado el experimento, nos lo avisa en pantalla y podemos proceder a la limpieza del aparato y la introducción de una nueva muestra.

Con los valores obtenidos de los períodos, podemos calcular las correspondientes densidad y velocidad del sonido, a partir de las constantes de calibración del aparato, como explicamos a continuación.

4.5. Calibración

4.5.1. Calibración Relativa a la Densidad

Hemos visto en la Sección 4.3.1.2 en la página 107 que el comportamiento del DSA 5000 en lo relativo a la densidad se rige por (4.11). Dicho comportamiento es lineal en un rango de densidades elevado, dado que el fabricante sugiere la calibración con aire y con agua. No obstante, puesto que no pretendemos medir gases sino líquidos, es más aconsejable realizar la calibración en un entorno más reducido de densidades. A fin de asegurar el mejor ajuste posible a dicha ecuación (4.11) y reducir la dependencia de que una de las determinaciones falle o el líquido pudiera haberse comprometido, se utilizaron 7 líquidos puros en el rango de densidades (0,65 – 1) g/cm³.

Dichos líquidos, de pureza certificable y, de densidad y velocidad del sonido altamente contrastables, son: *n*-heptano, *n*-octano, 2,2,4-trimetilpentano (isooctano), ciclohexano, benceno, agua y 1-propanol¹⁵. Los valores de ρ y u cada temperatura utilizados para el ajuste se muestran en el Cuadro 4.1.

Para cada uno de esos líquidos (a esas tres temperaturas), se ha medido el correspondiente Q , devuelto por el *DSA 5000*. Después, esos puntos han sido ajustados a una recta por una regresión de mínimos cuadrados. Para ello se ha utilizado la mencionada ecuación (4.11), que relaciona Q^2 con ρ de manera lineal mediante los parámetros A_ρ y B_ρ .

A modo de ejemplo, puede observarse en la Figura 4.10 el resultado correspondiente a dichos valores para la temperatura de 298,15 K. Se aprecia como la linealidad del aparato es excelente, en concordancia con la teoría expuesta que rige su funcionamiento. En el Cuadro 4.2 se encuentran los resultados de A y B para las tres temperaturas calibradas (293,15 K, 298,15 K y 303,15 K).

¹⁵Este último, no fue utilizado por Mozo y Alonso en sus respectivas Tesis, pero se introdujo aquí con la idea de tener un punto más en la zona intermedia de densidades y velocidad del sonido de estos líquidos, dado que el *n*-heptano, el *n*-octano y el isooctano tienen densidades (relativamente) muy bajas y próximas y velocidades del sonido también reducidas. Aún podría ser deseable encontrar un líquido de pureza y valores bien contrastados que poseyera una densidad en torno a 0,95 g/cm³ y velocidad del sonido próxima a 1400 m/s, para tener los puntos lo más equiespaciados posible en ambas calibraciones.

T/K	Compuesto	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	$u/(m \cdot s^{-1})$
293,15	<i>n</i> -Heptano	0,68375 ^a	1152,20 ^d
	Isooctano	0,691959 ^b	1102,2 ^f
	<i>n</i> -Octano	0,70267 ^a	1193 ^h
	Ciclohexano	0,778583 ^b	1279,32 ^j
	1-Propanol	0,80361 ^m	1223 ^m
	Benceno	0,87900 ^a	1322,95 ^k
	Aqua	0,9982058 ^a	1482,32 ^l
298,15	<i>n</i> -Heptano	0,67946 ^a	1129,92 ^e
	Isooctano	0,687849 ^b	1081,28 ^g
	<i>n</i> -Octano	0,69862 ^a	1171,768 ^a
	Ciclohexano	0,773896 ^b	1253,789 ^b
	1-Propanol	0,79960 ^m	1206 ^m
	Benceno	0,87360 ^a	1299,109 ^a
	Aqua	0,9970474 ^a	1496,69 ^l
303,15	<i>n</i> -Heptano	0,67519 ^a	1108,99 ^d
	Isooctano	0,683711 ^b	1061,6 ^c
	<i>n</i> -Octano	0,69445 ^c	1151,6 ⁱ
	Ciclohexano	0,769172 ^b	1230,00 ^j
	1-Propanol	0,79555 ^m	1189 ^m
	Benceno	0,86829 ^a	1275,70 ^k
	Aqua	0,9956504 ^a	1509,12 ^g

Cuadro 4.1.: Valores de referencia de los compuestos puros utilizados en la calibración del *DSA 5000* para ρ y u a presión atmosférica.

^a[20], ^b[48], ^c[110], ^d[111], ^e[112], ^f[113], ^g[114], ^h[115]ⁱ[116], ^j[117], ^k[118], ^l[119], ^m[55].

T K	A_ρ $g \cdot cm^{-3}$	B_ρ $g \cdot cm^{-3}$	r^2
293,15	-1,060963 ($\pm 1,2 \cdot 10^{-5}$)	0,2420026 ($\pm 1,3 \cdot 10^{-6}$)	0,9999993
298,15	-1,060882 ($\pm 1,3 \cdot 10^{-5}$)	0,2419829 ($\pm 1,3 \cdot 10^{-6}$)	0,9999991
303,15	-1,060860 ($\pm 1,4 \cdot 10^{-5}$)	0,2419763 ($\pm 1,4 \cdot 10^{-6}$)	0,9999985

Cuadro 4.2.: Valores de los coeficientes de calibración relativos a la densidad (A_ρ y B_ρ) del *DSA 5000* (\pm sus errores) y el coeficiente de correlación (r^2) del ajuste lineal, a las tres temperaturas calibradas y presión atmosférica.

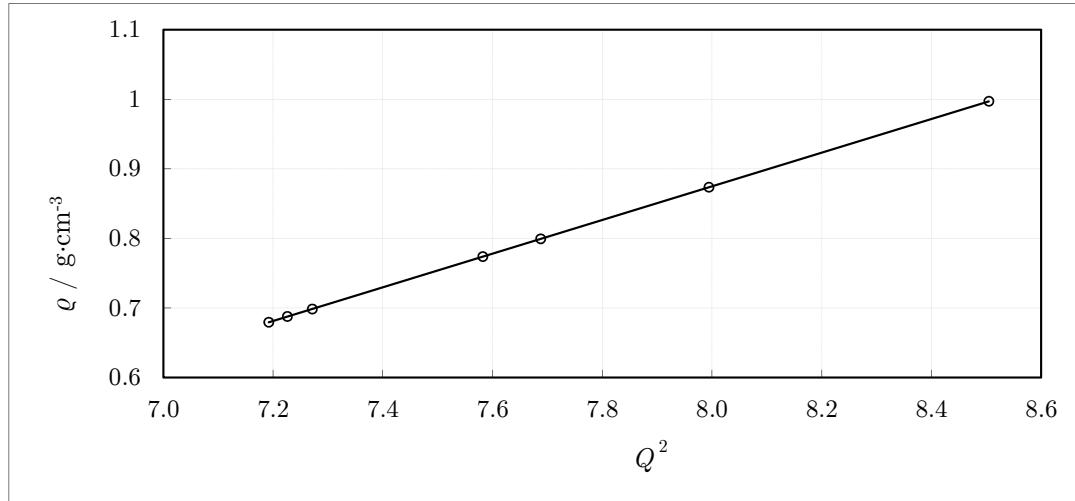


Figura 4.10.: Calibración de la densidad (ρ) frente al cociente de frecuencias (Q) para el *DSA 5000* a presión atmosférica y $T = 298,15\text{ K}$. Los puntos corresponden a los líquidos de referencia dados en el Cuadro 4.1.

4.5.2. Calibración Relativa a la Velocidad del Sonido

De manera equivalente a lo realizado en el anterior apartado para la densidad, se realizó simultáneamente la determinación correspondiente a la velocidad del sonido, de las mismas muestras (y los mismos líquidos).

Los valores de referencia de u , a cada temperatura, utilizados para el ajuste ya han sido mostrados en el Cuadro 4.1. Nuevamente, cada uno de los líquidos (a esas tres temperaturas), se ha medido el correspondiente τ_u , devuelto por el *DSA 5000*. Después, esos puntos han sido ajustados a una recta por una regresión de mínimos cuadrados. Para ello se ha utilizado la mencionada ecuación (4.17), que relaciona τ_u con u^{-1} de manera lineal mediante los parámetros A_u y B_u .

Los resultados se encuentran resumidos en el Cuadro 4.3 y también en este caso se aporta en la Figura 4.11 la gráfica correspondiente a la temperatura de $298,15\text{ K}$. Asimismo, en el mismo Cuadro 4.3 se han puesto los cálculos de L y $t_{\text{mat.}}$, a partir de los A_u y B_u obtenidos del ajuste utilizando (4.17) (con $n' = 512$). Como ya mencionamos en la Sección 4.3.2, estos cálculos confirman que la distancia recorrida por el pulso a través del fluido ronda los $5000\text{ }\mu\text{m}$ y que los tiempos relacionados con la electrónica que mide y con atravesar los propios transductores y los materiales que los recubren son razonables (unos 500 ns). La velocidad del sonido tanto en el cuarzo, como en el acero, ronda los 6000 m/s , por lo que aun descontando unos pocos nanosegundos para la electrónica, obtenemos que en $0,5\text{ }\mu\text{s}$ el sonido recorrería unos 3 mm de dichos sólidos (relativos a la generación del pulso y su recepción). Evidentemente, desconocemos el tamaño de tales transductores ni el espesor del tubo, pero un orden de magnitud de varios milímetros no parece descabellado a la vista del esquema provisto en las patentes de Heimel *et al.* [84-86] y que ya

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{A_u}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{B_u}{\mu\text{m}^{-1}}$	r^2	$\frac{L}{\mu\text{m}}$	$\frac{t_{\text{mat.}}}{\mu\text{s}}$
293,15	$-0,0001053$ ($\pm 1,5 \cdot 10^{-6}$)	$3,910 \cdot 10^{-7}$ ($\pm 6 \cdot 10^{-10}$)	0,9999993	4995,16	0,526
298,15	$-0,0001063$ ($\pm 1,3 \cdot 10^{-6}$)	$3,914 \cdot 10^{-7}$ ($\pm 5 \cdot 10^{-10}$)	0,9999848	4990,19	0,531
303,15	$-0,0001045$ ($\pm 1,2 \cdot 10^{-6}$)	$3,904 \cdot 10^{-7}$ ($\pm 5 \cdot 10^{-10}$)	0,9999882	5002,88	0,523

Cuadro 4.3.: Valores de los coeficientes de calibración relativos a la densidad (A_u y B_u) del *DSA 5000* (\pm sus errores) y el coeficiente de correlación (r^2) del ajuste lineal, a las tres temperaturas calibradas y presión atmosférica. Se muestran también los valores de L y $t_{\text{mat.}}$, calculados a partir de los valores de A_u y B_u mediante (4.17) (con $n' = 512$).

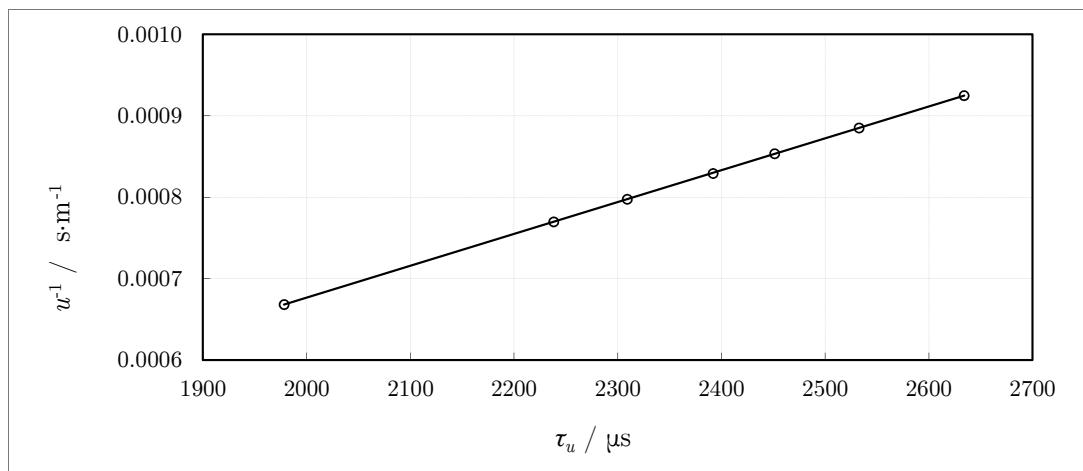


Figura 4.11.: Calibración del inverso de la velocidad del sonido (u^{-1}) frente al período de oscilación devuelto por el aparato (τ_u) para el *DSA 5000* a presión atmosférica y $T = 298,15 \text{ K}$. Los puntos corresponden a los líquidos de referencia dados en el Cuadro 4.1.

reproducimos en la Figura 4.9 en la página 118.

4.5.3. Evolución de las Constantes de Calibración de la Densidad con el Tiempo

Es sabido que las constantes de calibración del aparato sufren una ligera evolución con el paso del tiempo. Como dicha variación es muy pequeña en el transcurso de medida de un sistema y, puesto que calibrar todos los días el aparato es inviable, lo

habitual es intentar referenciar las medidas a un líquido patrón de densidad conocida.

Históricamente, en el *GETEF* se ha realizado mediante la determinación diaria de la densidad del 2,2,4-trimetilpentano (isoctano). Así, si particularizamos (4.11) con el subíndice «X» para el líquido que deseamos determinar y con «iso.» para el isoctano, y eliminamos el subíndice ρ de A_ρ y B_ρ para evitar sobrecargar la nomenclatura, obtendremos:

$$\begin{aligned}\rho_X &= A + B \cdot Q_X^2 \\ \rho_{\text{iso.}} &= A + B \cdot Q_{\text{iso.}}^2\end{aligned}\quad (4.21)$$

donde se supone que la densidad del isoctano la tomamos de referencia ($\rho_{\text{iso.}} = 0,687849 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y que Q_X y $Q_{\text{iso.}}$ son los que medimos ese día. Es evidente que aunque no conozcamos los valores exactos de ese día para A y B , serán los mismos para ambos experimentos (por ser realizados en el mismo día). Por tanto, restando ambas densidades, podemos reescribir (4.21) como:

$$\rho_X = \rho_{\text{iso.}} + B \left(Q_X^2 - Q_{\text{iso.}}^2 \right) \quad (4.22)$$

De esta manera, nos habremos librado de la constante A correspondiente a ese momento. Como vamos a ver a continuación, la variación temporal de la constante A , es en torno a un orden de magnitud superior a la variación temporal de la constante B . Ésta es, *a priori*, una gran noticia puesto que de tener que mantener una en los cálculos, mantenemos la que menor variación sufre y menos error nos puede acarrear en los resultados.

No obstante, es más interesante aún el hecho de que podemos cuantificar dichas variaciones temporales de las constantes A y B , debido al hecho de que han transcurrido suficientes años y suficientes calibraciones por parte de distintos investigadores, como para intentar apreciar una tendencia.

En efecto, en el Cuadro 4.4, se recogen los resultados de los valores obtenidos para sendas constantes a partir de la calibración realizada por cada investigador a la temperatura de 25 °C junto con la fecha aproximada en que la llevó a cabo.

Estos valores se encuentran representados en las gráficas de la Figura 4.12. Puesto que algunos de los puntos se desvían bastante de la tónica general, se decidió eliminarlos para intentar obtener un ajuste con un mayor grado de correlación a una recta.

La eliminación de los dos primeros de estos puntos (correspondientes a O. Casares 19/02/2008 e I. Alonso 25/09/2008) puede justificarse además por el hecho de que fueron realizados por ellos cuando eran investigadores nôveles, es decir, eran las primeras medidas que llevaban a cabo no sólo con ese aparato, sino en el *GETEF* (con las dificultades y falta de destreza que ello puede acarrear). El tercer punto eliminado (I. Alonso 24/09/2009), bien podría haberse mantenido, pero puesto que se dispone

Investigador	Fecha	$t / \text{años}$	$A / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$B / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
I. Mozo	23/01/2004	0,0	-1,06012	0,241917
I. Mozo	16/05/2005	1,3	-1,06022	0,241925
Ó. Casares	19/02/2008	4,1	-1,06075	0,241988
I. Alonso	25/09/2008	4,7	-1,05988	0,241884
I. Alonso	24/09/2009	5,7	-1,06030	0,241924
Á. Mediavilla	07/10/2010	6,7	-1,06074	0,241951
V. Alonso	17/01/2012	8,0	-1,06088	0,241983
I. Alonso	01/09/2012	8,6	-1,06080	0,241975
A. Cobos y F. Hevia	01/10/2014	10,7	-1,06094	0,241995

Cuadro 4.4.: Resultados de las diversas calibraciones realizadas en el *DSA 5000* desde su adquisición por el *GETEF* para $T = 25^\circ\text{C}$.

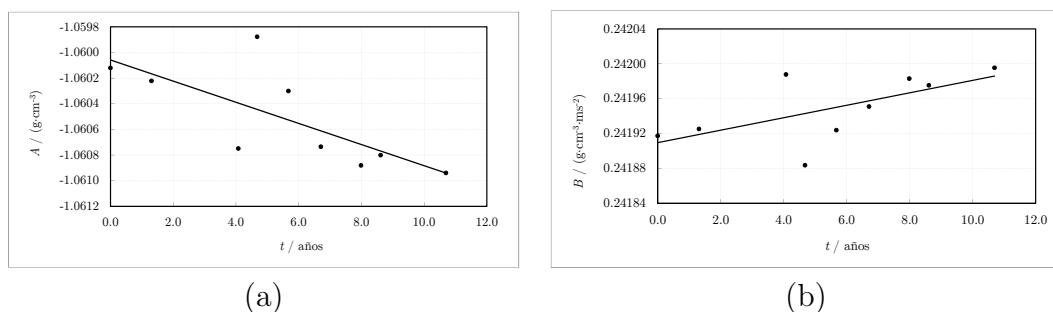


Figura 4.12.: Representación de los valores obtenidos de A y B en las distintas calibraciones del *DSA 5000* a lo largo del tiempo (para $T = 25^\circ\text{C}$). Valores dados en el Cuadro 4.4 y recta de regresión correspondiente.

(a) Gráfico resultante para la constante A .

(b) Gráfico resultante para la constante B .

de una calibración posterior del mismo autor (01/09/2012) y que la correlación del ajuste aumentaba significativamente, se decidió suprimirlo finalmente.

El efecto de las eliminaciones descritas puede apreciarse en las gráficas de la Figura 4.13, donde hay una clara mejoría en la linealidad de la tendencia temporal de A y B .

Puesto que hemos ajustado la evolución temporal de A y B a una recta, podremos expresar ambas como:

$$\begin{aligned} A &= A(t) = a_A \cdot t + b_A \\ B &= B(t) = a_B \cdot t + b_B \end{aligned} \quad (4.23)$$

donde es claro que a_A , a_B , representan sus respectivas pendientes y, b_A , b_B , las ordenadas en los orígenes. El Cuadro recoge los resultados de los ajustes lineales de

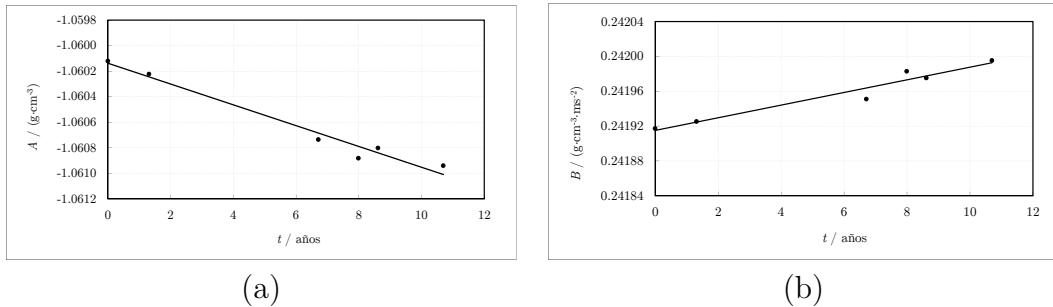


Figura 4.13.: Representación de los valores obtenidos de A y B en las distintas calibraciones del *DSA 5000* a lo largo del tiempo (para $T = 25^\circ\text{C}$) y recta de regresión correspondiente. Resultado de eliminar los valores con mayor desviación respecto a la recta de regresión, de los datos en el Cuadro 4.4.

(a) Gráfico resultante para la constante A .

(b) Gráfico resultante para la constante B .

Datos	a_A	b_A	r_A^2	a_B	b_B	r_B^2
	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3 \cdot \text{año}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3 \cdot \text{año}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Todos	$-8,25 \cdot 10^{-5}$	$-1,06006$	0,54	$7,14 \cdot 10^{-6}$	0,241910	0,40
Filtrados	$-8,15 \cdot 10^{-5}$	$-1,06014$	0,97	$7,26 \cdot 10^{-6}$	0,241915	0,95

Cuadro 4.5.: Resultados numéricos de las regresiones relativas a las Figuras 4.12 y 4.13, según los valores dados en el Cuadro 4.4.

los puntos representados tanto en la Figura 4.12 como en la Figura 4.13.

Recordemos que en la Sección 4.2.1 en la página 100, dijimos que los inventores de la técnica de medida relacionan dichas constantes con las características físicas del tubo de medida. Volvemos a reproducir aquí de nuevo, en (4.24), los valores de los parámetros A_ρ y B_ρ dados en (4.11), para intentar buscar una justificación al comportamiento temporal de dichos parámetros:

$$A = \frac{-M_0}{V} \quad B = \frac{m}{V} \frac{k_{\text{med.}}}{k_{\text{ref.}}} \quad (4.24)$$

Una explicación plausible correspondería al hecho de que, los constantes procesos de limpieza intensiva con etanol y acetona, unido a la gran diversidad de líquidos introducidos en el tubo en «U», resultan en una mínima pero continua erosión del mismo. Esto se traduciría en la pérdida de algunos átomos de la superficie interior del tubo, lo que evidentemente conllevaría:

- La disminución en su masa intrínseca, M_0 .
- El consecuente aumento del volumen disponible para el líquido, V (que introducimos en su interior para determinar su densidad).

Ambos efectos producirían, a la vista de (4.24), una disminución en el valor de A , lo que se ve confirmado a la vista de las Figuras 4.12-(a) y 4.13-(a).

Más difícil es intentar explicar el comportamiento de B . Volviendo a (4.24), vemos que V se encuentra nuevamente en el denominador, por lo que sería de esperar que nuevamente B disminuya conforme pasen los años. Es evidente sin embargo, a la vista de las Figuras 4.12-(b) y 4.13-(b), que B aumenta.

Este efecto, de ser ciertas la relación (4.24), debería verse compensado entonces por la evolución temporal relativa de k_{med} respecto de $k_{\text{ref.}}$. No es fácil justificar que valores toman ambas características k para nuestros tubos sin un estudio directo sobre el mismo (lo que podría conllevar incluso ensayos destructivos). Sin embargo, como ya dijimos, de uno u otro modo está relacionado con la rigidez del material, por lo que podríamos inclinarnos por suponer que el paso del tiempo, el hecho de su continua oscilación y los líquidos con los que ha tenido que estar en contacto, van disminuyendo la elasticidad del material de manera que compense el efecto del aumento del volumen. Este efecto sería más marcado en el tubo de medida que en el de referencia (puesto que el segundo no sufre cambios de medio ni de erosión por la limpieza), lo que haría que su cociente fuera aumentando con el tiempo.

El fabricante (*Anton Paar*) apoya la hipótesis de que la abrasión del tubo es la causante de una progresiva disminución del valor de A (si bien para ellos es KB) tanto en el manual del *DSA 5000* como en del *DMA-48*¹⁶. Aún así, todo esto podrían no ser más que suposiciones lógicas pero incorrectas, puesto que habría que considerar la posibilidad de que la evolución sea producto de, al menos, otros dos factores:

- El envejecimiento de la electrónica de control y de medida y su efecto sobre los valores obtenidos en los períodos de oscilación.
- El mismo efecto pero sobre las sondas Pt100 empleadas para la estabilización térmica.

Comprobar el primero de los efectos parece imposible de realizar, salvo por el personal técnico del fabricante o pidiendo a otro grupo investigador que dispusiera del adecuado equipamiento. No parece razonable arriesgarse a desmontar y estropear el aparato en el proceso.

El segundo de los efectos, no obstante, podría llevarse a cabo introduciendo una sonda termométrica muy pequeña (termopar o termistor) dentro del propio tubo en «U» (sin necesidad de desmontar el aparato y acceder a sus propias sondas). Disponemos del equipamiento necesario para calibrar dicha sonda y comprobar la calibración en temperatura del *DSA 5000*. Sin embargo, debido a que la celda de medida del *DMA-602* se rompió en su día a causa de este mismo procedimiento, no se ha realizado nunca en el *DSA 5000*. Quizás, dada la cantidad de años transcurrida desde la adquisición del aparato (unos 12), estaría justificado corroborar la

¹⁶E imagino que es posible que en el manual del *DMA-602* también lo refleje, pero no he podido localizarlo.

calibración en temperatura del mismo (con mucha precaución en el proceso)¹⁷.

En cualquier caso, lo que está claro es que existe una cierta tendencia de evolución temporal, cuantificable, y que podemos utilizarla para intentar aventurar algunas cosas sobre las medidas futuras.

Supongamos por tanto que medimos la densidad (ρ_1) para un determinado momento (t_1) de un líquido. Si suponemos que el líquido es suficientemente estable (o que la densidad se mantiene tanto como deseemos entre distintas botellas o proveedores), si midiéramos su densidad (ρ_2) en un momento posterior (t_2), deberíamos obtener el mismo valor ($\rho_1 = \rho_2$, dentro del error atribuible a la medida).

Hemos dicho que ambas densidades deberían de ser iguales, pero la realidad es que si hemos realizado la calibración de las constantes A y B en el momento t_1 y pretendemos utilizar ese valor siempre para nuestros cálculos, llegará un momento en que estemos cometiendo un gran error, puesto que A y B habrán variado lo suficiente. Supongamos entonces que t_2 es ese momento futuro (no sabemos aún si dentro de medio año o de diez años), en el que la diferencia entre el valor de la densidad ($\Delta\rho$) calculado usando $A(t_1)$ y $B(t_1)$, ρ_2 , o usando $A(t_2)$ y $B(t_2)$, ρ'_2 , es un cierto valor deseado, es decir:

$$\begin{aligned}\rho_2 &= A(t_1) + B(t_1) \cdot Q^2 \\ \rho'_2 &= A(t_2) + B(t_2) \cdot Q^2 \\ \Delta\rho &= \rho_2 - \rho'_2\end{aligned}\tag{4.25}$$

Como sabemos que las constantes A y B evolucionan con el tiempo conforme a (4.23), las densidades teniendo en cuenta las constantes en cada uno de los momentos deberían venir dadas por:

$$\begin{aligned}\rho_2 &= a_A \cdot t_1 + b_A + (a_B \cdot t_1 + b_B) Q^2 \\ \rho'_2 &= a_A \cdot t_2 + b_A + (a_B \cdot t_2 + b_B) Q^2\end{aligned}\tag{4.26}$$

Ambos cocientes de los períodos de oscilación (Q) son idénticos puesto que es el que medimos en ese experimento, realizado en el momento t_2 . Y si al tiempo transcurrido entre el momento en que calibrámos el aparato (t_1) y el momento en que medimos (t_2), lo denominamos por $\Delta t = t_2 - t_1$, podemos deducir fácilmente a partir de (4.25) y (4.26) que:

$$\Delta t = \frac{\Delta\rho}{a_A + a_B \cdot Q^2}\tag{4.27}$$

¹⁷De cualquier manera, el mantenimiento de los valores de A y B resultantes de las medidas sobre varios líquidos patrón y los resultados de los volúmenes de exceso del sistema test, nos indican que todo sigue funcionando correctamente y que, de haber alguna discrepancia en la temperatura, no puede ser grande.

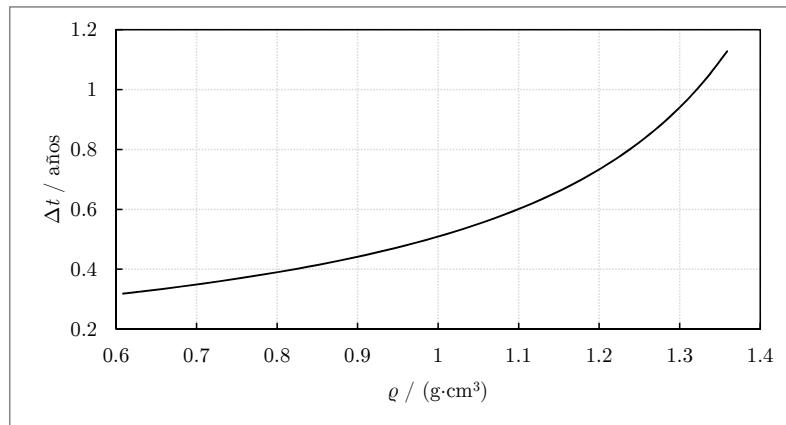


Figura 4.14.: Incremento de tiempo (Δt) en función de la densidad del líquido (ρ), que debería transcurrir para obtener una discrepancia de $\Delta\rho = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en la determinación de la densidad, por el hecho de mantener el valor de A y B del *DSA 5000*, en lugar de realizar de nuevo dicha calibración y obtener los valores correspondientes a ese momento.

Vemos entonces que conociendo las pendientes (a_A y a_B) de las evoluciones temporales de A y B , podríamos estimar mediante (4.27), para cada Q del tubo en «U» medida en t_2 , cuánto tiempo tendrá que transcurrir entre t_1 y t_2 para que al calcular la densidad estemos obteniendo un nivel de error prefijado, $\Delta\rho$.

Es razonable con esta técnica de medida desear una repetitibilidad de al menos $1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. Además, para hacerse una mejor idea de la situación, resulta más útil calcular Δt a partir de (4.27) pero representarlo frente a la densidad (en lugar de frente a Q)¹⁸.

El resultado de estos cálculos puede observarse en la Figura 4.14. Hemos representando un rango bastante amplio de densidades en la misma, si bien es poco habitual en nuestro campo trabajar con líquidos de densidades muy superiores a 1 g/cm^3 . Por ello, podríamos decir que esta Figura 4.14 nos asegura un tercio de año y medio año de precisión en nuestras medidas, manteniendo las constantes de calibración.

Podría parecernos entonces un problema no disponer de más calibraciones que las dadas en el Cuadro 4.4 para un período transcurrido de casi 11 años. No debe preocuparnos esto por dos motivos: el primero, que no en todos los instantes intermedios ha estado siendo utilizado el aparato; y el segundo, que cuando los experimentos de un investigador se han alargado en el tiempo más de medio año o un año, dicho

¹⁸Estrictamente, habría que especificar que constantes se han utilizado para calcular $\rho(Q)$: si las de t_1 o las de t_2 , pero la diferencia es inapreciable en el gráfico. En este caso, se ha utilizado la previsión de las constantes $A(t_2)$ y $B(t_2)$, es decir, los valores extrapolados a t_2 calculados mediante (4.23) a partir de los valores del ajuste expuestos en el Cuadro 4.5 en la página 130. Como t_2 se ha utilizado el año 12, ya que tenemos datos de las constantes A y B hasta prácticamente el año 11, como ya hemos mostrado en el Cuadro 4.4 en la página 129.

investigador ha realizado varias calibraciones (como constata el hecho de que Mozo e I. Alonso tengan dos y tres calibraciones, respectivamente).

Y no sólo este hecho debería tranquilizarnos, sino que, a pesar de que nunca había sido cuantificado este efecto como en la presente Tesis, ya hemos mencionado al principio de esta Sección que la variación de las constantes de calibración era conocida (dada la dilatada experiencia de los doctores García y Cobos con densímetros similares). Además, se sabía que la variación de la constante A era más pronunciada que la de B , por lo que mediante el empleo de (4.22) y la medida diaria del período de oscilación del isooctano, anulábamos el efecto de A .

Pero vamos a ir más allá y a intentar cuantificar la precisión de este método (utilizando el isooctano como patrón), de manera similar a como acabamos de hacer para el cálculo de la densidad directamente a partir de las dos constantes A y B . Para ello, vamos a reescribir (4.22) en función de la evolución temporal de B , dada por (4.23):

$$\rho_X = \rho_{\text{iso.}} + (a_B t + b_B) (Q_X^2 - Q_{\text{iso.}}^2) \quad (4.28)$$

Al igual que antes, vamos a buscar las diferencias entre calcular la densidad (ρ_X) con el valor que las constantes tenían cuando realizamos la calibración (t_1) y calcular la densidad (ρ'_X) con el valor que deberían tener en el momento del experimento (t_2), es decir:

$$\begin{aligned} \rho_X &= \rho_{\text{iso.}} + (a_B t_1 + b_B) (Q_X^2 - Q_{\text{iso.}}^2) \\ \rho'_X &= \rho_{\text{iso.}} + (a_B t_2 + b_B) (Q_X^2 - Q_{\text{iso.}}^2) \end{aligned} \quad (4.29)$$

De nuevo, el incremento (o decremento) en el valor obtenido del cálculo para la densidad, $\Delta\rho = \rho'_X - \rho_X$, será debida al intervalo temporal transcurrido, $\Delta t = t_2 - t_1$ y la consecuente evolución de B . Puesto que la densidad del isooctano se toma como valor exacto dado por la bibliografía, operando obtendremos:

$$\Delta t = \frac{\Delta\rho}{(Q_X^2 - Q_{\text{iso.}}^2) a_B} \quad (4.30)$$

El resultado de representar (4.30), con las mismas consideraciones que en caso anterior, puede verse en la Figura 4.15. Como no podía ser de otra forma a la vista (4.30), se produce un comportamiento asintótico alrededor de la densidad del isooctano puesto que se anula el denominador. Lo importante es que, para densidades cercanas a la del isooctano, deben transcurrir varios años para que $|\Delta\rho| > 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sólo para densidades superiores a la del agua ($\approx 1 \text{ g/cm}^3$) este tiempo se reduce por debajo del año, como puede apreciarse en el detalle de la Figura 4.15-(a), dado en la Figura 4.15-(b).

Finalmente, pese a que acabamos de demostrar que utilizando el isooctano como líquido patrón o referencia, podemos dilatar el tiempo de uso de las constantes de

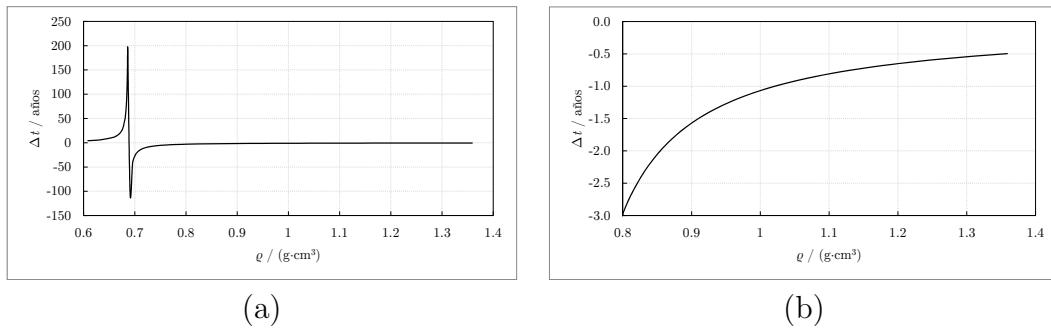


Figura 4.15.: Incremento de tiempo (Δt) en función de la densidad del líquido (ρ), que debería transcurrir para obtener una discrepancia de $\Delta\rho = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en la determinación de la densidad, utilizando el isooctano como referencia para calcular la densidad con el *DSA 5000*, en lugar de realizar de nuevo dicha calibración y obtener los valores correspondientes a ese momento.

- (a) Representación para un rango de densidades habitual en líquidos.
- (b) Detalle de (a) con el fin de apreciar los valores numéricos para $\rho > 0,8$.

calibración con la precisión deseada, debemos tener en cuenta que la validez de este método se asienta en que la densidad de dicho líquido sea suficientemente repetible. El isooctano es un líquido que puede conseguirse en la pureza adecuada y que es muy estable en el tiempo.

Sin embargo, como hemos podido constatar experimentalmente, variaciones excesivas de Q pueden llegar a ocurrir tras un largo período de uso del isooctano contenido en el mismo frasco. Posibles motivos son:

- Una contaminación del mismo (bien por el hecho de abrirlo y cerrarlo repetidamente día tras día o bien fruto de un error).
- Una reacción del isooctano con la luz o con el frasco. En efecto, los plásticos del tapón del frasco que lo contiene, parecen reaccionar cuando se deteriora el teflón del disco que se introduce en dicho tapón para asegurar el cierre hermético (lo que produce un progresivo amarilleamiento del líquido).

Cuando un efecto es muy marcado, uno se percata de la gran variación de un día para otro y procede a utilizar nuevo isooctano. Sin embargo, el efecto de contaminación o reacción del isooctano suele ser bastante progresivo, de manera que es difícil determinar si la variación del cociente de períodos de oscilación del mismo ($Q_{\text{iso.}}$) se debe a la evolución de A y B o del líquido.

Con los datos aquí recopilados y analizados estaríamos en disposición de hacer una estimación razonable de cuanto debería ser el cambio temporal de $Q_{\text{iso.}}$. Efectivamente, si particularizamos la densidad del isooctano a partir de las regresiones temporales de A y B , obtenemos:

$$\rho_{\text{iso.}} = a_A \cdot t + b_A + (a_B \cdot t + b_B) Q_{\text{iso.}}^2. \quad (4.31)$$

Si despejamos de la ecuación anterior el valor de $Q_{\text{iso.}}$, obtenemos su dependencia temporal:

$$Q_{\text{iso.}} = Q_{\text{iso.}}(t) = \sqrt{\frac{\rho_{\text{iso.}} - a_A \cdot t - b_A}{a_B \cdot \Delta t + b_B}} \quad (4.32)$$

Particularizando esta ecuación para un t_1 y un t_2 dados, obtendremos su incremento como $\Delta Q_{\text{iso.}} = Q_{\text{iso.}}(t_2) - Q_{\text{iso.}}(t_1)$. Si por ejemplo hacemos que $t_2 = (t_1 + 1)$ años, tendremos una idea del orden de magnitud de esta variación anual, que es $\Delta Q_{\text{iso.}}^{\text{anual}} \approx 0,000022$. Si hacemos $t_2 = (t_1 + 1/365)$ años, conseguiremos la variación diaria que sería acorde a nuestras previsiones, que resulta $\Delta Q_{\text{iso.}}^{\text{diaria}} \approx 6,12 \cdot 10^{-8}$. Es decir, redondeando, una variación diaria menor de $1 \cdot 10^{-7}$ en el cociente de períodos de oscilación del isooctano sería razonable, pero una variación mucho mayor debería hacernos sospechar que el líquido ya no es válido¹⁹.

Por todo lo expuesto en esta Sección, creo que lo más razonable sería intentar realizar una calibración aproximadamente cada medio año (el fabricante recomienda realizar 1 o 2 calibraciones al año), de manera que se pudiera certificar la precisión deseada sin arriesgarse a falsear los resultados por una evolución indetectada en el isooctano y, adicionalmente, comprobar si la evolución temporal de las constantes A y B sigue el patrón aquí expuesto (o si debido a períodos de mayor o menor utilización, o al uso de líquidos más o menos agresivos con el vidrio, se observa una evolución distinta).

Asimismo, esto también paliaría el hecho de que, usualmente, el investigador calibra los equipos la primera vez que va a usarlos: precisamente cuando menos habilidad y experiencia tiene. De este modo, podría comprobarse si alguna de esas calibraciones (presumiblemente, la primera) no se ajusta a la tendencia general y volver a realizar los cálculos en ese caso, conforme al valor teórico que deberían haber tenido A y B en ese instante.

4.6. Sistema Test

Una vez realizadas las calibraciones del aparato para cada propiedad (densidad y velocidad del sonido) y temperatura, se procedió a caracterización de un sistema test ampliamente contrastado. Las propiedades utilizadas para comparar los resultados obtenidos con la bibliografía no son directamente ρ y u , sino los volúmenes de exceso (V_m^E) y compresibilidades isoentrópicas de exceso (κ_S^E) de las mezclas, ya que estas propiedades derivan directamente de las otras y en la bibliografía se encuentran más y mejores datos de ellas (determinadas directamente o calculadas a partir de otras por distintos métodos).

¹⁹Realmente, la variación anual no es constante si calculamos $\Delta Q_{\text{iso.}} = Q_{\text{iso.}}(t_2) - Q_{\text{iso.}}(t_1)$ con el criterio $t_2 = (t_1 + 1)$ años, pero su variación es tan lenta que $\Delta Q_{\text{iso.}}^{\text{anual}}(t_1 = 0 \text{ años}) \approx 0,000022$ y $\Delta Q_{\text{iso.}}^{\text{anual}}(t_1 = 1000 \text{ años}) \approx 0,000021$, pese a que estrictamente $\lim_{t_1 \rightarrow \infty} \Delta Q_{\text{iso.}}^{\text{anual}}(t_1) = 0$.

Procedencia	Ciclohexano		Benceno	
	Fluka puriss p.a. ACS > 99.5 % (GC)		Aldrich CHROMASOLV ® Plus, for HPLC > 99.9 %	
Propiedad	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
H_2O/ ppm	17	—	11,6	—
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0,77386	0,77385 ^a 0,77387 ^b 0,773845 ^c 0,773877 ^d	0,87360	0,87365 ^a 0,8736 ^e 0,87367 ^f 0,87352 ^d
$\kappa_S/(\text{TPa}^{-1})$	822,04	822,02 ^a 821,3 ^e 822,79 ^f 821,95 ^g	678,51	678,26 ^a 677,6 ^e 678,45 ^f 678,51 ^g
$\alpha_p/(10^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	—	1,220 ^h	—	1,213 ^h
$V_m/(\text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1})$	108,748	108,756 ^a 108,738 ⁱ	89,413	89,411 ^a 89,416 ⁱ
$u/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	1253,79	1253,78 ^a 1254,528 ^g	1298,87	1299,08 ^a 1299,635 ^g
$C_p/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	—	156,01 ^j	—	135,760 ^j

Cuadro 4.6.: Características a $T = 298,15 \text{ K}$ y presión atmosférica de los compuestos puros utilizados en la determinación del sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno mediante el *DSA 5000* y comparación con la bibliografía:
^a[120], ^b[121], ^c[122], ^d[123], ^e[124], ^f[125], ^g[58], ^h[20], ⁱ[8], ^j[118].

El sistema elegido fue el ciclohexano + benceno, del que existen gran cantidad de datos de diversos autores externos, además de ser un sistema ampliamente caracterizado por el *GETEF*. Dada la gran calidad del ajuste de los parámetros de calibración y la experiencia previa del investigador con otros aparatos y técnicas de medida, se estimó suficiente la realización de la caracterización de este sistema a $T = 298,15 \text{ K}$. A la vista de la buena concordancia entre los resultados experimentales y la bibliografía, se pueden certificar la idoneidad del método, del aparato y del investigador.

En el Cuadro 4.6 se presentan las características de los compuestos utilizados así como las diferentes propiedades determinadas y/o utilizadas en los cálculos de V_m^E y de κ_S^E , así como la comparación de los mismos con datos provenientes de la bibliografía.

Por su parte, resultados de los cálculos de V_m^E y de κ_S^E obtenidos a partir de los experimentos realizados para las correspondientes mezclas, se encuentran en el Cuadro 4.7.

Puesto que la validez del método y de los aparatos ya fue establecida y discutida por

x_1	V_m^E $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	κ_S^E TPa^{-1}	x_1	V_m^E $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	κ_S^E TPa^{-1}
0,0510	0,1197	4,070	0,5530	0,6425	24,905
0,1009	0,2251	8,627	0,5998	0,6308	24,721
0,1521	0,3242	11,956	0,6536	0,6005	23,376
0,2008	0,4050	15,508	0,6994	0,5585	22,019
0,2528	0,4771	17,975	0,7529	0,4961	19,644
0,3005	0,5333	20,550	0,8015	0,4262	16,997
0,3519	0,5831	22,126	0,8461	0,3496	14,049
0,4039	0,6210	23,969	0,8900	0,2624	10,747
0,4535	0,6384	24,515	0,9441	0,1434	5,860
0,5073	0,6497	25,243			

Cuadro 4.7.: Valores calculados de V_m^E y κ_S^E a $T = 298,15\text{ K}$ para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno a partir de las medidas de ρ y u realizadas con el *DSA 5000*.

Mozo e I. Alonso en sus respectivas Tesis, nos hemos limitado aquí a comparar los resultados obtenidos para ambas propiedades con los suyos, a fin de no complicar los gráficos hasta tal punto que resulten inútiles y evitar ser redundantes.

En la Figura 4.16 puede observarse la representación gráfica del V_m^E para los datos correspondientes al Cuadro 4.7, así como la comparación con los obtenidos en su día por Mozo y Alonso. La concordancia es excelente, como ya habíamos adelantado y se facilita asimismo la curva de ajuste de los datos de la presente Tesis según los parámetros ofrecidos más adelante en el Cuadro 4.8.

La Figura 4.17 comprende las gráficas equivalentes a la anterior para la κ_S^E (incluídas la comparación con los datos de Mozo y Alonso, así como la curva de ajuste según los parámetros del mencionado Cuadro 4.8).

En el Cuadro 4.8 pueden verse los resultados obtenidos de los ajustes de los datos correspondientes a cada propiedad (V_m^E y κ_S^E) a una ecuación de tipo Redlich-Kister. El número de coeficientes elegido se ha realizado en base a un test-F para los diferentes ajustes resultantes de utilizar desde 1 hasta 6 coeficientes. Dicho test-F sugiere que la mayor significancia se obtiene al usar dos parámetros en ambas propiedades. Esto contrasta con lo obtenido por los operadores anteriores del aparato (Mozo e I. Alonso) e incluso por Handa y Benson [78] en su amplia revisión de resultados de diversos autores, donde el mejor ajuste surge de utilizar 3 coeficientes en vez de 2.

Dicho artículo de Handa y Benson [78], supone un punto de partida excepcional para comparar nuestros resultados con el promedio de reputados autores, por lo que tradicionalmente se han comparado en el GETEF las diferencias entre los resultados por nosotros obtenidos y el ajuste dado por ellos para el V_m^E . Las diferencias obtenidas con el *DSA 5000* en este trabajo ($V_m^E - V_{m,(H\&B)}^E$), así como las resultantes de las

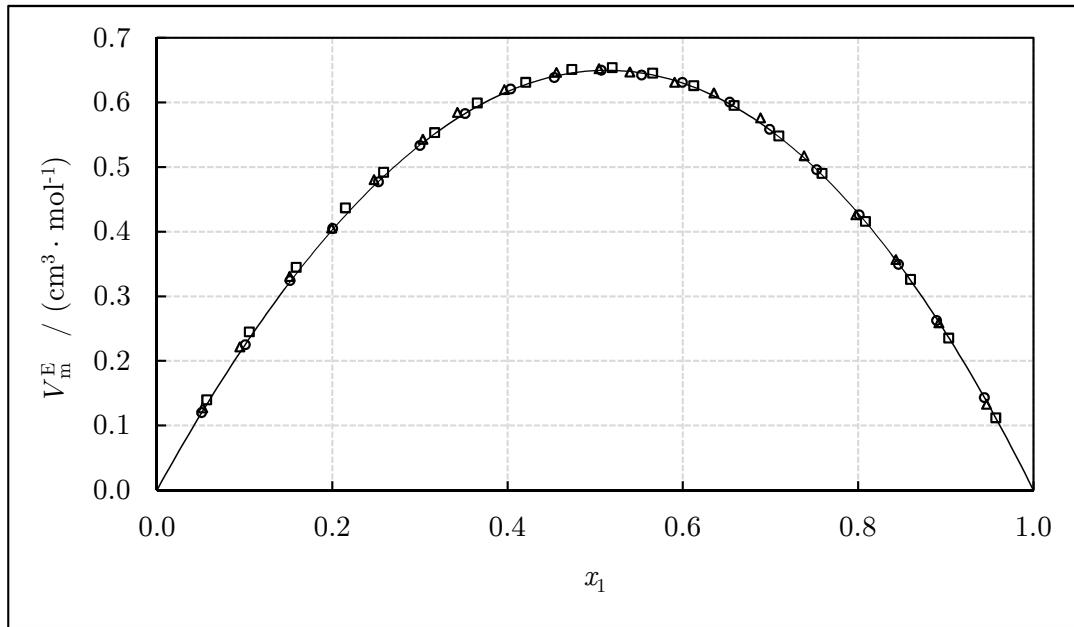


Figura 4.16.: Comparativa de los V_m^E a $T = 298,15\text{ K}$ y presión atmosférica del sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno: \circ Este trabajo, \square Mozo [58], \triangle I. Alonso [8]. La línea continua, representa el ajuste de los puntos experimentales de este trabajo, a una ecuación Redlich-Kister con los coeficientes dados en el Cuadro 4.8.

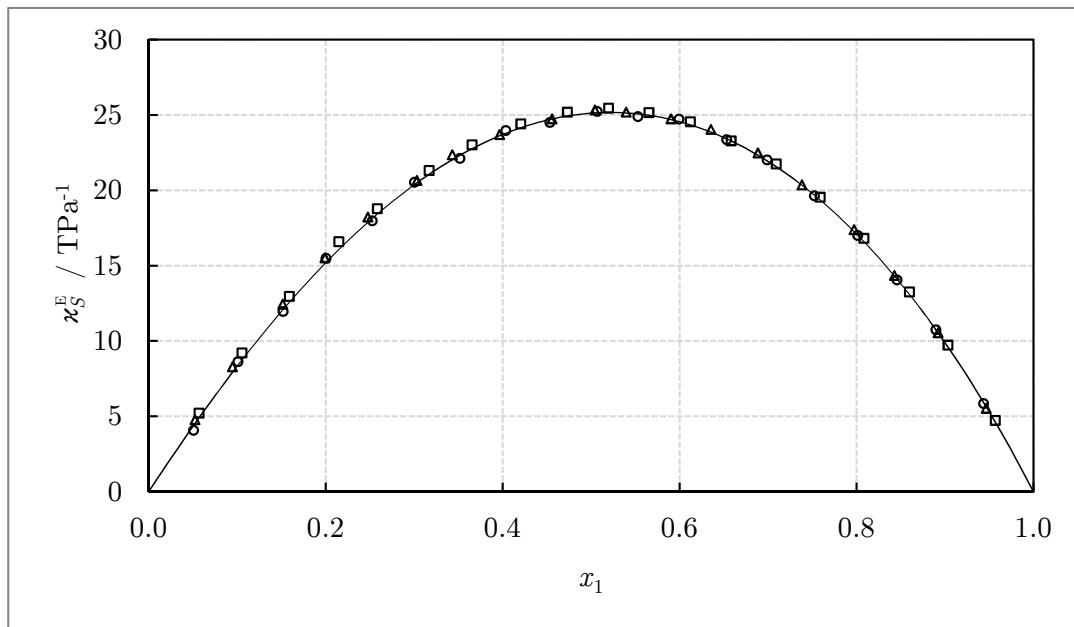


Figura 4.17.: Comparativa de los κ_S^E a $T = 298,15\text{ K}$ y presión atmosférica del sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno: \circ Este trabajo, \square Mozo [58], \triangle I. Alonso [8]. La línea continua, representa el ajuste de los puntos experimentales de este trabajo, a una ecuación Redlich-Kister con los coeficientes dados en el Cuadro 4.8.

Propiedad	A_0	A_1	σ	r^2
$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	$2,5970 \pm 0,0019$	$0,136 \pm 0,005$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,999991
$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	$100,7 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,6$	0,183	0,999917

Cuadro 4.8.: Coeficientes resultantes del ajuste a una ecuación de tipo Redlich-Kister de los datos experimentales obtenidos para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno a $T = 298,15$ K y presión atmosférica.

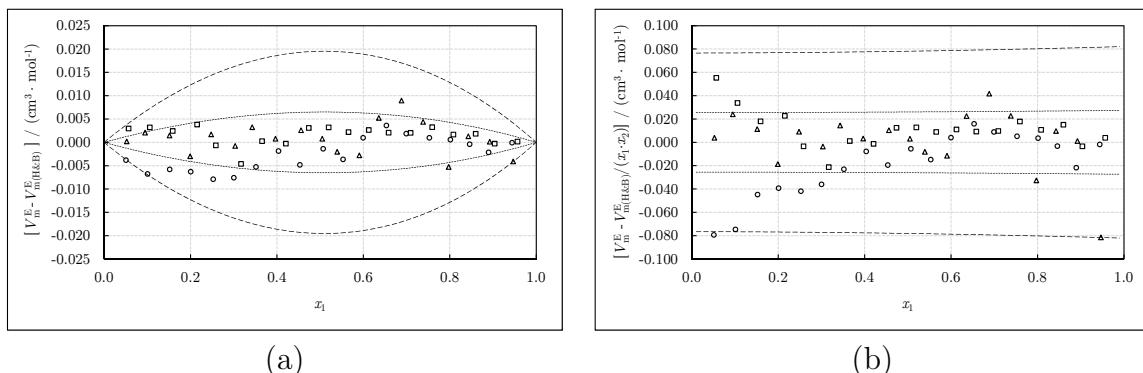


Figura 4.18.: Comparativa de las diferencias (a) $-V_m^E - V_{m,(H\&B)}^E$ — y las diferencias reducidas (b) $-(V_m^E - V_{m,(H\&B)}^E)/(x_1 \cdot x_2)$ — entre el valor experimental $-V_m^E$ — y el correspondiente a la revisión realizada por Handa y Benson $-V_{m,(H\&B)}^E$ — a $T = 298,15$ K y presión atmosférica del sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno: ○ Este trabajo, □ Mozo [58], △ I. Alonso [8]. La línea punteada, representa una diferencia del 1% y la línea discontinua, de un 3%, respecto al ajuste propuesto por Handa y Benson [78].

determinadas por Mozo y Alonso, son mostradas en la Figura 4.18-(a) junto a las líneas que marcan los rangos de error relativo del $\pm 1\%$ y $\pm 3\%$ respecto del ajuste de Handa y Benson.

Se aprecia perfectamente como la gran mayoría de los datos determinados por nosotros con el DSA 5000 están por debajo del $\pm 1\%$ y que todos se encuentran, en cualquier caso, dentro de aproximadamente el $\pm 3\%$ de diferencia. A fin de tener una representación más clara en relación con la fracción molar, se muestran en la Figura 4.18-(b) los mismos puntos y márgenes pero de manera reducida, es decir, $V_m^E / (x_1 \cdot x_2)$.

El ojo avezado se percibirá de que los puntos pertenecientes al presente trabajo se ajustan perfectamente para fracciones molares de ciclohexano superiores a $x_1 = 0,35$, pero sin embargo se desvían del comportamiento dado por Handa y Benson para los rangos de mayor concentración de benceno. Este hecho y la desviación sistemática de

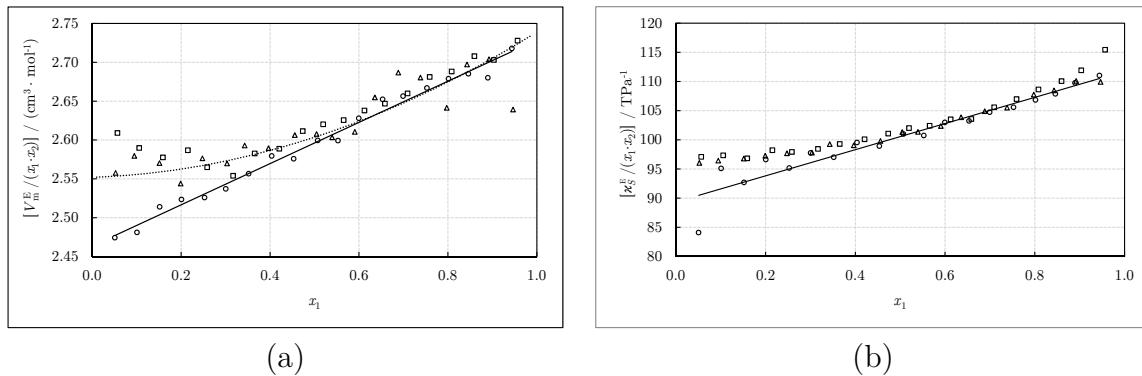


Figura 4.19.: Comparativa de las propiedades reducidas del sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno, correspondientes a los datos presentados en las Figuras 4.16 y 4.17. ○ Este trabajo, □ Mozo [58], △ I. Alonso [8].

(a) $V_m^E/(x_1 \cdot x_2)$ en función de la fracción molar de ciclohexano. La línea continua, representa el ajuste a una recta de los resultados experimentales de este trabajo y, la línea punteada, los correspondientes al ajuste propuesto por Handa y Benson [78].

(b) $\kappa_S^E/(x_1 \cdot x_2)$ en función de la fracción molar de ciclohexano. La línea continua, representa el ajuste a una recta de los resultados experimentales de este trabajo.

los puntos respecto de los determinados por Mozo e I. Alonso a bajas concentraciones de ciclohexano, se aprecia tanto en V_m^E como en κ_S^E .

Evidentemente, las diferencias son minúsculas y por ello no se aprecian visualmente ni en la Figura 4.16 ni en la Figura 4.17, pero se acentúan al representar dichas magnitudes de manera reducida — $V_m^E/(x_1 \cdot x_2)$ y $\kappa_S^E/(x_1 \cdot x_2)$ —, como en las correspondientes Figura 4.19-(a) y (b). En ambas gráficas se presenta asimismo la recta resultante del ajuste de dichos puntos a una recta en esa representación y en la Figura 4.19-(a), se añade la curva resultante del ajuste propuesto por Handa y Benson.

Es difícil explicar a qué es debida esta mínima discrepancia, sobre todo a la vista de la concordancia en los resultados de las propiedades obtenidas para ambos líquidos, las cuales ya se han visto en el Cuadro 4.6. La explicación más factible es que el benceno utilizado era de otro proveedor distinto (Aldrich frente a Fluka de Mozo y Alonso) y de una calidad teórica superior ($> 99,9\%$ frente a $> 99,5\%$), ya que el ciclohexano utilizado en este trabajo es exactamente el mismo (referencia y proveedor).

En mi opinión podrían suceder dos cosas:

- Que el benceno aquí utilizado sea efectivamente más puro y también más puro que el usado por los autores recopilados por Handa y Benson [78] (pensemos que el «review» es del año 1979 y algunas de las medidas revisadas incluso de la primera mitad del siglo XX). Esto podría venir apoyado por el hecho de que, las diferencias del conjunto de datos de este trabajo respecto de su propio

ajuste, es menor y más lineal que los datos de Mozo e I. Alonso (por eso no es necesario usar 3 coeficientes sino 2).

- Que aún siendo de una pureza mínima mayor, los contaminantes inherentes al proceso de su síntesis y su posterior purificación sean distintos y por tanto, su efecto a concentraciones altas de benceno, acusado de manera distinta.

Es posible incluso que no sea uno u otro efecto sino la conjunción de ambos. En cualquier caso no es algo que deba preocuparnos excesivamente puesto que, como hemos visto a lo largo de toda esta sección, los resultados casan perfectamente con lo esperable dentro de los errores propios de medida del aparato.

4.7. Mejoras Futuras Propuestas

Como en los anteriores aparatos mencionados en esta Tesis, resumimos a continuación algunas de las propuestas de mejora que podrían implementarse en la técnica o en los programas de medida.

- En primer lugar, ya hemos mencionado que podría ser interesante comprobar si, el calibrado en temperatura del DSA 5000, sigue cumpliendo con los criterios presupuestados y exigibles para una correcta determinación de las propiedades.
- Además, en lo relativo al programa de control, sería útil realizar algunas modificaciones a fin de añadir una cabecera a los archivos generados que identificaran de manera única e inequívoca la muestra, con los líquidos que la componen y su fracción molar. Esto resulta especialmente útil si hay que revisarlos en un futuro, máxime cuando el investigador que lo hace no es el que realizó los experimentos (como en el estudio realizado aquí de las sucesivas calibraciones y la evolución de las constantes, en la Sección 4.5.3 en la página 127).
- En relación con esto último, también se ha propuesto la utilidad de programar un espaciado temporal de las calibraciones de unos 6 meses y lo interesante que sería ampliar el estudio de la evolución de las constantes de calibración no sólo a otras temperaturas de la densidad, sino también realizar un estudio similar de la celda de medida de velocidades del sonido, a fin de determinar si también existe o no evolución significativa y si puede cuantificarse y predecirse.

5

MEDIDA DE CAPACIDADES CALORÍFICAS

How can the net amount of entropy of the universe be massively decreased?
[...] INSUFFICIENT DATA FOR MEANINGFUL ANSWER.

(*Isaac Asimov, The Last Question.*)

5.1. Introducción

Fruto de una colaboración realizada con el grupo de investigación de nuestra Facultad, *LabAT* (dirigido por el Dr. Carlos Casanova Roque), se decidió que resultaría interesante utilizar uno de los equipos del grupo, el calorímetro μ -*DSC II*, fabricado por la empresa *Setaram*. Con dicho calorímetro se determinó la capacidad calorífica a presión constante, C_p , de algunos de los sistemas estudiados en la presente Tesis.

El *LabAT* tiene una extensa trayectoria en la determinación de capacidades caloríficas con este equipo, y en concreto el Dr. José Ricardo Páramo Vela, quien fue el encargado de ponerlo a punto cuando llegó al grupo. Es por ello que el Dr. Páramo fue el encargado de enseñarnos a utilizar el aparato y de llevar a cabo el mismo los experimentos en la mayoría de ellos y supervisarnos en el resto.

Por estos motivos, no nos extenderemos en algunos apartados en este Capítulo, dado que su solvencia está avalada por el *LabAT*. Para una descripción más detallada en todos estos aspectos, nos referimos a la Tesis del Dr. Páramo [126] y a la del Dr. Benigno Barbés Fernández [127] (quien posteriormente automatizó y modernizó el dispositivo experimental).

5.2. Fundamento Teórico

Recordemos brevemente algunos conceptos. Como es bien sabido, la capacidad calorífica de un sistema viene en general dada por la expresión:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (5.1)$$

donde x representa la variable «termodinámica» que permanece constante durante el proceso¹. Así, podríamos hablar por ejemplo de la capacidad calorífica a volumen constante, C_V , o a presión constante, C_p .

La cantidad de energía intercambiada en forma de calor entre el sistema bajo estudio y su entorno bajo un cambio en temperatura dT , viene dada por el valor δQ . Es consabido que el calor no es una diferencial exacta y por ello se indica de manera explícita como δQ y no como dQ , para ser consecuentes y dejar claro que el valor de la capacidad calorífica en cuestión dependerá del camino (termodinámico) seguido.

Evidentemente, la cantidad de calor intercambiado depende de la masa del propio sistema y aunque no lo hayamos escrito explícitamente, se sobreentiende que este valor de C_x sólo es comparable entre distintos sistemas si viene dado por unidad de masa o por cantidad de sustancia (o incluso volúmica). Así, se habla de:

- Capacidad calorífica **específica o másica** (o a veces calor específico) y se denota en minúsculas, c_x . Sus unidades son $[c_x] = \text{J} / (\text{K} \cdot \text{kg})$.
- Capacidad calorífica **molar** y se denota, $C_{x,m}$, cuando ha sido calculado por cantidad de sustancia (número de moles). Sus unidades son $[C_{x,m}] = \text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ y es usual omitir el subíndice «m» cuando se trabaja en un campo donde habitualmente se reduce el estudio a cantidades molares (y por tanto no hay riesgo de confundirla con la propiedad para todo el sistema).

Podríamos definir tantas capacidades caloríficas como deseemos, pero en el estudio de líquidos podemos hablar fundamentalmente de las siguientes:

- A presión constante

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- A volumen constante

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- De saturación

$$C_{\text{sat.}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{sat.}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{sat.}}$$

Donde, evidentemente hemos hecho uso de las definiciones en forma diferencial de:

¹Estrictamente no hace falta que sea una variable constante, sino bajo un proceso termodinámico bien definido. Así por ejemplo, se habla de capacidad calorífica de saturación, $C_{\text{sat.}}$, si la variación de temperatura se realiza a lo largo del equilibrio del sistema entre su fase líquida y su fase vapor (saturado).

- Entropía (a partir del segundo principio de la termodinámica, no de la mecánica estadística)², $dS = \delta Q/T$.
- Energía interna, $dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$ (si consideramos que sólo existe trabajo mecánico).
- Y Entalpía, $dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$.

La capacidad calorífica de saturación corresponde al valor obtenido siguiendo los estados de equilibrio en los que existe una coexistencia entre la fase líquida de nuestra muestra y su fase vapor, de tal manera que se supone que el vapor se encuentra a su presión de saturación (o dicho de otro modo, con la cantidad máxima posible de muestra a cada temperatura, disuelta en ese volumen de aire). La mencionamos porque realmente es el coeficiente que nosotros hemos medido con la técnica que hemos utilizado, como veremos más adelante.

La relación entre estos tres valores viene dada por las siguientes ecuaciones:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_V - C_{\text{sat.}} = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{sat.}}} \quad (5.2)$$

$$C_p - C_{\text{sat.}} = T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{sat.}}}$$

Estrictamente hablando, se da la siguiente desigualdad entre ellas (a la presión de saturación a esa temperatura):

$$C_p > C_{\text{sat.}} > C_V \quad (5.3)$$

Sin embargo cuando estamos suficientemente alejados de la temperatura de ebullición de un líquido o de la temperatura crítica en una mezcla, la diferencia entre el valor a presión constante y el valor a saturación es generalmente despreciable dentro del propio límite de precisión del aparato, como se puede constatar observando los valores dados en [128-130], de los cuales presentamos un extracto en el Cuadro 5.1. Esto se cumple siempre en las medidas realizadas por nosotros para este trabajo, por lo que en adelante sólo hablaremos de la capacidad calorífica a presión constante ya que consideraremos:

$$C_p \approx C_{\text{sat.}} \quad (5.4)$$

²Hemos omitido deliberadamente la usual mención a proceso reversible, dado que en nuestro caso nos moveremos por estados de quasi-equilibrio, pero es conocido que la igualdad solo se da en tales casos. La definición completa sabemos que es $dS \geq \delta Q/T$

Compuesto	T K	$C_{p,m}$ J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	$C_{\text{sat.,m}}$ J · K ⁻¹ · mol ⁻¹
Agua ^a	278,15	75,706	75,714
	298,15	75,298	75,303
	323,15	75,318	75,320
	363,15	75,757	75,746
<i>n</i> -Pentano ^b	298,15	167,31	167,17
	320	174,8	174,4
<i>n</i> -Heptano ^b	298,15	224,70	224,71
	390	265,65	265,14
<i>n</i> -Decano ^b	298,15	314,43	314,42
	440	399,18	398,81
Metanol ^c	298,15	81,11	81,10
	370	100,22	99,93
1-Propanol ^c	298,15	143,86	143,86
	380	203,3	203,0

Cuadro 5.1.: Comparativa entre los valores de la capacidad calorífica molar a presión constante ($C_{p,m}$) y a saturación ($C_{\text{sat.,m}}$) a temperaturas inferiores a la de ebullición (para cada compuesto). Extracto para líquidos seleccionados de las siguientes referencias: ^a[128], ^b[129], ^c[130].

(Nota: ^a[128] da $C_{p,m}$ a $p = 101,325$ kPa no a $p = p_{\text{sat.}}$ (T), por eso debe ser que no cumple a veces que $C_{p,m} > C_{\text{sat.,m}}$ para una temperatura dada).

Todo este estudio realizado es totalmente equivalente en el caso de magnitudes molares y se cumplen las mismas relaciones anteriores. Simplemente basta añadir el subíndice m para denotar que, dichas propiedades, son el resultado de dividir el valor entre la cantidad de sustancia implicada (el número de moles).

5.3. Dispositivo Experimental

El montaje general que se ha usado para la determinación experimental de las capacidades caloríficas puede observarse en la Figura 5.1, y consta esencialmente de:

- Calorímetro *μ-DSC II*
- Celdas para la muestra de medida y de referencia
- Controlador *G11*
- 2 Multímetros *Keithley 2100*
- Baño termostático *Grant W28* con refrigerador adicional *Selecta 398*

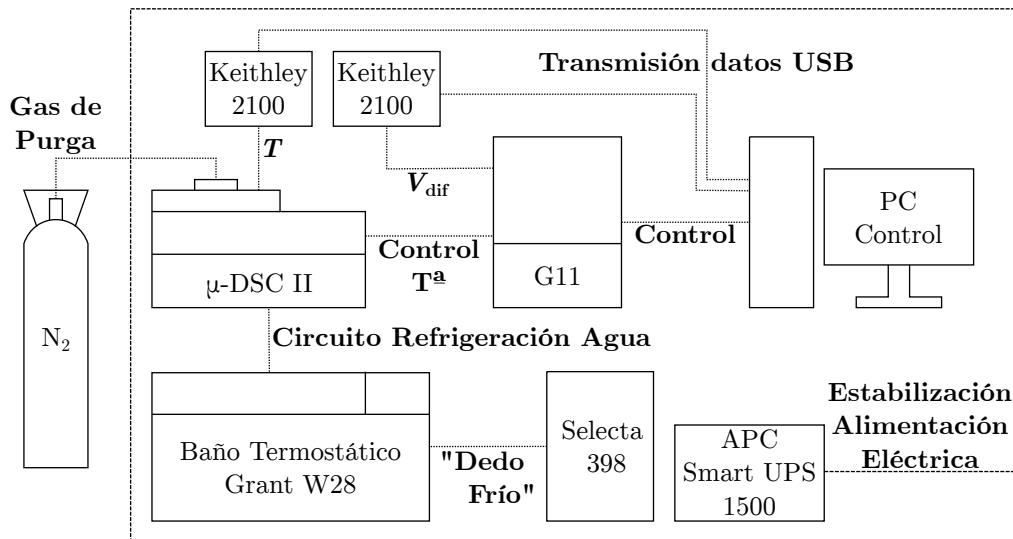


Figura 5.1.: Esquema del montaje utilizado para la determinación de capacidades caloríficas.

- Gas de purga (N_2)
- *SAI APC Smart-UPS 1500*

Estos elementos se explicarán detalladamente a continuación en sus correspondientes apartados.

5.3.1. Calorímetro μ -DSC II

Es un calorímetro de gran sensibilidad (unos $90 \mu V/mW$) a pesar del reducido tamaño de sus celdas de muestra y por tanto, de la cantidad de líquido utilizado (alrededor de 1 ml). Tiene un rango de temperatura razonablemente grande (de -20 a $+85^\circ C$) para el fin principal a que está destinado usualmente en el *LabAT*, determinar capacidades caloríficas. Sin embargo, también puede usarse (y ha sido usado) para caracterizar transformaciones estructurales, cambios de fase, etc.

Podemos agrupar sus componentes en tres grandes bloques: calorimétrico, termostático y exterior. En la Figura 5.2 puede verse un esquema de un corte vertical del bloque calorimétrico, así como la representación conceptual de los sistemas termostáticos del aparato.

Explicamos a continuación cada bloque en detalle:

Bloque Calorimétrico Es propiamente donde se encuentran las dos celdas³ (referencia y medida o laboratorio) de tipo *Calvet*, idealmente idénticas y con su

³Por celda *Calvet* nos referimos aquí al conjunto formado por la zona donde se introduce las celdas que contiene la muestra (bien sea la de referencia o la de medida), los bloques de termopares y la pared exterior con la que los termopares intercambian energía en forma de calor. No

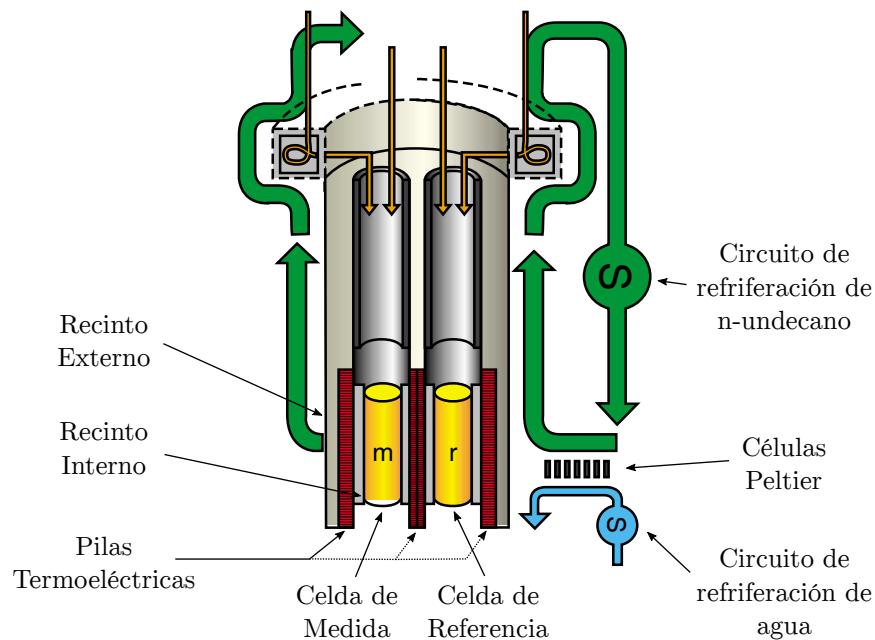


Figura 5.2.: Corte vertical del Bloque Calorimétrico del μ -DSC II, junto con una abstracción de los elementos termostáticos del aparato. (Diagrama extraído del catálogo del μ -DSC III y modificado con las etiquetas).

conjunto de termopares (pilas termoeléctricas⁴) conectados de manera diferencial (en oposición). De esta manera, la diferencia de potencial generada al medirlas conectadas en oposición, resulta proporcional al flujo térmico en la celda de medida (también llamada a veces celda laboratorio o de detección).

Aquí es donde se introducen las celdas para muestras con el líquido a caracterizar y el líquido de referencia dentro de su respectiva celda *Calvet*.

Bloque Termostático Es el encargado de variar la temperatura de las celdas de acuerdo a como hayamos programado nuestro experimento y a la vez de protegerlas de las perturbaciones térmicas externas.

Para ello, consta de dos zonas cilíndricas concéntricas metálicas (buenas conductoras) separadas por una camisa de aire (aislante), de forma que se intenta que todo el flujo térmico del exterior llegue en la medida de lo posible por radiación y homogéñamente.

La zona más interior consta además de un circuito cerrado de termostatización mediante la circulación de *n*-undecano del 99 % de pureza. Éste, es calentado o enfriado mediante unos módulos *Peltier*, cuya potencia se calcula en función de

confundir con la propia celda donde introducimos el líquido cuya capacidad calorífica deseamos determinar.

⁴A veces también se usa el nombre de termopilas, pero personalmente este nombre no me gusta porque induce a pensar que son como una especie de baterías o acumuladores térmicos.

los valores medidos en sendas sondas de resistencia de Platino, una situada en el eje del bloque calorimétrico y la otra en la periferia del bloque termostático.

Una de las caras de las células *Peltier* intercambia calor con el circuito de undecano, la otra con un circuito de refrigeración externo mediante circulación de agua a +20 °C.

Bloque Exterior Consta de todos los demás elementos necesarios para el funcionamiento del calorímetro y de la carcasa metálica que encierra al aparato.

Entre las partes más destacables de este bloque están la bomba de circulación del circuito de undecano, la entrada y salida del circuito de refrigeración externa, la entrada del gas de purga (N₂) y, evidentemente, todas las conexiones eléctricas del propio aparato y de interconexión con el controlador *G11*.

5.3.2. Celdas de Medida

El fabricante ofrece varios modelos de celda de medida, pensadas para la determinación de distintas propiedades: cerradas, abiertas, de mezcla, etc. En nuestro caso, el modelo de celda utilizado fue el denominado de tipo «batch», que es una celda cerrada cuyo esquema puede verse en la Figura 5.3.

En el diseño original de *Setaram*, la estanqueidad de las celdas se asegura con una junta tórica de *Viton*®. Sin embargo, la experiencia del *LabAT* al realizar experimentos con líquidos orgánicos al utilizar dichas juntas fue negativa, debida principalmente a la reacción de la junta con el líquido contenido en la celda y a una ligera pérdida de masa, que evidenciaba que la estanqueidad no era la deseada.

Esto se solucionó sustituyendo dicha junta por el uso de *Teflon*® (PTFE) en la rosca del tapón. El resultado fue muy satisfactorio debido a la poca o nula reacción del mismo con los líquidos y a una estanqueidad adecuada.



Figura 5.3.: Esquema de la celda de medida tipo «batch» para el *μ-DSC II*.

Sin embargo, como veremos más adelante en la Sección 5.6 en la página 171, este material presenta una transición estructural (vítreo) entre 15 y 20 °C. Esto es un problema ya que las energías implicadas en dichos cambios estructurales pueden no ser despreciables con relación a la señal medida en el calorímetro.

En efecto, este es el caso del teflón en nuestro sistema de medida, por lo que es necesario controlar bien que cantidad se encuentra presente, para corregir su efecto. Además, lo ideal es tener la misma cantidad no sólo en todas las celdas de muestra que preparemos con nuestras mezclas, sino también en la celda usada como referencia, a fin de que el montaje diferencial del calorímetro anule la mayor parte del efecto.

Por este motivo, el *LabAT* sustituyó la cinta de teflón por una corona circular del mismo material, troquelada para cada muestra a partir de una lámina de teflón. Con esto, se consigue una estanqueidad adecuada y el uso de una cantidad más parecida en todos los experimentos.

5.3.3. Controlador *G11*

El controlador *G11* es un dispositivo provisto por *Setaram* junto con el aparato, encargado principalmente (en el montaje actual) de dos cosas: controlar la temperatura del calorímetro en todo momento y amplificar la señal proveniente de las pilas termoeléctricas del calorímetro.

A su vez, dicho dispositivo está conectado a un ordenador para poder facilitar la programación de un experimento mediante el software original⁵ provisto por *Setaram* a tal efecto. De este modo, el perfil térmico del experimento y los parámetros relativos al controlador *PID* (Proportional-Integral-Derivative controller) del *G11* se programan previamente y es el propio *G11* el encargado de llevarlo a cabo él solo una vez «lanzado» el experimento.

Inicialmente, además, era el encargado de medir y digitalizar las señales de temperatura del calorímetro y el voltaje diferencial de las pilas termoeléctricas. Sin embargo, actualmente se realiza mediante dos multímetros externos, modificación que quedó reflejada en la Tesis del Dr. Barbés [127].

El amplificador de la señal de voltaje de las pilas termoeléctricas provee tres circuitos de amplificación distintos, diseñados para trabajar en tres rangos diferentes de valores: menores de 50 μ V; de entre 50 μ V y 5000 μ V; y mayores de 5 mV. Además, pese a que se programa para trabajar en un rango al definir el experimento, es capaz de saltar automáticamente a un rango superior si es necesario.

⁵Dicho software debe correr hoy día en una máquina virtual dentro del ordenador puesto que se diseñó para funcionar en *MS-DOS* (y no funciona en las emulaciones actuales de los *Windows* más modernos).

Modo de medida	Escala	Resolución	Variable de Test	Precisión $\pm (\% \text{lectura} + \% \text{rango})$
Voltaje	100,0000 mV	0,1 μV	$> 10 \text{ G}\Omega$	0,0055 + 0,0040
	1,000000 V	1 μV	$> 10 \text{ G}\Omega$	0,0045 + 0,0008
Resistencia	100,0000 Ω	100 $\mu\Omega$	1 mA	0,015 + 0,005
	1,000000 k Ω	1 m Ω	1 mA	0,015 + 0,002

Cuadro 5.2.: Especificaciones técnicas reseñables de los multímetros *Keithley 2100*, relativos al uso dado en el calorímetro.

5.3.4. Multímetros *Keithley 2100*

Como ya se ha comentado, el montaje original se modificó con la idea de ganar en precisión y en automatización. Para ello se utilizan dos multímetros *Keithley 2100*, con el fin de registrar las señales de temperatura del calorímetro y de voltaje de las pilas termoeléctricas. La ventaja de estos multímetros es que permiten conectarse de manera sencilla a un ordenador moderno a través de la interfaz *USB*. De este modo, se tiene mayor libertad para poder extraer los datos y utilizarlos para monitorizar el experimento y realizar los cálculos y no vernos forzados a utilizar el montaje original provisto por *Setaram* a través del *G11*.

Uno de los multímetros se usará, por tanto, a modo de óhmetro y el otro, de voltímetro. Sin embargo, dado que las características de los aparatos son idénticas, exponemos en el Cuadro 5.2 las especificaciones dadas por el fabricante en relación a los modos que nos interesan.

5.3.4.1. Multímetro para la Resistencia del Control de Temperatura

La sonda utilizada para medir la temperatura interna del calorímetro es del tipo Pt100, por lo que en las condiciones usuales de trabajo, tiene un valor de resistencia algo superior a los 100Ω . Sin embargo, dado que el equipo permite bajar teóricamente hasta -20°C , la resistencia podría bajar de 100Ω por debajo de 0°C . Por ese motivo, hemos puesto en el Cuadro 5.2 las especificaciones del rango en el que se suelen encontrar los valores de resistencia $(0,1,1) \text{ k}\Omega$ y también el de $(0,100) \Omega$.

Un programa realizado en *LabView* registra el valor de la resistencia y da su equivalente en temperatura a partir del calibrado realizado, explicado más adelante en la Sección 5.5.1 en la página 163.

5.3.4.2. Multímetro para el Voltaje de las Pilas Termoeléctricas

Puesto que en las medidas realizadas para la presente Tesis no existían cambios de fase en los líquidos a medir, las energías implicadas en los experimentos no eran

excesivamente altas. Por este motivo, se trabajó siempre en el segundo rango de amplificación del *G11*, de $50 \mu\text{V}$ a $5000 \mu\text{V}$ (de señal real en las pilas termoeléctricas). Esto resulta en que el voltaje a la salida del amplificador (y por tanto, registrado en el multímetro) puede variar entre algo menos de 1 mV aproximadamente, para la línea base y algo menos de 1 V , para un líquido con un C_p elevado cuando variamos la temperatura lentamente ($0,05 \text{ K/min}$). En consecuencia, hemos dado en el Cuadro 5.2 las especificaciones correspondientes a ese rango.

El mismo programa en *LabView* del apartado anterior, registra los valores de voltaje y los exporta, junto con el tiempo y la temperatura, a una línea del archivo fijado para el experimento tras cada nueva medida de los multímetros.

5.3.5. Baño Termostático *Grant W28* con Refrigerador Adicional *Selecta 398*

Como ya se ha comentado, para que el circuito de *n*-undecano de control de la temperatura del calorímetro funcione correctamente, debe proveerse una manera de evacuar todo el calor generado por sus células *Peltier* mediante un intercambiador de calor y un circuito secundario de refrigeración.

A tal fin, un baño termostático con 25 l de agua destilada (y/o desionizada) es utilizado. Dicho baño, modelo *W28* de *Grant*, está regulado a 20°C .

Al disponer el baño únicamente de función calefactora, un refrigerador adicional de tipo «dedo frío» modelo *398* de *Selecta* se encuentra introducido en el mismo.

Como el refrigerador funciona a potencia constante, es el baño el encargado de controlar la potencia de calentamiento necesaria para mantener la citada temperatura de 20°C en función, obviamente, de la temperatura exterior (ambiente del laboratorio) y de la potencia térmica que esté disipando del calorímetro en cada instante.

Con este montaje, se ha conseguido una estabilidad de la temperatura del circuito secundario de refrigeración de en torno a $0,1^\circ\text{C}$, lo que permite a su vez al circuito de *n*-undecano asegurar una estabilidad en la temperatura del calorímetro del orden de $0,01^\circ\text{C}$. Para ello, se ha fijado el flujo de circulación del agua a un valor de aproximadamente 100 l/h, cuya variación en no más del 1 %, posibilita la estabilidad mencionada en ambos flancos de temperatura.

5.3.6. Gas de Purga (N_2)

A fin de evitar posibles condensaciones de agua en el bloque calorimétrico, un pequeño flujo de nitrógeno seco circula por éste. Si bien el rango de temperaturas en que se han realizado los experimentos para este trabajo (de 15 a 35°C) podría hacer dicha corriente innecesaria, se prefirió utilizarla para realizar las medidas en las mismas condiciones en que fue calibrado y siempre se ha usado.

La botella, del tipo N₂ *Calidad 1X* provista por *Praxair*, incorpora un reductor de presión al que además se ha acoplado un regulador para el rango (0,5) bar, utilizado para ajustar la presión de entrada del gas al calorímetro a 1,3 bar, recomendada por el fabricante del calorímetro.

5.3.7. *SAI APC Smart-UPS 1500*

Para un aparato tan sensible como este, donde hay implicadas medidas de voltaje del orden de μ V, es imprescindible un buen aislamiento de las perturbaciones provenientes de la red eléctrica. Además, dichas perturbaciones podrían no sólo afectar a las medidas sino estropear alguno de los aparatos del montaje. Por si esto fuera poco, los experimentos realizados a velocidades de calentamiento (o enfriamiento) lentas y en un rango grande de temperaturas, pueden llegar a tardar más de diez o doce horas, por lo que es claro que una pérdida del suministro eléctrico durante el proceso, supondría un gran trastorno.

A fin de evitar todos estos efectos, se conectaron todos los aparatos implicados en este montaje a una regleta conectada a un *SAI* (Sistema de Alimentación Ininterrumpida, en inglés *UPS* —uninterruptible power supply—) modelo *Smart-UPS 1500* de *APC*. Dicho *SAI*, alberga en su interior una batería y la electrónica de control necesaria para mantener todo el montaje en funcionamiento ante un eventual corte puntual de luz. Evidentemente, si el corte es demasiado prolongado (mayor de unos 10 minutos), la batería del *SAI* no será suficiente para terminar el experimento, pero debería ser suficiente para que diera tiempo a los generadores de emergencia de la facultad a entrar en funcionamiento y restituir el flujo eléctrico.

Además, y más importante, el *SAI* dispone de un sistema de filtrado de la señal proveniente de la red y protección contra picos, por lo que permite asegurar una fuente de energía lo más sinusoidal posible y la correcta medida de todos los dispositivos a él conectados⁶.

⁶En la actualidad, debido al traslado de la Facultad de Ciencias a un nuevo edificio, que dispone de una línea propia de *SAI*, podría resultar innecesaria la función del *SAI* relativa a la batería. Sin embargo, la parte de filtrado sigue resultando imprescindible puesto que otros equipos (de todo el edificio), conectados a la misma línea, podrían introducir en ella transitorios indeseados que llevaran al traste nuestras medidas si no están correctamente aislados (lo cual, evidentemente, desconocemos).

5.4. Teoría de Funcionamiento del μ -DSC II

5.4.1. Fenómenos Físicos Implicados

5.4.1.1. Efecto Termoeléctrico

De manera pormenorizada y resumida, sabemos que en un termopar (unión o soldadura de dos metales⁷ distintos) se produce un efecto termoeléctrico en el que podemos medir la diferencia de potencial generada entre sus dos cables en función de la temperatura de la unión. Para realizar la medida de dicha temperatura de manera correcta, hace falta no sólo que la temperatura de la unión sea homogénea y estable sino también la temperatura de los extremos de los cables donde medimos la diferencia de potencial.

Ésta es precisamente la situación que tenemos entre los recintos interior y exterior del Bloque Calorimétrico, que se suponen en todo momento con temperatura uniforme aunque ligeramente distinta entre ellos. Sin embargo, la señal de un único termopar es ínfima y por ello se sueldan en serie cientos de ellos, de manera que el efecto se sume. Así, están dispuestos entre el recinto interior y el exterior en «zigzag», con unas soldaduras en contacto térmico (pero no eléctrico) con el recinto interior y otras con el exterior. De este modo, prácticamente la totalidad del flujo térmico entre ambos recintos se produce a través de ellos ya que su conductividad térmica es muchísimo mayor que la del aire.

En esta disposición, esquematizada en la Figura 5.4, la diferencia de potencial entre el primero y el último es la suma de la diferencia de potencial en cada uno, es decir:

$$V_i = c_{SB} \cdot (T_{int} - T_{ext})$$

$$V = \sum_{i=1}^n V_i = n \cdot c_{SB} \cdot (T_{int} - T_{ext}) \quad (5.5)$$

siendo c_{SB} el coeficiente Seebeck⁸ relativo a esos dos metales; T_{int} y T_{ext} las temperaturas del recinto interior e exterior, respectivamente; V_i la diferencia de potencial en cada termopar y, evidentemente, V la diferencia de potencial total resultante de los n termopares.

Hay que remarcar además que el coeficiente Seebeck se considera igual para todos los termopares aquí implicados por ser iguales, pero que su valor no es constante ya que depende de las temperaturas de ambos recintos con los que está en contacto. Así $c_{SB} = c_{SB}(T_{int}, T_{ext})$.

⁷Estrictamente no hace falta que sean metales, sino conductores de distinta composición. Por ejemplo un semiconductor n y otro p o aleaciones de distinta composición.

⁸Usualmente también llamado potencia termoeléctrica o termopotencia, si bien estos nombres puede inducir a error ya que no relaciona potencia y voltaje sino temperatura y voltaje.

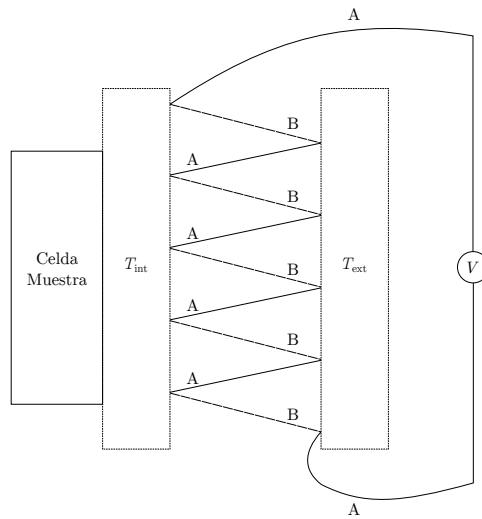


Figura 5.4.: Esquema simplificado de una pila termoeléctrica formada por la agrupación serie de termopares, cuyos cables son de los materiales A y B. T_{int} y T_{ext} representan las temperaturas del recinto interior e exterior, respectivamente; V , la diferencia de potencial total producida en los termopares (debido a la diferencia de ambas temperaturas). —Diagrama adaptado y re-dibujado a partir del dado por Calvet [131]—

5.4.1.2. Ley de Fourier

De acuerdo con la ley de Fourier, el flujo de calor por conducción en un medio isótropo es proporcional y de sentido contrario al gradiente de temperatura en esa dirección, es decir:

$$\vec{q} = -k \cdot \vec{\nabla}T \quad (5.6)$$

siendo,

\vec{q} el vector de flujo de calor por unidad de superficie. $[\vec{q}] = \text{W/m}^2$.

k la conductividad térmica, la cual depende de la temperatura en general, es decir $k = k(T)$. $[k] = \text{W/(m \cdot K)}$.

$\vec{\nabla}T$ el gradiente de temperaturas dentro del material. $[\vec{\nabla}T] = \text{K/m}$.

De forma integral obtendríamos la siguiente expresión:

$$\frac{\delta Q_S}{dt} = \int_S \vec{q} \cdot d\vec{S} = -k \int_S \vec{\nabla}T \cdot d\vec{S} \quad (5.7)$$

donde,

S representa la superficie del material a través de la cual fluye el \vec{q} considerado. No confundir con la entropía.

\vec{dS} lógicamente es el vector diferencial del elemento de superficie, normal a dicha superficie. Evidentemente $[\vec{dS}] = \text{m}^2$.

$\frac{\delta Q_S}{dt}$ designa la potencia térmica (energía proveniente del calor por unidad de tiempo) que atraviesa la superficie S (en forma diferencial). $[\frac{\delta Q_S}{dt}] = \text{J/s} = \text{W}$.

Si consideramos ahora que los cables de nuestros termopares son idealmente rectos y de sección constante A , el gradiente de temperaturas estará dirigido en su eje. Además, éste coincidirá con la dirección del elemento diferencial de superficie, es decir, $\vec{\nabla}T$ y \vec{dS} son paralelos. Entonces podemos considerar el eje del termopar el eje x y (5.7) queda reducido a la siguiente expresión:

$$\frac{\delta Q_S}{dt} = -k \int_{S=A} \frac{dT}{dx} \cdot d\vec{S} = -k \frac{dT}{dx} \int_{S=A} dS = -k \cdot A \frac{dT}{dx} \quad (5.8)$$

Aplicando las condiciones geométricas de nuestro problema y suponiendo que las diferencias de temperatura entre el recinto interior y exterior son suficientemente pequeñas como para considerar k constante en ese intervalo de integración y que todo el calor pasa a través de la sección del cable (despreciamos la radiación y la conducción con el aire que lo rodea), tenemos:

$$\begin{aligned} \int_{x_{\text{ext}}}^{x_{\text{int}}} \frac{\delta Q_S}{dt} \cdot dx &= \int_{T_{\text{ext}}}^{T_{\text{int}}} -kA \cdot dT \\ \frac{\delta Q_S}{dt} (x_{\text{int}} - x_{\text{ext}}) &= -k \cdot A \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Si denotamos por l a la longitud de cada uno de los termopares (suponiendo que son exactamente iguales), $l = x_{\text{int}} - x_{\text{ext}}$ y podemos reordenar la expresión anterior como:

$$\frac{\delta Q_S}{dt} = \frac{-k \cdot A}{l} (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \quad (5.10)$$

La ecuación es la misma ecuación a la que llega Alonso en su Tesis [8, p. 176] cuando habla del calorímetro Tian-Calvet de que dispone el GETEF y con el que realiza la medida de entalpías de mezcla. Además, remarca que es lo que se conoce como la ley de enfriamiento de Newton con la salvedad de que él engloba en la constante p los valores aquí dados, es decir, $p = -kA/l$. Este razonamiento ya fue expuesto anteriormente en las Tesis Doctorales de los anteriores usuarios de dicho calorímetro [3, 58, 132].

5.4.2. Ecuaciones del Comportamiento del Microcalorímetro

5.4.2.1. Ecuación Diferencial de Tian-Calvet de un Elemento Calorimétrico

Parte del flujo de calor es empleado para calentar (o enfriar) el recinto interior (que además contiene a la celda de medida y a lo que contiene ésta), por lo que habría que tenerlo en cuenta a través de su capacidad calorífica ($C_{p,int}$) como sigue:

$$\frac{\delta Q}{dt} = \frac{-k \cdot A}{l} (T_{int} - T_{ext}) + C_{p,int} \frac{dT_{int}}{dt} \quad (5.11)$$

Donde no se tiene en cuenta la capacidad calorífica del recinto exterior ni su aumento de temperatura ya que, éste, es producido por el circuito del *n*-undecano a través de las células *Peltier* y no es ese calor el que evaluamos, sino el que atraviesa los termopares. Además, hemos simplificado la nomenclatura de δQ_S a δQ ya que ahora nos vamos a referir a todo el conjunto de termopares de la pila termoeléctrica, no a uno sólo.

Si recordamos ahora (5.5), tendremos que:

$$\begin{aligned} (T_{int} - T_{ext}) &= \frac{V}{n \cdot c_{SB}} \\ dT_{int} &= \frac{dV}{n \cdot c_{SB}} \end{aligned} \quad (5.12)$$

siempre que consideremos que en un intervalo pequeño de temperaturas, c_{SB} permanece constante. Sustituyendo estos valores en (5.11), obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{\delta Q}{dt} = \frac{-k \cdot A}{l \cdot n \cdot c_{SB}} V + \frac{C_{p,int}}{n \cdot c_{SB}} \frac{dV}{dt} \quad (5.13)$$

Lo habitual para simplificar esta ecuación es englobar todos estos parámetros en sendas «constantes», C y C' (que no son tales puesto que ambas dependen en realidad de la temperatura del recinto interior y exterior). Resulta entonces la ecuación diferencial para cada uno de los elementos Tian-Calvet (referencia y medida o laboratorio) de que dispone el calorímetro:

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q}{dt} &= C \cdot V + C' \cdot \frac{dV}{dt} \\ C &= \frac{-k \cdot A}{l \cdot n \cdot c_{SB}} \\ C' &= \frac{C_{p,int}}{n \cdot c_{SB}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Vemos que podríamos calcular el valor teórico que deberían tener los parámetros C y C' a partir de estos valores, pero por desgracia no podemos hacer una estimación

teórica de tales valores puesto que no conocemos ninguno de esos valores (ni los materiales con que están fabricados los termopares, ni la sección de sus cables, ni su longitud, ni el número de ellos en cada pila termoeléctrica).

5.4.2.2. Ecuación Diferencial de Tian-Calvet para Dos Elementos Calorimétricos en Montaje Diferencial

Partimos de (5.14) y vamos a denotar con el subíndice L, a todo lo referente al elemento en que introduciremos la celda con la muestra a determinar (elemento Laboratorio) y por R, al que albergará la celda con la Referencia. Como ya indicamos, los dos elementos están conectados de manera diferencia, es decir, en oposición, por lo que sus señales son de signo contrario y se restan. Entonces:

$$\frac{\delta Q_L}{dt} - \frac{\delta Q_R}{dt} = (C_L \cdot V_L - C_R \cdot V_R) + \left(C'_L \cdot \frac{dV_L}{dt} - C'_R \cdot \frac{dV_R}{dt} \right) \quad (5.15)$$

Lo lógico es que los valores de las «constantes» sean suficiente idénticas para ambos elementos calorimétricos, puesto que se construyen con el mayor parecido y los mismos materiales. Por tanto, podemos suponer sin mayor problema que $C_L = C_R = C$ y que $C'_L = C'_R = C'$. Si además consideramos que la diferencia de potencial que medimos a la salida de ambos elementos calorimétricos es $V_{\text{dif}} = V_L - V_R$, su diferencial será $dV_{\text{dif}} = dV_L - dV_R$, por lo que (5.15) quedará reducida a:

$$\frac{\delta (Q_L - Q_R)}{dt} = C \cdot V_{\text{dif}} + C' \cdot \frac{dV_{\text{dif}}}{dt} \quad (5.16)$$

5.4.2.3. Ecuación Integral de Tian-Calvet para Dos Elementos Calorimétricos Idénticos en Montaje Diferencial

Si integramos (5.16) en el intervalo de tiempo (t_1, t_2) , obtenemos la siguiente ecuación:

$$Q_L - Q_R = \int_{t_1}^{t_2} C \cdot V_{\text{dif}} \cdot dt + \int_{V_1}^{V_2} C' \cdot dV_{\text{dif}} \quad (5.17)$$

Método Estático Si el rango de temperaturas implicado es pequeño, se puede suponer que tanto C como C' permanecen constantes en ese intervalo y reescribir (5.17) como:

$$Q_L - Q_R = C \int_{t_1}^{t_2} V_{\text{dif}} \cdot dt + C' (V_2 - V_1) \quad (5.18)$$

Entonces, es habitual realizar un experimento en el que inicialmente se fije una temperatura inicial ligeramente inferior (décimas de grado) a la que deseamos medir. Cuando el conjunto se encuentra a temperatura constante, se realiza un calentamiento lento hasta llegar a una temperatura final ligeramente superior (unas décimas de

grado nuevamente). Cuando se estabiliza a esta temperatura final, se recupera la línea base, es decir, $V_2 = V_1$ (lo que es consecuencia de que la variación de temperatura final y la variación de la inicial, son nulas). Esto permite no tener que evaluar la constante C' para determinar el calor intercambiado durante el proceso ya que resulta:

$$Q_L - Q_R = C \int_{t_1}^{t_2} V_{\text{dif}} \cdot dt \quad (5.19)$$

A este método se le denomina método estático o quasi-estático y también puede hacerse partiendo de una temperatura ligeramente superior y descender a una temperatura ligeramente inferior. No vamos a ahondar en el método estático puesto que el utilizado durante nuestras medidas fue el dinámico.

Método Dinámico No obstante, aún cuando el intervalo de temperaturas sea más amplio, es posible eliminar el segundo término y evitar tener que evaluar la constante C' . Para ello hace falta realizar dos experimentos, uno con una sustancia patrón de capacidad calorífica conocida y otro con la muestra que deseamos determinar. Denotando por los superíndice «p» y «m» la particularización de la ecuación (5.17) para cada caso (patrón y muestra) y restándolas, obtendríamos:

$$(Q_L^m - Q_R^m) - (Q_L^p - Q_R^p) = \left(\int_{t_1}^{t_2} C^m \cdot V_{\text{dif}}^m \cdot dt - \int_{t_1}^{t_2} C^p \cdot V_{\text{dif}}^p \cdot dt \right) + \left(\int_{V_1}^{V_2} C'^m \cdot dV_{\text{dif}}^m - \int_{V_1}^{V_2} C'^p \cdot dV_{\text{dif}}^p \right) \quad (5.20)$$

Bajo el mismo perfil térmico del experimento, $Q_R^m = Q_R^p$ ya que es la misma celda de medida y líquido sometido, en teoría, a las mismas variaciones de temperatura (la celda de medida de referencia no se cambia para un mismo sistema bajo estudio).

Como vimos en (5.14), C' varía en función de la temperatura porque depende de la capacidad calorífica del recinto interno ($C_{p,\text{int}}$) y del coeficiente Seebeck relativo (c_{SB}) a los dos metales del termopar (evidentemente el número de termopares no variará nunca). La idea entonces es realizar los dos experimentos con la misma rampa de temperaturas (idealmente) con una pendiente constante (con el tiempo) y suficientemente baja (variación de la temperatura lenta).

En esta situación, podemos suponer que el coeficiente Seebeck se comportará idénticamente en ambos experimentos dado que los termopares estarán sometidos a las mismas variaciones térmicas (aproximadamente) con el tiempo.

La capacidad calorífica sin embargo no sería exactamente la misma dado que no solo depende del material del propio recinto interno sino también de las celdas de medida de la muestra y de referencia. Como el líquido que habría dentro de la

celda de medida para la muestra sería distinto en ambos experimentos, $C'^{,m}$ no sería exactamente igual a $C'^{,p}$.

Sin embargo, la cantidad de líquido dentro de la celda de medida es pequeña ($\approx 1 \text{ ml}$) y la diferencia entre el líquido patrón y el de la muestra que deseamos caracterizar no debería ser excesivamente grande, comparada con la capacidad calorífica de la propia celda y el bloque interno. Por ello, en primera aproximación, podemos despreciar esta diferencia entre $C'^{,m}$ y $C'^{,p}$ y decir que:

- Bien $C'^{,m} = C'^{,p} = C'$ y por tanto $\int_{V_1}^{V_2} C'^{,m} \cdot dV_{\text{dif}}^m - \int_{V_1}^{V_2} C'^{,p} \cdot dV_{\text{dif}}^p = 0$ dado que dV_{dif}^m será igual a dV_{dif}^p .
- O bien decir que la aportación de $(\int_{V_1}^{V_2} C'^{,m} \cdot dV_{\text{dif}}^m - \int_{V_1}^{V_2} C'^{,p} \cdot dV_{\text{dif}}^p)$ es despreciable frente al término $(\int_{t_1}^{t_2} C^m \cdot V_{\text{dif}}^m \cdot dt - \int_{t_1}^{t_2} C^p \cdot V_{\text{dif}}^p \cdot dt)$.

En cualquiera de los dos casos resultará:

$$Q_L^m - Q_L^p = \int_{t_1}^{t_2} C \cdot (V_{\text{dif}}^m - V_{\text{dif}}^p) \cdot dt \quad (5.21)$$

ya que C realmente sólo depende de características propias de los termopares, por lo que $C^m = C^p = C$ dependerá en cada experimento y cada instante de las temperaturas del recinto interno y externo, pero no del líquido contenido en las celdas de medida.

Finalmente, como se supone que conocemos las características del patrón, podemos calcular el valor de Q_L^p . Entonces, podríamos calcular el valor de Q_L^m , dado que hemos obtenido de los experimentos los valores de V_{dif}^m y V_{dif}^p . Esto podría ser útil en determinados experimentos como por ejemplo medidas de entalpías de fusión, de vaporización, cambios estructurales, etc, ocurridos durante el ciclo térmico efectuado.

5.4.2.4. Capacidad Calorífica Mediante el Método Dinámico

Dado que nuestro objetivo es determinar la capacidad calorífica a temperaturas concretas, debemos recurrir nuevamente a la formulación diferencial resultando (5.21) en:

$$\frac{\delta Q_L^m}{dt} - \frac{\delta Q_L^p}{dt} = C \cdot (V_{\text{dif}}^m - V_{\text{dif}}^p) \quad (5.22)$$

Como sabemos, la capacidad calorífica a presión constante puede calcularse a partir de la entalpía como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.23)$$

por lo que utilizando el tiempo como variable intermedia para la derivación, obtendremos:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p} \quad (5.24)$$

Reordenando los términos, observamos que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_p = C_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p \quad (5.25)$$

Y si ahora consideramos que esa variación temporal de la entalpía a presión constante representa precisamente el flujo temporal de calor dado por (5.14), es decir, $\delta Q/dt$, particularizado para los términos de (5.22):

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_L^m}{dt} &= \left(\frac{\partial H_L^m}{\partial t} \right)_p = C_{p,L}^m \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p \\ \frac{\delta Q_L^p}{dt} &= \left(\frac{\partial H_L^p}{\partial t} \right)_p = C_{p,L}^p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p \end{aligned} \quad (5.26)$$

Sustituyendo (5.26) en (5.22) obtendríamos⁹:

$$(C_{p,L}^m - C_{p,L}^p) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p = C \cdot (V_{dif}^m - V_{dif}^p) \quad (5.27)$$

Todavía debemos de percatarnos de que, al haber programado la variación de la temperatura con el tiempo como una rampa de pendiente constante, conocemos la velocidad de calentamiento (o enfriamiento) $v = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p$, dada en $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$.

Por último, observemos que $C_{p,L}^m$ y $C_{p,L}^p$ tienen en cuenta la capacidad calorífica debida al propio recinto interno ($C_{p,recinto}^m$), a la celda de muestra contenida en él ($C_{p,celda}^m$) y al líquido dentro de la celda ($C_{p,líquido}^m$)¹⁰. Si suponemos que la capacidad calorífica de un sistema es aditiva, será:

⁹Implícitamente hemos supuesto aquí que ambas experiencias se realizan siguiendo la misma variación temporal de la temperatura puesto que, si no, deberían ser $(\frac{\partial T^m}{\partial t})_p$ y $(\frac{\partial T^p}{\partial t})_p$ en vez de $(\frac{\partial T}{\partial t})_p$. Sin embargo, es necesario que ambos experimentos se realicen con el mismo perfil de temperaturas puesto que si no, habría que tener en cuenta el término relativo a C' porque dV_{dif}^m y dV_{dif}^p serían distintos y no se anularía.

¹⁰Estrictamente el líquido dentro de la celda recorrería la curva de presión constante sino la de saturación, pero ya hemos dicho que en condiciones alejadas de la ebullición, ambas capacidades caloríficas son prácticamente iguales. Además, habría una contribución debida al vapor saturado de cada líquido que si bien es muy pequeña, aquí no se ha tenido en cuenta.

$$\begin{aligned} C_{p,L}^m &= C_{p,\text{recinto}}^m + C_{p,\text{celda}}^m + C_{p,\text{líquido}}^m \\ C_{p,L}^p &= C_{p,\text{recinto}}^p + C_{p,\text{celda}}^p + C_{p,\text{líquido}}^p \end{aligned} \quad (5.28)$$

Pero como el recinto interno y la celda son exactamente los mismos¹¹, $C_{p,\text{recinto}}^m = C_{p,\text{recinto}}^p = C_{p,\text{recinto}}$ y $C_{p,\text{celda}}^m = C_{p,\text{celda}}^p = C_{p,\text{celda}}$, por lo que finalmente:

$$(C_{p,\text{líquido}}^m - C_{p,\text{líquido}}^p) \cdot v = C \cdot (V_{\text{dif}}^m - V_{\text{dif}}^p) \quad (5.29)$$

Por tanto, es claro que podríamos calcular el $C_{p,\text{líquido}}^m$ del líquido problema sabiendo la velocidad de calentamiento (o enfriamiento), el valor de la constante de conversión de la medida de la diferencia de potencial en las pilas termoeléctricas y la capacidad calorífica del líquido patrón. Pero no perdamos de vista que todos esos valores dependen de la temperatura a la que estemos considerando que se produce ese cálculo, ya que proviene de la formulación diferencial de dada por (5.21). Por ello, vamos a remarcar de manera explícita que $C_{p,\text{líquido}}^m$ resultaría:

$$C_{p,\text{líquido}}^m(T) = C_{p,\text{líquido}}^p(T) + \frac{C(T) \cdot [V_{\text{dif}}^m(T) - V_{\text{dif}}^p(T)]}{v} \quad (5.30)$$

Queda claro entonces que dicha «constante» C depende efectivamente de la temperatura. De manera explícita:

$$C(T) = \frac{[C_{p,\text{líquido}}^m(T) - C_{p,\text{líquido}}^p(T)] \cdot v}{V_{\text{dif}}^m(T) - V_{\text{dif}}^p(T)} \quad (5.31)$$

Por lo que podríamos calcular la variación con la temperatura de la «constante» de calibrado C del calorímetro si para la muestra también utilizáramos otro líquido patrón conocido. Sin embargo esto no es operacionalmente aconsejable puesto que implica conocer perfectamente la capacidad calorífica de ambos líquidos patrón en todo el rango de temperaturas implicado. Es mejor realizarlo como se expone más adelante en la Sección 5.5.2 en la página 165.

5.5. Calibración

Las dos magnitudes que se necesitan en el μ -DSC II para los cálculos de las energías puestas en juego son: la temperatura a la que se encuentra la muestra y la

¹¹Lo mismo podría decirse de las diferencias de potencial medidas ya que siendo lineal el comportamiento, se puede suponer que podrían separarse en las contribuciones de cada parte. De esta manera, $V_{\text{dif}}^m = V_{\text{dif},\text{recinto}}^m + V_{\text{dif},\text{celda}}^m + V_{\text{dif},\text{líquido}}^m$ y $V_{\text{dif}}^p = V_{\text{dif},\text{recinto}}^p + V_{\text{dif},\text{celda}}^p + V_{\text{dif},\text{líquido}}^p$, por lo que resultaría $V_{\text{dif}}^m - V_{\text{dif}}^p = V_{\text{dif},\text{líquido}}^m - V_{\text{dif},\text{líquido}}^p$. Sin embargo esto no sería útil aquí puesto que los valores que tendríamos de sendos experimentos son los de V_{dif}^m y V_{dif}^p .

diferencia de potencial de las pilas termoeléctricas dispuestas de manera diferencial. Evidentemente, los sensores utilizados para ambas medidas necesitan ser calibrados.

Al encontrarse el equipo ya calibrado por el *LabAT* y en funcionamiento, consideramos que no era procedente dedicar la gran cantidad de tiempo necesaria para ello, puesto que además ya tenía experiencia en calibrados similares realizados con el calorímetro Calvet de que dispone el *GETEF*. Así, se procedió directamente a la realización de las medidas expuestas más adelante en la Tesis. No obstante, se relata a continuación el procedimiento empleado en cada caso, para que pueda discutirse la validez del mismo.

5.5.1. Determinación de los Parámetros de la Resistencia para la Temperatura (Calibrado en Temperatura)

Resulta inviable (por no decir imposible) medir la temperatura real a la que se encuentran la muestra a determinar y la de referencia, dentro de las respectivas celdas que las encierran durante el experimento. Por ello, se trabaja a velocidades de calentamiento lentas y a fin de poder suponer que en todo momento la temperatura de dicha muestra es uniforme, en equilibrio con la de la celda que la contiene y con el recinto interior del elemento calorímetro (donde se aloja dicha celda con la muestra).

La resistencia Pt100 ($R_{\text{Pt100}}^{\text{bloque}}$) que el calorímetro dispone para la medida de la temperatura del bloque calorimétrico se encuentra en el eje del mismo, como ya ha sido comentado. Es por ello inevitable que exista una pequeña diferencia entre dicha temperatura y la temperatura real de la muestra. Evidentemente, dicha discrepancia será mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento o enfriamiento deseada.

Por este motivo, se efectúa un calibrado a cada velocidad que permite introducir una corrección sobre el valor medido en dicha resistencia, de tal manera que refleje la temperatura más fidedigna de la muestra posible¹².

Para ello, se introduce en el hueco donde irá la celda de medida con la muestra, una sonda de tipo Pt100 ($R_{\text{Pt100}}^{\text{celda}}$). Dicha sonda se halla embutida en un bloque con unas dimensiones y geometría idénticas a la de las celdas de medida. Además, está construido en un acero inoxidable con características de conductividad y capacidad caloríficas lo más parecidas posibles a las propias celdas de medida.

Otra sonda Pt100 idéntica se introduce en el hueco del elemento calorimétrico destinado a la celda de medida de referencia. De este modo, aunque sólo se vaya a usar una para la determinación de la temperatura, se simula el mismo comportamiento del calorímetro durante un experimento, con celdas de muestra lo más parecidas posibles en su interior a fin de aprovechar el montaje diferencial para conseguir el mínimo ruido y la máxima sensibilidad.

¹²Nunca será exacta puesto que habría que tener en cuenta también la propia conductividad térmica para cada sustancia, pero al menos las diferencias entre la temperatura real y la medida por nosotros, bajarán de los grados o décimas de grado a centésimas de grado o menos.

Durante un proceso de perfil térmico igual al que vayamos a utilizar en nuestros experimentos, $R_{\text{Pt}100}^{\text{bloque}}$ y $R_{\text{Pt}100}^{\text{celda}}$ son medidas de manera independiente mediante los dos multímetros *Keithley 2100* (uno para cada resistencia). De este modo, podemos conocer a que valor de $R_{\text{Pt}100}^{\text{celda}}$ corresponde cada valor de $R_{\text{Pt}100}^{\text{bloque}}$, que es el que realmente mide¹³ durante un experimento el *G11* conectado al calorímetro (y por ende, el que utiliza para controlar la temperatura en cada instante).

Sólo resta calibrar $R_{\text{Pt}100}^{\text{celda}}$ en función de la temperatura (o haberla calibrado antes) para conocer a que temperatura corresponde cada valor de resistencia. Por tanto, sabremos $T_{\text{celda}} = T_{\text{celda}}(R_{\text{Pt}100}^{\text{celda}})$ y con ello podremos calcular los valores necesarios a indicar al *G11* para que calcule T_{celda} a partir de la resistencia que él mide, es decir, $T_{\text{celda}} = T_{\text{celda}}(R_{\text{Pt}100}^{\text{bloque}})$.

Como ya hemos dicho, todos estos calibrados se encontraban ya realizados e introducidos en los parámetros del programa de control del *G11*. Por ello, simplemente mostramos a modo de ejemplo, en la Figura 5.5, las minúsculas diferencias en los valores de ambas resistencias con la temperatura para un barrido realizado a velocidad de calentamiento $v = 0,05 \text{ K/min}$ (que ha sido la utilizada durante los experimentos de capacidades caloríficas). Se aprecia perfectamente como las diferencias en todo el rango de temperaturas recorrido son $< 0,3 \Omega$, lo que se traduce en una diferencia en temperatura máxima de en torno a $0,6 \text{ K}$ entre la celda de medida y el bloque calorímetrico (lo que refuerza todas las suposiciones realizadas acerca de la homogeneidad si la variación térmica es suficientemente lenta).

¹³Aún cabría una mínima discrepancia entre el valor medido por el *G11* y el valor medido por el *Keithley 2100* para $R_{\text{Pt}100}^{\text{bloque}}$, dado que no están calibrados entre si frente a un patrón de resistencias. Sin embargo, la diferencia es mínima y realmente no nos importa puesto que el *G11* sólo se utiliza para que controle el perfil de calentamiento o enfriamiento del calorímetro. El voltaje en las pilas termoeléctricas que detectamos en uno de los *Keithley 2100* durante un experimento, está enlazado con la de $R_{\text{Pt}100}^{\text{celda}}$ que a su vez realiza el otro. Por tanto, la temperatura que consideramos para cada instante es la dada por el calibrado de $R_{\text{Pt}100}^{\text{celda}}$ a través de ese mismo *Keithley 2100*.

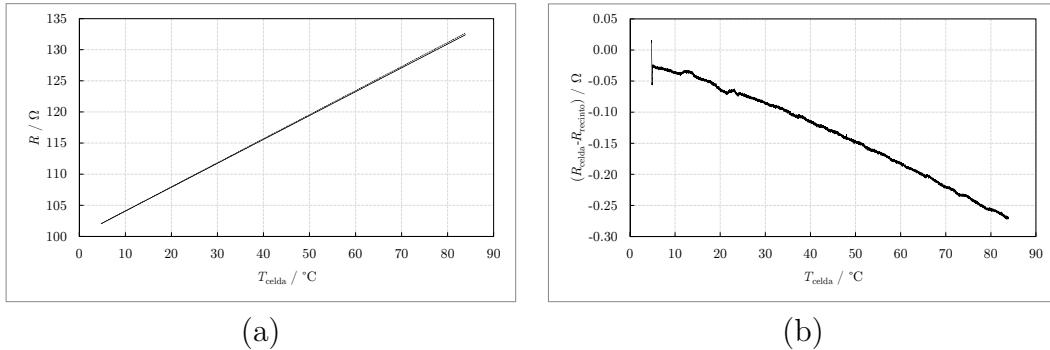


Figura 5.5.: Experimento de calibración de la temperatura del calorímetro, correspondiente a una velocidad de calentamiento $v = 0,05 \text{ K/min}$.

(a) Variación de $R_{\text{Pt100}}^{\text{celda}}$ (línea continua) y de $R_{\text{Pt100}}^{\text{bloque}}$ (línea discontinua) con relación a la temperatura real de la celda según el calibrado $T_{\text{celda}} = T_{\text{celda}} \left(R_{\text{Pt100}}^{\text{celda}} \right)$.

(b) Diferencia de las curvas anteriores ($R_{\text{Pt100}}^{\text{celda}} - R_{\text{Pt100}}^{\text{bloque}}$) para cada temperatura (T_{celda}).

5.5.2. Determinación de la Sensibilidad del Calorímetro (Calibrado en Energía)

Como hemos visto, el parámetro C es el que nos permite relacionar la diferencia de potencial medida a la salida de las pilas termoeléctricas con el flujo de calor que se está produciendo en nuestro calorímetro. Es por ello que a dicho parámetro C se le conoce con el nombre de sensibilidad del calorímetro (o a veces impropriamente, constante de calibrado, pese a que ya hemos visto que no es constante).

El método más preciso consiste en liberar una cantidad controlada de energía dentro del recinto interior de los elementos calorimétricos y suponer que toda ella fluye al recinto exterior a través de los termopares. Para ello, se utilizan unas celdas de medida especiales que en su interior contienen una resistencia de manganina. Ambas celdas, idénticas y del mismo tamaño y composición exterior que las celdas de medida habituales, se alojan en el calorímetro: una en el hueco del elemento referencia y otra en el del elemento laboratorio. Por la manganina de la celda laboratorio se hará circular una corriente, mientras la otra no recibe energía eléctrica. De esta manera, conseguiremos determinar perfectamente el calor liberado por dicha resistencia por efecto Joule.

Sabemos entonces que el flujo del calor generado por efecto Joule viene dado por:

$$\frac{\delta Q^J}{dt} = V^J \cdot I^J \quad (5.32)$$

donde evidentemente el superíndice J hace referencia a Joule, V^J es el voltaje instantáneo aplicado entre los extremos de la resistencia e I^J la corriente que genera en dicha resistencia de manganina.

Por otro lado, de (5.16) sabemos que:

$$\frac{\delta(Q_L^C - Q_R^C)}{dt} = C \cdot V_{\text{dif}}^C + C' \cdot \frac{dV_{\text{dif}}^C}{dt} \quad (5.33)$$

habiéndose utilizado en este caso el superíndice C para hacer referencia al flujo de calor detectado en el calorímetro. Es claro que si ambas celdas son iguales, el montaje diferencial hará que toda la señal que recibamos sea correspondiente a la energía eléctrica disipada en la celda laboratorio ya que el resto de efectos relativos al material de que estén compuestas y perturbaciones externas, serán eliminados en la resta.

Aún así, no podríamos evaluar fácilmente el valor de C , al estar implicada también C' . Principalmente, existen dos formas de salvar este escollo, conocidas como método estático y método dinámico.

5.5.2.1. Método Estático

Para ello, basta realizar las medidas en un estado estacionario, donde se suministre una potencia constante en el tiempo a través de la resistencia y el control de temperatura del circuito de *n*-undecano compense ese flujo de calor. Así, las temperaturas del recinto interior y exterior permanecerán constantes (y no muy alejadas si la potencia disipada no es muy alta). En ese caso, es claro que la variación de dichas temperaturas es nula y, por tanto, el término $dV_C/dt = 0$ de (5.33). Entonces tendremos que:

$$\frac{\delta(Q_L^C - Q_R^C)}{dt} = C \cdot V_{\text{dif}}^C \quad (5.34)$$

En este caso, al ser estacionario, es cierto que en todo momento el flujo del calor detectado es idéntico al cedido por efecto Joule, de forma que obtenemos el valor de C en todo instante a partir de (5.32) y (5.34) según:

$$\frac{\delta Q_J}{dt} = \frac{\delta(Q_L^C - Q_R^C)}{dt}$$

$$C = \frac{V^J \cdot I^J}{V_{\text{dif}}^C} \quad (5.35)$$

Sin embargo, dado que en la práctica pequeñas fluctuaciones de la potencia suministrada y de la lectura de la diferencia de potencial en las pilas termoeléctricas es inevitable, es mejor realizar medidas durante un período de tiempo dado, integrar¹⁴

¹⁴Evidentemente todas estas integraciones se realizan de manera numérica ya que los aparatos miden de manera discreta. Por tanto, suponiendo que tenemos datos cada Δt , tendremos datos a t_0 , $t_1 = t_0 + \Delta t$, etc. En ese caso se utiliza la habitual integración numérica por suma de rectángulos, de base Δt , y altura el valor en ese intervalo. Sabemos que, para cada intervalo,

los calores cedidos en ese intervalo y averiguar el valor promedio de C según:

$$\int \frac{\delta Q_J}{dt} = \int \frac{\delta (Q_L^C - Q_R^C)}{dt}$$

$$C = \frac{\int_{t_1}^{t_2} V^J \cdot I^J \cdot dt}{\int_{t_1}^{t_2} V_{\text{dif}}^C \cdot dt} \quad (5.36)$$

donde implícitamente se ha tenido en cuenta que C permanece constante por estar en un estado estacionario a temperatura prácticamente constante. Sin embargo, habría que realizar distintos experimentos en distintos estados estacionarios (a distintas temperaturas) para obtener el valor de C con la temperatura.

5.5.2.2. Método Dinámico

En este caso, inicialmente se estabiliza el calorímetro a una temperatura fija sin estar aplicando corriente alguna en las celdas de muestra de efecto Joule. Una vez en dicho estado estacionario (recinto interior y exterior en equilibrio), se hace pasar por la resistencia laboratorio una corriente constante durante un determinado tiempo, de manera que se libera un pulso de calor dentro del calorímetro. Si dicho pulso tiene una duración $\Delta t^J = t_2^J - t_1^J$, la energía total liberada por efecto Joule será, claramente:

$$Q^J = \int_{t_1^J}^{t_2^J} V^J \cdot I^J \cdot dt \approx V^J \cdot I^J \cdot \Delta t^J \quad (5.37)$$

Dado que toda esta energía tendrá que salir del recinto interior hacia el exterior a través de las pilas de termopares, si consideramos un intervalo de tiempo que comience justo antes de activar la corriente en la resistencia de manganina y termine cuando podamos suponer que el calorímetro ha vuelto al estado estacionario, toda la energía detectada por nuestro calorímetro en ese intervalo será debida a la potencia Joule disipada (ya que la disposición diferencial ha eliminado el resto de efectos considerables). Por tanto, ahora no es cierta (5.35) para todo instante, debido al retraso entre la liberación de la energía en la resistencia y la detección en los termopares (ya que se tiene que aumentar la temperatura de la celda de medida y del recinto interno del elemento calorimétrico).

Sin embargo, sigue siendo cierto al integrarlo a un intervalo que contenga todo el proceso. Hay que tener cuidado puesto que los tiempos de integración para el efecto Joule y para la señal calorimétrica son distintos, el segundo intervalo contiene al

podemos elegir el valor de la función al inicio o al final del mismo y que, el error de la integración numérica, puede evaluarse por la diferencia al realizarlo por ambos métodos.

Así, podemos evaluar por ejemplo $\int_{t_{\text{inicial}}}^{t_{\text{final}}} V^J \cdot I^J \cdot dt \approx \sum_{i=1}^n V^J(t_i) \cdot I^J(t_i) \cdot \Delta t$, siendo $n = (t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}) / \Delta t$.

primero. Es fácil ver que, t_1^J es el instante cuando conectamos la corriente y t_2^J cuando la desconectamos.

Para ver que instantes debemos elegir para la señal calorimétrica, debemos recordar que deseamos hacer desaparecer el coeficiente C' de (5.33). Por ello, si elegimos un instante inicial — t_1^C — donde el calorímetro se encuentra estable a una temperatura, la diferencia de potencial medida en las pilas termoeléctricas en ese instante — $V_{\text{dif}}^C(t_1^C)$ — debería ser mínima (debida al ruido térmico y a los propios aparatos de medida, aunque idealmente sería 0). Entonces, después de haber finalizado el ciclo de liberación de energía Joule, elegiremos el instante final — t_2^C — cuando volvamos a tener la misma señal estable en las pilas termoeléctricas — $V_{\text{dif}}^C(t_2^C) = V_{\text{dif}}^C(t_1^C)$ — (y podremos decir que hemos considerado toda la energía Joule). Además nos desharemos del parámetro C' dado que integrando (5.33):

$$\begin{aligned} Q_L^C - Q_R^C &= \int_{t_1^C}^{t_2^C} C \cdot V_{\text{dif}}^C \cdot dt + \int_{V_{\text{dif}}^C(t_1^C)}^{V_{\text{dif}}^C(t_2^C)} C' \cdot dV_{\text{dif}}^C \\ Q_L^C - Q_R^C &= C \int_{t_1^C}^{t_2^C} V_{\text{dif}}^C \cdot dt + C' [V_{\text{dif}}^C(t_2^C) - V_{\text{dif}}^C(t_1^C)] \\ Q_L^C - Q_R^C &= C \int_{t_1^C}^{t_2^C} V_{\text{dif}}^C \cdot dt \end{aligned} \quad (5.38)$$

y al encontrarnos en un intervalo de temperaturas muy pequeño (por eso es importante que la potencia disipada en la resistencia no sea muy alta), podemos considerar que tanto C como C' son constantes.

Como el calor cedido por efecto Joule en su intervalo es igual al detectado por el calorímetro en el suyo, podemos calcular el valor de C a esa temperatura como:

$$C = \frac{\int_{t_1^J}^{t_2^J} V^J \cdot I^J \cdot dt}{\int_{t_1^C}^{t_2^C} V_{\text{dif}}^C \cdot dt} \quad (5.39)$$

5.5.2.3. Valores Obtenidos para este μ -DSC II

Antes de exponer los datos relativos a este calorímetro, debemos hacer una anotación importante. Puede verse en (5.14), donde definimos por primera vez el coeficiente C (y en cualquiera de las siguientes ecuaciones donde lo utilizamos), que dicho coeficiente relaciona la diferencia de potencial (voltaje) medida a la salida de las pilas de termopares con el flujo de calor que los atraviesa. Por tanto las unidades de C así definido son unidades de potencia entre voltaje, es decir, unidades de corriente eléctrica: amperios.

Como los voltajes implicados suelen ser del orden de los μV y las potencias del orden de los mW , suele expresarse de la siguiente forma:

$$[C] = \frac{\text{mW}}{\mu\text{V}} \quad (5.40)$$

que vendría a decirnos «a cuántos mW de flujo de calor corresponderá cada μV que detectemos con nuestro voltímetro». En este sentido, un aparato sería más sensible (a igualdad del resto de condiciones) cuanto menor fuera este número. Es por ellos que para remarcar la idea intuitiva de sensibilidad (e imagino que porque es más sencillo explicar comercialmente que «más es mejor»), es habitual denominar por sensibilidad (K) a la inversa de la constante C .

De este modo, tendríamos que el flujo de calor detectado con el voltaje de los termopares sería:

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{C} \\ [K] &= \frac{\mu\text{V}}{\text{mW}} \\ \frac{\delta(Q_L - Q_R)}{dt} &= \frac{V_{\text{dif}}}{K} \end{aligned} \quad (5.41)$$

donde hemos omitido deliberadamente el término que contenía a C' , puesto que ya hemos demostrado anteriormente que tal y como realizamos los calibrados y los experimentos, no necesitaremos calcularlo en ningún supuesto.

Expresado así, K daría cuenta de «cuantos μV de señal vamos a tener en nuestro calorímetro por cada mW de flujo de calor atravesándolo». En ese sentido, es claro que cuanta más señal obtengamos a igualdad de flujo de calor, mas «sensible» será nuestro aparato.

El Dr. Páramo presenta en su Tesis [126], los valores relativos de K para este $\mu\text{-DSC II}$, habiendo realizado el calibrado conforme al método dinámico descrito anteriormente. Para ello, realizaba un pulso¹⁵ 10 minutos de duración ($\Delta t^J = 600\text{s}$) y 1 mW de potencia. El pulso comenzaba tras haber estabilizado el calorímetro a cada temperatura durante 1800 s y se seguía registrando la señal de los termopares hasta los 4200 s , para asegurar la recuperación de la línea base.

El resultado puede verse resumido en la Figura 5.6.

No obstante, ese es el resultado real de transformación de las pilas de termopares de que dispone el calorímetro. Pero, como ya hemos mencionado, el montaje actual

¹⁵Realmente, la duración del pulso es tan larga que para la baja inercia de este calorímetro incluso se podría haber utilizado el método estático en un intervalo reducido de esos 600 s y comparar ambos resultados. Efectivamente, se deduce de las Figuras presentes en su Tesis, que el calorímetro llega a alcanzar un estado casi estacionario (evidenciado por la pendiente nula en la parte superior del pico del flujo de calor detectado en el calorímetro).

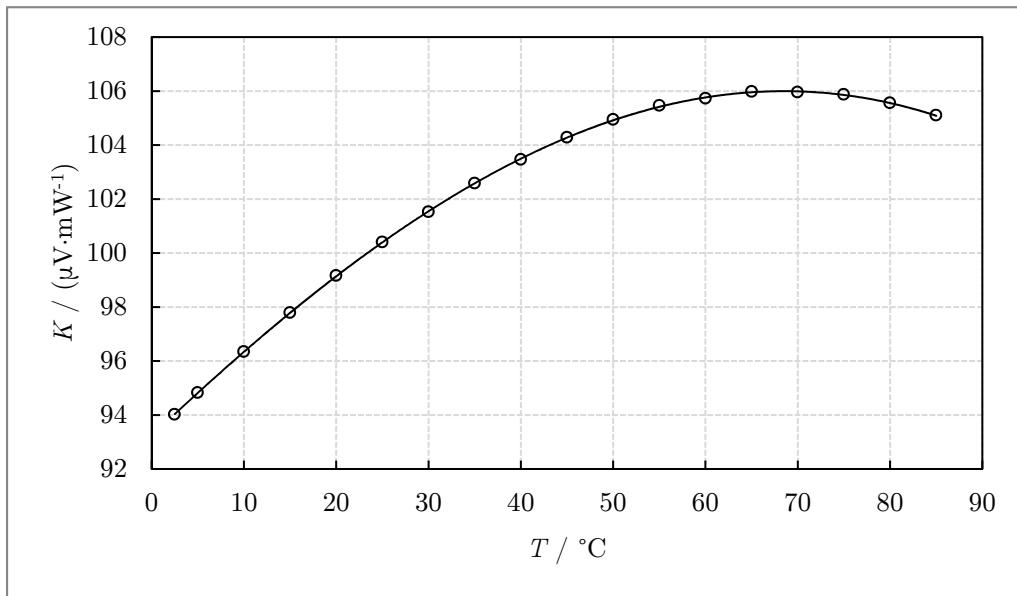


Figura 5.6.: Valores del coeficiente K en función de la temperatura para el μ -DSC II. Datos extraídos de [126]. La línea continua representa el ajuste de los datos a un polinomio de grado 4.

utiliza un multímetro *Keithley 2100* que toma la señal amplificada por el *G11* de *Setaram* conectado al calorímetro. Al estar la señal real amplificada, la relación entre el voltaje medido por el multímetro y el flujo de calor que representa no es, evidentemente, la presentada en la Figura 5.6. El valor de K considerando el voltaje del multímetro es mucho mayor. Además, depende del rango de nivel de señal real en que se trabaje, puesto que como ya se ha comentado en la Sección 5.3.3, existen tres rangos de trabajo, con niveles de amplificación distinta (y por tanto distinto valor de K a tener en cuenta, si se considera la lectura en el multímetro).

Aún así, no debe preocuparnos el valor de K (o equivalentemente de C) porque, como veremos en la siguiente Sección, es posible enlazar una serie de experimentos de manera adecuada, que nos permitan obtener los valores deseados sin necesidad de conocer K (siempre que la velocidad de calentamiento, v , sea la misma en todos).

Por todo ello, pese a que dichos calibrados fueron realizados de forma exhaustiva, no nos extenderemos más en ello ya que no han sido utilizados para los cálculos de la presente Tesis. Simplemente señalaremos, a modo de ejemplo, que el valor de K en el rango de amplificación utilizado para los experimentos, $(50, 5000)$ μ V, es a la temperatura de 25 °C de:

$$K(T = 25 \text{ °C}; \text{ Rango } (50, 5000) \text{ } \mu\text{V}) = 386948 \frac{\mu\text{V}}{\text{mW}}$$

Podemos comparar este valor preciso, obtenido del calibrado con las celdas de resistencia de manganina, con el obtenido a través de la capacidad calorífica mediante

Propiedad	<i>n</i> -Heptano	Bencilamina
$C_{p,m}^{25^\circ\text{C}} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	223,94	207,61
masa en experimento/g	0,66736	0,9631
masa molar/ (g · mol ⁻¹)	100,2030	107,1531
$V_{\text{dif}}^{25^\circ\text{C}} / \text{V}$	-0,007306	0,109262

Cuadro 5.3.: Valores relativos a los experimentos para el *n*-heptano y la bencilamina a fin de calcular el valor de K a partir de la ecuación dada en (5.31).

el empleo de (5.31). Si cogemos dos de los experimentos realizados por nosotros (a $v = 0,05 \text{ K/min}$), por ejemplo para los líquidos puros *n*-heptano y bencilamina, tenemos los datos del Cuadro 5.3.

Realizando los cálculos pertinentes (recordemos que $K = 1/C$) se obtiene un valor de $K = 373443 \mu\text{V/mW}$, razonablemente parecido (sólo un 3,5 % inferior) al obtenido por el método preciso y controlado de las resistencias de manganina.

5.6. Procedimiento de Medida

En la Sección 5.4.2.4 en la página 160 comentamos como obtener la capacidad calorífica de una muestra a partir de dos experimentos, utilizando (5.30). No obstante, en la Sección anterior hemos mencionado que existía una forma de evitar tener que conocer el valor preciso de K . Este ha sido precisamente el método utilizado y consta de tres experimentos en vez de dos:

- En el primero, se caracteriza la celda de medida vacía.
- El segundo, se realiza con esa misma celda pero llena de agua desionizada.
- Y el tercero, tiene lugar con la misma celda pero llena del líquido cuya capacidad calorífica deseamos conocer.

Evidentemente, los tres experimentos se realizan siguiendo el mismo perfil de temperaturas y a la misma velocidad de calentamiento o enfriamiento. En todos los casos, la celda de medida alojada en el lugar de referencia fue la misma, llena con *n*-undecano y no se movió de su posición.

En nuestro caso particular, los experimentos se realizaron enfriando. Para ello, después de haber introducido la celda de muestra en el lugar de medida y cerrar el bloque calorimétrico con todas sus guardas térmicas, se ordenaba al aparato (a través del software en *MS-DOS* que controla el *G11*) estabilizarse a la temperatura superior del experimento.

Pasadas dos o tres horas, se estaba en disposición de asegurar que el conjunto se encontraba perfectamente estabilizado a la temperatura superior deseada ($T_{\text{máx}} = 35^\circ\text{C}$) y se procedía a iniciar el experimento a $v = -0,05 \text{ K/min}$ hasta la temperatura

mínima ($T_{\min} = 15^\circ\text{C}$). Tras terminar, se dejaba estabilizar un par de horas a la temperatura mínima y se comprobaba que la línea base coincidía con la obtenida en la estabilización a la temperatura superior (lo que corrobora que no está existiendo ningún fallo ni efecto indeseado).

Volvamos a reproducir a continuación (5.29) para facilitar la comprensión de este método:

$$(C_{p,\text{líquido}}^m - C_{p,\text{líquido}}^p) \cdot v = C \cdot (V_{\text{dif}}^m - V_{\text{dif}}^p) \quad (5.42)$$

donde los superíndices «m» y «p» se refieren, como sabemos, al experimento realizado con el líquido muestra a determinar y el líquido patrón, cuyas características decíamos conocer al deducirla. Evidentemente, esta ecuación es igualmente válida conozcamos o no conozcamos los valores muestra o patrón, si bien en ese caso no nos permitiría calcular lo que deseamos.

Vamos entonces a particularizarla dos veces usando los tres experimentos anteriores de nuestro procedimiento de medida:

- En ambos casos el experimento patrón será el realizado con la celda en vacío, es decir, $C_{p,\text{líquido}}^p = C_p^{\text{vacío}}$ y $V_{\text{dif}}^p = V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}$.
- En la primera particularización, el experimento muestra será el llevado a cabo con el líquido que deseamos caracterizar y lo denotaremos por el superíndice X. Entonces, $C_{p,\text{líquido}}^m = C_p^X$ y $V_{\text{dif}}^m = V_{\text{dif}}^X$.
- En la segunda particularización, hará de experimento muestra el realizado con el agua. Así, $C_{p,\text{líquido}}^m = C_p^{\text{agua}}$ y $V_{\text{dif}}^m = V_{\text{dif}}^{\text{agua}}$.

Obtendremos entonces las dos ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned} (C_p^X - C_p^{\text{vacío}}) \cdot v &= C \cdot (V_{\text{dif}}^X - V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}) \\ (C_p^{\text{agua}} - C_p^{\text{vacío}}) \cdot v &= C \cdot (V_{\text{dif}}^{\text{agua}} - V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}) \end{aligned} \quad (5.43)$$

Si las dividimos, evidentemente vemos por qué decíamos que no necesitábamos conocer el valor de v y de C , siempre que todos los experimentos se realicen a la misma velocidad de calentamiento o enfriamiento. Además, la capacidad calorífica del vacío es cero, pero está claro que las celdas no las hemos llenado y cerrado en una atmósfera vacía, por lo que en realidad sería más justo poner C_p^{aire} en vez de $C_p^{\text{vacío}}$ y $V_{\text{dif}}^{\text{aire}}$ en vez de $V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}$, pero hemos utilizado el concepto coloquial e intuitivo de vacío cuando uno no introduce nada en un frasco o celda.

Podríamos hacer una aproximación de cuánto volumen tiene el aire a partir de las dimensiones de la celda y calcular su capacidad calorífica. En ese caso, necesitaríamos la presión atmosférica, la temperatura y la humedad relativa del laboratorio en el momento de llenado de la celda, para hacer una estimación lo más precisa posible. Sin embargo, es evidente que dada la ínfima cantidad de masa que representa frente a la celda llena de agua o de muestra «X» y que no sufre ningún cambio de fase durante el proceso, podemos despreciar esta contribución y considerar $C_p^{\text{vacío}} = 0$.

Finalmente, teniendo en cuenta que deseamos las capacidades caloríficas molares, sustituyendo $C_p^X = n_X C_{p,m}^X$ y $C_p^{\text{agua}} = n_{\text{agua}} C_{p,m}^{\text{agua}}$, despejando $C_{p,m}^X$ y remarcando la dependencia con la temperatura, obtenemos:

$$C_{p,m}^X (T) = C_{p,m}^{\text{agua}} (T) \frac{n_{\text{agua}} [V_{\text{dif}}^X (T) - V_{\text{dif}}^{\text{vacío}} (T)]}{n_X [V_{\text{dif}}^{\text{agua}} (T) - V_{\text{dif}}^{\text{vacío}} (T)]} \quad (5.44)$$

donde, evidentemente, n_X y n_{agua} denotan la cantidad de sustancia (en moles) de muestra «X» y de agua, respectivamente, contenidas en la celda durante sus experimentos.

Todavía existen otros términos correctivos a tener en cuenta, discutidos en la Tesis del Dr. Páramo [126] como son el término debido a la fase de vapor y el debido a la propia vaporización o condensación de parte de la mezcla durante el proceso. Sin embargo, dichos términos no son especialmente importantes, debido al poco volumen libre que queda durante el llenado de la celda y a que nos encontramos lejos de la temperatura de ebullición de los líquidos que componen nuestras mezclas. Además, su efecto es todavía menos notorio en el método dinámico puesto que consideramos los valores en cada punto, no integrados a todo el ciclo.

No obstante, si existe un efecto a tener en cuenta que no hemos mencionado aquí. Dicho efecto, es el debido al teflón utilizado para crear una junta estanca en las celdas que contienen las muestras, comentado en la Sección 5.3.2 en la página 149.

Para tener dicho efecto en cuenta, debe realizarse todavía una experiencia más. En ella, se introduce la celda de referencia vacía y sin junta de teflón¹⁶. En la celda de medida se introduce una cantidad considerable del mismo teflón utilizado para los sellados, pero tampoco se pone junta. Se realiza entonces el mismo barrido en temperaturas y a la misma velocidad de los otros experimentos.

Es claro que, bajo esas condiciones, toda la señal de voltaje diferencial que se detecte en las pilas termoeléctricas será debida a la masa de teflón presente dentro de la celda. Por tanto, si dividimos dicha señal entre la masa de teflón presente, tendremos una buena estimación de la cantidad de señal que produce el teflón a cada temperatura por unidad de masa, $V_{\text{dif}}^{\text{teflón}} (T) / m_{\text{teflón}}$.

Por las pesadas realizadas, conocemos la cantidad de teflón que hay en los experimentos con la celda llena de muestra «X», de agua y en vacío: $m_{\text{teflón}}^X$, $m_{\text{teflón}}^{\text{agua}}$ y $m_{\text{teflón}}^{\text{vacío}}$.¹⁷ Por tanto, podemos descomponer la señal en cada experimento como la

¹⁶Por ello lo ideal es realizar este experimento el primero y así luego ya poder preparar la celda de referencia tal y como se usa para el resto de experimentos y no volver a tocarla.

Por otra parte, tampoco es crítica la posibilidad de perdida de masa por el hecho de no estar sellada la celda ya que sólo es aire lo que contiene. Y en todo caso, la celda de medida estará igualmente sin sellar y la pérdida será similar puesto que sólo contiene teflón y aire.

¹⁷Podríamos pensar en calcular la cantidad de sustancia de teflón a partir de su masa molar ($M_{\text{teflón}}$) por coherencia en la fórmula. Es to no es necesario puesto que quitamos la parte proporcional de la señal, bien sea en masa o en cantidad de sustancia. Pero además, en primer

parte correspondiente a su contenido más la relativa al teflón, es decir:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{dif}}^X(T) &= V_{\text{dif,contenido}}^X(T) + V_{\text{dif,teflón}}^X(T) = V_{\text{dif,contenido}}^X(T) + \frac{m_{\text{teflón}}^X}{m_{\text{teflón}}} V_{\text{dif}}^{\text{teflón}}(T) \\
 V_{\text{dif}}^{\text{agua}}(T) &= V_{\text{dif,contenido}}^{\text{agua}}(T) + V_{\text{dif,teflón}}^{\text{agua}}(T) = V_{\text{dif,contenido}}^{\text{agua}}(T) + \frac{m_{\text{teflón}}^{\text{agua}}}{m_{\text{teflón}}} V_{\text{dif}}^{\text{teflón}}(T) \\
 V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}(T) &= V_{\text{dif,contenido}}^{\text{vacío}}(T) + V_{\text{dif,teflón}}^{\text{vacío}}(T) = V_{\text{dif,contenido}}^{\text{vacío}}(T) + \frac{m_{\text{teflón}}^{\text{vacío}}}{m_{\text{teflón}}} V_{\text{dif}}^{\text{teflón}}(T)
 \end{aligned} \tag{5.45}$$

Resulta entonces que si a las señales de cada experimento les restamos la parte correspondiente al teflón, estaremos dando cuenta, verdaderamente, de la capacidad calorífica del contenido de la celda. Teniendo esto en cuenta, (5.44) quedará definitivamente como:¹⁸

$$C_{p,m}^X(T) = C_{p,m}^{\text{agua}}(T) \frac{n_{\text{agua}} \left[V_{\text{dif}}^X(T) - V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}(T) - \frac{m_{\text{teflón}}^X - m_{\text{teflón}}^{\text{vacío}}}{m_{\text{teflón}}} V_{\text{dif}}^{\text{teflón}}(T) \right]}{n_X \left[V_{\text{dif}}^{\text{agua}}(T) - V_{\text{dif}}^{\text{vacío}}(T) - \frac{m_{\text{teflón}}^{\text{agua}} - m_{\text{teflón}}^{\text{vacío}}}{m_{\text{teflón}}} V_{\text{dif}}^{\text{teflón}}(T) \right]} \tag{5.46}$$

5.7. Líquidos Test y Sistema Test

Nuevamente hemos de recordar que puesto que el aparato ya se encontraba puesto a punto por el *LabAT*, no realizamos ninguna medida de un sistema test y nos centramos en llevar a cabo las medidas de los sistemas de esta Tesis.

En la Tesis del Dr. Páramo [126], se recogen las medidas de las capacidades caloríficas realizadas con 9 líquidos puros en el rango (278,15, 348,15) K: *n*-hexano, *n*-heptano, *n*-decano, *n*-dodecano, ciclohexano, metanol, 1-butanol, benceno y tolueno. Además, aparecen las medidas de la capacidad calorífica molar de exceso del sistema (1) Benceno + (2) Ciclohexano a 298,15 K, 308,15 K y 318,15 K.

lugar, esto es algo difícil de definir en un polímero (y habría que calcularla para esa lámina en concreto) y, segundo, no la necesitamos puesto que en todo caso nos va a aparecer en fracciones donde se va a anular. Es decir, por ejemplo:

$$\frac{m_{\text{teflón}}^X}{m_{\text{teflón}}} = \frac{m_{\text{teflón}}^X / M_{\text{teflón}}^X}{m_{\text{teflón}} / M_{\text{teflón}}} = \frac{n_{\text{teflón}}^X}{n_{\text{teflón}}}$$

Y al ser la misma lámina, $M_{\text{teflón}}^X = M_{\text{teflón}}$. Lo mismo sucede en el resto de expresiones.

¹⁸Hubiéramos llegado a la misma expresión diciendo que en realidad las capacidades caloríficas de (5.43) son debidas no solo al contenido de la celda, sino también al teflón. Así, por ejemplo tendríamos $C_p^X = C_{p,\text{contenido}}^X + C_{p,\text{teflón}}^X$, con $C_{p,\text{teflón}}^X = C \cdot V_{\text{dif,teflón}}^X$ y $V_{\text{dif,teflón}}^X = m_{\text{teflón}}^X \cdot V_{\text{dif}}^{\text{teflón}} / m_{\text{teflón}}$. Sin embargo, puesto que hemos hablado de que el teflón sufre una transición vítrea durante el experimento, no sería físicamente correcto hablar en todo momento de una capacidad calorífica ya que habría que considerar una entalpía (si bien matemáticamente el resultado numérico será el mismo).

Evidentemente, también aparecen las comparaciones de todos esos datos con la bibliografía. El buen acuerdo entre los valores determinados por el *LabAT* y los datos en la literatura avalan la capacidad de la técnica aquí empleada para determinar las capacidades caloríficas molares de exceso de los sistemas de este trabajo.

5.8. Mejoras Futuras Propuestas

Siendo los valores obtenidos por nosotros razonablemente buenos, hubiera sido deseable una forma mas «limpia» de las curvas de exceso de la capacidad calorífica molar, sobre todo a la temperatura de 293,15 K. Este hecho es, en parte, achacable a la presencia de la transición de fase del teflón, ligeramente por debajo de esa temperatura.

Por ello, al finalizar las medidas de los sistemas propuestos, se intentó sustituir el teflón por otro plástico que tuviera una buena resistencia química pero sin transición de fase en el intervalo de temperaturas de medida del calorímetro. Se consideró el polietileno como el material más accesible que reuniera dichas características.

En concreto se pensó en el *HDPE* (*High-Density PolyEthylene*, polietileno de alta densidad), puesto que es el material con el que están fabricados usualmente los frascos lavadores del laboratorio (específicos para disolventes como etanol, acetona, etc.). Al no disponer de ninguna lámina de dicho material con el espesor y la pureza adecuados, Daniel Velasco Nieto, doctorando del grupo de investigación *CellMat*, se ofreció amablemente a fabricarnos una pequeña lámina de prueba.

En ese preciso instante no disponían de *HDPE* por lo que la fabricó en *LDPE* (*Low-Density PolyEthylene*, polietileno de baja densidad). El *LDPE* es algo menos resistente que el *HDPE* frente a ataques químicos, pero aún así, suficientemente bueno y de características similares.

Los resultados fueron muy prometedores puesto que la estanqueidad de la celda fue, a falta de un estudio más pormenorizado, aparentemente buena¹⁹, si bien el rango utilizado (15 a 35 °C) no es especialmente crítico. Eso unido al hecho de que no presente transición vítrea en el rango térmico del μ -*DSC II*, puede que plantea al *LDPE* o al *HDPE* como sustitutos adecuados del teflón.

¹⁹Lo curioso es que se detectó un ligero incremento de las masa de las celdas de muestras tras pesarlas de nuevo al día siguiente, de en torno a 1 mg. En los experimentos habituales, con la junta de teflón, suele detectarse un incremento de masa de alrededor de 0,1 mg. Ya hemos dicho que el volumen de muestra contenido en la celda es de cerca de 1 cm³, por lo que estos incrementos de masa suponen del orden del 1/1000 para el *LDPE* y el 1/10000 para el teflón —para densidades típicas de los líquidos en el rango aproximado (0,7, 1,3) g/cm³—.

En todo caso, si hubiera fallo en la estanqueidad, debería haber un déficit de masa por salida del contenido, no un aumento (ya que el aire que entrara a ocupar dicho volumen, sería en cualquier caso menos denso que el líquido). Por ello, mi primera hipótesis es que el motivo podría ser una adsorción de gas o vapor de agua en la escasa superficie de la junta en contacto con el exterior.

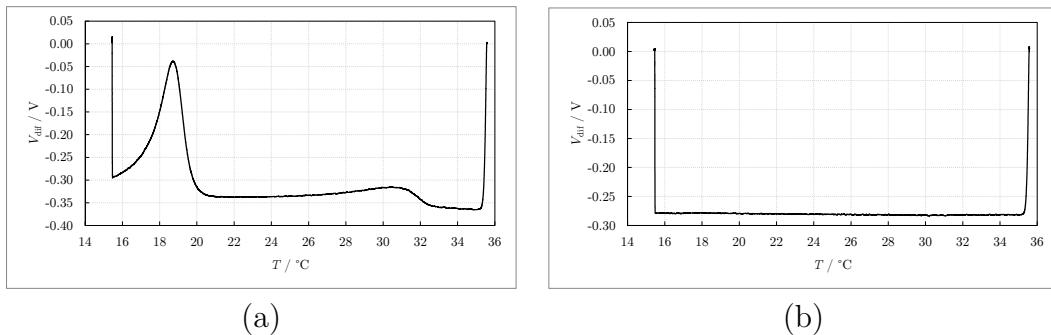


Figura 5.7.: Señal de las pilas termoeléctricas (V_{dif}) en función de la temperatura para un experimento realizado a $v = -0,05 \text{ K/min}$ desde 35 a 15 °C con la celda llena de: (a) *PTFE —teflón—*. (b) *LDPE*.

El estudio de la medida de capacidades caloríficas de los líquidos test y el sistema test, mediante el uso de uno de estos plásticos y su comparación con la bibliografía, se plantea como mejora futura para quien continúe el uso del *μ-DSC II* en el futuro.

Sirva de ejemplo de la mejora que sería posible obtener, las gráficas de la señal de las pilas termoeléctricas para el caso de sendos experimentos realizados con la celda de muestra llenada con teflón y con *LDPE* de la Figura 5.7.

Por ello, realizamos todas las medidas correspondientes al 1-Propanol, ya medido con junta de teflón, con junta de *LDPE*. Esto incluye llenar de nuevo la celda de referencia y cerrarla con *LDPE*, así como repetir los experimentos con la celda de muestra en vacío, con agua, con *LDPE* y con 1-Propanol. Mediante (5.46), podemos calcular $C_{p,m}(T)$ para ambos casos (evidentemente para el caso del *LDPE*, se sustituye lo relativo al teflón por *LDPE*). Los resultados pueden observarse en la Figura 5.8, donde se aprecia una ligera mejor concordancia con la bibliografía [130]. En cualquier caso ambas curvas son similares en forma y nivel de ruido en la señal, como se aprecia en el detalle en la Figura 5.8-(b), pero con la ventaja añadida de evitar la deformación en torno a los 18 – 20 °C, introducida por el teflón.

Además, hay un par de modificaciones que desconozco si fueron estudiadas y tenidas en cuenta y que podría ser útil revisar en caso contrario:

- Es habitual en dispositivos de calorimetría en montaje diferencial, utilizar en la celda de referencia una muestra lo parecida posible a la que se va a determinar, a fin de reducir las perturbaciones al mínimo en la señal de las pilas termoeléctricas. Por ello, cuando se estudian sistemas binarios en función de su composición, se suele llenar la referencia con una mezcla equimolar ($x = 0,5$) del sistema bajo estudio en vez de con un líquido distinto, como ha sido nuestro caso al poner un alcano lineal en la referencia.
- Salvando las dificultades físicas de conexión, la señal proveniente de las pilas termoeléctricas podría ser, en teoría, medida directamente por los multímetros, puesto que su resolución en el rango más pequeño es de $1 \mu\text{V}$. Esto evitaría

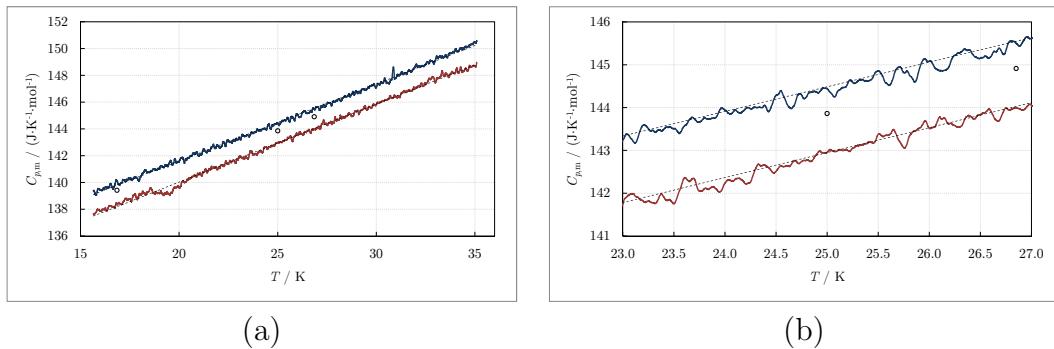


Figura 5.8.: Comparativa del valor de $C_{p,m}(T)$ para el 1-Propanol, obtenido a partir de los experimentos realizados con junta de LDPE (línea superior —azul—), con junta de teflón (línea inferior —roja—) y los datos por la bibliografía [130] (○). Las líneas discontinuas representan el ajuste lineal de los datos en todo el rango para cada serie.

- (a) Datos calculados sobre todo el intervalo de temperaturas de los experimentos.
 (b) Detalle en torno a 25 °C.

tener que utilizar la amplificación introducida por el *G11*. Si no se hizo, habría que comparar la señal medida directamente de las pilas termoeléctricas y amplificada a través del *G11*, porque podría darse el caso de que el ruido introducido en la amplificación fuera mayor que la introducida por la circuitería interna de los multímetros.

Si este fuera el caso, evitaríamos además otro problema que, si bien es poco probable al determinar capacidades caloríficas, podría darse al medir entalpías de cambios de fase: que la señal sea demasiado grande y el *G11* salte al siguiente rango de medida (con unas características de amplificación distintas) y que no nos percatemos de ello y no lo tengamos en cuenta a la hora de realizar las cuentas.

PARTE II.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

6

RESULTADOS DE LOS SISTEMAS MEDIDOS

With four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk.

(John von Neumann. [133])

6.1. Introducción

Una vez descritas todas las técnicas empleadas, sus características principales, sus particularidades, el cuidado necesario en cada una a fin de obtener la mejor medida posible y los calibrados realizados; pasamos a exponer en esta segunda parte de la Tesis los resultados experimentales obtenidos.

A fin de facilitar la búsqueda de datos y la lectura y comparación de los mismos, los hemos agrupado en función de las propiedades anteriormente explicadas y en el mismo orden. Es decir, el lector encontrará a continuación los datos relativos a: la medida de permitividades, los índices de refracción, las densidades y velocidades del sonido, y las capacidades caloríficas a presión constante. Dentro de cada una de esas secciones, evidentemente, los datos se encuentran agrupados por los sistemas binarios medidos en cada caso.

6.2. Permitividades

A continuación se expondrán los datos relativos a los sistemas caracterizados con el equipo de determinación de Permitividades, explicado en el Capítulo 2 en la página 23. Todos los compuestos han sido medidos más de una vez a la misma

temperatura, dado que forman parte de varios sistemas. A fin de obtener el mejor exceso posible (referido realmente a los líquidos utilizados y en esas condiciones), siempre se han vuelto a medir los líquidos puros. El valor expuesto aquí, a cada temperatura, es el promedio de todas esas determinaciones.

Cuadro 6.1.: Permitividades de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[26], ^b[48], ^c[134], ^d[135], ^e[136], ^f[137], ^g[138], ^h[139], ⁱ[140], ^j[141], ^k[142], ^l[143], ^m[144], ⁿ[145], ^o[146], ^precopilado en [27], ^q[147],

Compuesto	T / K	ε'_r	
		Experimental	Literatura
Metanol	293,15	34,336	33,71 ^a
			33,66 ^b
			32,66 ^b
1-Propanol	298,15	33,415	33,0 ^c
			31,71 ^a
			31,66 ^d
1-Pentanol	293,15	21,225	20,81 ^e
			21,15 ^f
			20,12 ^e
<i>n</i> -Octano	298,15	20,546	20,42 ^f
			19,45 ^e
			19,75 ^f
	288,15	16,335	16,24 ^g
			16,47 ^h
	293,15	15,741	15,63 ^d
	298,15	15,154	15,10 ^g
	303,15	14,575	14,44 ^d
	308,15	13,999	14,04 ^g
			14,22 ^d
	288,15	1,975	—
	293,15	1,968	1,951 ^{7p}
	298,15	1,961	1,96 ⁱ
			1,95 ^j
	303,15	1,954	1,9396 ^q
	308,15	1,947	1,9329 ^q

Cuadro 6.1.: Permitividades de los compuestos puros de los sistemas estudiados.
 Referencias: ^a[26], ^b[48], ^c[134], ^d[135], ^e[136], ^f[137], ^g[138], ^h[139], ⁱ[140], ^j[141],
^k[142], ^l[143], ^m[144], ⁿ[145], ^o[146], ^pRecopilado en [27], ^q[147],

Compuesto	T /K	ϵ'_r	
		Experimental	Literatura
Dibutiléter	288,15	3,186	—
	293,15	3,145	3,093 ^k
	298,15	3,106	3,040 ^l
	303,15	3,068	3,116 ^p
	308,15	3,031	2,964 ^l
2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	293,15	7,939	7,90 ^a
	298,15	7,817	7,78 ^m
	303,15	7,692	7,65 ^a
Bencilamina	293,15	5,019	5,18 ⁿ
	298,15	4,945	5,20 ^p
	303,15	4,871	—
Anilina	293,15	7,136	7,07 ⁿ 7,045 ^e 6,940 ^e
	298,15	7,004	6,99 ^p 7,014 ^p
	303,15	6,876	6,835 ^e 6,8573 ^o

6.2.1. 1-Pentanol + *n*-Octano

x_1	ε'_r (1 MHz)				
	$T = 288,15\text{ K}$	$T = 293,15\text{ K}$	$T = 298,15\text{ K}$	$T = 303,15\text{ K}$	$T = 308,15\text{ K}$
0,0000	1,974	1,967	1,96	1,953	1,947
0,1008	2,104	2,100	2,096	2,092	2,088
0,2034	2,331	2,321	2,312	2,304	2,297
0,3004	2,766	2,731	2,699	2,669	2,643
0,3808	3,405	3,32	3,243	3,173	3,111
0,4885	4,798	4,601	4,421	4,257	4,109
0,5930	6,675	6,358	6,053	5,774	5,516
0,6892	8,743	8,332	7,936	7,559	7,204
0,7922	11,143	10,654	10,175	9,712	9,267
0,8967	13,734	13,179	12,634	12,103	11,585
1,0000	16,328	15,732	15,140	14,559	13,988

Cuadro 6.2.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano.

x_1	ε'^E_r (1 MHz)				
	$T = 288,15\text{ K}$	$T = 293,15\text{ K}$	$T = 298,15\text{ K}$	$T = 303,15\text{ K}$	$T = 308,15\text{ K}$
0,1008	-0,868	-0,822	-0,777	-0,733	-0,692
0,2034	-1,730	-1,646	-1,560	-1,476	-1,394
0,3004	-2,402	-2,296	-2,188	-2,080	-1,972
0,3808	-2,742	-2,646	-2,542	-2,436	-2,324
0,4885	-2,758	-2,715	-2,657	-2,587	-2,506
0,5930	-2,371	-2,387	-2,392	-2,377	-2,348
0,6892	-1,793	-1,842	-1,877	-1,901	-1,910
0,7922	-1,130	-1,187	-1,235	-1,277	-1,307
0,8967	-0,478	-0,523	-0,559	-0,592	-0,621

Cuadro 6.3.: Exceso de la componente real de la permitividad relativa (ε'^E_r) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano.

T / K	$A_0 / 10^{-2}$	$A_1 / 10^{-2}$	$A_2 / 10^{-2}$	σ	r^2
288,15	-1086 ± 9	354 ± 18	585 ± 42	0,056	0,99946
293,15	-1070 ± 7	273 ± 14	565 ± 33	0,044	0,99966
298,15	-1050 ± 5	196 ± 10	541 ± 24	0,032	0,99981
303,15	-1025 ± 4	126 ± 8	509 ± 18	0,024	0,99989
308,15	-995 ± 3	63 ± 6	471 ± 14	0,019	0,99993

Cuadro 6.4.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{',E}$ para el sistema (1) **1-Pentanol** + (2) ***n*-Octano** (puntos dados en el Cuadro 6.3).

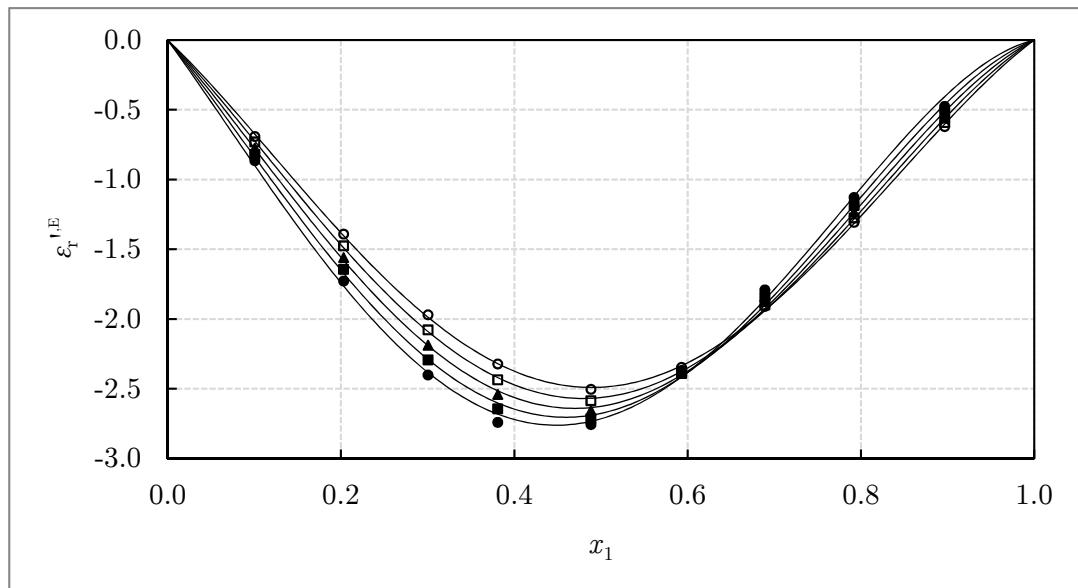


Figura 6.1.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r^{',E}$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **1-Pentanol** + (2) ***n*-Octano**.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 288,15 K, ■ 293,15 K, ▲ 298,15 K, □ 303,15 K, ○ 308,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 3 coeficientes (véanse los Cuadros 6.3 y 6.4).

6.2.2. 1-Pentanol + Dibutiléter

x_1	ε'_r (1 MHz)				
	$T = 288,15\text{ K}$	$T = 293,15\text{ K}$	$T = 298,15\text{ K}$	$T = 303,15\text{ K}$	$T = 308,15\text{ K}$
0,0000	3,185	3,145	3,106	3,068	3,031
0,1104	3,610	3,556	3,502	3,449	3,399
0,1877	4,008	3,939	3,871	3,805	3,741
0,3047	4,628	4,528	4,431	4,338	4,249
0,4064	5,426	5,285	5,147	5,015	5,018
0,5075	6,482	6,281	6,087	5,901	5,725
0,6034	7,776	7,505	7,242	6,992	6,752
0,7038	9,464	9,112	8,768	8,437	8,123
0,8018	11,446	11,011	10,583	10,169	9,771
0,9048	13,846	13,328	12,812	12,313	11,828
1,0000	16,341	15,741	15,149	14,570	14,010

Cuadro 6.5.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter.

x_1	ε'^E_r (1 MHz)				
	$T = 288,15\text{ K}$	$T = 293,15\text{ K}$	$T = 298,15\text{ K}$	$T = 303,15\text{ K}$	$T = 308,15\text{ K}$
0,1104	-0,542	-0,514	-0,487	-0,461	-0,436
0,1877	-0,869	-0,825	-0,781	-0,739	-0,696
0,3047	-1,434	-1,370	-1,305	-1,240	-1,175
0,4064	-1,762	-1,690	-1,618	-1,545	-1,343
0,5075	-1,926	-1,861	-1,794	-1,724	-1,653
0,6034	-1,894	-1,845	-1,794	-1,736	-1,678
0,7038	-1,653	-1,623	-1,591	-1,556	-1,515
0,8018	-1,224	-1,213	-1,201	-1,184	-1,166
0,9048	-0,635	-0,631	-0,631	-0,626	-0,623

Cuadro 6.6.: Exceso de la componente real de la permitividad relativa (ε'^E_r) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter.

T / K	$A_0 / 10^{-2}$	$A_1 / 10^{-2}$	$A_2 / 10^{-2}$	σ	r^2
288,15	-768 ± 3	-147 ± 6	223 ± 14	0,019	0,99988
293,15	-742 ± 3	-166 ± 6	205 ± 14	0,019	0,99987
298,15	-715 ± 3	-184 ± 6	183 ± 14	0,019	0,99986
303,15	-687 ± 3	-199 ± 6	161 ± 14	0,019	0,99985
308,15	-644 ± 8	-225 ± 17	102 ± 38	0,052	0,99878

Cuadro 6.7.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{\prime,\text{E}}$ para el sistema **(1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter** (puntos dados en el Cuadro 6.6).

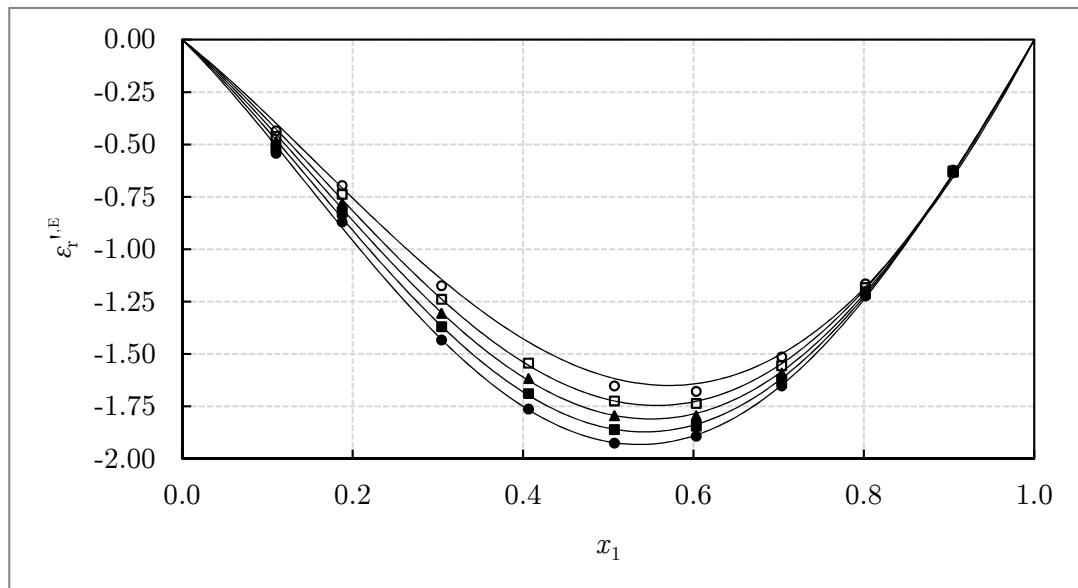


Figura 6.2.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r^{\prime,\text{E}}$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: **(1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 288,15 K, ■ 293,15 K, ▲ 298,15 K, □ 303,15 K, ○ 308,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 3 coeficientes (véanse los Cuadros 6.6 y 6.7).

6.2.3. Dibutiléter + *n*-Octano

x_1	ε'_r (1 MHz)				
	$T = 288,15\text{ K}$	$T = 293,15\text{ K}$	$T = 298,15\text{ K}$	$T = 303,15\text{ K}$	$T = 308,15\text{ K}$
0,0000	1,975	1,968	1,961	1,954	1,947
0,1014	2,074	2,065	2,056	2,047	2,038
0,2033	2,180	2,168	2,155	2,144	2,133
0,3060	2,292	2,278	2,263	2,249	2,235
0,4060	2,405	2,388	2,371	2,353	2,337
0,5063	2,524	2,504	2,484	2,464	2,444
0,6002	2,641	2,617	2,594	2,57	2,548
0,7036	2,775	2,747	2,719	2,692	2,667
0,8029	2,908	2,876	2,844	2,814	2,785
0,9003	3,043	3,007	2,972	2,938	2,905
1,0000	3,186	3,145	3,106	3,068	3,031

Cuadro 6.8.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

x_1	ε'^E_r (1 MHz)				
	$T = 288,15\text{ K}$	$T = 293,15\text{ K}$	$T = 298,15\text{ K}$	$T = 303,15\text{ K}$	$T = 308,15\text{ K}$
0,1014	-0,029	-0,027	-0,025	-0,024	-0,023
0,2033	-0,050	-0,047	-0,047	-0,044	-0,042
0,3060	-0,064	-0,061	-0,059	-0,056	-0,053
0,4060	-0,074	-0,070	-0,066	-0,065	-0,061
0,5063	-0,077	-0,072	-0,069	-0,066	-0,063
0,6002	-0,073	-0,069	-0,066	-0,064	-0,060
0,7036	-0,063	-0,059	-0,057	-0,055	-0,052
0,8029	-0,047	-0,045	-0,044	-0,042	-0,039
0,9003	-0,027	-0,025	-0,024	-0,023	-0,022

Cuadro 6.9.: Exceso de la componente real de la permitividad relativa (ε'^E_r) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

T / K	$A_0 / 10^{-4}$	$A_1 / 10^{-4}$	σ	r^2
288,15	-3048 ± 8	65 ± 22	0,00069	0,99989
293,15	-2875 ± 5	66 ± 12	0,00039	0,99996
298,15	-2764 ± 10	63 ± 27	0,00084	0,99981
303,15	-2659 ± 7	37 ± 19	0,00059	0,99990
308,15	-2512 ± 6	60 ± 15	0,00046	0,99993

Cuadro 6.10.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\Delta\epsilon_r'$ para el sistema (1) **Dibutiléter + (2) *n*-Octano** (puntos dados en el Cuadro 6.9).

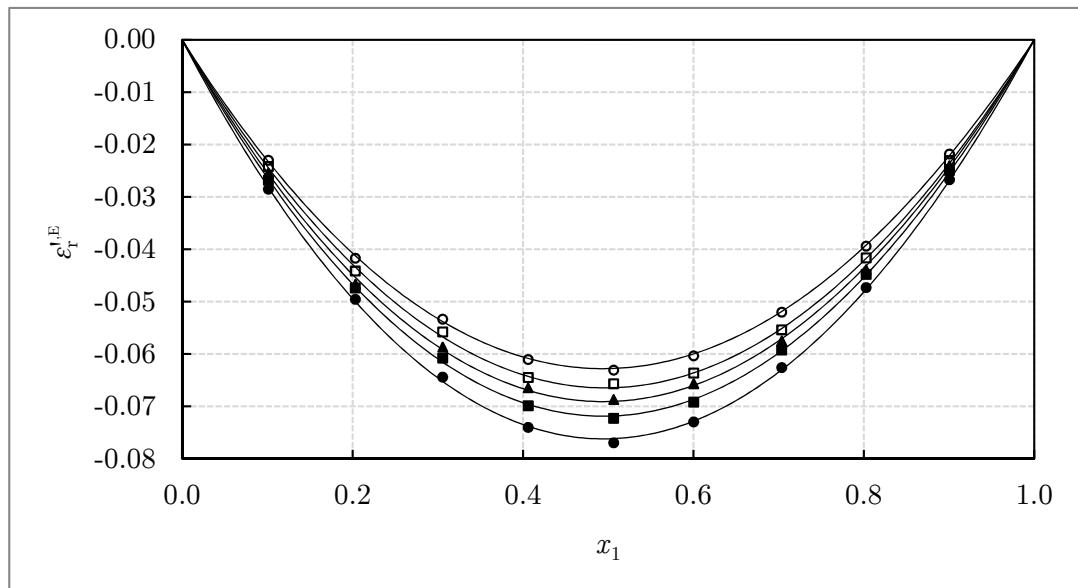


Figura 6.3.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\epsilon_r'^E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (288,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Dibutiléter + (2) *n*-Octano**.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 288,15 K, ■ 293,15 K, ▲ 298,15 K, □ 303,15 K, ○ 308,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 2 coeficientes (véanse los Cuadros 6.9 y 6.10).

6.2.4. 1-Pentanol + 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	ε'^E_r	ε'_r	ε'^E_r	ε'_r	ε'^E_r
0,0000	7,921	0,000	7,799	0,000	7,674	0,000
0,0505	7,990	-0,130	7,863	-0,124	7,737	-0,113
0,1002	7,970	-0,357	7,843	-0,339	7,715	-0,318
0,1509	8,043	-0,507	7,911	-0,480	7,779	-0,451
0,1919	8,041	-0,698	7,906	-0,663	7,771	-0,626
0,2458	8,132	-0,869	7,993	-0,824	7,854	-0,775
0,2910	8,150	-1,085	8,009	-1,027	7,866	-0,969
0,3384	8,271	-1,222	8,119	-1,161	7,968	-1,095
0,3986	8,344	-1,499	8,186	-1,423	8,029	-1,344
0,4554	8,523	-1,677	8,350	-1,596	8,180	-1,508
0,4930	8,615	-1,836	8,438	-1,744	8,260	-1,650
0,5496	8,857	-1,997	8,662	-1,899	8,469	-1,796
0,5931	9,027	-2,160	8,819	-2,055	8,615	-1,945
0,6455	9,353	-2,263	9,122	-2,156	8,896	-2,042
0,6979	9,710	-2,371	9,454	-2,261	9,203	-2,146
0,7424	10,138	-2,368	9,853	-2,263	9,577	-2,147
0,7959	10,730	-2,331	10,413	-2,225	10,103	-2,111
0,8372	11,351	-2,174	10,992	-2,083	10,643	-1,981
0,8679	11,894	-1,998	11,505	-1,916	11,123	-1,826
0,8987	12,519	-1,763	12,102	-1,685	11,691	-1,602
0,9225	13,119	-1,480	12,665	-1,421	12,217	-1,356
0,9488	13,878	-1,089	13,383	-1,048	12,896	-1,001
0,9793	14,929	-0,488	14,377	-0,478	13,834	-0,461
1,0000	15,739	0,000	15,158	0,000	14,579	0,000

Cuadro 6.11.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso (ε'^E_r), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano.

T/ K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-2}$	$A_2/10^{-2}$	$A_3/10^{-2}$	σ	r^2
293,15	-7321 ± 19	-670 ± 7	-619 ± 8	-481 ± 17	0,025	0,99979
298,15	-6956 ± 18	-641 ± 7	-600 ± 8	-469 ± 17	0,024	0,99978
303,15	-6576 ± 18	-608 ± 7	-575 ± 8	-456 ± 16	0,024	0,99977

Cuadro 6.12.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{',\text{E}}$ para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano (puntos dados en el Cuadro 6.11).

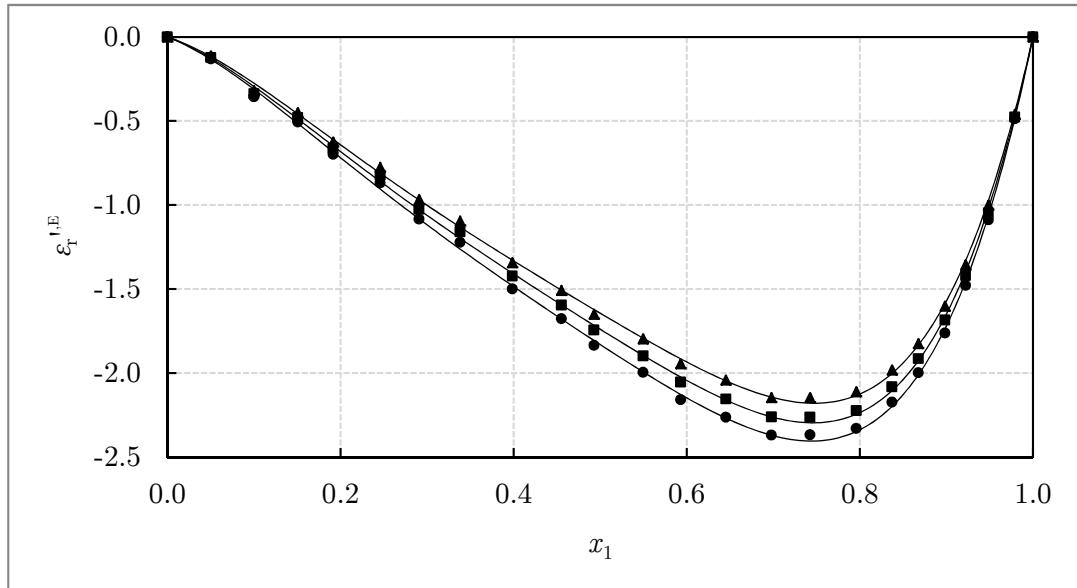


Figura 6.4.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r^{',\text{E}}$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.11 y 6.12).

6.2.5. 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + *n*-Octano

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'_{r,E}$	ε'_r	$\varepsilon'_{r,E}$	ε'_r	$\varepsilon'_{r,E}$
0,0000	1,968	0,000	1,961	0,000	1,954	0,000
0,0330	2,107	-0,125	2,098	-0,121	2,088	-0,119
0,0659	2,254	-0,236	2,242	-0,230	2,230	-0,224
0,0998	2,413	-0,336	2,398	-0,328	2,382	-0,321
0,1330	2,577	-0,420	2,558	-0,411	2,538	-0,403
0,1645	2,736	-0,491	2,715	-0,479	2,693	-0,469
0,2003	2,922	-0,561	2,896	-0,549	2,870	-0,537
0,2488	3,190	-0,631	3,158	-0,618	3,126	-0,605
0,3002	3,476	-0,691	3,438	-0,677	3,400	-0,664
0,3486	3,762	-0,721	3,718	-0,707	3,675	-0,692
0,3951	4,030	-0,747	3,981	-0,732	3,931	-0,719
0,4461	4,347	-0,744	4,291	-0,729	4,234	-0,717
0,5092	4,738	-0,727	4,674	-0,714	4,610	-0,701
0,5516	5,005	-0,704	4,937	-0,690	4,867	-0,678
0,6003	5,313	-0,668	5,238	-0,656	5,163	-0,644
0,6409	5,578	-0,625	5,499	-0,612	5,420	-0,601
0,6930	5,909	-0,571	5,823	-0,560	5,736	-0,551
0,7072	6,004	-0,549	5,916	-0,540	5,827	-0,531
0,7515	6,298	-0,483	6,205	-0,474	6,111	-0,466
0,8002	6,622	-0,402	6,523	-0,394	6,421	-0,390
0,8461	6,943	-0,304	6,838	-0,299	6,732	-0,294
0,8985	7,279	-0,216	7,168	-0,213	7,057	-0,208
0,9441	7,585	-0,121	7,469	-0,118	7,351	-0,117
1,0000	7,957	0,000	7,834	0,000	7,710	0,000

Cuadro 6.13.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'_{r,E}$), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano.

T / K	$A_0 / 10^{-3}$	$A_1 / 10^{-3}$	$A_2 / 10^{-3}$	σ	r^2
293,15	-2935 ± 3	823 ± 6	-174 ± 15	0,0047	0,99993
298,15	-2879 ± 3	798 ± 6	-159 ± 14	0,0045	0,99993
303,15	-2827 ± 3	771 ± 6	-150 ± 14	0,0046	0,99993

Cuadro 6.14.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{\prime,\text{E}}$ para el sistema (1) **2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano** + (2) ***n*-Octano** (puntos dados en el Cuadro 6.13).

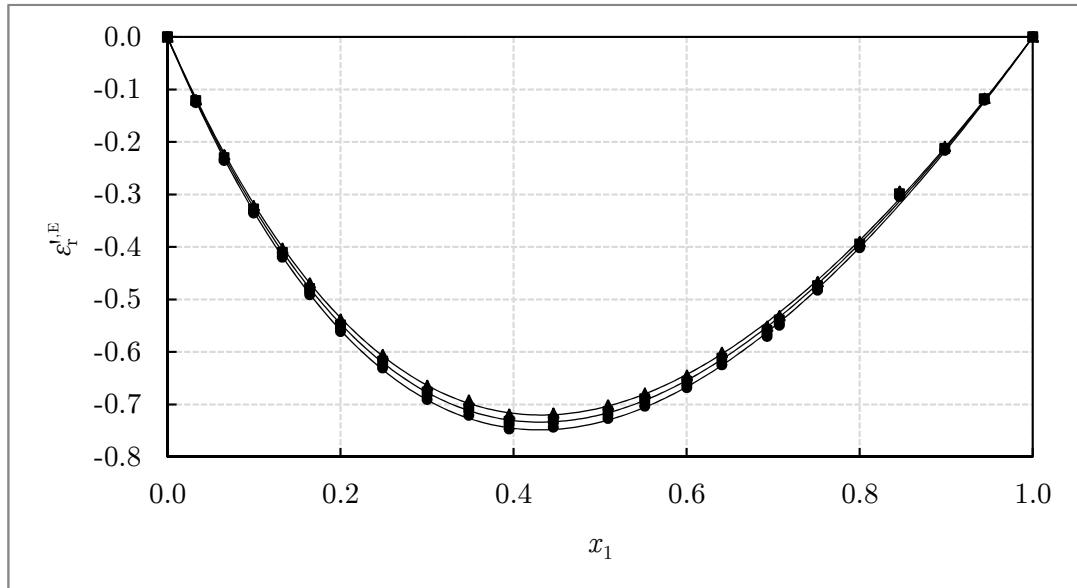


Figura 6.5.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r^{\prime,\text{E}}$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano** + (2) ***n*-Octano**.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 2 coeficientes (véanse los Cuadros 6.13 y 6.14).

6.2.6. Anilina + Metanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$
0,0000	34.411	0,000	33.534	0,000	32.685	0,000
0,0500	31.337	-0,184	30.506	-0,221	29.705	-0,253
0,1008	28.626	-0,286	27.855	-0,340	27.123	-0,372
0,1503	26.252	-0,388	25.546	-0,440	24.848	-0,501
0,2003	24.066	-0,507	23.408	-0,570	22.777	-0,619
0,2499	22.123	-0,595	21.518	-0,656	20.926	-0,715
0,3029	20.220	-0,700	19.648	-0,777	19.107	-0,833
0,3493	18.734	-0,749	18.213	-0,813	17.701	-0,878
0,4023	17.136	-0,840	16.657	-0,904	16.212	-0,941
0,4492	15.885	-0,865	15.447	-0,921	15.022	-0,971
0,5020	14.587	-0,889	14.188	-0,940	13.804	-0,981
0,5496	13.540	-0,872	13.172	-0,920	12.815	-0,962
0,6024	12.423	-0,894	12.095	-0,931	11.781	-0,958
0,6511	11.531	-0,847	11.234	-0,877	10.944	-0,905
0,6976	10.716	-0,822	10.445	-0,849	10.184	-0,869
0,7490	9.954	-0,715	9.710	-0,736	9.474	-0,754
0,7997	9.241	-0,624	9.027	-0,638	8.819	-0,648
0,8484	8.651	-0,490	8.458	-0,500	8.270	-0,509
0,8994	8.088	-0,339	7.916	-0,346	7.750	-0,351
0,9498	7.594	-0,168	7.442	-0,172	7.296	-0,174
1,0000	7.137	0,000	7.004	0,000	6.876	0,000

Cuadro 6.15.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'^{',\text{E}}_r$), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol.

T/K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-2}$	σ	r^2
293,15	-3539 ± 10	-57 ± 3	0,0180	0,99935
298,15	-3754 ± 12	-31 ± 3	0,0204	0,99925
303,15	-3948 ± 12	-8 ± 3	0,0211	0,99927

Cuadro 6.16.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon'^{',\text{E}}_r$ para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol (puntos dados en el Cuadro 6.15).

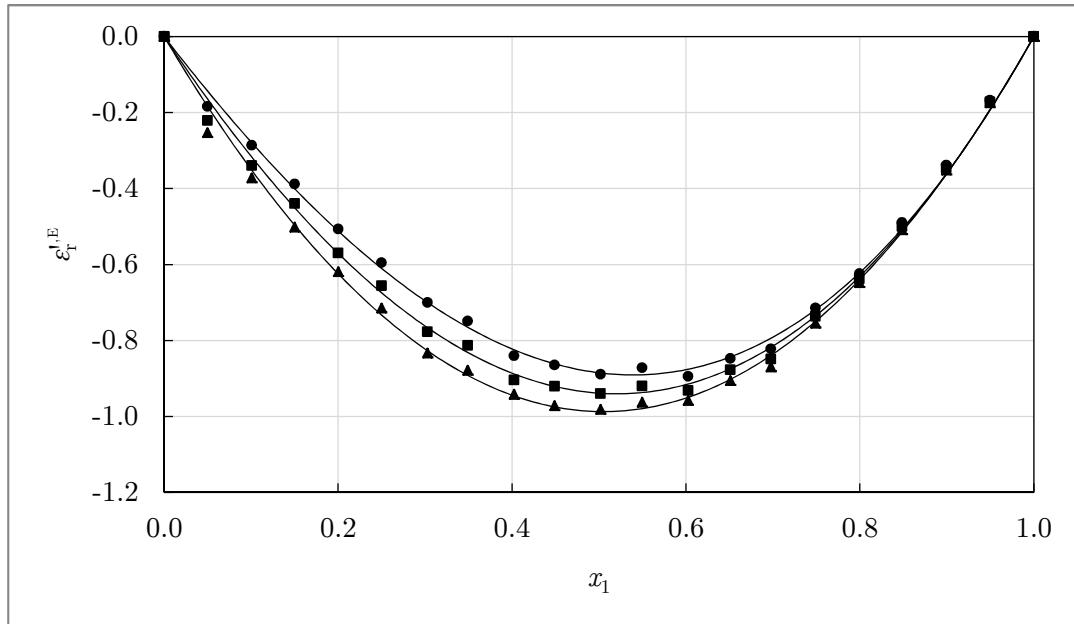


Figura 6.6.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r'^E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.15 y 6.16).

6.2.7. Anilina + 1-Propanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$
0,0000	21.225	0,000	20.545	0,000	19.873	0,000
0,0498	20.026	-0,353	19.375	-0,358	18.728	-0,366
0,1002	18.844	-0,698	18.222	-0,706	17.609	-0,713
0,1502	17.713	-1,015	17.125	-1,021	16.550	-1,023
0,1996	16.650	-1,292	16.100	-1,291	15.565	-1,282
0,2495	15.669	-1,494	15.153	-1,490	14.645	-1,485
0,2995	14.724	-1,675	14.246	-1,663	13.783	-1,642
0,3493	13.868	-1,786	13.424	-1,768	12.987	-1,750
0,4002	13.043	-1,864	12.636	-1,839	12.243	-1,806
0,4506	12.311	-1,872	11.933	-1,846	11.564	-1,817
0,4997	11.632	-1,858	11.289	-1,825	10.956	-1,787
0,5500	11.014	-1,782	10.693	-1,752	10.382	-1,720
0,5985	10.446	-1,692	10.157	-1,657	9.878	-1,616
0,6482	9.926	-1,552	9.659	-1,520	9.399	-1,485
0,6999	9.421	-1,382	9.178	-1,352	8.944	-1,318
0,7522	8.952	-1,182	8.732	-1,156	8.518	-1,126
0,7998	8.558	-0,979	8.357	-0,956	8.164	-0,929
0,8492	8.175	-0,754	7.992	-0,736	7.815	-0,716
0,9006	7.802	-0,505	7.636	-0,494	7.476	-0,481
0,9502	7.463	-0,255	7.315	-0,248	7.171	-0,241
1,0000	7.137	0,000	7.004	0,000	6,876	0,000

Cuadro 6.17.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'^{',\text{E}}_r$), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.

T/K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-3}$	$A_2/10^{-3}$	$A_3/10^{-2}$	σ	r^2
293,15	-7427 ± 6	1870 ± 20	1040 ± 30	-83 ± 6	0,0067	0,999981
298,15	-7303 ± 5	1970 ± 20	890 ± 20	-77 ± 5	0,0061	0,999984
303,15	-7160 ± 3	2059 ± 13	746 ± 16	-69 ± 3	0,0042	0,999992

Cuadro 6.18.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon'^{',\text{E}}_r$ para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol (puntos dados en el Cuadro 6.17).

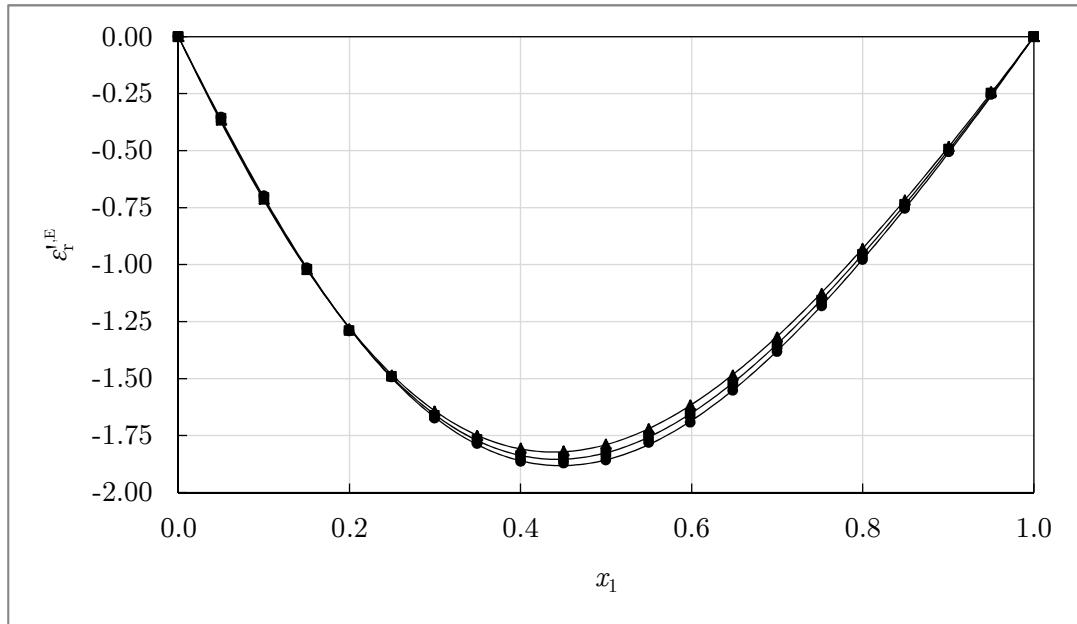


Figura 6.7.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r'^E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.17 y 6.18).

6.2.8. Anilina + 1-Pentanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$
0,0000	15,746	0,000	15,162	0,000	14,586	0,000
0,0499	14,848	-0,533	14,295	-0,522	13,752	-0,508
0,1001	13,979	-1,029	13,465	-0,999	12,962	-0,964
0,1494	13,219	-1,417	12,736	-1,375	12,263	-1,330
0,1996	12,501	-1,750	12,059	-1,688	11,628	-1,620
0,2488	11,873	-1,994	11,460	-1,924	11,058	-1,847
0,2996	11,278	-2,187	10,901	-2,101	10,538	-2,006
0,3491	10,790	-2,276	10,440	-2,184	10,100	-2,088
0,3990	10,287	-2,371	9,966	-2,270	9,657	-2,164
0,4530	9,890	-2,317	9,595	-2,216	9,305	-2,113
0,4991	9,550	-2,267	9,275	-2,165	9,012	-2,057
0,5512	9,215	-2,153	8,960	-2,054	8,714	-1,952
0,5991	8,929	-2,019	8,694	-1,923	8,465	-1,825
0,6515	8,651	-1,829	8,432	-1,742	8,218	-1,653
0,6987	8,415	-1,636	8,210	-1,557	8,013	-1,474
0,7487	8,188	-1,400	7,996	-1,333	7,808	-1,265
0,7995	7,972	-1,139	7,793	-1,083	7,619	-1,026
0,8516	7,749	-0,862	7,581	-0,821	7,418	-0,780
0,9007	7,548	-0,584	7,392	-0,556	7,242	-0,527
0,9426	7,377	-0,338	7,230	-0,323	7,088	-0,308
1,0000	7,135	0,000	7,004	0,000	6,876	0,000

Cuadro 6.19.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'^{',\text{E}}_r$), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol.

T/K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-3}$	σ	r^2
293,15	-9060 ± 9	3200 ± 20	0,0157	0,99992
298,15	-8671 ± 8	3180 ± 20	0,0133	0,99994
303,15	-8264 ± 7	3130 ± 18	0,0120	0,99995

Cuadro 6.20.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon'^{',\text{E}}_r$ para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol (puntos dados en el Cuadro 6.19).

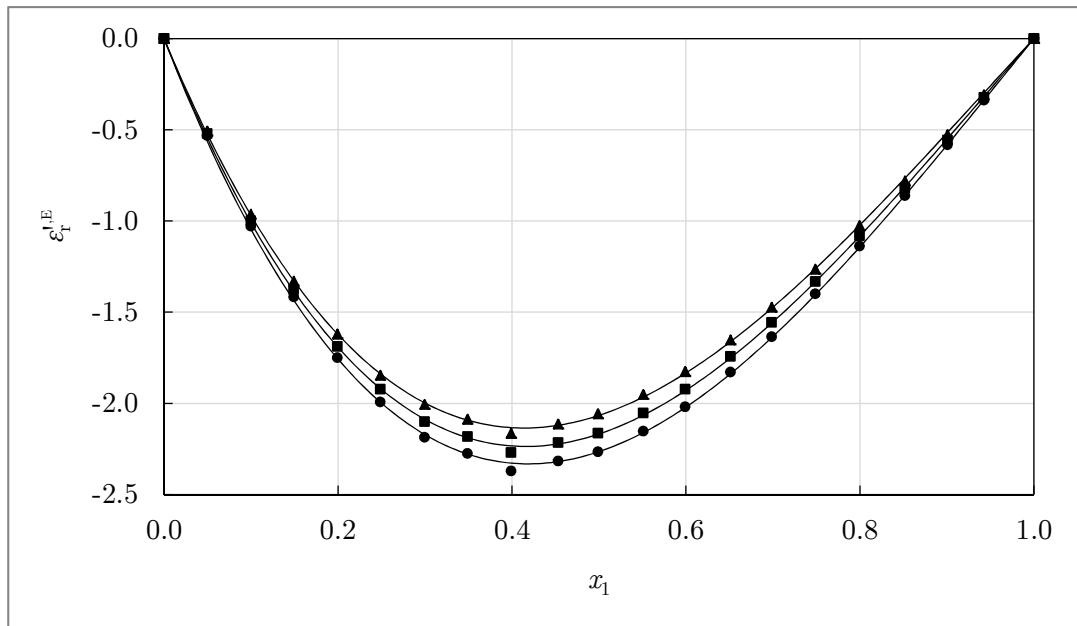


Figura 6.8.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r'^E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste *R-K* a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.19 y 6.20).

6.2.9. Bencilamina + Metanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$
0,0000	34,261	0,000	33,296	0,000	32,350	0,000
0,0500	31,109	0,479	30,247	0,467	29,407	0,461
0,1009	28,180	0,706	27,388	0,664	26,608	0,622
0,1484	25,723	0,802	25,002	0,752	24,297	0,707
0,2017	23,216	0,795	22,566	0,738	21,929	0,686
0,2502	21,169	0,747	20,595	0,705	20,030	0,664
0,3056	18,951	0,547	18,426	0,493	17,913	0,444
0,3485	17,477	0,473	17,000	0,424	16,535	0,382
0,4048	15,569	0,217	15,150	0,177	14,741	0,142
0,4472	14,327	0,102	13,952	0,071	13,584	0,045
0,5012	12,838	-0,080	12,511	-0,101	12,186	-0,123
0,5494	11,693	-0,162	11,400	-0,181	11,116	-0,193
0,6078	10,397	-0,285	10,149	-0,293	9,904	-0,301
0,6383	9,828	-0,286	9,597	-0,294	9,372	-0,298
0,7011	8,688	-0,340	8,497	-0,341	8,307	-0,341
0,7501	7,939	-0,313	7,771	-0,313	7,607	-0,310
0,7956	7,276	-0,305	7,128	-0,304	6,982	-0,303
0,8480	6,623	-0,237	6,497	-0,235	6,375	-0,231
0,8877	6,150	-0,198	6,041	-0,194	5,933	-0,190
0,9509	5,503	-0,084	5,413	-0,083	5,324	-0,082
1,0000	5,038	0,000	4,963	0,000	4,889	0,000

Cuadro 6.21.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'^{',\text{E}}_r$), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol.

T/K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-2}$	$A_2/10^{-2}$	$A_3/10^{-2}$	σ	r^2
293,15	-215 ± 16	-528 ± 6	507 ± 8	-131 ± 17	0,0201	0,9984
298,15	-314 ± 18	-498 ± 7	491 ± 8	-136 ± 18	0,0221	0,9978
303,15	-398 ± 21	-469 ± 8	476 ± 10	-142 ± 21	0,0256	0,9967

Cuadro 6.22.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\Delta\varepsilon'_r$ para el sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol (puntos dados en el Cuadro 6.21).

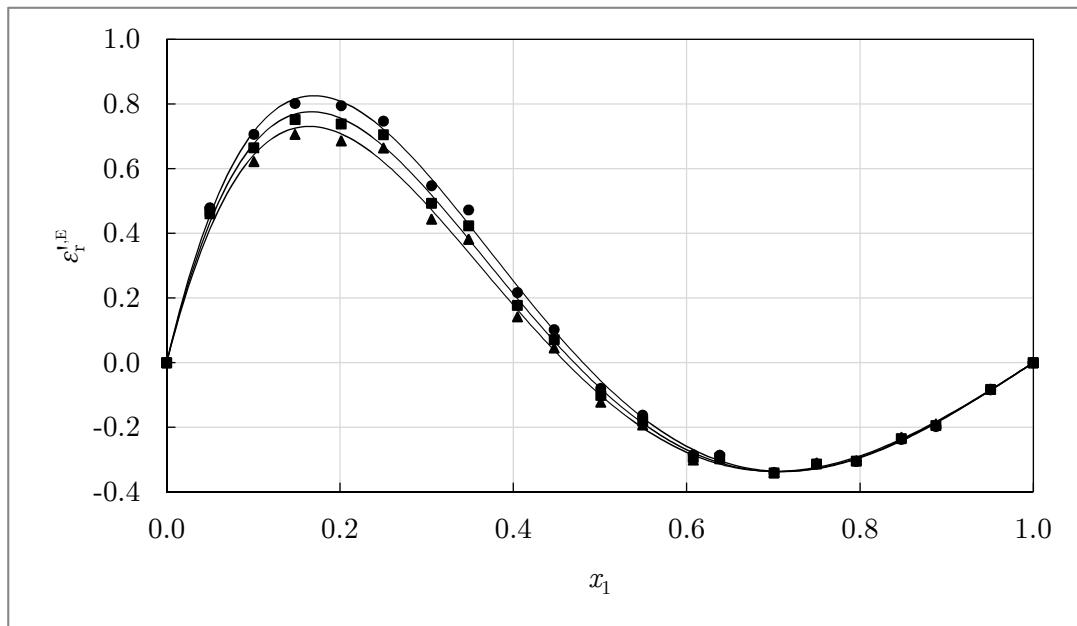


Figura 6.9.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r'^E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) Metanol.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste *R-K* a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.21 y 6.22).

6.2.10. Bencilamina + 1-Propanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'_{r,E}$	ε'_r	$\varepsilon'_{r,E}$	ε'_r	$\varepsilon'_{r,E}$
0,0000	21,224	0,000	20,547	0,000	19,875	0,000
0,0503	19,774	-0,287	19,138	-0,290	18,508	-0,292
0,1000	18,390	-0,573	17,789	-0,582	17,198	-0,586
0,1504	17,054	-0,843	16,502	-0,843	15,957	-0,841
0,2001	15,833	-1,056	15,322	-1,054	14,821	-1,045
0,2511	14,646	-1,253	14,185	-1,237	13,733	-1,216
0,2983	13,631	-1,387	13,206	-1,369	12,790	-1,344
0,3491	12,629	-1,479	12,251	-1,446	11,880	-1,411
0,3977	11,736	-1,533	11,392	-1,498	11,056	-1,460
0,4491	10,880	-1,537	10,576	-1,494	10,277	-1,449
0,4993	10,107	-1,509	9,832	-1,466	9,562	-1,422
0,5495	9,398	-1,446	9,156	-1,399	8,918	-1,352
0,5997	8,742	-1,358	8,525	-1,314	8,310	-1,270
0,6468	8,178	-1,249	7,986	-1,205	7,796	-1,160
0,6989	7,597	-1,110	7,427	-1,070	7,259	-1,031
0,7552	7,042	-0,916	6,897	-0,879	6,756	-0,840
0,7994	6,610	-0,779	6,477	-0,752	6,345	-0,724
0,8506	6,159	-0,593	6,045	-0,570	5,932	-0,547
0,8984	5,765	-0,411	5,663	-0,397	5,563	-0,382
0,9485	5,383	-0,208	5,295	-0,201	5,211	-0,192
1,0000	5,009	0,000	4,936	0,000	4,863	0,000

Cuadro 6.23.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'_{r,E}$), a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol.

T/K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-2}$	$A_2/10^{-2}$	$A_3/10^{-2}$	σ	r^2
293,15	-6056 ± 5	189 ± 2	92 ± 2	-110 ± 5	0,0063	0,99998
298,15	-5877 ± 6	199 ± 2	72 ± 3	-103 ± 6	0,0070	0,99997
303,15	-5692 ± 7	205 ± 3	55 ± 3	-93 ± 7	0,0083	0,99995

Cuadro 6.24.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\Delta\varepsilon'_r$ para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol (puntos dados en el Cuadro 6.23).

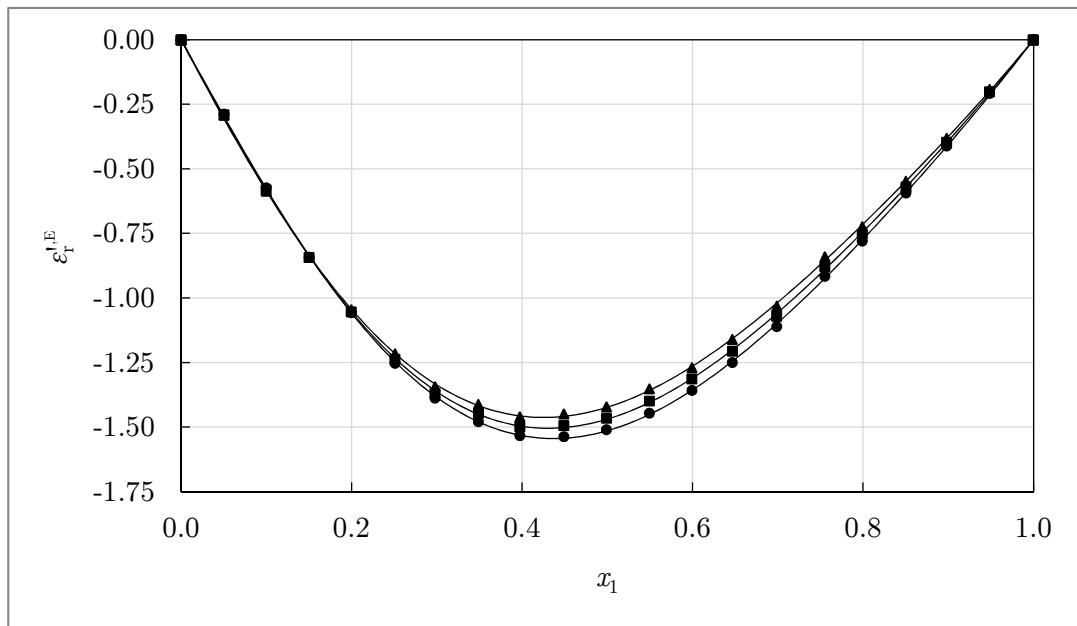


Figura 6.10.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r'^E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) 1-Propanol.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste *R-K* a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.23 y 6.24).

6.2.11. Bencilamina + 1-Pentanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$	ε'_r	$\varepsilon'^{',\text{E}}_r$
0,0000	15,745	0,000	15,161	0,000	14,580	0,000
0,0504	14,675	-0,525	14,135	-0,507	13,603	-0,484
0,1009	13,672	-0,982	13,173	-0,949	12,682	-0,911
0,1516	12,727	-1,380	12,283	-1,318	11,845	-1,252
0,2014	11,908	-1,662	11,501	-1,588	11,104	-1,506
0,2502	11,164	-1,880	10,805	-1,783	10,451	-1,683
0,3018	10,475	-2,013	10,150	-1,908	9,832	-1,799
0,3520	9,860	-2,087	9,572	-1,972	9,289	-1,853
0,4009	9,335	-2,086	9,072	-1,971	8,813	-1,853
0,4515	8,830	-2,048	8,596	-1,928	8,366	-1,808
0,5039	8,367	-1,948	8,153	-1,836	7,943	-1,721
0,5510	7,966	-1,843	7,774	-1,733	7,585	-1,621
0,6001	7,588	-1,695	7,412	-1,594	7,238	-1,492
0,6522	7,203	-1,522	7,045	-1,429	6,889	-1,336
0,7022	6,856	-1,333	6,712	-1,252	6,568	-1,172
0,7501	6,536	-1,141	6,404	-1,072	6,275	-1,002
0,8014	6,208	-0,920	6,089	-0,864	5,971	-0,809
0,8508	5,898	-0,703	5,791	-0,659	5,687	-0,615
0,9026	5,590	-0,458	5,495	-0,429	5,400	-0,402
0,9487	5,311	-0,245	5,226	-0,230	5,142	-0,215
1,0000	5,010	0,000	4,935	0,000	4,862	0,000

Cuadro 6.25.: Componente real de la permitividad relativa (ε'_r) y su exceso ($\varepsilon'^{',\text{E}}_r$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol.

T/K	$A_0/10^{-3}$	$A_1/10^{-2}$	$A_2/10^{-2}$	$A_3/10^{-2}$	σ	r^2
293,15	-7880 ± 8	416 ± 3	-46 ± 4	-98 ± 8	0,0097	0,99997
298,15	-7417 ± 7	398 ± 3	-59 ± 3	-78 ± 7	0,0081	0,99997
303,15	-6949 ± 6	379 ± 2	-70 ± 3	-62 ± 6	0,0073	0,99998

Cuadro 6.26.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del $\varepsilon'^{',\text{E}}_r$ para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol (puntos dados en el Cuadro 6.25).

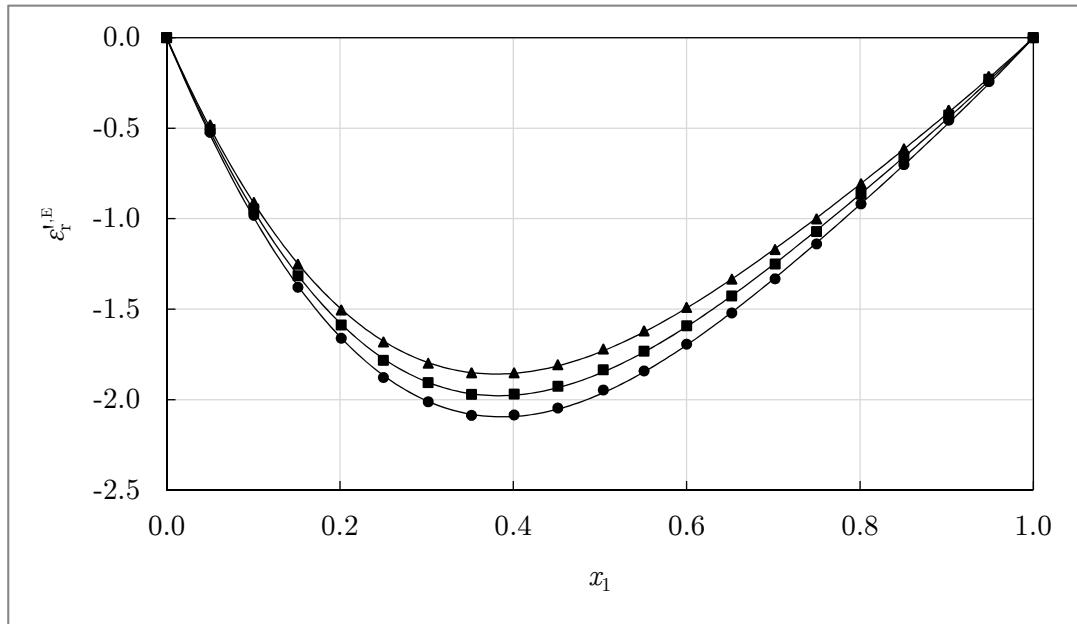


Figura 6.11.: Representación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\epsilon_r'E$) a la frecuencia de 1 MHz y varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) 1-Pentanol.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.25 y 6.26).

6.3. Índices de Refracción

A continuación se expondrán los datos relativos a los sistemas caracterizados con el equipo de determinación de Índices de Refracción, explicado en el Capítulo 3 en la página 73. Al igual que en caso de las permitividades, los valores de los líquidos puros han sido determinados más de una vez para cada compuesto a cada temperatura y, por ello, el valor reflejado en el Cuadro 6.27 es el correspondiente promedio.

Cuadro 6.27.: Índices de refracción a la frecuencia del doblete de sodio (n_D) de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[148], ^b[149], ^c[150], ^d[151], ^e[152], ^f[153], ^g[154], ^h[155], ⁱ[156], ^j[157], ^k[158], ^l[159], ^m[160], ⁿ[161], ^o[162], ^p[163], ^q[164], ^r[165], ^s[166], ^t[167], ^u[20], ^v[168].

Compuesto	T /K	n_D	
		Experimental	Literatura
Metanol	293,15	1,32886	1,32843 ^a 1,32858 ^b
	298,15	1,32664	1,32645 ^a 1,32657 ^c
	303,15	1,32458	1,3241 ^a 1,32457 ^b
1-Propanol	293,15	1,38538	1,38494 ^a 1,38512 ^d
	298,15	1,38307	1,38307 ^a 1,38283 ^d
	303,15	1,38102	1,38104 ^a 1,38067 ^d
1-Pentanol	293,15	1,41002	1,40986 ^a 1,40995 ^e
	298,15	1,40819	1,40789 ^a 1,40798 ^f
	303,15	1,40620	1,40578 ^a 1,40592 ^e
<i>n</i> -Octano	293,15	1,39773	1,39755 ^g 1,39768 ^h
	298,15	1,39558	1,39510 ^g 1,39507 ^h
	303,15	1,39299	1,39210 ^g 1,3926 ⁱ

Cuadro 6.27.: Índices de refracción a la frecuencia del doblete de sodio (n_D) de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[148], ^b[149], ^c[150], ^d[151], ^e[152], ^f[153], ^g[154], ^h[155], ⁱ[156], ^j[157], ^k[158], ^l[159], ^m[160], ⁿ[161], ^o[162], ^p[163], ^q[164], ^r[165], ^s[166], ^t[167], ^u[20], ^v[168].

Compuesto	T / K	n_D	
		Experimental	Literatura
Dibutiléter	293,15	1,39914	1,39887 ^j 1,39925 ^l
	298,15	1,39673	1,39650 ^j 1,39646 ^k
	303,15	1,39449	1,39410 ^j
2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	293,15	1,43258	1,43268 ^m 1,43224 ^b
	298,15	1,43060	1,43039 ^m 1,43032 ⁿ
	303,15	1,42856	1,42802 ^b
Bencilamina	293,15	1,54361	1,5401 ^o 1,54380 ^p
	298,15	1,54123	1,5413 ^q
	303,15	1,53895	1,5393 ^r
Anilina	293,15	1,58656	1,5865 ^s 1,58660 ^t
	298,15	1,58378	1,58364 ^u 1,5836 ^v
	303,15	1,58109	1,58143 ^t

6.3.1. 1-Pentanol + *n*-Octano

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,39762	0,00000	1,39603	0,00000	1,39326	0,00000
0,1008	1,39810	-0,00038	1,39650	-0,00042	1,39375	-0,00042
0,2034	1,39885	-0,00058	1,39735	-0,00054	1,39459	-0,00057
0,3004	1,39972	-0,00066	1,39822	-0,00066	1,39551	-0,00067
0,3808	1,40055	-0,00067	1,39914	-0,00061	1,39644	-0,00063
0,4885	1,40189	-0,00056	1,40042	-0,00059	1,39786	-0,00050
0,5930	1,40328	-0,00045	1,40187	-0,00047	1,39930	-0,00042
0,6892	1,40471	-0,00031	1,40340	-0,00027	1,40083	-0,00026
0,7922	1,40630	-0,00022	1,40505	-0,00017	1,40260	-0,00008
0,8967	1,40818	0,00000	1,40702	0,00008	1,40461	0,00017
1,0000	1,41001	0,00000	1,40883	0,00000	1,40638	0,00000

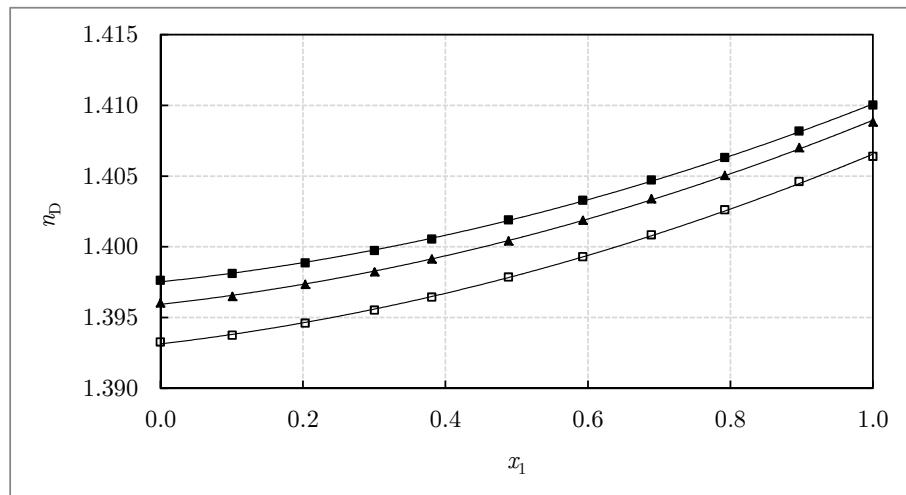
Cuadro 6.28.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano.

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$A_2/10^{-5}$	$\sigma/10^{-6}$	r^2
293,15	139752 ± 4	534 ± 17	723 ± 17	70	0,9998
298,15	139593 ± 4	560 ± 20	739 ± 19	81	0,9997
303,15	139313 ± 6	600 ± 30	740 ± 20	105	0,9996

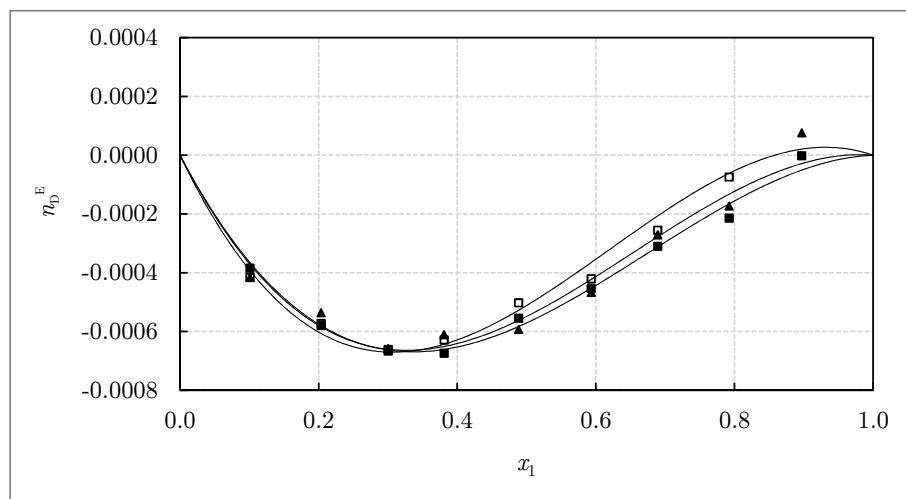
Cuadro 6.29.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano (puntos dados en el Cuadro 6.28).

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	-228 ± 3	218 ± 9	3,02	0,99684
298,15	-220 ± 6	238 ± 17	5,64	0,98859
303,15	-215 ± 8	290 ± 20	6,71	0,98321

Cuadro 6.30.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste *R-K* del n_D^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano (puntos dados en el Cuadro 6.28).



(a)



(b)

Figura 6.12.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano de:

(a) el índice de refracción $-n_D$ — y (b) del exceso del índice de refracción $-n_D^E$ — Puntos correspondientes a las temperaturas de: ■ 293,15 K, ▲ 298,15 K, □ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico o a al ajuste *R-K* para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.28, 6.29 y 6.30).

6.3.2. 1-Pentanol + Dibutiléter

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,39914	0,00000	1,39653	0,00000	1,39476	0,00000
0,1011	1,40010	0,00022	1,39756	0,00026	1,39576	0,00022
0,2030	1,40113	0,00044	1,39847	0,00033	1,39685	0,00045
0,3025	1,40209	0,00055	1,39953	0,00050	1,39789	0,00057
0,4010	1,40309	0,00064	1,40061	0,00063	1,39894	0,00065
0,5026	1,40418	0,00070	1,40175	0,00071	1,40007	0,00069
0,6023	1,40530	0,00072	1,40292	0,00074	1,40128	0,00072
0,7028	1,40652	0,00072	1,40413	0,00069	1,40256	0,00071
0,8011	1,40771	0,00061	1,40540	0,00059	1,40385	0,00060
0,9001	1,40893	0,00037	1,40669	0,00037	1,40517	0,00037
1,0000	1,41018	0,00000	1,40801	0,00000	1,40654	0,00000

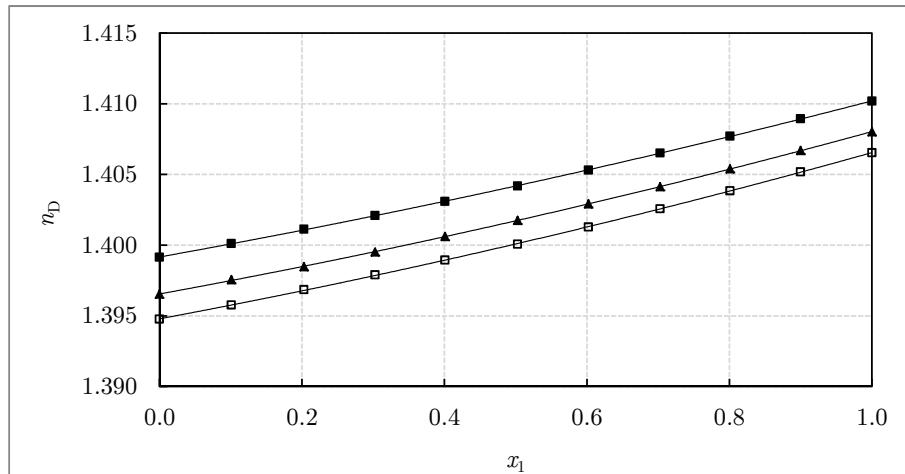
Cuadro 6.31.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter.

T/K	$A_0/10^{-6}$	$A_1/10^{-5}$	$A_2/10^{-5}$	$\sigma/10^{-6}$	r^2
293,15	1399160 ± 15	904 ± 7	199 ± 7	29	0,99995
298,15	1396550 ± 15	921 ± 7	227 ± 7	28	0,99996
303,15	1394790 ± 17	942 ± 8	233 ± 8	32	0,99995

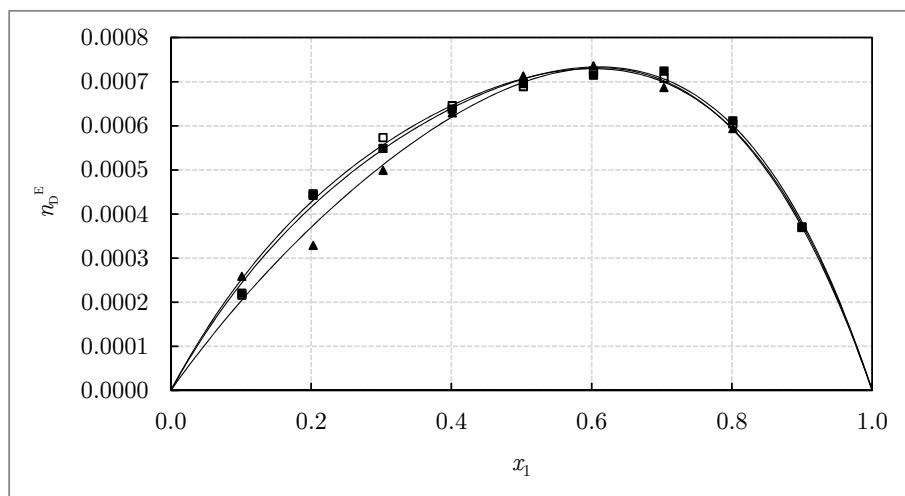
Cuadro 6.32.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter (puntos dados en el Cuadro 6.31).

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$A_2/10^{-5}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	282 ± 4	98 ± 7	101 ± 17	1,63	0,99947
298,15	288 ± 4	117 ± 11	—	3,58	0,99684
303,15	282 ± 3	87 ± 6	102 ± 14	1,91	0,99927

Cuadro 6.33.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter (puntos dados en el Cuadro 6.31).



(a)



(b)

Figura 6.13.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter de:

(a) el índice de refracción — n_D — y (b) del exceso del índice de refracción — n_D^E —.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ■ 293,15 K, ▲ 298,15 K, □ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico o a al ajuste $R-K$ para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.31, 6.32 y 6.33).

6.3.3. Dibutiléter + *n*-Octano

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,39792	0,00000	1,39551	0,00000	1,39283	0,00000
0,1014	1,39787	-0,00018	1,39555	-0,00011	1,39286	-0,00012
0,2033	1,39790	-0,00028	1,39554	-0,00027	1,39289	-0,00023
0,3060	1,39797	-0,00033	1,39564	-0,00032	1,39297	-0,00030
0,4052	1,39806	-0,00037	1,39574	-0,00036	1,39308	-0,00033
0,5063	1,39820	-0,00035	1,39587	-0,00037	1,39322	-0,00033
0,6002	1,39831	-0,00035	1,39605	-0,00033	1,39336	-0,00032
0,7036	1,39851	-0,00028	1,39622	-0,00030	1,39355	-0,00027
0,8029	1,39870	-0,00021	1,39644	-0,00022	1,39373	-0,00023
0,9003	1,39891	-0,00011	1,39664	-0,00015	1,39393	-0,00016
1,0000	1,39914	0,00000	1,39693	0,00000	1,39422	0,00000

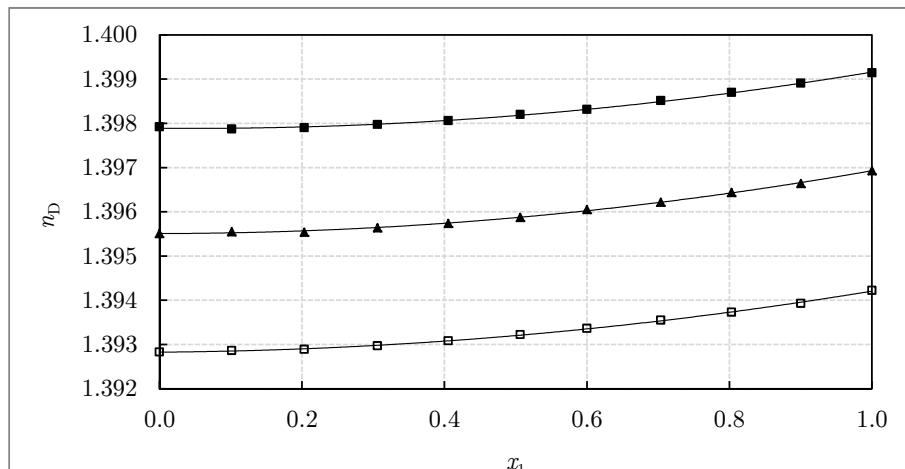
Cuadro 6.34.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

T/K	$A_0/10^{-6}$	$A_1/10^{-5}$	$A_2/10^{-5}$	$\sigma/10^{-6}$	r^2
293,15	1397890 ± 11	-13 ± 5	140 ± 5	20	0,9984
298,15	1395510 ± 10	2 ± 5	140 ± 5	19	0,9988
303,15	1392830 ± 8	12 ± 4	126 ± 3	14	0,9993

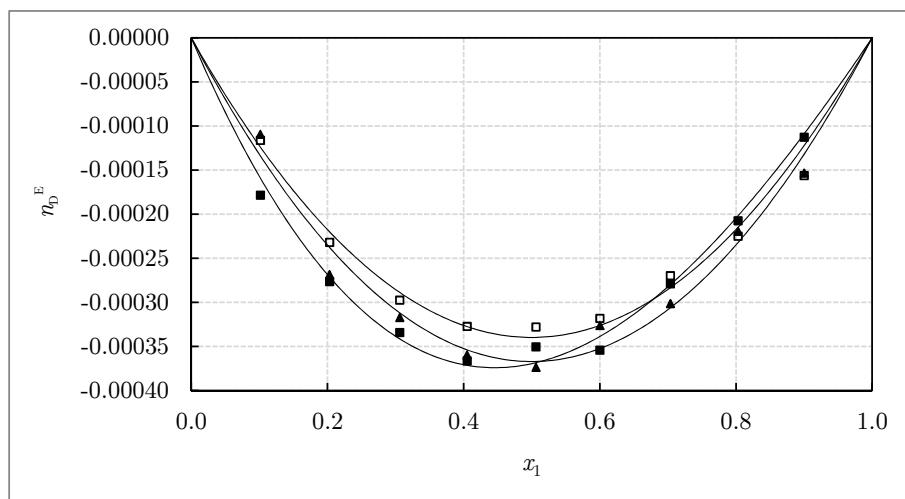
Cuadro 6.35.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano (puntos dados en el Cuadro 6.34).

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	-148 ± 2	33 ± 4	1,30	0,99839
298,15	-147 ± 2	—	1,85	0,99622
303,15	-136 ± 2	—	1,58	0,99678

Cuadro 6.36.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste *R-K* del n_D^E para el sistema (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano (puntos dados en el Cuadro 6.34).



(a)



(b)

Figura 6.14.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Dibutiléter** + (2) ***n*-Octano** de:

(a) el índice de refracción — n_D — y (b) del exceso del índice de refracción — n_D^E —.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ■ 293,15 K, ▲ 298,15 K, □ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico o a al ajuste $R-K$ para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.34, 6.35 y 6.36).

6.3.4. 1-Pentanol + 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,43261	0,00000	1,43064	0,00000	1,42856	0,00000
0,0505	1,43193	-0,00011	1,42997	-0,00010	1,42788	-0,00011
0,1002	1,43146	0,00001	1,42937	-0,00011	1,42730	-0,00010
0,1509	1,43055	-0,00026	1,42860	-0,00025	1,42650	-0,00027
0,1919	1,43009	-0,00017	1,42811	-0,00020	1,42594	-0,00029
0,2458	1,42915	-0,00036	1,42720	-0,00036	1,42507	-0,00041
0,2910	1,42853	-0,00031	1,42655	-0,00034	1,42437	-0,00044
0,3384	1,42761	-0,00049	1,42564	-0,00051	1,42357	-0,00051
0,3986	1,42655	-0,00054	1,42462	-0,00053	1,42252	-0,00056
0,4554	1,42556	-0,00050	1,42355	-0,00058	1,42152	-0,00053
0,4930	1,42479	-0,00055	1,42287	-0,00054	1,42074	-0,00060
0,5496	1,42358	-0,00060	1,42167	-0,00059	1,41961	-0,00057
0,5931	1,42269	-0,00053	1,42072	-0,00058	1,41859	-0,00064
0,6455	1,42136	-0,00062	1,41943	-0,00064	1,41740	-0,00060
0,6979	1,42001	-0,00063	1,41813	-0,00061	1,41598	-0,00069
0,7424	1,41876	-0,00065	1,41684	-0,00067	1,41483	-0,00062
0,7959	1,41720	-0,00061	1,41532	-0,00060	1,41331	-0,00054
0,8372	1,41587	-0,00059	1,41408	-0,00050	1,41209	-0,00043
0,8679	1,41489	-0,00051	1,41309	-0,00043	1,41112	-0,00034
0,8987	1,41387	-0,00040	1,41208	-0,00032	1,41004	-0,00030
0,9225	1,41301	-0,00033	1,41122	-0,00026	1,40916	-0,00026
0,9488	1,41205	-0,00023	1,41023	-0,00019	1,40815	-0,00021
0,9793	1,41089	-0,00008	1,40903	-0,00009	1,40700	-0,00006
1,0000	1,41003	0,00000	1,40819	0,00000	1,40613	0,00000

Cuadro 6.37.: Índice de refracción (n) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano.

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-4}$	$A_2/10^{-4}$	$\sigma/10^{-6}$	r^2
293,15	143231 ± 5	-86 ± 2	-134 ± 2	183	0,9994
298,15	143032 ± 5	-86 ± 2	-132 ± 2	189	0,9994
303,15	142821 ± 5	-86 ± 2	-131 ± 2	209	0,9992

Cuadro 6.38.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano (puntos dados en el Cuadro 6.37).

T/ K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	-241 ± 6	-182 ± 16	6,99	0,97860
298,15	-244 ± 4	-145 ± 10	4,51	0,99087
303,15	-250 ± 2	-104 ± 5	4,09	0,99259

Cuadro 6.39.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **1-Pentanol** + (2) **2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano** (puntos dados en el Cuadro 6.37).

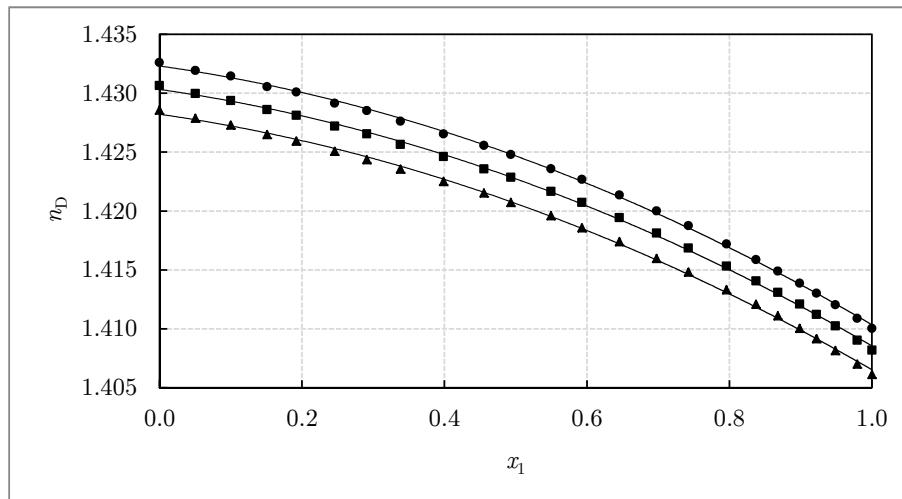


Figura 6.15.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **1-Pentanol** + (2) **2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano** del índice de refracción (n_D). No se representa en este caso el exceso del índice de refracción (n_D^E) dado que está cerca del límite de precisión del aparato y los puntos presentan una dispersión mayor de lo deseable, respecto de la curva de ajuste. Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.37 y 6.38).

6.3.5. 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + *n*-Octano

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,39765	0,00000	1,39520	0,00000	1,39289	0,00000
0,0503	1,39931	-0,00070	1,39695	-0,00064	1,39462	-0,00068
0,1003	1,40112	-0,00115	1,39870	-0,00118	1,39647	-0,00114
0,1515	1,40311	-0,00139	1,40070	-0,00144	1,39849	-0,00140
0,2061	1,40520	-0,00160	1,40280	-0,00166	1,40062	-0,00161
0,2450	1,40675	-0,00163	1,40434	-0,00172	1,40214	-0,00171
0,3050	1,40909	-0,00166	1,40674	-0,00172	1,40454	-0,00172
0,3569	1,41114	-0,00158	1,40873	-0,00172	1,40652	-0,00175
0,4054	1,41274	-0,00176	1,41058	-0,00168	1,40839	-0,00170
0,4487	1,41441	-0,00163	1,41217	-0,00165	1,41000	-0,00167
0,5043	1,41630	-0,00166	1,41419	-0,00158	1,41207	-0,00157
0,5537	1,41824	-0,00137	1,41588	-0,00157	1,41378	-0,00155
0,5963	1,41949	-0,00151	1,41730	-0,00155	1,41522	-0,00152
0,6473	1,42126	-0,00135	1,41915	-0,00133	1,41697	-0,00142
0,6930	1,42285	-0,00116	1,42079	-0,00111	1,41858	-0,00124
0,7515	1,42478	-0,00097	1,42266	-0,00101	1,42070	-0,00091
0,8067	1,42684	-0,00050	1,42481	-0,00048	1,42296	-0,00027
0,8475	1,42807	-0,00042	1,42605	-0,00040	1,42386	-0,00054
0,8941	1,42946	-0,00030	1,42747	-0,00027	1,42556	-0,00015
0,9470	1,43105	-0,00012	1,42902	-0,00015	1,42706	-0,00009
1,0000	1,43254	0,00000	1,43056	0,00000	1,42855	0,00000

Cuadro 6.40.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano.

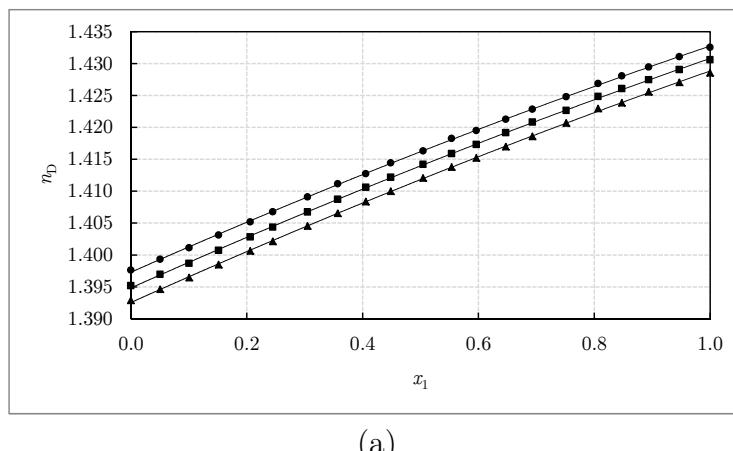
T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$A_2/10^{-4}$	$\sigma/10^{-6}$	r^2
293,15	139731 ± 4	4008 ± 17	-464 ± 17	144	0,9998
298,15	139485 ± 4	4049 ± 18	-454 ± 18	156	0,9998
303,15	139256 ± 4	4080 ± 20	-449 ± 19	170	0,9998

Cuadro 6.41.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano (puntos dados en el Cuadro 6.40).

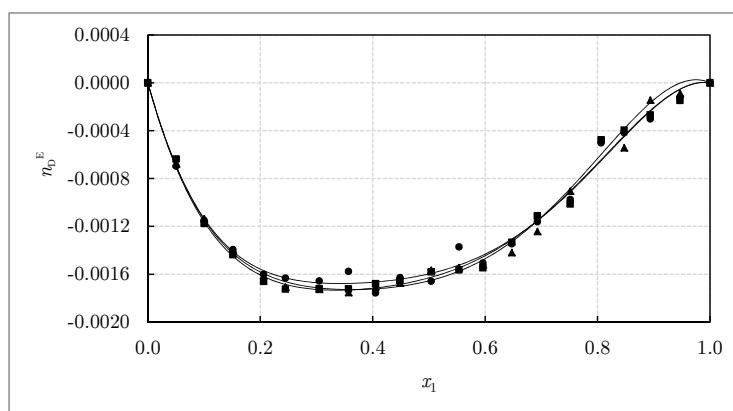
6.3 Índices de Refracción

T / K	$A_0 / 10^{-5}$	$A_1 / 10^{-4}$	$A_2 / 10^{-4}$	$A_3 / 10^{-4}$	$\sigma / 10^{-5}$	r^2
293,15	-639 ± 6	22 ± 2	-17 ± 3	66 ± 6	7,76	0,99714
298,15	-652 ± 6	26 ± 2	-17 ± 3	63 ± 6	7,02	0,99775
303,15	-662 ± 9	24 ± 3	-8 ± 4	72 ± 9	10,65	0,99483

Cuadro 6.42.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano** + (2) ***n*-Octano** (puntos dados en el Cuadro 6.40).



(a)



(b)

Figura 6.16.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano** + (2) ***n*-Octano** de:

(a) el índice de refracción — n_D — y (b) del exceso del índice de refracción — n_D^E —.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico o a al ajuste $R-K$ para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.40, 6.41 y 6.42).

6.3.6. Anilina + Metanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,32852	0,00000	1,32639	0,00000	1,32431	0,00000
0,0528	1,35897	-0,00078	1,35694	-0,00053	1,35538	0,00008
0,1011	1,38391	-0,00067	1,38208	-0,00012	1,38083	0,00087
0,1512	1,40674	-0,00053	1,40485	0,00004	1,40373	0,00122
0,2019	1,42737	-0,00026	1,42550	0,00042	1,42425	0,00151
0,2499	1,44514	0,00030	1,44339	0,00115	1,44193	0,00206
0,3071	1,46340	0,00022	1,46138	0,00085	1,45974	0,00162
0,3541	1,47749	0,00075	1,47586	0,00181	1,47401	0,00239
0,4060	1,49132	0,00097	1,48891	0,00127	1,48607	0,00089
0,4543	1,50271	0,00079	1,50113	0,00195	1,49873	0,00204
0,4978	1,51233	0,00081	1,51100	0,00224	1,50847	0,00220
0,5461	1,52214	0,00076	1,52030	0,00169	1,51788	0,00178
0,6012	1,53306	0,00131	1,53051	0,00155	1,52834	0,00190
0,6529	1,54138	0,00068	1,53929	0,00140	1,53678	0,00142
0,6991	1,54946	0,00133	1,54649	0,00117	1,54421	0,00143
0,7476	1,55609	0,00066	1,55384	0,00123	1,55125	0,00119
0,7979	1,56346	0,00097	1,56081	0,00115	1,55839	0,00128
0,8454	1,56942	0,00068	1,56691	0,00101	1,56449	0,00114
0,9026	1,57619	0,00043	1,57367	0,00075	1,57114	0,00078
0,9481	1,58144	0,00043	1,57872	0,00056	1,57630	0,00071
1,0000	1,58664	0,00000	1,58379	0,00000	1,58122	0,00000

Cuadro 6.43.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol.

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-3}$	$A_2/10^{-3}$	$A_3/10^{-4}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	133023 ± 33	569 ± 3	-496 ± 7	185 ± 5	96	0,99987
298,15	132806 ± 32	572 ± 3	-503 ± 7	188 ± 4	94	0,99987
303,15	133486 ± 42	574 ± 4	-512 ± 9	195 ± 6	121	0,99979

Cuadro 6.44.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol (puntos dados en el Cuadro 6.43).

T / K	$A_0 / 10^{-5}$	$A_1 / 10^{-4}$	$A_2 / 10^{-4}$	$A_3 / 10^{-4}$	$\sigma / 10^{-5}$	r^2
293,15	399 ± 19	14 ± 7	-66 ± 9	117 ± 19	23	0,9299
298,15	720 ± 20	-18 ± 8	-68 ± 9	140 ± 20	24	0,9705
303,15	780 ± 20	—	—	—	36	0,9555

Cuadro 6.45.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **Anilina** + (2) **Metanol** (puntos dados en el Cuadro 6.43).

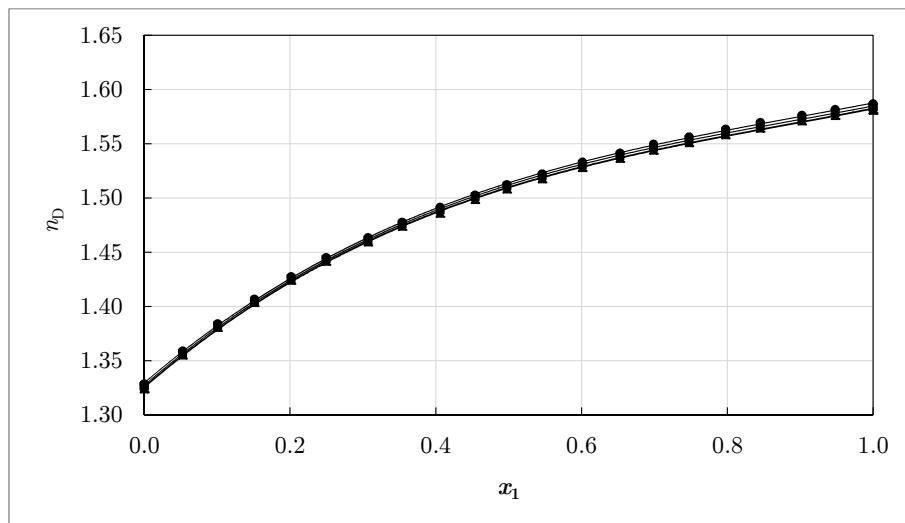


Figura 6.17.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Anilina** + (2) **Metanol** del índice de refracción (n_D).

No se representa en este caso el exceso del índice de refracción (n_D^E) dado que está cerca del límite de precisión del aparato y los puntos presentan una dispersión mayor de lo deseable, respecto de la curva de ajuste.:

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.43 y 6.44).

6.3.7. Anilina + 1-Propanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,38513	0,00000	1,38309	0,00000	1,38101	0,00000
0,0479	1,39733	-0,00021	1,39528	-0,00017	1,39320	-0,00012
0,1111	1,41298	-0,00039	1,41080	-0,00042	1,40876	-0,00027
0,1520	1,42262	-0,00067	1,42052	-0,00058	1,41845	-0,00042
0,1989	1,43334	-0,00106	1,43145	-0,00070	1,42931	-0,00058
0,2470	1,44442	-0,00104	1,44221	-0,00097	1,44013	-0,00074
0,2975	1,45537	-0,00139	1,45319	-0,00124	1,45104	-0,00105
0,3512	1,46704	-0,00138	1,46478	-0,00128	1,46267	-0,00101
0,3986	1,47692	-0,00151	1,47459	-0,00144	1,47251	-0,00111
0,4473	1,48687	-0,00158	1,48450	-0,00152	1,48239	-0,00118
0,4949	1,49660	-0,00140	1,49420	-0,00134	1,49196	-0,00111
0,5500	1,50708	-0,00168	1,50466	-0,00159	1,50249	-0,00126
0,6023	1,51729	-0,00140	1,51456	-0,00160	1,51250	-0,00113
0,6512	1,52617	-0,00156	1,52373	-0,00144	1,52146	-0,00115
0,6994	1,53499	-0,00145	1,53265	-0,00120	1,53035	-0,00092
0,7457	1,54332	-0,00129	1,54082	-0,00118	1,53848	-0,00092
0,7986	1,55236	-0,00135	1,54979	-0,00129	1,54738	-0,00107
0,8545	1,56224	-0,00084	1,55968	-0,00075	1,55720	-0,00058
0,8950	1,56918	-0,00054	1,56657	-0,00048	1,56406	-0,00032
0,9452	1,57744	-0,00033	1,57478	-0,00029	1,57219	-0,00021
1,0000	1,58636	0,00000	1,58364	0,00000	1,58094	0,00000

Cuadro 6.46.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-4}$	$A_2/10^{-4}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	$1,38595 \pm 0,00011$	2463 ± 5	-465 ± 5	41	0,99996
298,15	$1,38395 \pm 0,00012$	2454 ± 5	-464 ± 5	42	0,99996
303,15	$1,38184 \pm 0,00011$	2458 ± 5	-473 ± 5	40	0,99996

Cuadro 6.47.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol (puntos dados en el Cuadro 6.46).

T / K	$A_0 / 10^{-5}$	$A_1 / 10^{-5}$	$\sigma / 10^{-5}$	r^2
293,15	-636 ± 7	-101 ± 18	12	0,9917
298,15	-593 ± 7	-123 ± 17	11	0,9911
303,15	-464 ± 6	-91 ± 16	11	0,9867

Cuadro 6.48.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **Anilina** + (2) **1-Propanol** (puntos dados en el Cuadro 6.46).

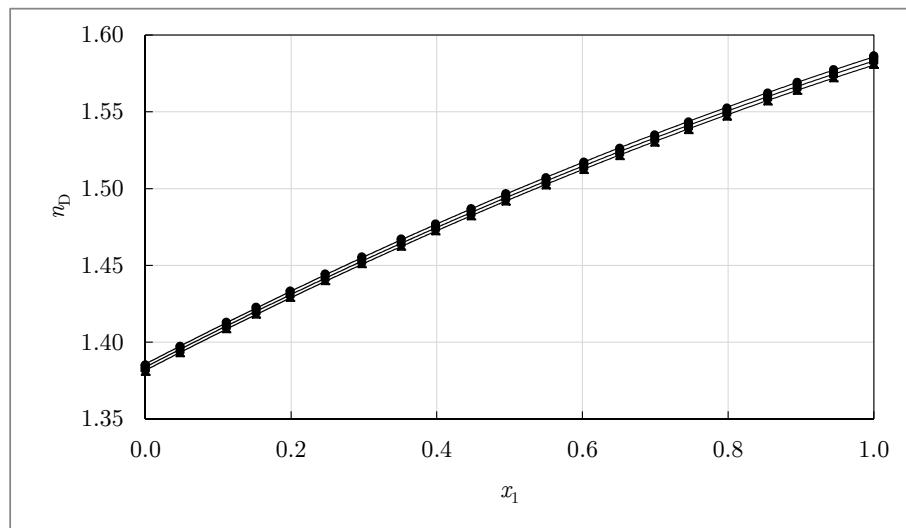


Figura 6.18.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Anilina** + (2) **1-Propanol** del índice de refracción (n_D).

No se representa en este caso el exceso del índice de refracción (n_D^E) dado que está cerca del límite de precisión del aparato y los puntos presentan una dispersión mayor de lo deseable, respecto de la curva de ajuste.:

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.46 y 6.47).

6.3.8. Anilina + 1-Pentanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,41000	0,00000	1,40800	0,00000	1,40596	0,00000
0,0514	1,41763	-0,00054	1,41560	-0,00053	1,41352	-0,00053
0,1004	1,42504	-0,00100	1,42301	-0,00095	1,42089	-0,00096
0,1549	1,43337	-0,00152	1,43129	-0,00149	1,42912	-0,00150
0,2020	1,44063	-0,00199	1,43851	-0,00195	1,43634	-0,00193
0,2477	1,44793	-0,00226	1,44579	-0,00221	1,44353	-0,00225
0,3011	1,45645	-0,00268	1,45431	-0,00259	1,45198	-0,00266
0,3505	1,46464	-0,00287	1,46240	-0,00284	1,46008	-0,00286
0,4031	1,47341	-0,00309	1,47113	-0,00306	1,46881	-0,00305
0,4466	1,48081	-0,00322	1,47848	-0,00321	1,47615	-0,00317
0,5034	1,49066	-0,00331	1,48826	-0,00332	1,48594	-0,00323
0,5458	1,49814	-0,00334	1,49568	-0,00338	1,49329	-0,00332
0,5992	1,50770	-0,00333	1,50515	-0,00341	1,50275	-0,00333
0,6458	1,51621	-0,00324	1,51372	-0,00322	1,51128	-0,00315
0,7039	1,52722	-0,00288	1,52455	-0,00300	1,52205	-0,00294
0,7492	1,53575	-0,00275	1,53314	-0,00278	1,53061	-0,00271
0,8021	1,54608	-0,00234	1,54353	-0,00226	1,54089	-0,00227
0,8535	1,55630	-0,00189	1,55362	-0,00189	1,55101	-0,00184
0,8998	1,56558	-0,00150	1,56294	-0,00143	1,56032	-0,00135
0,9472	1,57551	-0,00077	1,57276	-0,00078	1,57005	-0,00076
1,0000	1,58668	0,00000	1,58390	0,00000	1,58112	0,00000

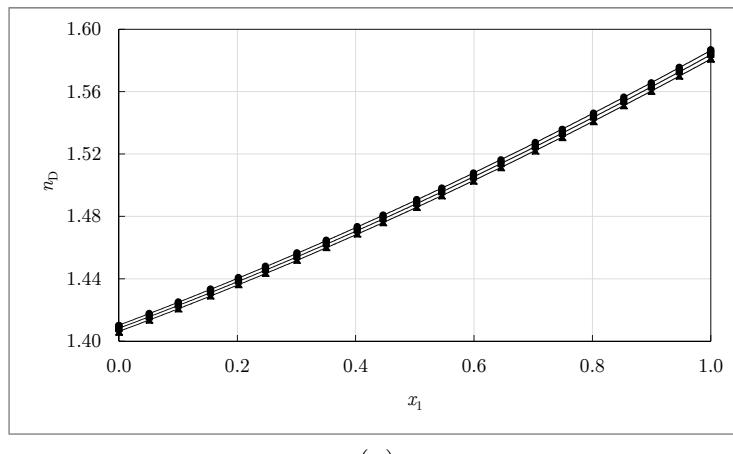
Cuadro 6.49.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol.

T/K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-4}$	$A_2/10^{-4}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	141031 ± 5	1429 ± 2	331 ± 2	17	0,999991
298,15	140836 ± 5	1420 ± 2	332 ± 2	19	0,999989
303,15	140629 ± 5	1415 ± 2	331 ± 2	17	0,999991

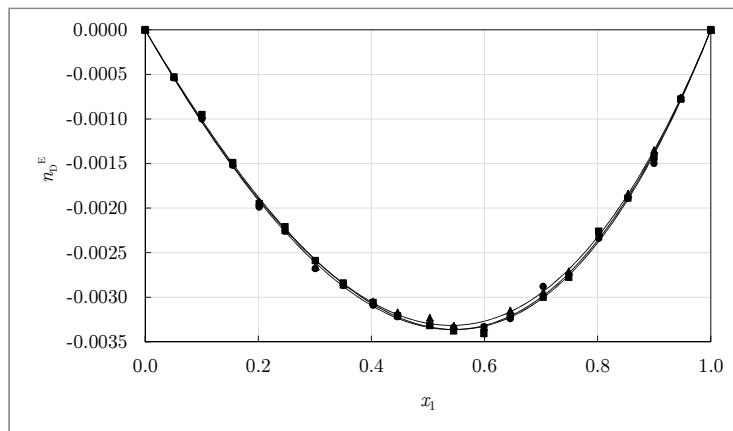
Cuadro 6.50.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol (puntos dados en el Cuadro 6.49).

T / K	$A_0 / 10^{-5}$	$A_1 / 10^{-5}$	$\sigma / 10^{-5}$	r^2
293,15	-1335 ± 3	-235 ± 8	49	0,9997
298,15	-1332 ± 2	-267 ± 7	42	0,9997
303,15	-1317 ± 2	-224 ± 6	37	0,9998

Cuadro 6.51.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **Anilina** + (2) **1-Pentanol** (puntos dados en el Cuadro 6.49).



(a)



(b)

Figura 6.19.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Anilina** + (2) **1-Pentanol** de:

(a) el índice de refracción — n_D — y (b) del exceso del índice de refracción — n_D^E —.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico o a al ajuste $R-K$ para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.49, 6.50 y 6.51).

6.3.9. Bencilamina + Metanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,32920	0,00000	1,32688	0,00000	1,32485	0,00000
0,0500	1,35930	0,00167	1,35672	0,00144	1,35300	-0,00022
0,1009	1,38411	0,00224	1,38261	0,00312	1,38083	0,00341
0,1484	1,40509	0,00393	1,40271	0,00394	1,40200	0,00530
0,2017	1,42686	0,00706	1,42425	0,00685	1,42314	0,00780
0,2502	1,44126	0,00673	1,43893	0,00680	1,43600	0,00593
0,3056	1,46093	0,01169	1,45872	0,01186	1,45549	0,01070
0,3485	1,46711	0,00775	1,46470	0,00772	1,46200	0,00708
0,4048	1,48127	0,01004	1,47876	0,00990	1,47491	0,00811
0,4472	1,48728	0,00802	1,48450	0,00761	1,48200	0,00716
0,5012	1,49672	0,00819	1,49429	0,00812	1,49200	0,00787
0,5494	1,50312	0,00710	1,50041	0,00675	1,49800	0,00637
0,6078	1,51062	0,00639	1,50904	0,00715	1,50582	0,00595
0,6383	1,51461	0,00641	1,51140	0,00554	1,50900	0,00516
0,7011	1,52066	0,00491	1,51905	0,00563	1,51643	0,00502
0,7501	1,52608	0,00495	1,52268	0,00388	1,52000	0,00320
0,7956	1,52902	0,00325	1,52755	0,00410	1,52487	0,00343
0,8480	1,53423	0,00350	1,53077	0,00235	1,52900	0,00258
0,8877	1,53600	0,00176	1,53476	0,00282	1,53158	0,00163
0,9509	1,54122	0,00178	1,53772	0,00057	1,53500	-0,00016
1,0000	1,54319	0,00000	1,54090	0,00000	1,53892	0,00000

Cuadro 6.52.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol.

T/K	$A_0/10^{-4}$	$A_1/10^{-3}$	$A_2/10^{-3}$	$A_3/10^{-3}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	13312 ± 5	580 ± 5	-621 ± 11	255 ± 8	160	0,9995
298,15	13291 ± 6	579 ± 5	-618 ± 12	254 ± 8	169	0,9994
303,15	13379 ± 6	578 ± 5	-622 ± 13	257 ± 8	182	0,9993

Cuadro 6.53.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol (puntos dados en el Cuadro 6.52).

T / K	$A_0 / 10^{-4}$	$A_1 / 10^{-4}$	$\sigma / 10^{-4}$	r^2
293,15	(325 ± 7)	(-156 ± 19)	12	0,9671
298,15	(323 ± 7)	(-165 ± 18)	12	0,9674
303,15	(295 ± 7)	(-188 ± 17)	11	0,9664

Cuadro 6.54.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **Bencilamina** + (2) **Metanol** (puntos dados en el Cuadro 6.52).

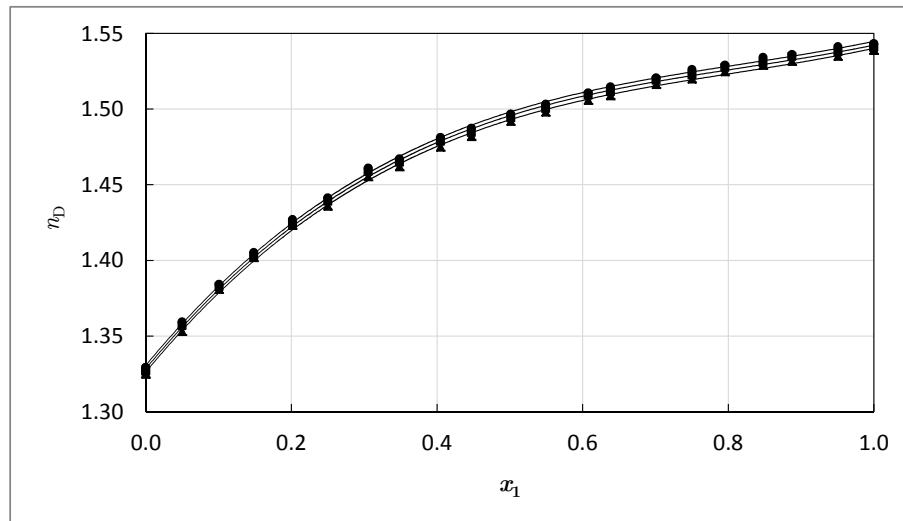


Figura 6.20.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Bencilamina** + (2) **Metanol** del índice de refracción (n_D).

No se representa en este caso el exceso del índice de refracción (n_D^E) dado que está cerca del límite de precisión del aparato y los puntos presentan una dispersión mayor de lo deseable, respecto de la curva de ajuste.:

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.52 y 6.53).

6.3.10. Bencilamina + 1-Propanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,38562	0,00000	1,38305	0,00000	1,38103	0,00000
0,0503	1,39810	0,00055	1,39550	0,00051	1,39349	0,00056
0,1000	1,40987	0,00115	1,40736	0,00118	1,40520	0,00112
0,1504	1,42108	0,00160	1,41822	0,00126	1,41608	0,00125
0,2001	1,43199	0,00241	1,42942	0,00236	1,42732	0,00241
0,2511	1,44175	0,00232	1,43937	0,00243	1,43718	0,00242
0,2983	1,45086	0,00272	1,44842	0,00277	1,44631	0,00285
0,3491	1,45996	0,00287	1,45760	0,00299	1,45539	0,00299
0,3977	1,46835	0,00307	1,46591	0,00310	1,46371	0,00313
0,4491	1,47666	0,00310	1,47431	0,00320	1,47207	0,00321
0,4993	1,48464	0,00334	1,48216	0,00330	1,47980	0,00321
0,5495	1,49182	0,00311	1,48942	0,00313	1,48714	0,00314
0,5997	1,49884	0,00301	1,49647	0,00305	1,49410	0,00298
0,6468	1,50485	0,00261	1,50256	0,00271	1,50033	0,00280
0,6989	1,51147	0,00241	1,50936	0,00268	1,50685	0,00250
0,7552	1,51817	0,00203	1,51594	0,00218	1,51356	0,00215
0,7994	1,52323	0,00176	1,52096	0,00185	1,51853	0,00177
0,8506	1,52878	0,00134	1,52648	0,00139	1,52411	0,00139
0,8984	1,53379	0,00097	1,53154	0,00107	1,52905	0,00095
0,9485	1,53877	0,00052	1,53644	0,00052	1,53406	0,00053
1,0000	1,54364	0,00000	1,54132	0,00000	1,53893	0,00000

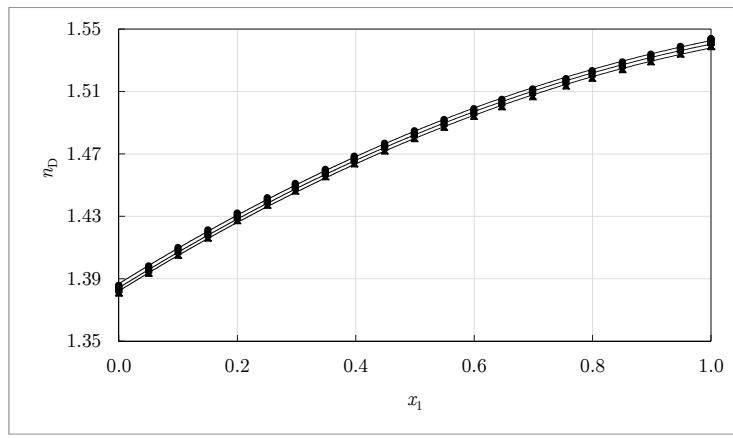
Cuadro 6.55.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol.

T/K	$A_0/10^{-4}$	$A_1/10^{-4}$	$A_2/10^{-4}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	13871 ± 2	$0,2348 \pm 10$	-796 ± 10	78	0,9998
298,15	13844 ± 2	$0,2357 \pm 10$	-801 ± 9	75	0,9998
303,15	13824 ± 2	$0,2350 \pm 10$	-798 ± 9	77	0,9998

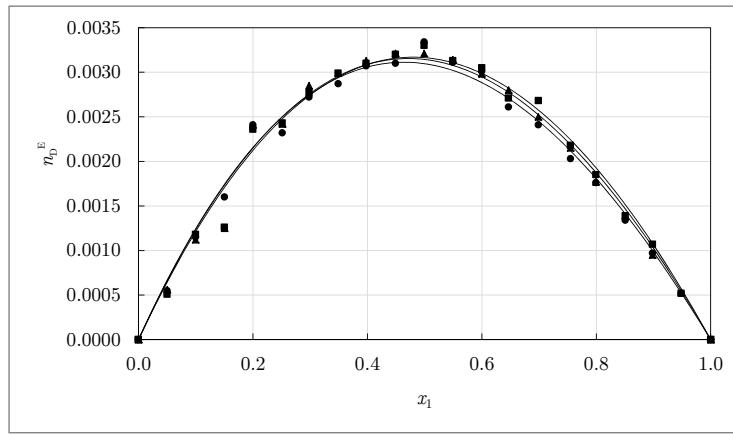
Cuadro 6.56.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol (puntos dados en el Cuadro 6.55).

T / K	$A_0/10^{-5}$	$A_1/10^{-5}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	(1238 ± 7)	(-182 ± 19)	12	0,9975
298,15	(1266 ± 8)	(-100 ± 20)	15	0,9966
303,15	(1257 ± 9)	(-150 ± 20)	15	0,9963

Cuadro 6.57.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **Bencilamina** + (2) **1-Propanol** (puntos dados en el Cuadro 6.55).



(a)



(b)

Figura 6.21.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Bencilamina** + (2) **1-Propanol** de:

(a) el índice de refracción — n_D — y (b) del exceso del índice de refracción — n_D^E —.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico o a al ajuste $R-K$ para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.55, 6.56 y 6.56).

6.3.11. Bencilamina + 1-Pentanol

x_1	$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E	n_D	n_D^E
0,0000	1,40989	0,00000	1,40794	0,00000	1,40597	0,00000
0,0504	1,41706	0,00005	1,41515	0,00013	1,41324	0,00021
0,1009	1,42443	0,00034	1,42245	0,00038	1,42048	0,00042
0,1516	1,43171	0,00055	1,42971	0,00059	1,42770	0,00063
0,2014	1,43869	0,00061	1,43664	0,00064	1,43459	0,00067
0,2502	1,44573	0,00092	1,44361	0,00090	1,44142	0,00082
0,3018	1,45288	0,00098	1,45077	0,00102	1,44867	0,00104
0,3520	1,45989	0,00115	1,45779	0,00122	1,45555	0,00113
0,4009	1,46663	0,00125	1,46439	0,00121	1,46225	0,00124
0,4515	1,47359	0,00138	1,47134	0,00136	1,46909	0,00130
0,5039	1,48051	0,00126	1,47828	0,00129	1,47597	0,00121
0,5510	1,48692	0,00138	1,48458	0,00133	1,48234	0,00134
0,6001	1,49337	0,00130	1,49092	0,00118	1,48874	0,00126
0,6522	1,50029	0,00133	1,49783	0,00123	1,49552	0,00121
0,7022	1,50647	0,00094	1,50410	0,00095	1,50179	0,00096
0,7501	1,51275	0,00096	1,51041	0,00102	1,50805	0,00100
0,8014	1,51923	0,00075	1,51688	0,00084	1,51444	0,00077
0,8508	1,52549	0,00062	1,52301	0,00060	1,52062	0,00060
0,9026	1,53190	0,00035	1,52951	0,00046	1,52701	0,00037
0,9487	1,53766	0,00020	1,53519	0,00025	1,53273	0,00022
1,0000	1,54400	0,00000	1,54146	0,00000	1,53901	0,00000

Cuadro 6.58.: Índice de refracción (n_D) y su exceso (n_D^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol.

T/K	$A_0/10^{-4}$	$A_1/10^{-4}$	$\sigma/10^{-5}$	r^2
293,15	$1,4118 \pm 2$	1341 ± 4	110	0,9993
298,15	$1,4098 \pm 2$	1335 ± 3	107	0,9994
303,15	$1,4079 \pm 2$	1330 ± 3	105	0,9994

Cuadro 6.59.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol (puntos dados en el Cuadro 6.58).

T / K	$A_0 / 10^{-5}$	$\sigma / 10^{-5}$	r^2
293,15	506 ± 6	10,9	0,9876
298,15	506 ± 4	7,7	0,9937
303,15	499 ± 4	6,7	0,9952

Cuadro 6.60.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) **Bencilamina** + (2) **1-Pentanol** (puntos dados en el Cuadro 6.58).

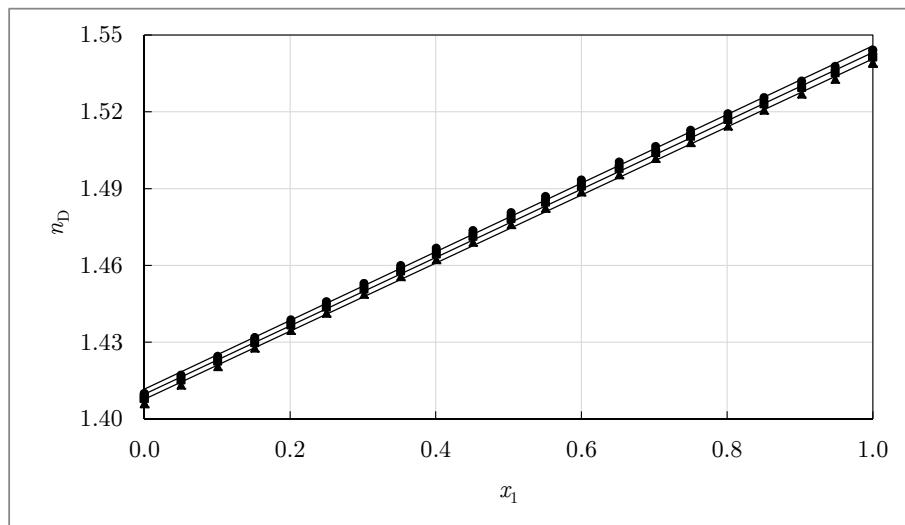


Figura 6.22.: Representación a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema (1) **Bencilamina** + (2) **1-Pentanol** del índice de refracción (n_D).

No se representa en este caso el exceso del índice de refracción (n_D^E) dado que está cerca del límite de precisión del aparato y los puntos presentan una dispersión mayor de lo deseable, respecto de la curva de ajuste.:

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondientes al ajuste polinómico para cada temperatura (véanse los Cuadros 6.58 y 6.59).

6.4. Densidades y Velocidades del Sonido.

A continuación se expondrán los datos relativos a los sistemas caracterizados con el equipo de determinación de Densidades y Velocidades del Sonido, explicado en el Capítulo 4 en la página 99. Como en las secciones anteriores, los valores de los líquidos puros han sido determinados más de una vez para cada compuesto a cada temperatura y, por ello, el valor reflejado en el Cuadro 6.27 es el correspondiente promedio.

Cuadro 6.61.: Densidades (ρ) y velocidades del sonido (u) de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[169], ^b[170], ^c[171], ^d[172], ^e[173], ^f[174], ^g[148], ^h[175], ⁱ[176], ^j[177], ^k[178], ^l[112], ^m[179], ⁿ[180], ^o[181], ^p[182], ^q[183], ^r[184], ^s[185], ^t[186].

Compuesto	T / K	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		$u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Metanol	293,15	0,79191	0,79151 ^a 0,791243 ^d	1119,08	1118,83 ^d 1119 ^g
	298,15	0,78701	0,78682 ^a 0,78663 ^b	1102,12	1102,68 ^e 1101,9 ^f
	303,15	0,78259	0,78206 ^a 0,781813 ^d	1086,56	1085,99 ^d 1086,37 ^e
1-Propanol	293,15	0,80352	0,80359 ⁱ 0,80364 ^k	1222,45	1223 ⁱ 1222,98 ^l
	298,15	0,79946	0,79954 ^b 0,79991 ^c	1205,09	1206 ⁱ 1205,93 ^j
	303,15	0,79547	0,79555 ⁱ 0,79548 ^k	1188,59	1189 ⁱ 1189,26 ^j
1-Pentanol	293,15	0,81454	0,814738 ^h 0,8142 ^g	1292,38	1292,52 ^h 1292 ^g
	298,15	0,81084	0,81098 ^b 0,81097 ^c	1275,29	1275,08 ^h 1276 ^g
	303,15	0,80724	0,807366 ^h 0,8070 ^g	1259,01	1258,46 ^h 1259 ^g

Cuadro 6.61.: Densidades (ρ) y velocidades del sonido (u) de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[169], ^b[170], ^c[171], ^d[172], ^e[173], ^f[174], ^g[148], ^h[175], ⁱ[176], ^j[177], ^k[178], ^l[112], ^m[179], ⁿ[180], ^o[181], ^p[182], ^q[183], ^r[184], ^s[185], ^t[186].

Compuesto	T / K	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		$u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Bencilamina	293,15	0,98238	—	1580,08	—
	298,15	0,97809	0,981 ^m 0,978337 ⁿ	1559,93	—
	303,15	0,97370	0,9737 ^o 0,9732 ^p	1539,85	1579 ^q [302,65 K]
Anilina	293,15	—	1,02104 ^r 1,021702 ^s	—	1651,3 ^t 1657,0 ^s
	298,15	1,01730	1,01710 ^r 1,017406 ^s	1639,23	1632,8 ^t 1638,6 ^s
	303,15	—	1,01284 ^r 1,013045 ^s	—	1614,5 ^t 1619,2 ^s

6.4.1. Anilina + Metanol

x_1	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0000	0,78682	0,0000	1101,94
0,0500	0,83309	-0,2949	1163,47
0,1008	0,87385	-0,5141	1218,13
0,1503	0,90854	-0,6684	1265,32
0,2003	0,93948	-0,7823	1307,75
0,2499	0,96668	-0,8598	1345,78
0,3029	0,99250	-0,9096	1381,85
0,3493	1,01286	-0,9361	1410,88
0,4023	1,03389	-0,9497	1441,07
0,4492	1,05043	-0,9276	1464,86
0,5024	1,06765	-0,8989	1489,82
0,5496	1,08154	-0,8588	1510,11
0,6024	1,09577	-0,8032	1530,91
0,6511	1,10771	-0,7363	1548,52
0,6976	1,11831	-0,6686	1564,02
0,7490	1,12895	-0,5729	1579,61
0,7997	1,13874	-0,4778	1593,89
0,8484	1,14741	-0,3760	1606,55
0,8994	1,15579	-0,2586	1618,60
0,9498	1,16344	-0,1325	1629,46
1,0000	1,17052	0,0000	1639,21

Cuadro 6.62.: Densidad (ρ), volumen de exceso molar (V_m^E) y velocidad del sonido (u) a 298,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol.

T / K	Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	σ	r^2
298,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-3,597 ($\pm 0,004$)	1,389 ($\pm 0,014$)	-0,980 ($\pm 0,016$)	0,57 ($\pm 0,04$)	0,0043	0,99997

Cuadro 6.63.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste R - K de las diferentes propiedades de exceso para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol (puntos dados en el Cuadro 6.62).

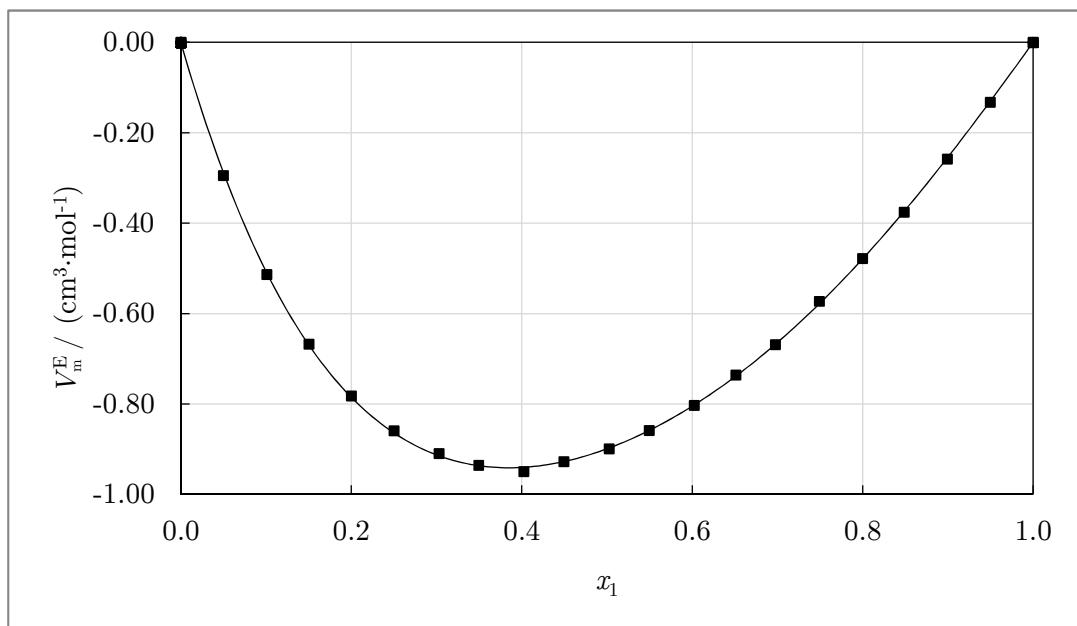


Figura 6.23.: Representación del volumen de exceso molar (V_m^E) a 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol.

Línea continua correspondiente al ajuste $R-K$, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.62 y 6.63).

6.4.2. Anilina + 1-Propanol

x_1	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0000	0,79941	0,0000	1205,11
0,0498	0,82355	-0,1729	1232,76
0,1002	0,84714	-0,3098	1259,27
0,1502	0,86986	-0,4215	1284,51
0,1996	0,89140	-0,4874	1308,11
0,2495	0,91252	-0,5359	1331,43
0,2995	0,93323	-0,5796	1354,55
0,3493	0,95318	-0,5997	1377,00
0,4002	0,97312	-0,6167	1399,88
0,4506	0,99211	-0,6042	1421,74
0,4997	1,01034	-0,5990	1443,19
0,5500	1,02832	-0,5679	1464,53
0,5985	1,04535	-0,5401	1485,02
0,6482	1,06226	-0,4964	1505,57
0,6999	1,07946	-0,4479	1526,66
0,7522	1,09638	-0,3888	1547,59
0,7998	1,11136	-0,3270	1566,63
0,8492	1,12653	-0,2564	1585,02
0,9006	1,14191	-0,1750	1604,02
0,9502	1,15636	-0,0904	1621,91
1,0000	1,17052	0,0000	1639,25

Cuadro 6.64.: Densidad (ρ), volumen de exceso molar (V_m^E) y velocidad del sonido (u) a 298,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.

T / K	Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	σ	r^2
298,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-2,372 ($\pm 0,003$)	0,736 ($\pm 0,013$)	-0,500 ($\pm 0,015$)	0,31 ($\pm 0,03$)	0,0040	0,99994

Cuadro 6.65.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ de las diferentes propiedades de exceso para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol (puntos dados en el Cuadro 6.64).

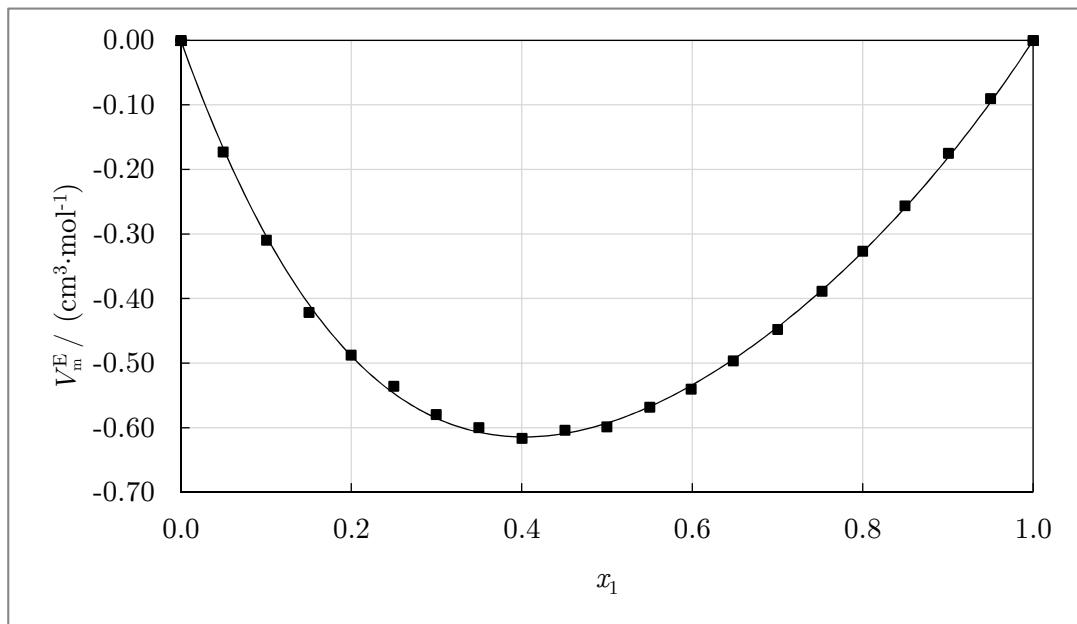


Figura 6.24.: Representación del volumen de exceso molar (V_m^E) a 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.

Línea continua correspondiente al ajuste $R-K$, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.64 y 6.65).

6.4.3. Anilina + 1-Pentanol

x_1	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0000	0,81081	0,0000	1275,30
0,0499	0,82649	-0,0591	1288,99
0,1001	0,84254	-0,1181	1302,67
0,1494	0,85842	-0,1571	1316,32
0,1996	0,87474	-0,1810	1330,25
0,2488	0,89107	-0,2128	1344,63
0,2996	0,90806	-0,2278	1359,73
0,3491	0,92480	-0,2310	1374,67
0,3990	0,94200	-0,2390	1392,41
0,4530	0,96091	-0,2437	1437,52
0,4991	0,97732	-0,2456	1425,02
0,5512	0,99601	-0,2311	1443,78
0,5991	1,01357	-0,2264	1461,83
0,6515	1,03306	-0,2145	1482,43
0,6987	1,05078	-0,1915	1501,61
0,7487	1,06987	-0,1667	1522,71
0,7995	1,08976	-0,1554	1545,25
0,8516	1,11013	-0,1080	1568,63
0,9007	1,12981	-0,0765	1591,52
0,9426	1,14692	-0,0526	1611,62
1,0000	1,17053	0,0000	1639,24

Cuadro 6.66.: Densidad (ρ), volumen de exceso molar (V_m^E) y velocidad del sonido (u) a 298,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol.

T / K	Propiedad	A_0	A_1	A_2	σ	r^2
298,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-0,965 ($\pm 0,004$)	0,209 ($\pm 0,008$)	-0,191 ($\pm 0,019$)	0,0051	0,99937

Cuadro 6.67.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ de las diferentes propiedades de exceso para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol (puntos dados en el Cuadro 6.66).

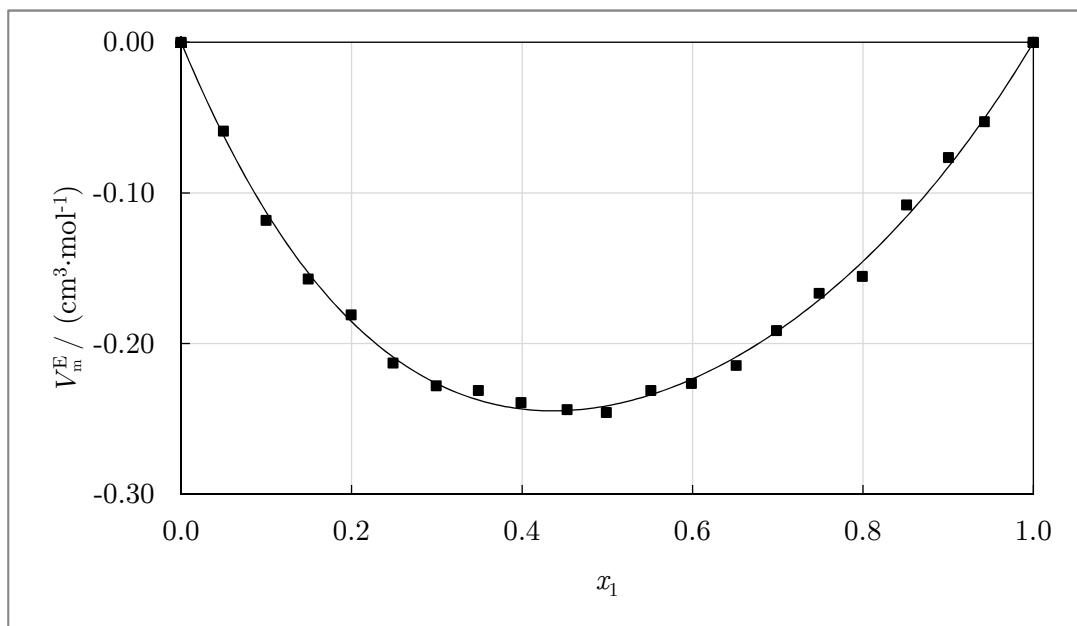


Figura 6.25.: Representación del volumen de exceso molar (V_m^E) a 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol.

Línea continua correspondiente al ajuste $R-K$, con 3 coeficientes (véanse los Cuadros 6.66 y 6.67).

6.4.4. Bencilamina + Metanol

$T = 293,15\text{ K}$			$T = 298,15\text{ K}$			$T = 303,15\text{ K}$		
x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0000	0,79191	1119,08	0,0000	0,78720	1102,29	0,0000	0,78259	1086,56
0,0502	0,82297	1185,35	0,0499	0,81807	1167,60	0,0502	0,81374	1152,02
0,0990	0,84806	1242,48	0,0997	0,84366	1225,26	0,1000	0,83923	1209,08
0,1501	0,86982	1294,76	0,1494	0,86497	1275,99	0,1496	0,86055	1259,47
0,1989	0,88761	1339,13	0,2002	0,88328	1321,18	0,1994	0,87850	1303,35
0,2519	0,90354	1380,08	0,2511	0,89868	1360,40	0,2476	0,89322	1340,39
0,2963	0,91501	1409,80	0,2996	0,91113	1392,40	0,2995	0,90658	1374,52
0,3499	0,92655	1440,11	0,3497	0,92202	1420,81	0,3470	0,91692	1401,15
0,3941	0,93479	1461,68	0,3971	0,93078	1443,42	0,3949	0,92581	1423,95
0,4493	0,94342	1484,21	0,4486	0,93865	1463,83	0,4474	0,93411	1445,27
0,5032	0,95063	1502,87	0,5001	0,93872	1464,01	0,5052	0,94186	1464,85
0,5487	0,95573	1516,04	0,5495	0,94581	1482,10	0,5534	0,94730	1478,47
0,5981	0,96060	1528,30	0,6006	0,95143	1496,41	0,6036	0,95215	1490,47
0,6459	0,96459	1538,38	0,6458	0,95677	1509,13	0,6499	0,95614	1500,13
0,6947	0,96823	1547,30	0,7030	0,96029	1518,47	0,7047	0,96007	1509,57
0,7488	0,97161	1555,56	0,7473	0,96454	1528,77	0,7530	0,96308	1516,67
0,7955	0,97418	1561,70	0,8030	0,96733	1535,43	0,8045	0,96589	1523,11
0,8499	0,97677	1567,74	0,8477	0,97037	1542,53	0,8541	0,96831	1528,52
0,8871	0,97838	1571,42	0,8877	0,97252	1547,44	0,8970	0,97010	1532,41
0,9415	0,98040	1575,98	0,9479	0,97421	1551,27	0,9515	0,97209	1536,60
1,0000	0,98230	1580,02	1,0000	0,97816	1559,67	1,0000	0,97366	1539,74

Cuadro 6.68.: Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol.

$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0502	-0,3906	0,0499	-0,3896	0,0502	-0,4027
0,0990	-0,7046	0,0997	-0,7111	0,1000	-0,7238
0,1501	-0,9628	0,1494	-0,9711	0,1496	-0,9903
0,1989	-1,1805	0,2002	-1,1856	0,1994	-1,2017
0,2519	-1,3443	0,2511	-1,3491	0,2476	-1,3614
0,2963	-1,4538	0,2996	-1,4631	0,2995	-1,4836
0,3499	-1,5261	0,3497	-1,5381	0,3470	-1,5540
0,3941	-1,5626	0,3971	-1,5712	0,3949	-1,5864
0,4493	-1,5590	0,4486	-1,5527	0,4474	-1,5856
0,5032	-1,5279	0,5001	-1,5385	0,5052	-1,5488
0,5487	-1,4663	0,5495	-1,4741	0,5534	-1,4844
0,5981	-1,3817	0,6006	-1,4105	0,6036	-1,3900
0,6459	-1,2717	0,6458	-1,2823	0,6499	-1,2911
0,6947	-1,1487	0,7030	-1,1357	0,7047	-1,1375
0,7488	-0,9811	0,7473	-0,9988	0,7530	-0,9852
0,7955	-0,8250	0,8030	-0,8075	0,8045	-0,8068
0,8499	-0,6245	0,8477	-0,6429	0,8541	-0,6262
0,8871	-0,4827	0,8877	-0,4835	0,8970	-0,4533
0,9415	-0,2557	0,9479	-0,2323	0,9515	-0,2178

Cuadro 6.69.: Volumen de exceso molar (V_m^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol.

x_1	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$	x_1	$\frac{\Delta\kappa_S}{\text{TPa}^{-1}}$	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$
0,0499	-72,45	39,5	-12,68	0,5495	-98,60	123,1	-12,23
0,0997	-114,06	71,3	-19,67	0,6006	-86,77	113,2	-11,58
0,1494	-136,79	96,3	-22,77	0,6458	-75,84	102,7	-11,22
0,2002	-147,53	115,5	-23,34	0,7030	-62,64	88,5	-10,90
0,2511	-150,04	129,0	-22,30	0,7473	-52,52	76,5	-10,59
0,2996	-147,20	136,9	-20,55	0,8030	-40,15	60,7	-9,91
0,3497	-140,79	140,8	-18,44	0,8477	-30,55	47,4	-8,91
0,3971	-132,34	140,7	-16,51	0,8877	-22,21	35,3	-7,53
0,4486	-121,17	136,8	-14,66	0,9479	-10,10	16,6	-4,28
0,5001	-110,19	131,3	-13,23				

Cuadro 6.70.: Excesos de: la compresibilidad isoentrópica (κ_S^E), la velocidad de sonido (u^E) y el coeficiente de expansión térmica a $p = \text{cte.}$ (α_p^E) a 298,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: **(1) Bencilamina + (2) Metanol.**

T / K	Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ	r^2
293,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-6,112 ($\pm 0,003$)	1,936 ($\pm 0,006$)	0,026 ($\pm 0,013$)	—	—	0,0035	0,999992
298,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-6,152 ($\pm 0,006$)	1,899 ($\pm 0,012$)	-0,33 ($\pm 0,03$)	—	—	0,0077	0,999963
	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	-441,3 ($\pm 0,7$)	445 (± 2)	-331 (± 7)	326 (± 6)	-226 (± 12)	0,674	0,999968
	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	525,5 ($\pm 0,2$)	-281,4 ($\pm 0,5$)	75,9 ($\pm 1,1$)	—	—	0,300	0,999993
	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$	-52,92 ($\pm 0,03$)	46,90 ($\pm 0,10$)	-133,1 ($\pm 0,3$)	64,3 ($\pm 0,3$)	-25,0 ($\pm 0,6$)	0,031	0,999997
303,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-6,210 ($\pm 0,002$)	1,979 ($\pm 0,004$)	-0,396 ($\pm 0,010$)	—	—	0,0027	0,999996

Cuadro 6.71.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ de las diferentes propiedades de exceso para el sistema **(1) Bencilamina + (2) Metanol** (puntos dados en los Cuadros 6.69 y 6.70).

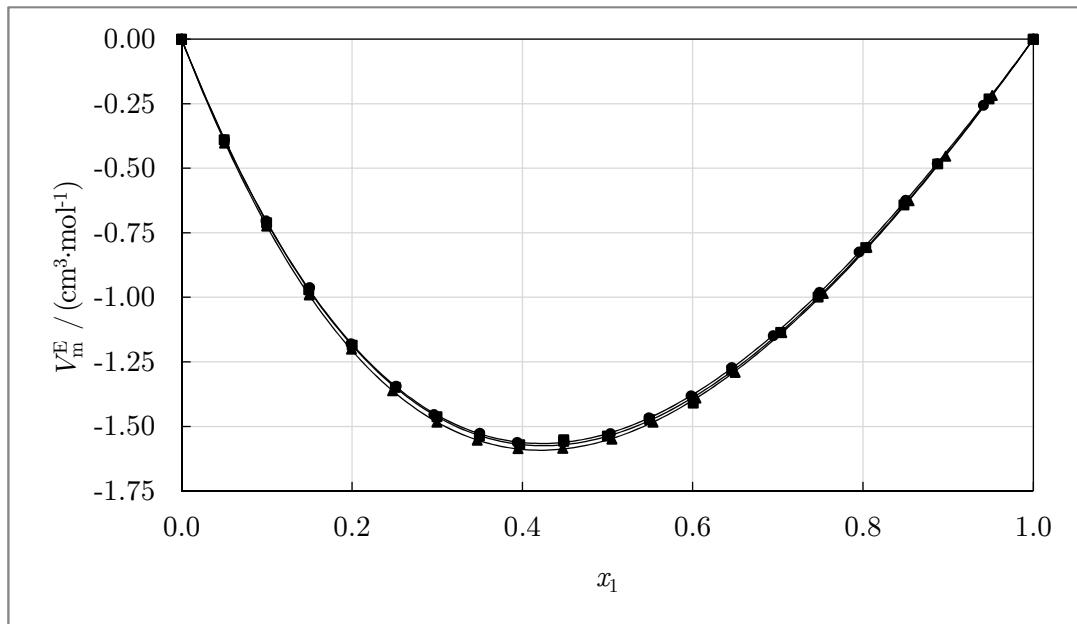


Figura 6.26.: Representación del volumen de exceso molar (V_m^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) Metanol.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste *R-K* a cada temperatura, con 2 coeficientes (véanse los Cuadros 6.69 y 6.71).

6.4.5. Bencilamina + 1-Propanol

$T = 293,15\text{ K}$			$T = 298,15\text{ K}$			$T = 303,15\text{ K}$		
x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0000	0,80352	1222,45	0,0000	0,79951	1205,06	0,0000	0,79547	1188,59
0,0503	0,81885	1252,10	0,0501	0,81470	1234,38	0,0499	0,81055	1217,37
0,1000	0,83311	1279,96	0,1013	0,82931	1262,74	0,0995	0,82464	1244,83
0,1504	0,84671	1306,89	0,1575	0,84431	1292,44	0,1498	0,83805	1271,12
0,2001	0,85925	1331,97	0,2015	0,85533	1314,39	0,1986	0,85032	1295,44
0,2511	0,87133	1356,39	0,2495	0,86662	1337,20	0,2532	0,86325	1321,32
0,2983	0,88184	1377,82	0,3000	0,87783	1359,83	0,3011	0,87379	1342,49
0,3491	0,89245	1399,43	0,3483	0,88793	1380,49	0,3502	0,88398	1363,01
0,3977	0,90196	1418,96	0,4006	0,89805	1401,04	0,3993	0,89358	1382,45
0,4491	0,91138	1438,28	0,4464	0,90653	1418,45	0,4494	0,90270	1400,87
0,4993	0,92000	1455,85	0,5088	0,91706	1439,75	0,4980	0,91104	1417,81
0,5495	0,92807	1472,48	0,5554	0,92457	1454,95	0,5483	0,91909	1433,89
0,5997	0,93563	1487,70	0,6020	0,93153	1469,08	0,5832	0,92440	1444,48
0,6468	0,94233	1501,30	0,6531	0,93881	1483,64	0,6524	0,93433	1464,31
0,6989	0,94930	1515,27	0,6977	0,94471	1495,43	0,6958	0,94018	1475,72
0,7552	0,95634	1529,46	0,7482	0,95112	1508,27	0,7475	0,94668	1488,62
0,7994	0,96160	1539,87	0,7953	0,95670	1519,24	0,8000	0,95296	1500,65
0,8491	0,96713	1550,85	0,8446	0,96228	1530,06	0,8470	0,95823	1510,90
0,8984	0,97239	1561,04	0,8915	0,96730	1539,90	0,8990	0,96377	1521,46
0,9485	0,97739	1570,75	0,9392	0,97211	1548,92	0,9489	0,96877	1530,89
1,0000	0,98231	1579,98	1,0000	0,97795	1560,04	1,0000	0,97365	1539,85

Cuadro 6.72.: Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol.

$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0503	-0,2347	0,0501	-0,2309	0,0499	-0,2307
0,1000	-0,4370	0,1013	-0,4379	0,0995	-0,4283
0,1504	-0,6138	0,1575	-0,6283	0,1498	-0,5958
0,2001	-0,7544	0,2015	-0,7512	0,1986	-0,7352
0,2511	-0,8703	0,2495	-0,8564	0,2532	-0,8663
0,2983	-0,9538	0,3000	-0,9448	0,3011	-0,9458
0,3491	-1,0162	0,3483	-1,0085	0,3502	-1,0058
0,3977	-1,0515	0,4006	-1,0378	0,3993	-1,0450
0,4491	-1,0634	0,4464	-1,0585	0,4494	-1,0543
0,4993	-1,0519	0,5088	-1,0311	0,4980	-1,0449
0,5495	-1,0190	0,5554	-1,0066	0,5483	-1,0078
0,5997	-0,9641	0,6020	-0,9520	0,5832	-0,9723
0,6468	-0,8982	0,6531	-0,8847	0,6524	-0,8814
0,6989	-0,8072	0,6977	-0,8024	0,6958	-0,8112
0,7552	-0,6891	0,7482	-0,7044	0,7475	-0,7032
0,7994	-0,5881	0,7953	-0,5922	0,8000	-0,5848
0,8491	-0,4559	0,8446	-0,4681	0,8470	-0,4630
0,8984	-0,3202	0,8915	-0,3384	0,8990	-0,3184
0,9485	-0,1651	0,9392	-0,1925	0,9489	-0,1645

Cuadro 6.73.: Volumen de exceso molar (V_m^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol.

x_1	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$	x_1	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$
0,0501	-24,28	16,4	8,85	0,5554	-66,02	78,4	18,48
0,1013	-43,13	31,1	15,59	0,6020	-60,85	75,4	16,27
0,1575	-58,04	45,0	20,71	0,6531	-54,41	70,6	13,78
0,2015	-66,38	54,3	23,32	0,6977	-48,28	65,1	11,61
0,2495	-72,35	62,7	24,98	0,7482	-41,00	57,7	9,23
0,3000	-76,14	69,8	25,63	0,7953	-33,77	49,4	7,12
0,3483	-77,60	75,0	25,39	0,8446	-25,87	39,4	5,08
0,4006	-76,86	78,5	24,38	0,8915	-18,34	29,0	3,31
0,4464	-75,12	80,4	22,99	0,9392	-10,20	16,7	1,72
0,5088	-70,38	80,0	20,57				

Cuadro 6.74.: Excesos de: la compresibilidad isoentrópica (κ_S^E), la velocidad de sonido (u^E) y el coeficiente de expansión térmica a $p = \text{cte.}$ (α_p^E) a 298,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) 1-Propanol.**

T / K	Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	σ	r^2
293,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-4,1964 ($\pm 0,0014$)	0,886 ($\pm 0,004$)	—	—	0,0024	0,999991
298,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-4,159 ($\pm 0,002$)	0,858 ($\pm 0,005$)	—	—	0,0034	0,999983
	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	-284,60 ($\pm 0,09$)	163,8 ($\pm 0,4$)	-70,6 ($\pm 0,4$)	24,2 ($\pm 0,9$)	0,1138	0,999997
	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	320,76 ($\pm 0,09$)	-29,0 ($\pm 0,2$)	—	—	0,1485	0,999995
	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$	83,736 ($\pm 0,004$)	-83,386 ($\pm 0,015$)	29,307 ($\pm 0,018$)	-4,59 ($\pm 0,04$)	0,0049	0,99999994
303,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-4,157 ($\pm 0,002$)	0,835 ($\pm 0,006$)	—	—	0,0042	0,999974

Cuadro 6.75.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ de las diferentes propiedades de exceso para el sistema (1) **Bencilamina + (2) 1-Propanol** (puntos dados en los Cuadros 6.73 y 6.74).

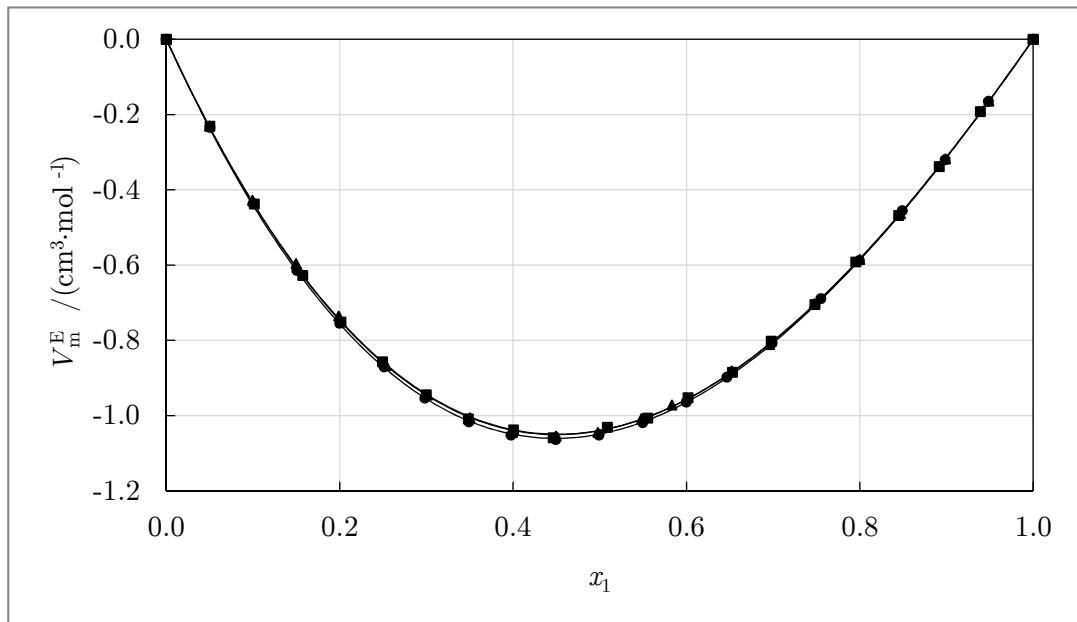


Figura 6.27.: Representación del volumen de exceso molar (V_m^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) 1-Propanol.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 2 coeficientes (véanse los Cuadros 6.73 y 6.75).

6.4.6. Bencilamina + 1-Pentanol

$T = 293,15\text{ K}$			$T = 298,15\text{ K}$			$T = 303,15\text{ K}$		
x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	x_1	ρ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	u $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
0,0000	0,81454	1292,38	0,0000	0,81087	1275,28	0,0000	0,80724	1259,01
0,0504	0,82415	1307,66	0,0500	0,82034	1290,48	0,0494	0,81650	1273,90
0,1009	0,83380	1323,44	0,0998	0,82983	1305,83	0,0992	0,82580	1288,76
0,1516	0,84335	1339,06	0,1508	0,83929	1321,30	0,1495	0,83512	1303,91
0,2014	0,85262	1354,34	0,1995	0,84841	1336,20	0,1988	0,84424	1318,82
0,2502	0,86156	1369,20	0,2504	0,85759	1351,26	0,2496	0,85356	1334,32
0,3018	0,87090	1384,87	0,3013	0,86684	1366,95	0,2961	0,86188	1348,11
0,3520	0,87980	1399,81	0,3578	0,87679	1383,77	0,3503	0,87145	1364,14
0,4009	0,88834	1414,59	0,3991	0,88402	1396,01	0,3963	0,87938	1377,62
0,4515	0,89705	1429,58	0,4496	0,89259	1410,87	0,4473	0,88816	1392,51
0,5039	0,90589	1444,86	0,5015	0,90135	1425,90	0,4994	0,89685	1407,42
0,5510	0,91372	1458,62	0,5499	0,90938	1439,90	0,5471	0,90475	1420,94
0,6001	0,92172	1472,61	0,6013	0,91773	1454,38	0,5997	0,91326	1435,57
0,6522	0,93004	1487,27	0,6524	0,92588	1468,66	0,6479	0,92097	1448,92
0,7022	0,93795	1501,28	0,7032	0,93380	1482,48	0,7011	0,92928	1463,28
0,7501	0,94539	1514,46	0,7514	0,94133	1495,70	0,7506	0,93693	1476,56
0,8014	0,95321	1528,21	0,8017	0,94898	1509,12	0,8005	0,94451	1489,58
0,8508	0,96063	1541,49	0,8523	0,95658	1522,45	0,8503	0,95197	1502,41
0,9026	0,96834	1555,17	0,8999	0,96358	1534,70	0,8991	0,95917	1514,88
0,9487	0,97507	1567,08	0,9494	0,97084	1547,40	0,9518	0,96687	1528,16
1,0000	0,98252	1580,25	1,0000	0,97816	1560,09	1,0000	0,97380	1539,97

Cuadro 6.76.: Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol.

$T = 293,15\text{ K}$		$T = 298,15\text{ K}$		$T = 303,15\text{ K}$	
x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	x_1	$V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0504	-0,1420	0,0500	-0,1393	0,0494	-0,1295
0,1009	-0,2844	0,0998	-0,2820	0,0992	-0,2550
0,1516	-0,4079	0,1508	-0,3936	0,1495	-0,3687
0,2014	-0,5134	0,1995	-0,5086	0,1988	-0,4769
0,2502	-0,5976	0,2504	-0,5828	0,2496	-0,5777
0,3018	-0,6711	0,3013	-0,6665	0,2961	-0,6424
0,3520	-0,7200	0,3578	-0,7175	0,3503	-0,7001
0,4009	-0,7515	0,3991	-0,7499	0,3963	-0,7258
0,4515	-0,7679	0,4496	-0,7570	0,4473	-0,7532
0,5039	-0,7657	0,5015	-0,7583	0,4994	-0,7470
0,5510	-0,7501	0,5499	-0,7448	0,5471	-0,7358
0,6001	-0,7157	0,6013	-0,7096	0,5997	-0,7004
0,6522	-0,6611	0,6524	-0,6588	0,6479	-0,6581
0,7022	-0,6019	0,7032	-0,5880	0,7011	-0,5908
0,7501	-0,5302	0,7514	-0,5251	0,7506	-0,5197
0,8014	-0,4398	0,8017	-0,4374	0,8005	-0,4350
0,8508	-0,3414	0,8523	-0,3395	0,8503	-0,3400
0,9026	-0,2327	0,8999	-0,2332	0,8991	-0,2364
0,9487	-0,1240	0,9494	-0,1224	0,9518	-0,1187

Cuadro 6.77.: Volumen de exceso molar (V_m^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K), en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol.

x_1	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$	x_1	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$
0,0500	-9,29	7,3	12,48	0,5499	-41,28	48,2	18,48
0,0998	-17,59	14,3	21,04	0,6013	-39,12	47,7	16,28
0,1508	-24,50	20,8	26,53	0,6524	-36,32	46,3	14,41
0,1995	-30,23	26,6	29,30	0,7032	-32,61	43,4	12,83
0,2504	-34,50	31,6	30,20	0,7514	-28,80	39,9	11,52
0,3013	-38,45	36,6	29,60	0,8017	-24,00	34,8	10,19
0,3578	-41,06	41,0	27,76	0,8523	-18,67	28,3	8,65
0,3991	-42,22	43,5	25,93	0,8999	-13,04	20,6	6,77
0,4496	-42,77	46,0	23,42	0,9494	-6,87	11,4	4,04
0,5015	-42,33	47,5	20,80				

Cuadro 6.78.: Excesos de: la compresibilidad isoentrópica (κ_S^E), la velocidad de sonido (u^E) y el coeficiente de expansión térmica a $p = \text{cte.}$ (α_p^E) a 298,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) 1-Pentanol.**

T / K	Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	σ	r^2
293,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-3,070 ($\pm 0,002$)	0,403 ($\pm 0,007$)	0,280 ($\pm 0,009$)	-0,154 ($\pm 0,019$)	0,0023	0,999987
298,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-3,043 ($\pm 0,004$)	0,336 ($\pm 0,009$)	0,292 ($\pm 0,019$)	—	0,0054	0,999923
	$\frac{\kappa_S^E}{\text{TPa}^{-1}}$	-169,66 ($\pm 0,06$)	31,21 ($\pm 0,16$)	—	—	0,1016	0,999991
	$\frac{u^E}{\text{m} \cdot \text{s}^{-1}}$	190,01 ($\pm 0,08$)	43,90 ($\pm 0,17$)	6,3 ($\pm 0,4$)	—	0,1043	0,999993
	$\frac{\alpha_p^E}{10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}}$	83,509 ($\pm 0,006$)	-99,401 ($\pm 0,012$)	111,25 ($\pm 0,03$)	—	0,0077	0,99999988
303,15	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$	-3,006 ($\pm 0,003$)	0,364 ($\pm 0,012$)	0,403 ($\pm 0,014$)	-0,35 ($\pm 0,03$)	0,0036	0,999966

Cuadro 6.79.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ de las diferentes propiedades de exceso para el sistema (1) **Bencilamina + (2) 1-Pentanol** (puntos dados en los Cuadros 6.77 y 6.78).

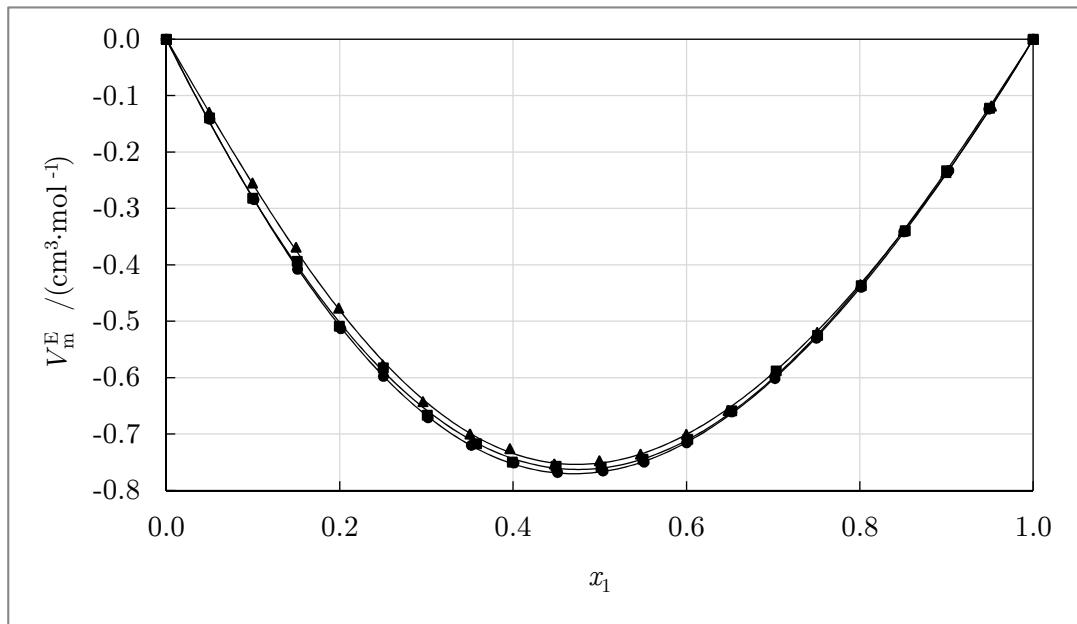


Figura 6.28.: Representación del volumen de exceso molar (V_m^E) a varias temperaturas (293,15 – 303,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Bencilamina + (2) 1-Pentanol.**

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 303,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 2 coeficientes (véanse los Cuadros 6.77 y 6.79).

6.4.7. κ_S^E , u^E y α_p^E para los Sistemas Bencilamina + Alcan-1-ol

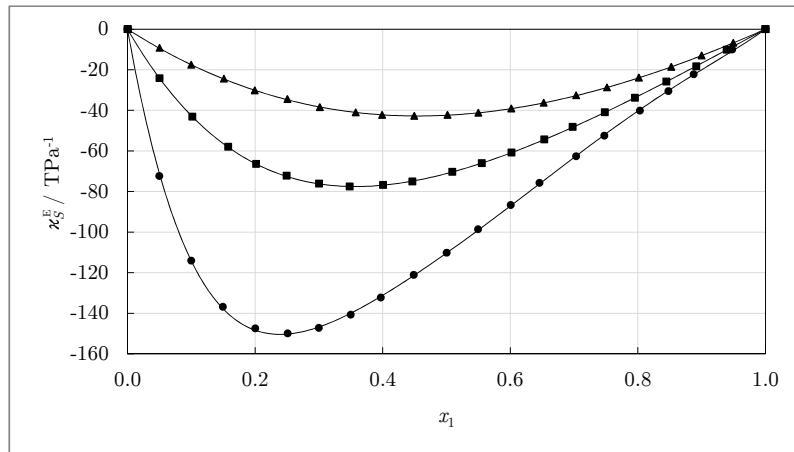


Figura 6.29.: Representación del exceso de la compresibilidad isoentrópica (κ_S^E) a 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ para cada sistema (véanse los Cuadros 6.70, 6.74 y 6.78 para los puntos y los Cuadros 6.71, 6.75 y 6.79 para los ajustes).

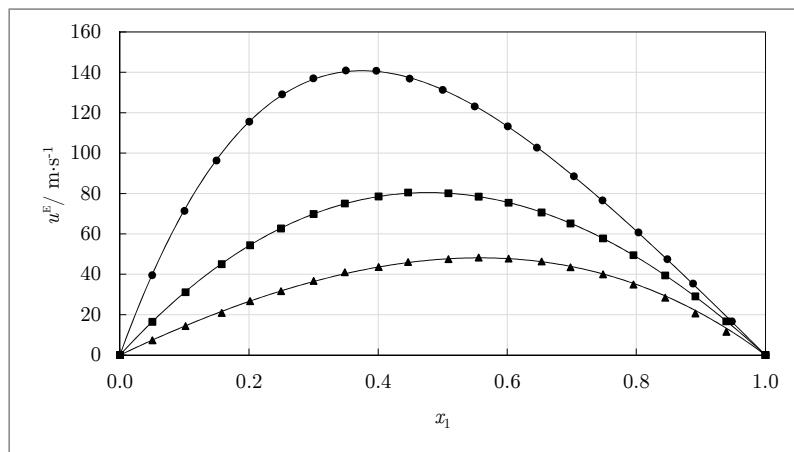


Figura 6.30.: Representación del exceso de la velocidad de sonido (u^E) a 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ para cada sistema (véanse los Cuadros 6.70, 6.74 y 6.78 para los puntos y los Cuadros 6.71, 6.75 y 6.79 para los ajustes).

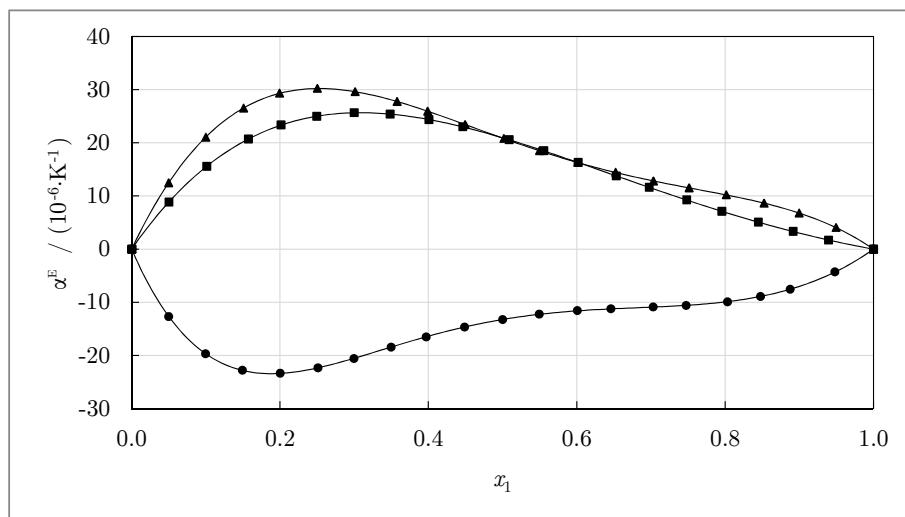


Figura 6.31.: Representación del exceso de el coeficiente de expansión térmica a $p = \text{cte.}$ (α_p^E) a 298,15 K a 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ para cada sistema (véanse los Cuadros 6.70, 6.74 y 6.78 para los puntos y los Cuadros 6.71, 6.75 y 6.79 para los ajustes).

6.5. Capacidades Caloríficas a Presión Constante

A continuación se expondrán los datos relativos a los sistemas caracterizados con el montaje de determinación de Capacidades Caloríficas a presión constante, explicado en el Capítulo 5 en la página 143. En este caso, a diferencia de las secciones anteriores, únicamente el valor de la bencilamina ha sido determinado más de una vez y representa un valor promedio. Los valores para los alcoholes representan la medida relativa a ese sistema de ese compuesto puro.

Cuadro 6.80.: Capacidad calorífica molar a presión constante (C_p) de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[187], ^bdel ajuste dado en [188], ^c[189], ^d[126], ^edel ajuste dado en [130], ^fdel ajuste dado en [190], ^gdel ajuste dado en [191], ^h[192], ⁱ[193], ^j[194], ^k[195].

Compuesto	T / K	$C_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
		Experimental	Literatura
<i>n</i> -Heptano	293,15	222,22	222,88 ^a 223,06 ^b
	298,15	224,07	224,89 ^b 224,69 ^c
	308,15	228,20	228,68 ^b 228,63 ^d
Metanol	293,15	79,79	80,18 ^e 80,20 ^f
	298,15	80,81	81,11 ^e 81,26 ^d
	308,15	82,87	83,11 ^e 83,37 ^d
1-Propanol	293,15	140,10	140,93 ^g 141,10 ^e
	298,15	143,41	143,65 ^g 143,86 ^e
	308,15	149,13	149,76 ^e 150,62 ^h
1-Pentanol	293,15	204,00	204,26 ^e 204,39 ^f
	298,15	207,97	208,14 ^e 207,45 ⁱ
	308,15	216,32	216,52 ^e 216,65 ^f

Cuadro 6.80.: Capacidad calorífica molar a presión constante (C_p) de los compuestos puros de los sistemas estudiados.

Referencias: ^a[187], ^bdel ajuste dado en [188], ^c[189], ^d[126], ^edel ajuste dado en [130], ^fdel ajuste dado en [190], ^gdel ajuste dado en [191], ^h[192], ⁱ[193], ^j[194], ^k[195].

Compuesto	T / K	$C_p / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	
		Experimental	Literatura
Bencilamina	293,15	205,36	—
	298,15	206,74	207,18 ^j 207,31 ^k
	308,15	208,79	209,39 ^k

6.5.1. Bencilamina + Heptano

x_1	$C_p^E / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^1)$
	$T = 293,15 \text{ K}$
0,0247	-0,46
0,1495	-0,29
0,1982	0,78
0,2473	1,66
0,2989	3,35
0,3496	4,17
0,3734	4,88
0,3986	5,87
0,4976	6,51
0,5988	5,47
0,6983	3,47
0,7991	1,46
0,9257	-0,92
0,9747	-0,88

Cuadro 6.81.: Capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E), a la temperatura de 293,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) *n*-Heptano.

T / K	A_0	A_1	A_2	σ	r^2
293,15	$25,3 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,6$	$-54,5 \pm 1,6$	0,267	0,9956

Cuadro 6.82.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) *n*-Heptano (puntos dados en el Cuadro 6.81).

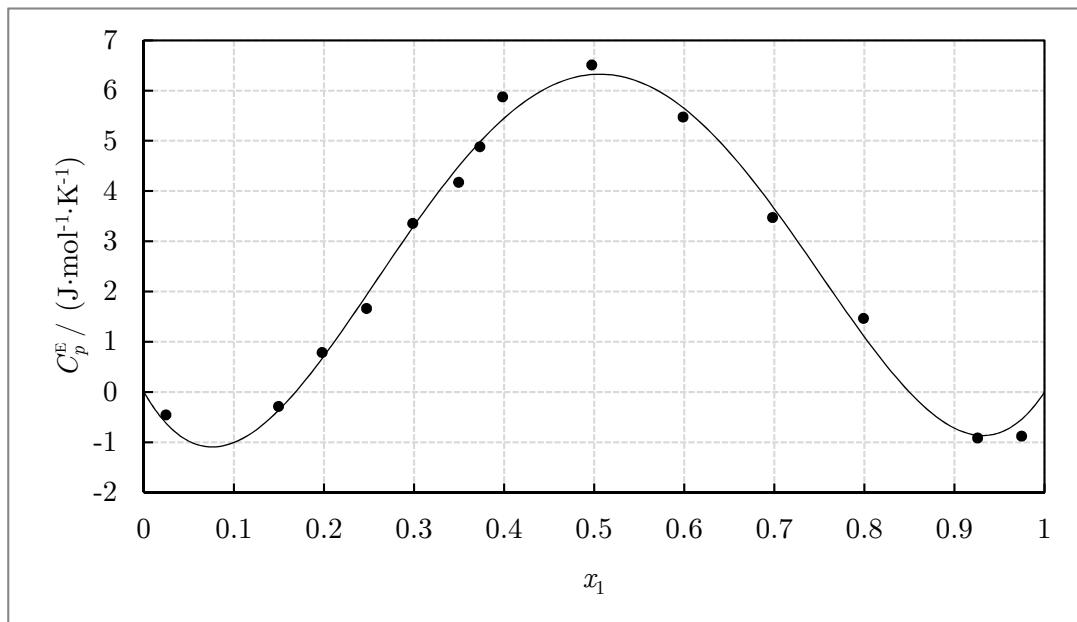


Figura 6.32.: Representación de la capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E), a la temperatura de 293,15 K, en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) *n*-Heptano. Línea continua correspondiente al ajuste *R-K* con 3 coeficientes (véanse los Cuadros 6.81 y 6.82).

6.5.2. Metanol + Bencilamina

x_1	$C_p^E / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^1)$		
	$T = 293,15 \text{ K}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 308,15 \text{ K}$
0,0537	1,16	1,26	1,59
0,1106	2,61	2,84	3,36
0,2041	5,02	5,43	6,08
0,2963	7,90	8,16	8,87
0,3518	9,32	9,77	10,20
0,3970	10,86	11,30	11,89
0,4966	12,24	12,88	13,26
0,5512	12,66	13,17	13,67
0,5987	12,63	12,99	13,38
0,6991	10,63	11,13	11,55
0,7484	9,18	9,49	10,00
0,7988	7,43	7,67	8,28
0,8490	4,92	5,29	5,72
0,9009	3,22	3,49	3,80

Cuadro 6.83.: Capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E) a varias temperaturas (293,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Metanol + (2) Bencilamina.

T / K	A_0	A_1	A_2	A_3	σ	r^2
293,15	$49,55 \pm 0,19$	$19,6 \pm 0,7$	$-31,4 \pm 0,9$	$-22,0 \pm 1,9$	0,165	0,99974
298,15	$51,47 \pm 0,17$	$19,6 \pm 0,7$	$-30,9 \pm 0,8$	$-21,7 \pm 1,7$	0,149	0,99981
303,15	$53,2 \pm 0,2$	$18,8 \pm 0,8$	$-25,9 \pm 0,9$	-22 ± 2	0,174	0,99976

Cuadro 6.84.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) Metanol + (2) Bencilamina (puntos dados en el Cuadro 6.83).

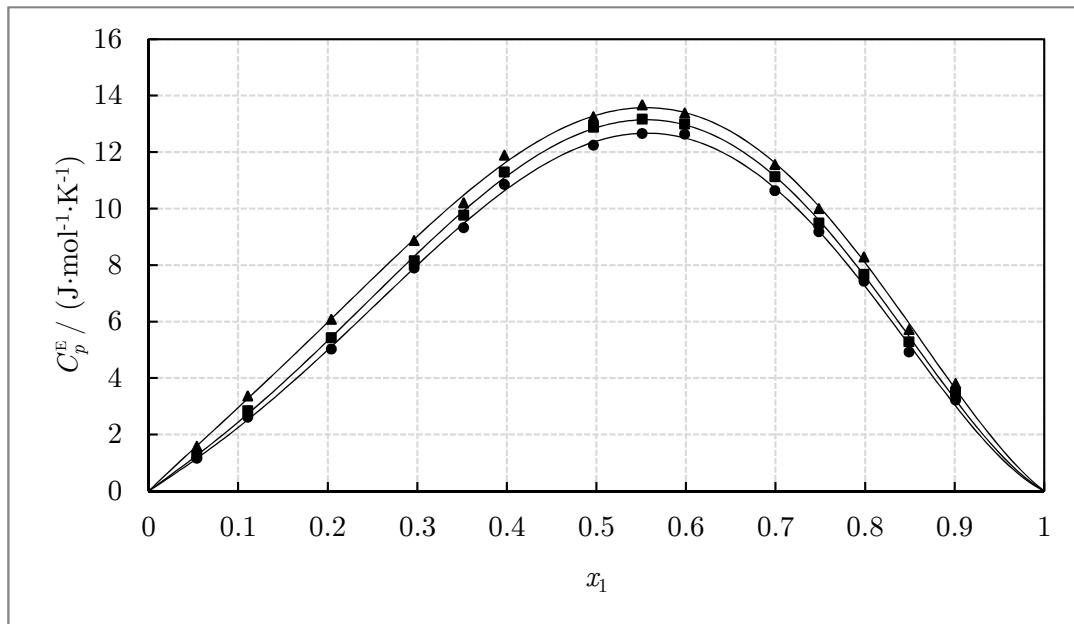


Figura 6.33.: Representación de la capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E) a varias temperaturas (293,15–308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) **Metanol** + (2) **Bencilamina**. Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 308,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 4 coeficientes (véanse los Cuadros 6.83 y 6.84).

6.5.3. 1-Propanol + Bencilamina

x_1	$C_p^E / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^1)$		
	$T = 293,15 \text{ K}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 308,15 \text{ K}$
0,0665	1,89	2,55	2,84
0,1004	2,96	3,37	3,45
0,1986	6,26	6,74	6,50
0,2994	9,38	9,67	9,53
0,4007	11,35	11,45	11,18
0,4477	11,83	11,95	11,58
0,5497	13,34	13,25	12,85
0,6032	13,04	12,99	12,57
0,6515	12,75	12,91	12,84
0,6998	12,05	12,14	11,70
0,8014	9,42	9,48	9,06
0,8490	7,29	7,32	7,22
0,9003	4,90	5,05	4,75

Cuadro 6.85.: Capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E) a varias temperaturas (293,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Propanol + (2) Bencilamina.

T / K	A_0	A_1	A_2	σ	r^2
293,15	$51,6 \pm 0,3$	$16,0 \pm 0,6$	$-9,2 \pm 1,3$	0,249	0,99950
298,15	$51,1 \pm 0,3$	$13,9 \pm 0,7$	—	0,300	0,99921
303,15	$49,8 \pm 0,3$	$12,7 \pm 0,9$	—	0,366	0,99877

Cuadro 6.86.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) 1-Propanol + (2) Bencilamina (puntos dados en el Cuadro 6.85).

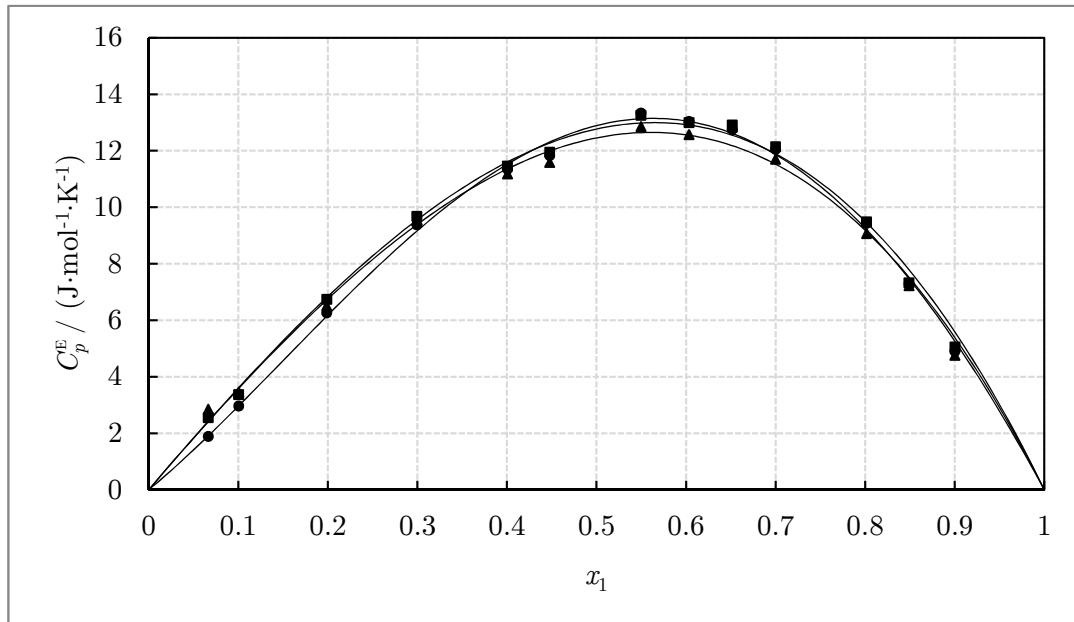


Figura 6.34.: Representación de la capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E) a varias temperaturas (293,15–308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Propanol + (2) Bencilamina.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 308,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 2 o 3 coeficientes (véanse los Cuadros 6.85 y 6.86).

6.5.4. 1-Pentanol + Bencilamina

x_1	$C_p^E / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^1)$		
	$T = 293,15 \text{ K}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 308,15 \text{ K}$
0,0665	1,89	2,55	2,84
0,1004	2,96	3,37	3,45
0,1986	6,26	6,74	6,50
0,2994	9,38	9,67	9,53
0,4007	11,35	11,45	11,18
0,4477	11,83	11,95	11,58
0,5497	13,34	13,25	12,85
0,6032	13,04	12,99	12,57
0,6515	12,75	12,91	12,84
0,6998	12,05	12,14	11,70
0,8014	9,42	9,48	9,06
0,8490	7,29	7,32	7,22
0,9003	4,90	5,05	4,75

Cuadro 6.87.: Capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E) a varias temperaturas (293,15 – 308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Bencilamina.

T / K	A_0	A_1	σ	r^2
293,15	$51,5 \pm 0,4$	$13,1 \pm 1,1$	0,454	0,99809
298,15	$50,4 \pm 0,4$	$8,7 \pm 0,9$	0,388	0,99852
303,15	$46,4 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,7$	0,297	0,99897

Cuadro 6.88.: Coeficientes, desviación estándar y coeficiente de correlación, resultantes del ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Bencilamina (puntos dados en el Cuadro 6.87).

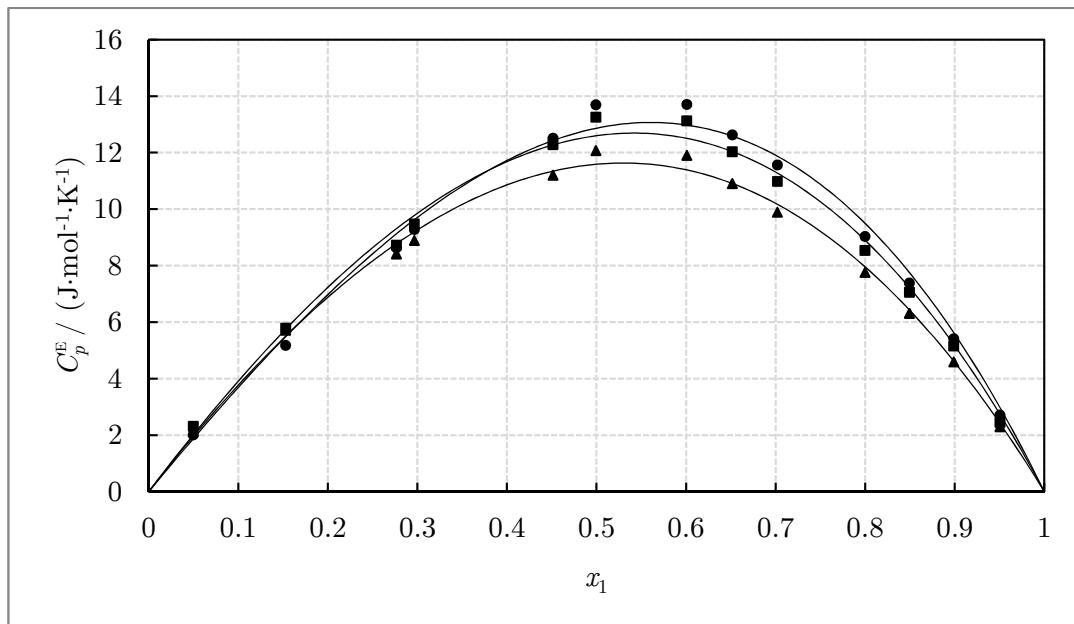


Figura 6.35.: Representación de la capacidad calorífica de exceso a presión constante (C_p^E) a varias temperaturas (293,15–308,15 K) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Bencilamina.

Puntos correspondientes a las temperaturas de: ● 293,15 K, ■ 298,15 K, ▲ 308,15 K. Líneas continuas correspondiente al ajuste $R-K$ a cada temperatura, con 2 coeficientes (véanse los Cuadros 6.87 y 6.88).

7

ESTUDIO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

[...]

Dogbert: That's circular reasoning.

Dilbert: I prefer to think of it as having no loose ends.

(*Scott Adams, Dilbert*
—1/III/1999—.)

7.1. Comparación con los Datos Existentes en la Literatura

A continuación vamos a presentar las comparaciones con los datos encontrados en la literatura para los sistemas y las propiedades medidas, presentados en el Capítulo 6.

Evidentemente, el propósito de este trabajo, además de aportar datos experimentales novedosos, es poner a punto varias técnicas nuevas para el grupo de investigación. Para la mayoría de los sistemas estudiados, no existen datos experimentales en la bibliografía para poder comparar. En los contados casos en que existen, veremos que la concordancia es razonablemente buena.

Especialmente significativa es la discrepancia encontrada para el índice de refracción del sistema Anilina + Metanol (ver Figura 7.5 en la página 273), donde hemos obviado la representación de los índices de refracción de exceso, puesto que las discrepancias en el valor real son enormes. El artículo del que han sido obtenidos los datos, [167], es de 1967 y no buscaba calcular los excesos del índice de refracción,

sino la dispersión a partir del uso de datos de refracción de varias líneas espectrales (la D del sodio y la F y la C del hidrógeno).

No aporta excesivos datos acerca de como se lleva a cabo realmente el método de medida aunque nada hace pensar que las medidas no sean cuidadosas y el control de la temperatura adecuado. Sin embargo, si hablan de que los líquidos no son purificados ni desecados *a posteriori*, pese a ser comprados de grado *ACS* (conforme a los requisitos de la *American Chemical Society*) al fabricante. En este trabajo también se han utilizado muchos compuestos con certificación de grado *ACS* con resultados muy satisfactorios, aunque desconozco si la norma ha evolucionado y se ha hecho más estricta en lo relativo a la pureza desde 1967 a la actualidad.

Personalmente, me inclino a pensar que las diferencias son debidas al efecto de las impurezas en el líquido, que no debidas a un incorrecto método de medida. Hemos comprobado de primera mano lo altamente higroscópico que es el metanol y lo que pueden desviarse unas medidas de otras si no se tiene adecuadamente almacenado con tamiz molecular pese a tenerlo en un frasco con «septum».

Sin embargo, el valor que obtienen los autores para el metanol puro a 293,15 K ($n_D = 1,33800$) es demasiado alejado del habitual. El valor obtenido por nosotros es de $n_D = 1,32886$ y en la bibliografía existen infinidad de valores cercanos a los nuestros, como ya hemos expuesto en el Cuadro 6.27 de la Sección 6.3 en la página 207. El resultado del artículo citado es incluso mayor al del agua a dicha temperatura (en torno a 1,333). Esto unido a que los resultados para la anilina sean prácticamente iguales ($n_D = 1,58660$ de ellos frente a $n_D = 1,58656$ nuestro), hace pensar que quizás su metanol estaba accidentalmente contaminado y no se percataron de ello. De haber cometido algún error al llevar a cabo los cálculos, parecería lógico que la discrepancia en la anilina fuera mayor pero también puede resultar una casualidad.

7.1.1. 1-Pentanol + *n*-Octano

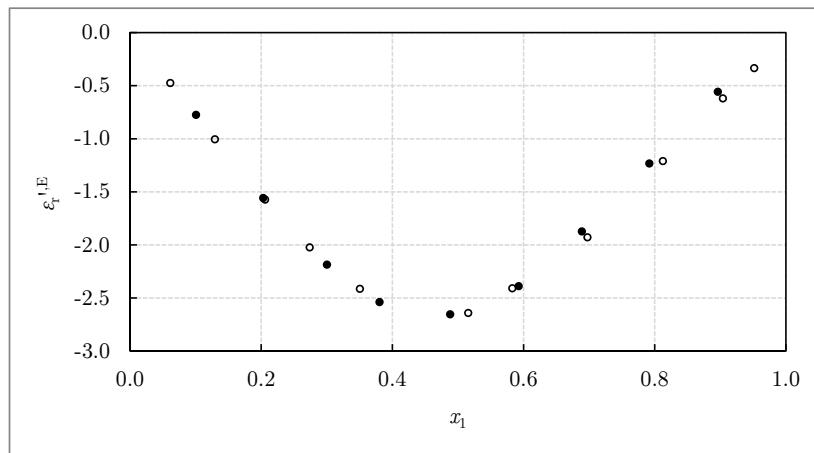


Figura 7.1.: Comparación del exceso de la componente real de la permitividad relativa ($\varepsilon_r'^E$) a la temperatura de 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano. Puntos correspondientes a: ● este trabajo, ○ [140].

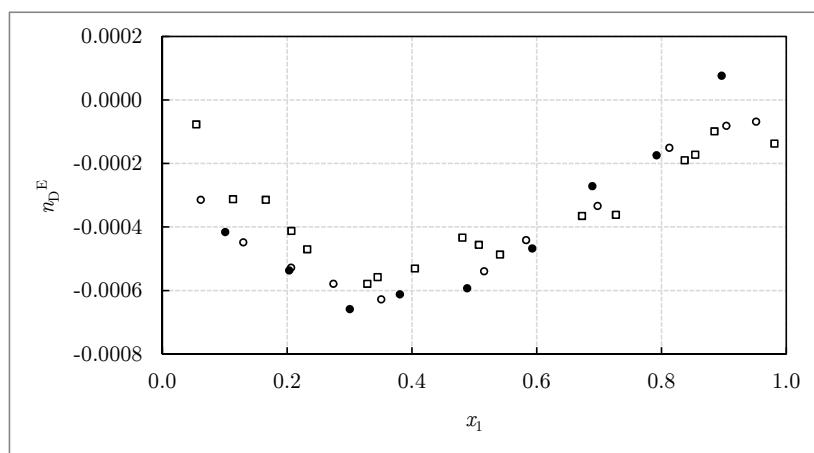


Figura 7.2.: Comparación del exceso del índice de refracción (n_D^E) a la temperatura de 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano.

Puntos correspondientes a: ● este trabajo, ○ [140], □ [196].

7.1.2. 1-Pentanol + Dibutiléter

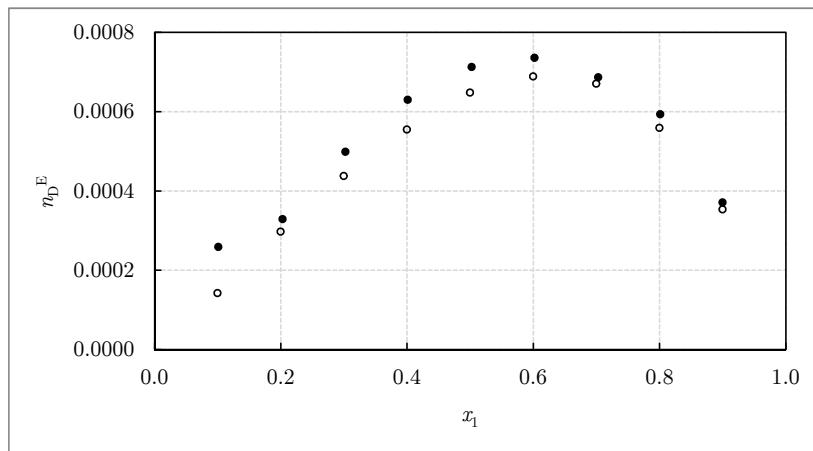


Figura 7.3.: Comparación del exceso del índice de refracción (n_D^E) a la temperatura de 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter.

Puntos correspondientes a: ● este trabajo, ○ calculados a partir de los ajustes de [197].

7.1.3. Bencilamina + 1-Pentanol

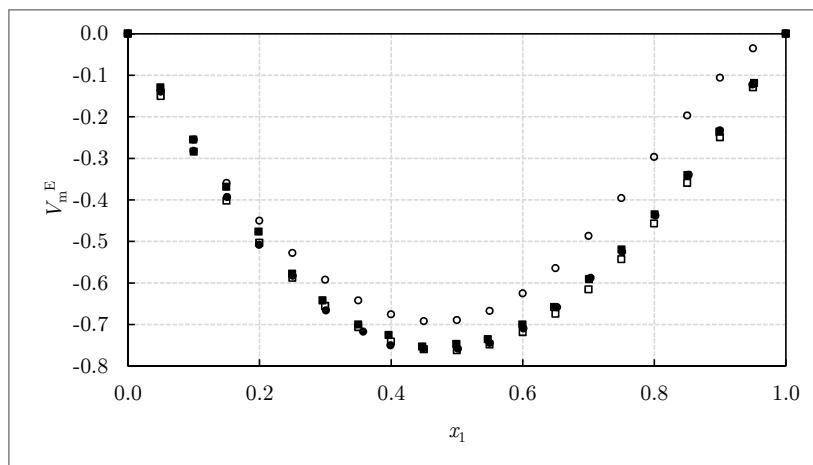


Figura 7.4.: Comparación del volumen molar de exceso (V_m^E) a las temperaturas de 298,15 K y 303,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol.

Puntos correspondientes a: 298,15 K ● este trabajo, ○ calculados a partir de de [182]; 303,15 K ■ este trabajo, □ calculados a partir de los ajustes de [182].

7.1.4. Anilina + Metanol

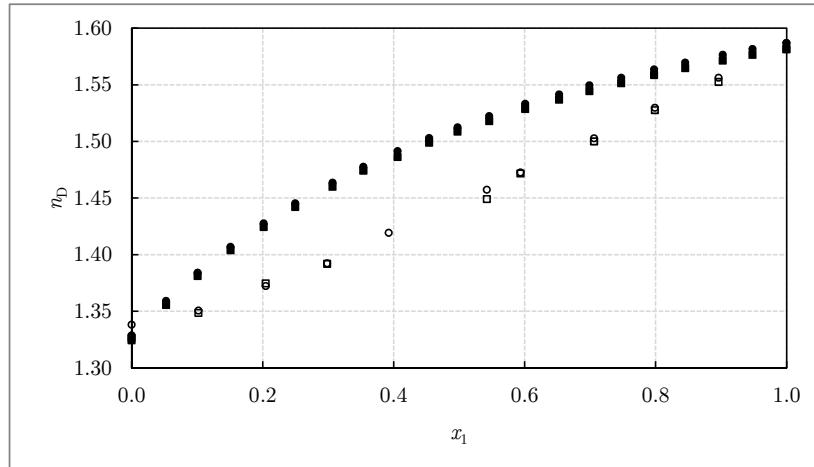


Figura 7.5.: Comparación del índice de refracción (n_D) a las temperaturas de 293,15 K y 303,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol.
 Puntos correspondientes a: 293,15 K ● este trabajo, ○ [167]; 303,15 K ■ este trabajo, □ [167].

7.1.5. Anilina + 1-Propanol

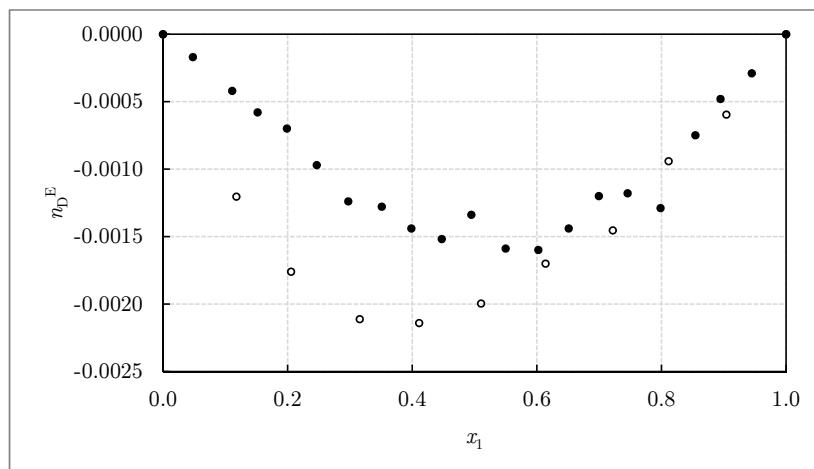


Figura 7.6.: Comparación del exceso del índice de refracción (n_D^E) a la temperatura de 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.
 Puntos correspondientes a: ● este trabajo, ○ [198].

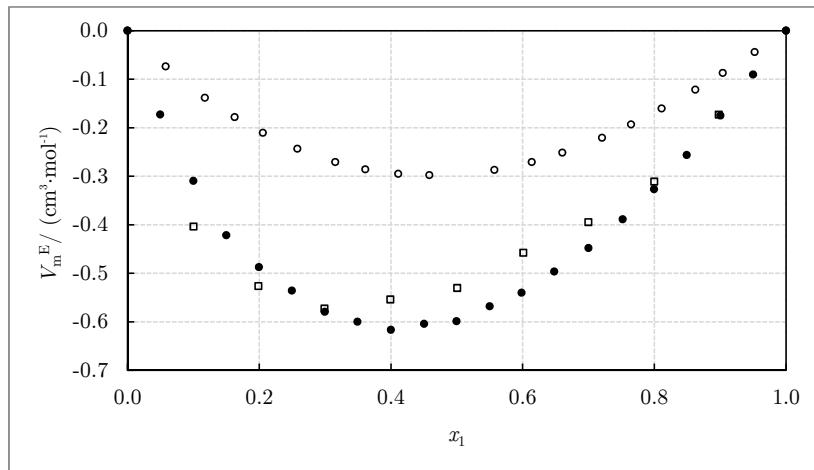


Figura 7.7.: Comparación del volumen de exceso molar (V_m^E) a la temperatura de 298,15 K en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol.

Puntos correspondientes a: ● este trabajo, ○ [199], □ [200].

7.1.6. Anilina + 1-Pentanol

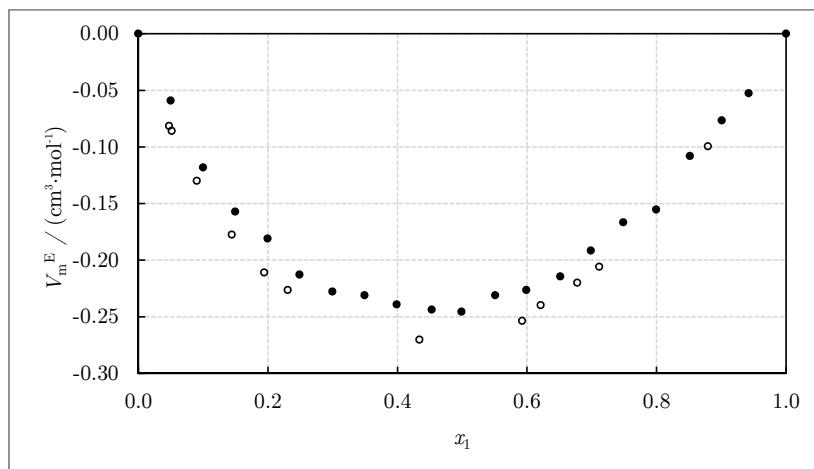


Figura 7.8.: Comparación del volumen de exceso molar (V_m^E) en función de la concentración del primer componente (x_1) para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol.

Puntos correspondientes a: ● este trabajo a 298,15 K, ○ [201] a 293,15 K.

7.2. Factores de Correlación de Kirkwood (g_K) y su Exceso (g_K^E)

7.2.1. Introducción

Una de las maneras de intentar justificar las propiedades macroscópicas de la materia consiste en intentar deducir las propiedades de las moléculas (o los entes constituyentes) desde la perspectiva del electromagnetismo. Para ello, sería necesario relacionar la polarizabilidad microscópica de las moléculas constituyentes, con la permitividad macroscópica de esa sustancia.

Sin embargo, rápidamente se comprueba que es imposible computar el campo local de Lorentz de una porción microscópica que afecta a un número reducido de moléculas, por lo que mucho menos para un volumen macroscópico.

Evitando entrar en excesivos detalles, podemos resumir la evolución histórica en las aportaciones más notables a la teoría de la siguiente manera: Claussius–Mossotti, Debye, Onsager, Kirkwood y Frölich. Explicaciones al respecto de cada una pueden encontrarse en los artículos y libros originales de los autores [202-210]. Además, puede encontrarse una explicación más actual, clara y en conjunto en las tradicional obras de Chelkowski [13], de Böttcher [211, 212] o en la más actual de Raju [213].

La ecuación propuesta por Claussius para la teoría primeramente expuesta por Mossotti estrictamente es válida para gases de moléculas no polares a baja presión, pero aporta resultados razonables para líquidos no polares y para el límite a muy altas frecuencias, donde el resto de contribuciones de la polarización no tienen apenas importancia.

La teoría de Debye, incluye un término de distorsión de la polarizabilidad que tiene en cuenta la polarización orientacional. Esta teoría da resultados razonables en gases de moléculas polares, en las mezclas con electrolitos y en mezclas muy diluidas de moléculas polares en solventes no polares.

Onsager generalizó las ecuaciones de Debye considerando que el dipolo de una molécula polar, en el centro de una cavidad rodeada de un medio, se verá afectado por el propio medio (campo de *reacción*). Sin embargo, no considera interacciones dipolo–dipolo. Es por ello que esta teoría funciona adecuadamente para líquidos, siempre que el momento dipolar sea relativamente pequeño.

En el caso de que al menos uno de los líquidos tenga un momento dipolar permanente elevado, hay que tener en cuenta la interacción de cada dipolo con los que lo rodean (salvo quizás si está en dilución infinita en un medio no polar). Kirkwood, consideró los dipolos del entorno circundante a la molécula en el centro de la cavidad, y el resultado del promedio de los momentos de ésta con sus vecinos. Sin embargo, la teoría no considera que las moléculas del medio circundante sean polarizables (además de poseer un momento dipolar permanente).

Por su parte, Frölich propuso una teoría similar con algunos aspectos más refinados y por ello se suele hablar de la ecuación de Kirkwood–Frölich (*K–F*). Incluso, a fin de tener en cuenta la consideración de medio continuo de Onsager y su aportación al respecto, es común hablar de la ecuación de Onsager–Kirkwood–Frölich (*O–K–F*).

Kirkwood introdujo el mencionado factor g_K para tener en cuenta las interacciones a corto alcance. Proviene del promedio del producto escalar del momento dipolar de la molécula considerada en el centro ($\vec{\mu}$) con el resultante de todas y cada una de las consideradas en su entorno ($\vec{\mu}_T$):

$$g_K = \frac{\langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}_T \rangle}{\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}} = \frac{\langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}_T \rangle}{\mu^2} \quad (7.1)$$

El cálculo ese producto escalar implica suposiciones y cálculos estadísticos complejas que no se reproducen aquí por exceder el propósito de este texto. Lo importante es que, en el caso de que cada una de las moléculas no afecte a la libre rotación de sus *vecinas* en ausencia de campo externo, no existirá diferencia alguna entre $\vec{\mu}$ y $\vec{\mu}_T$ y entonces $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}_T \rangle = \mu^2$.

- Es evidente que entonces $g_K = 1$ y este es, precisamente, el caso en que existe una distribución aleatoria de las direcciones de cada uno de los dipolos del líquido, es decir, no existe asociación entre sus moléculas.
- El caso $g_K > 1$ se da en el modelo de Kirkwood y en el de Frölich cuando hay tendencia al alineamiento en configuración *paralela* de las moléculas vecinas (misma dirección y sentido). Y, en principio, cuanto mayor es el valor mayor es ese alineamiento y la imposibilidad de rotar libremente unas respecto a las otras.
- Como no puede ser menos, el caso $g_K < 1$ corresponde con un alineamiento en configuración *antiparalela* de las moléculas vecinas (misma dirección pero distinto sentido). Y, cuanto menor es el valor, mayor es el alineamiento antiparalelo y la dificultad a la rotación.

7.2.2. Evaluación de g_K y g_K^E

Es evidente que no podemos calcular el valor del factor de Kirkwood (g_K) a partir de (7.1), puesto que necesitaríamos saber la estructura microscópica real de nuestra mezcla. Sin embargo, podemos calcularla a partir de los modelos anteriores y utilizarla, precisamente, para apoyar la mayor o menos asociación en los compuestos de las mezclas estudiadas.

En el caso de las mezclas con un componente polar y otro no polar (compuestos 1 y 2 respectivamente), g_K puede ser determinado a partir de la ecuación de Frölich

[212, 214-217]:

$$g_K = \frac{9k_B T \varepsilon_0 \cdot (2\varepsilon_r + \varepsilon_{r,1}^\infty)^2}{N_A \mu_1^2 x_1 \cdot (\varepsilon_{r,1}^\infty + 2)^2 \cdot (2\varepsilon_r + 1)} \cdot \left[\frac{V_m \cdot (\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r} - \frac{3V_{m,1} x_1 \cdot (\varepsilon_{r,1}^\infty - 1)}{2\varepsilon_r + \varepsilon_{r,1}^\infty} - \frac{3V_{m,2} x_2 \cdot (n_{D,2}^2 - 1)}{2\varepsilon_r + n_{D,2}^2} \right] \quad (7.2)$$

Y en el caso de mezclas con ambos compuestos polares, a partir de la ecuación siguiente [13, 218, 219]:

$$g_K = \frac{9k_B T V_m \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - \varepsilon_r^\infty) \cdot (2\varepsilon_r + \varepsilon_r^\infty)}{N_A \mu^2 \varepsilon_r \cdot (\varepsilon_r^\infty + 2)^2} \quad (7.3)$$

donde para (7.2) y (7.3) son:

- k_B , la constante de Boltzmann; ε_0 , la permitividad del vacío; y N_A , el número de Avogadro.
- T , la temperatura a la que se realizan las medidas de la permitividad, el índice de refracción y los volúmenes molares.
- ε_r , la permitividad relativa de la mezcla a baja frecuencia (a esa composición); $\varepsilon_{r,1}^\infty$ la permitividad relativa del compuesto puro 1 (el polar) a frecuencia «infinita»; y ε_r^∞ la permitividad relativa de la mezcla a frecuencia «infinita» (a esa composición)¹.
- $n_{D,2}$, el índice de refracción a la frecuencia del doblete de sodio para el segundo compuesto puro (el no polar), a esa composición.
- μ_1 y μ , el momento dipolar del compuesto puro 1 y el momento dipolar de la mezcla a esa composición, respectivamente.

¹Cabe comentar además, que todos los cálculos en donde aparece una permitividad se han llevado a cabo con la componente real de la misma. Sin embargo, no se ha expresado explícitamente en la notación a fin de no complicar aún más unas ecuaciones ya de por si bastante extensas.

A altas frecuencias (PHz o superior, lo que hemos llamado frecuencia «infinita»), la contribución de la parte compleja es prácticamente nula, salvo que se esté precisamente en una resonancia para alguna de las moléculas componentes, caso harto improbable con luz visible en los líquidos estudiados aquí.

A bajas frecuencias, la contribución de la parte compleja decrece conforme aumenta la frecuencia. Por eso en este trabajo siempre se han utilizado los valores a la frecuencia de 1 MHz, donde es dicha contribución es muy pequeña en líquidos en general y, en particular, para los líquidos estudiados por nosotros.

La excepción a esta regla es el metanol, que está tan asociado que aún a 1 MHz presenta una componente compleja considerable y que deja entrever que para futuros trabajos hay que profundizar más aún y revisar si en (7.2) y (7.3), hay que incluir el módulo de la permitividad compleja o la componente real.

- V_m , el volumen molar de la mezcla (a esa composición); $V_{m,1}$ y $V_{m,2}$, los volúmenes molares de los compuestos puros 1 y 2.
- x_1 y x_2 , evidentemente, la fracción molar de la mezcla para compuestos 1 y 2. Lógicamente $x_2 = 1 - x_1$.

Además, hay que mencionar que para calcular tanto $\varepsilon_{r,1}^\infty$ como ε_r^∞ , se utiliza como hipótesis que en el rango de frecuencias de la luz visible solamente existen las contribuciones atómica (P_A) y electrónica (P_E) a la polarización y han desaparecido otras como la iónica o la dipolar. Además, es habitual [140, 214, 215, 220, 221] estimar la contribución atómica en un 10 % sobre el valor de la electrónica, de manera que:

$$P = P_A + P_E = 1,1 \cdot P_E \quad (7.4)$$

Esto se traduce en que:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{r,1}^\infty &= 1,1 \cdot n_{D,1}^2 \\ \varepsilon_r^\infty &= 1,1 \cdot n_D^2 \end{aligned} \quad (7.5)$$

siendo $n_{D,1}$ y n_D , los índices de refracción a la frecuencia del doblete de sodio para el primer compuesto puro o para la mezcla, respectivamente.

Es común no encontrar la variación del momento dipolar con la composición para la mayoría de los sistemas. En particular, no hemos encontrado datos para los sistemas aquí estudiados, por lo que han sido estimados a partir de la siguiente ecuación:

$$\mu = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \quad (7.6)$$

donde, lógicamente, μ_2 representa el momento dipolar del segundo compuesto puro. Igualmente, para aquellas mezclas en que los datos del volumen molar eran desconocidos o no eran razonablemente buenos, se ha considerado el volumen molar ideal a partir de los puros, es decir:

$$V_m = x_1 \cdot V_{m,1} + (1 - x_1) \cdot V_{m,2} \quad (7.7)$$

Esto no es descabellado puesto que el efecto del volumen molar de exceso sobre (7.2) y (7.3) no es muy importante, en relación a las otras magnitudes implicadas.

Para calcular el exceso del factor de Kirkwood (g_K^E), se ha utilizado el criterio habitual:

$$g_K^E = g_K - g_K^{\text{id}} \quad (7.8)$$

siendo g_K^{id} dado, en el caso de mezcla de **compuesto polar + compuesto no polar**, por la ecuación:

$$\begin{aligned} g_K^{\text{id}} &= \frac{9k_B T \varepsilon_0 \cdot (2\varepsilon_r^{\text{id}} + \varepsilon_{r,1}^\infty)^2}{N_A (\mu^{\text{id}})^2 x_1 \cdot (\varepsilon_{r,1}^\infty + 2)^2 \cdot (2\varepsilon_r^{\text{id}} + 1)} \cdot \\ &\cdot \left[\frac{V_m^{\text{id}} \cdot (\varepsilon_r^{\text{id}} - 1)}{\varepsilon_r^{\text{id}}} - \frac{3V_{m,1} x_1 \cdot (\varepsilon_{r,1}^\infty - 1)}{2\varepsilon_r^{\text{id}} + \varepsilon_{r,1}^\infty} - \frac{3V_{m,2} x_2 \cdot (n_{D,2}^2 - 1)}{2\varepsilon_r^{\text{id}} + n_{D,2}^2} \right] \end{aligned} \quad (7.9)$$

y en el caso de una mezcla de **ambos compuestos polares**, por la ecuación [219]:

$$g_K^{\text{id}} = \frac{9k_B T V_m^{\text{id}} \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r^{\text{id}} - \varepsilon_r^{\infty, \text{id}}) \cdot (2\varepsilon_r^{\text{id}} + \varepsilon_r^{\infty, \text{id}})}{N_A (\mu^{\text{id}})^2 \varepsilon_r^{\text{id}} \cdot (\varepsilon_r^{\infty, \text{id}} + 2)^2} \quad (7.10)$$

donde es claro que:

- $\varepsilon_r^{\text{id}}$ es la permitividad ideal de la mezcla (a esa concentración).
- $\varepsilon_r^{\infty, \text{id}} = 1,1 \cdot (n_D^{\text{id}})^2$, la permitividad ideal de la mezcla a frecuencia «infinita» (a esa concentración) y n_D^{id} , el índice de refracción a la frecuencia del doblete de sodio para la mezcla (a esa concentración).
- V_m^{id} , el volumen molar ideal de la mezcla a esa concentración.
- Y hemos escrito μ^{id} de manera explícita a fin de ser consecuentes, pero en virtud de (7.6), ya estábamos considerando el momento dipolar ideal para todas las mezclas en los cálculos de g_K .

Evidentemente, para los cálculos de todas las propiedades ideales de mezcla se han utilizado las correspondientes ecuaciones explicadas en el Capítulo 1, Sección 1.2 en la página 15.

En las siguientes páginas se presentan los gráficos correspondientes a los cálculos de g_K y g_K^E para los sistemas estudiados en este trabajo.

Conviene hacer notar antes que, en el caso de sistemas formados por un compuesto polar y uno no polar, (7.2) contiene x_1 en el denominador. Esto implica que el valor de g_K calculado de esta forma presenta una asíntota vertical conforme $x_1 \rightarrow 0$ que, evidentemente, no se corresponde con la realidad. Es por ello que se han calculado los valores discretos de g_K para todos los sistemas a valores equiespaciados en saltos de concentración de $\Delta x_1 = 0,05$, en vez de representar la línea curva continua.

El mismo factor x_1 se encuentra presente en el denominador para estos sistemas al calcular el g_K^{id} , por lo que al calcular el exceso, g_K^E es la resta de dos funciones que tienden asintóticamente a infinito cuando x_1 tiende a 0. El resultado se dispara y carece de sentido de manera más notable en los sistemas que incluyen 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano ó 1-Pentanol + *n*-Octano, por lo que no se han representado los puntos correspondientes al g_K^E para estos sistemas.

7.2.3. Sistemas con Dibutiléter, 1-Pentanol y *n*-Octano

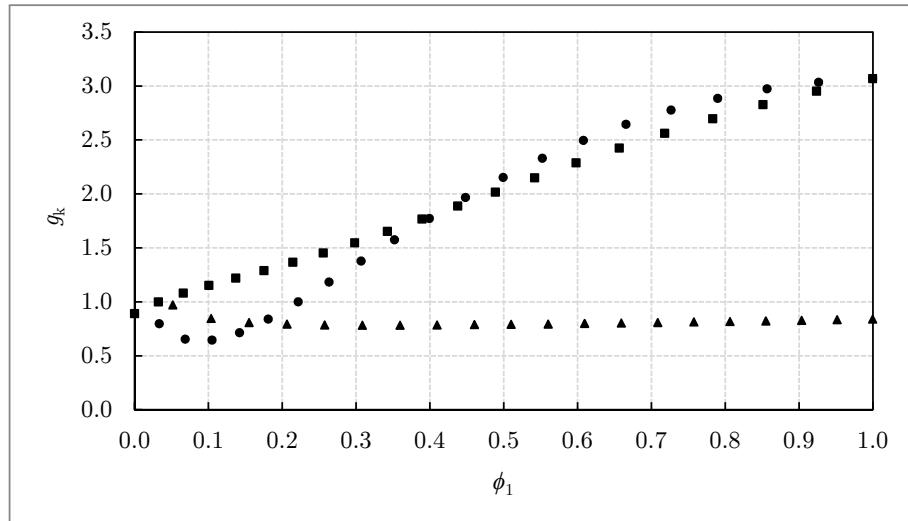


Figura 7.9.: Factor de correlación de Kirkwood, g_K , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:
 ● (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter,
 ▲ (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

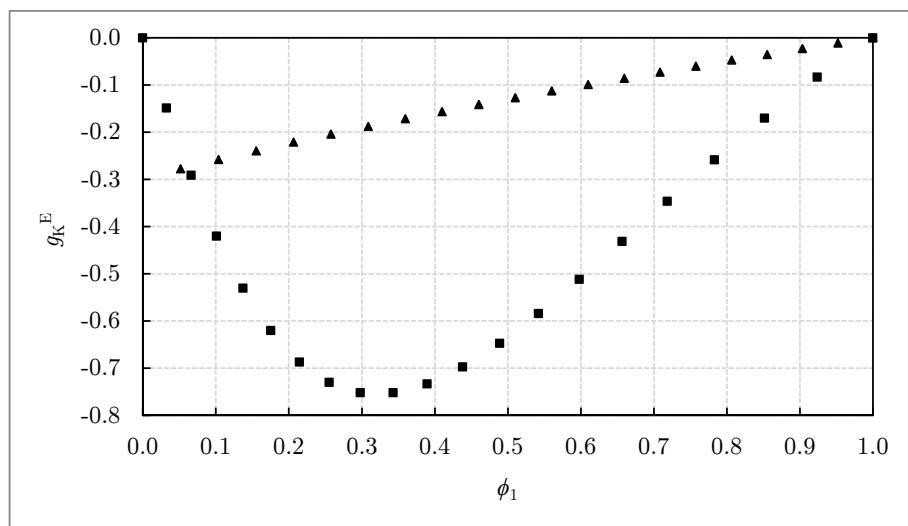


Figura 7.10.: Exceso del factor de correlación de Kirkwood, g_K^E , en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:
 ■ (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter, ▲ (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

7.2.4. Sistemas con 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 1-Pentanol y *n*-Octano

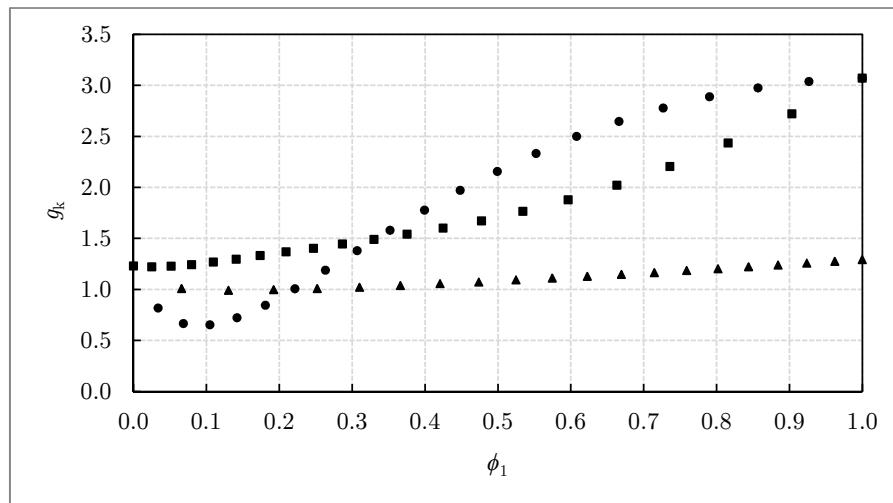


Figura 7.11.: Factor de correlación de Kirkwood, g_K , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:

- (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, ▲ (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano.

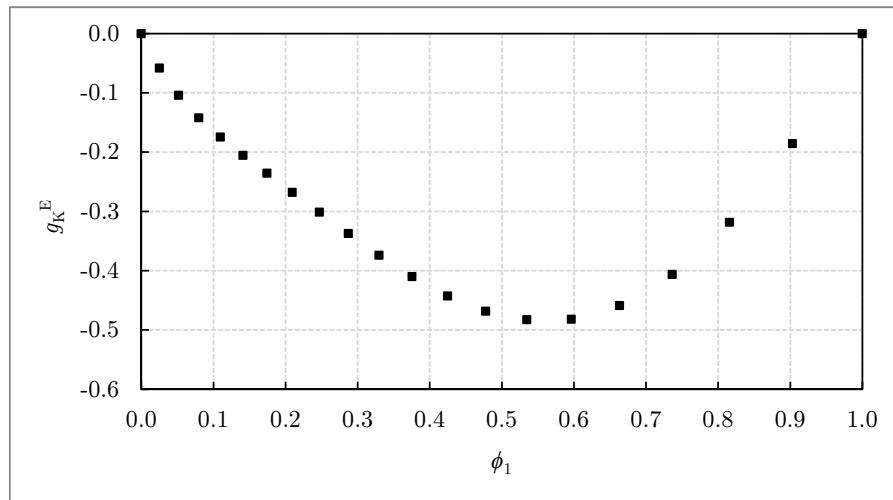


Figura 7.12.: Exceso del factor de correlación de Kirkwood, g_K^E , en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano.

7.2.5. Sistemas Bencilamina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)

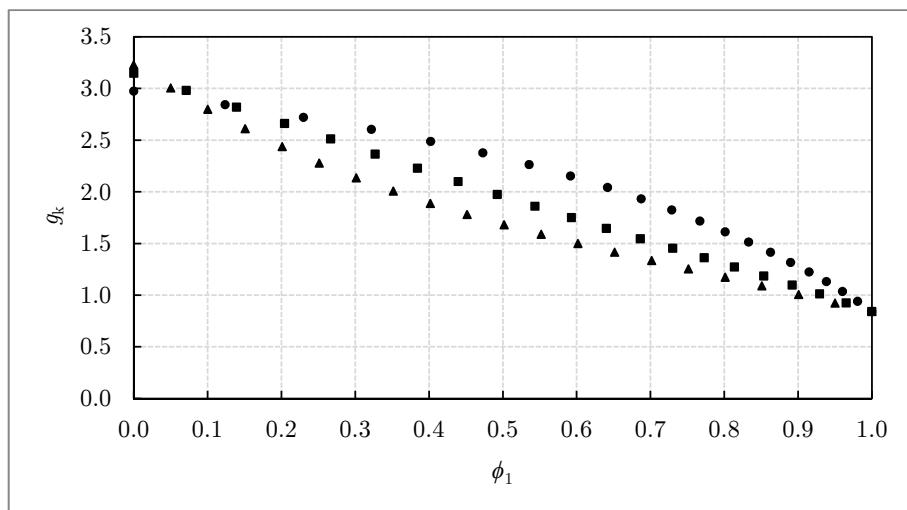


Figura 7.13.: Factor de correlación de Kirkwood, g_K , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

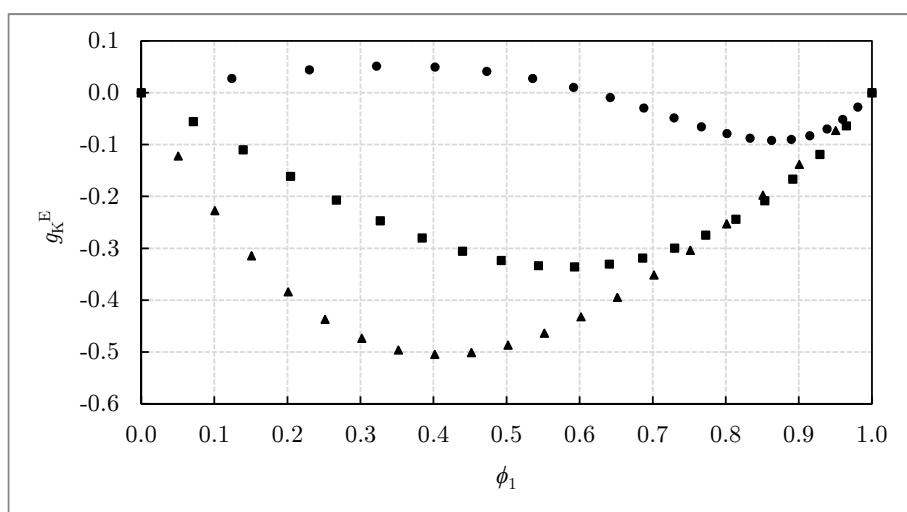


Figura 7.14.: Exceso del factor de correlación de Kirkwood, g_K^E , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

7.2.6. Sistemas Anilina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)

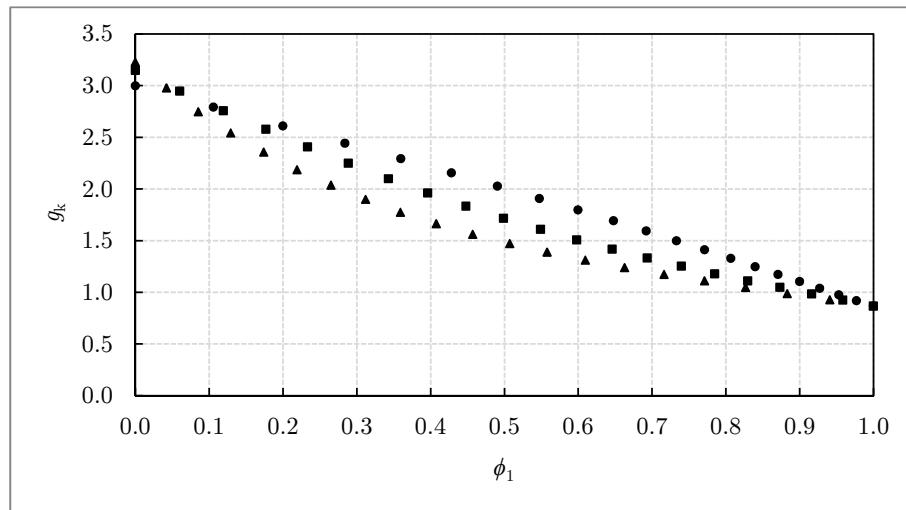


Figura 7.15.: Factor de correlación de Kirkwood, g_K , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

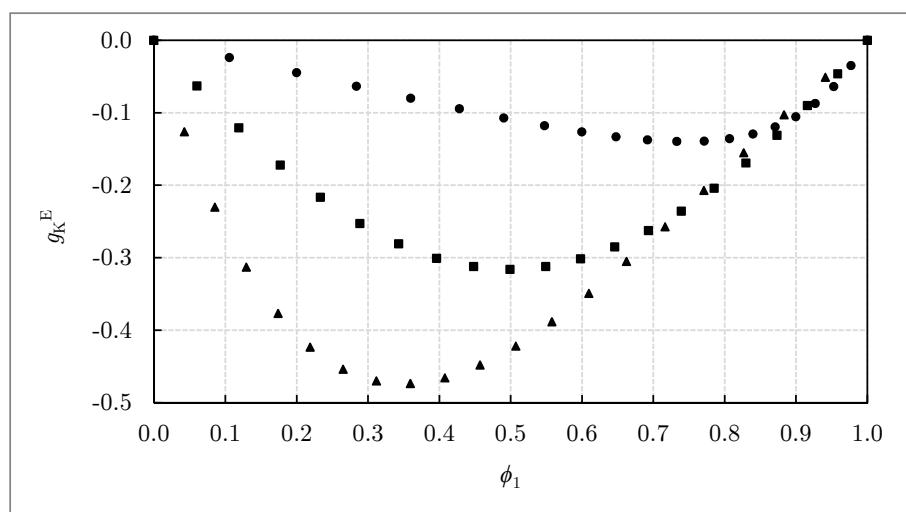


Figura 7.16.: Exceso del factor de correlación de Kirkwood, g_K^E , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

7.3. Polarización Molar (P_m) y su Exceso (P_m^E)

7.3.1. Introducción

La polarización molar (P_m) de acuerdo a la ecuación de Kirkwood-Frölich viene dada por [216, 218, 222]:

$$P_m = \frac{(\varepsilon_r - n_D^2) \cdot (2\varepsilon_r + n_D^2) \cdot V_m}{9\varepsilon_r} \quad (7.11)$$

y, en esta teoría, sólo daría cuenta de los efectos debidos a la orientación de los dipolos, por lo que es común referirse a ella también como polarización orientacional.

En el caso en que sustituymos cada uno de los valores anteriores por los respectivos valores ideales, es decir:

$$P_m^{\text{id}} = \frac{(\varepsilon_r^{\text{id}} - [n_D^{\text{id}}]^2) \cdot (2\varepsilon_r^{\text{id}} + [n_D^{\text{id}}]^2) \cdot V_m^{\text{id}}}{9\varepsilon_r^{\text{id}}} \quad (7.12)$$

podremos calcular el exceso, P_m^E , igual que hemos realizado con el resto de propiedades estudiadas:

$$P_m^E = P_m - P_m^{\text{id}} \quad (7.13)$$

Como hemos dicho, P_m da cuenta de la orientación de los dipolos en esta teoría, al igual que g_K . Por ello, como se podrá apreciar a continuación, sus curvas son muy similares en forma, cuando se comparan para el mismo sistema.

Sin embargo, al no tener nada que anule el denominador, las curvas de P_m pueden calcularse en todo el rango de composición para todos los sistemas. Además, al calcular P_m^E , las curvas siguen la lógica a la que estamos acostumbrados para otras propiedades, es decir, tender a 0 en los extremos de composición de ambos compuestos puros.

7.3.2. Sistemas con Dibutiléter, 1-Pentanol y *n*-Octano

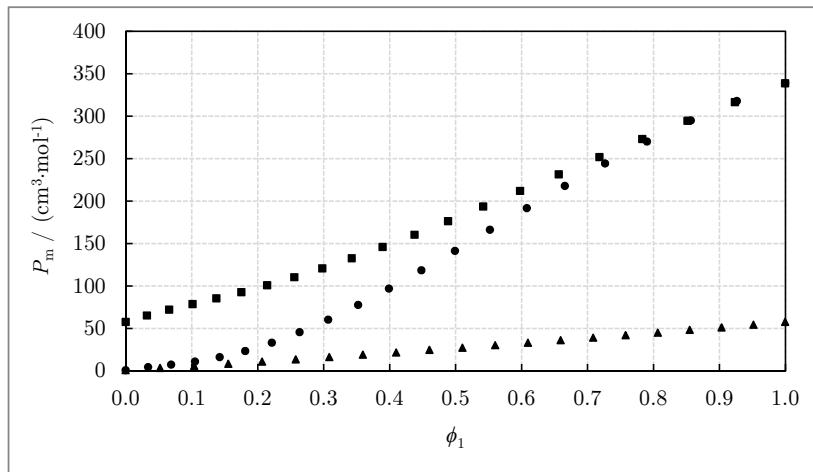


Figura 7.17.: Polarización molar, P_m , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:
 ● (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter,
 ▲ (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

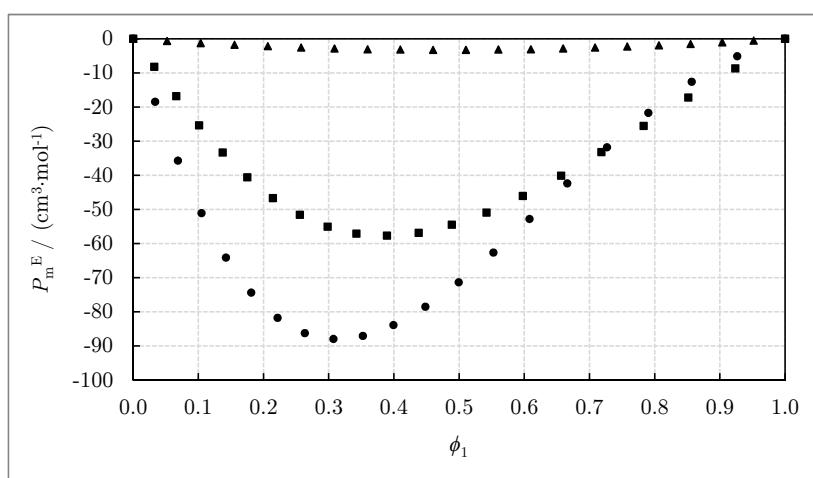


Figura 7.18.: Polarización molar de exceso, P_m^E , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:
 ● (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter,
 ▲ (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

7.3.3. Sistemas con 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 1-Pentanol y *n*-Octano

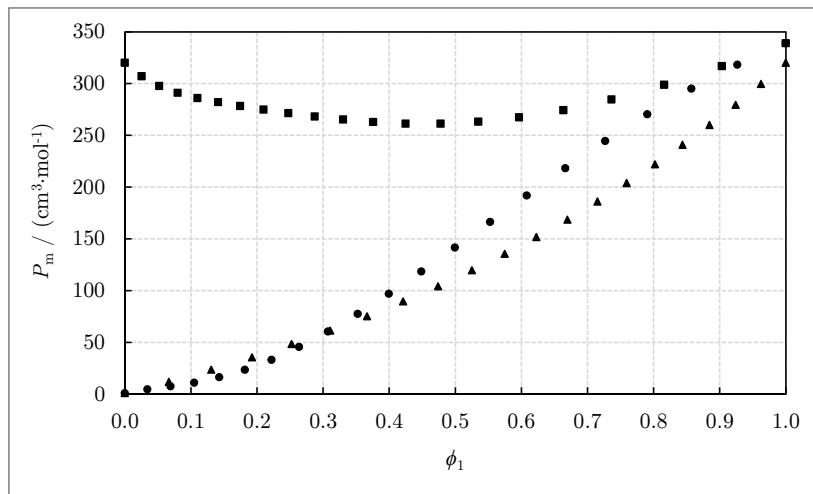


Figura 7.19.: Polarización molar, P_m , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:

- (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, ▲ (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano.

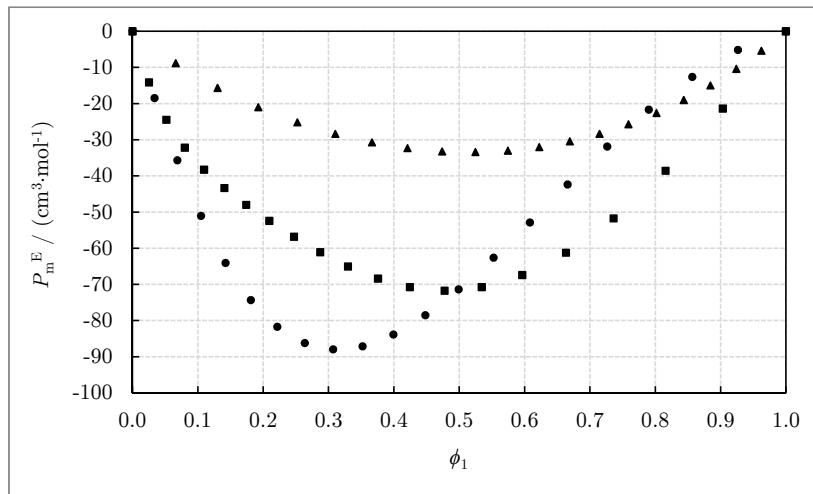


Figura 7.20.: Polarización molar de exceso, P_m^E , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del componente (1), ϕ_1 , para los sistemas:

- (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, ▲ (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano.

7.3.4. Sistemas Bencilamina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)

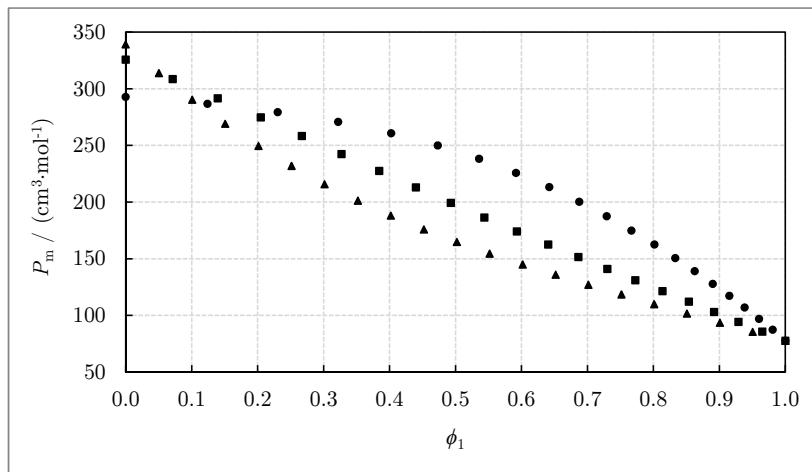


Figura 7.21.: Polarización molar, P_m , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

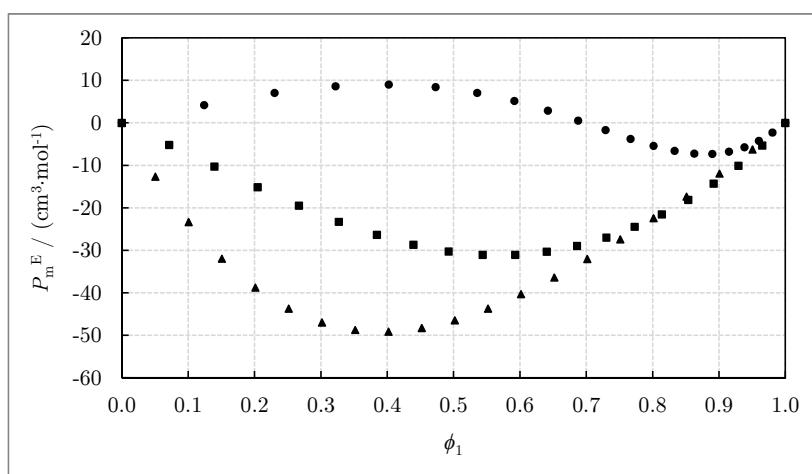


Figura 7.22.: Polarización molar de exceso, P_m^E , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

7.3.5. Sistemas Anilina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)

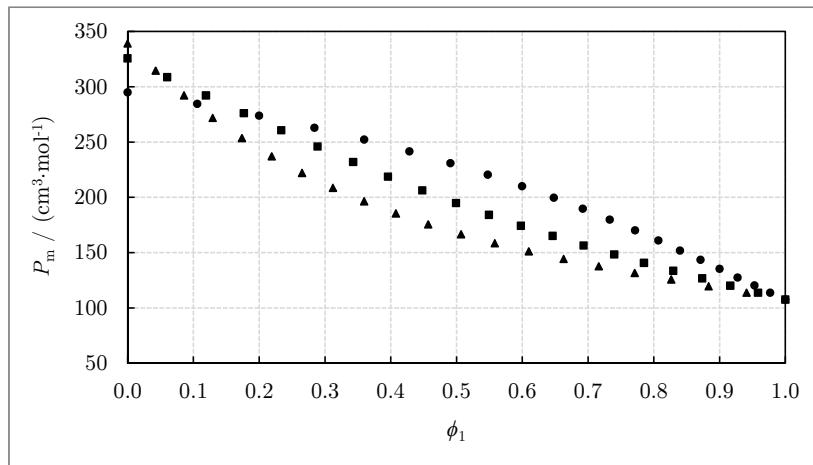


Figura 7.23.: Polarización molar, P_m , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

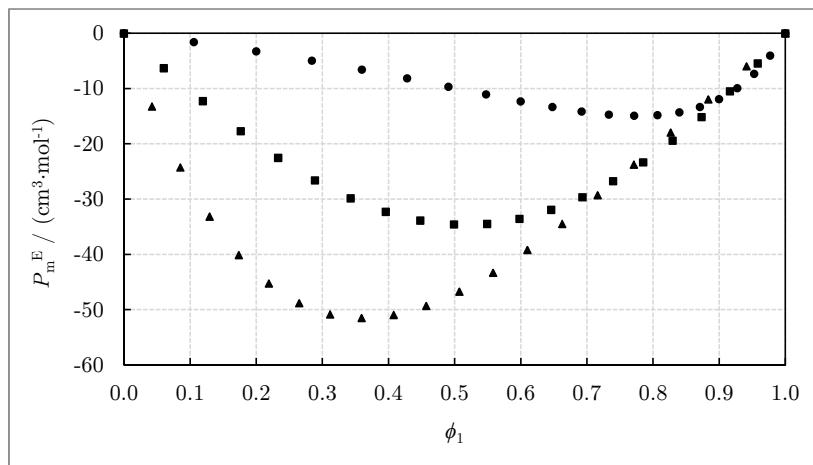


Figura 7.24.: Polarización molar de exceso, P_m^E , a 298,15 K en función de la fracción de volumen del primer componente, ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol.

Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

7.4. Refracción Molar (R_m)

7.4.1. Introducción

Otra magnitud que habitualmente se estudia, cuando se dispone de medidas experimentales de la permitividad y el índice de refracción de un sistema, es la refracción molar (R_m). Ésta, surge de las ecuaciones de Lorentz–Lorenz ($L-L$) [223]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot V_m} \quad (7.14)$$

que, a su vez, no es sino la ecuación de Clausius–Mossotti ($C-M$):

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2 \cdot \varepsilon_0} \cdot V_m = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_0} \quad (7.15)$$

pero particularizada para altas frecuencias. En efecto, sin más que dividir entre ε_0 numerador y denominador en el primer miembro de (7.15) y teniendo en cuenta, una vez más, la relación dada por las leyes de Maxwell² $n^2 = \varepsilon_r$, obtenemos (7.14).

α , representa la polarizabilidad del medio en la teoría de $C-M$ y, evidentemente, n representa el índice de refracción del medio, N_A el número de Avogadro, V_m el volumen molar de la sustancia y ε la permitividad del medio.

Por tanto, a partir de (7.14) y particularizando para el índice de refracción para la frecuencia del doblete de Sodio, podemos definir la refracción molar (R_m) como [22, 140, 177, 216, 224]:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_0} \quad (7.16)$$

Como se parte de la teoría de $C-M$, esta relación no debería ser aplicable a nuestros sistemas (por ser polar al menos uno de los compuestos). Sin embargo, como ya dijimos brevemente en la Sección 7.2 en la página 275, a altas frecuencias (como es el caso de las frecuencias ópticas) la polarizabilidad consta únicamente de la contribución electrónica y la atómica y por tanto, los efectos orientacionales no debería influir en 7.16 y la teoría de $C-M$ ser razonablemente aplicable en este caso, en su versión de $L-L$.

En las siguientes páginas se podrán ver los resultados para cada uno de los sistemas estudiados en el presente trabajo y comprobar como, según lo esperable, los puntos se ajustan razonablemente bien a líneas rectas para todos los sistemas y como, cuanto mayor es el momento dipolar de los compuestos implicados, mayor es la pendiente (en valor absoluto) de dichas rectas.

²Válida para medios no magnéticos, como ya se dijo en (3.4) en la Sección 3.1.2 en la página 75.

7.4.2. Sistemas con Dibutiléter, 1-Pentanol y *n*-Octano

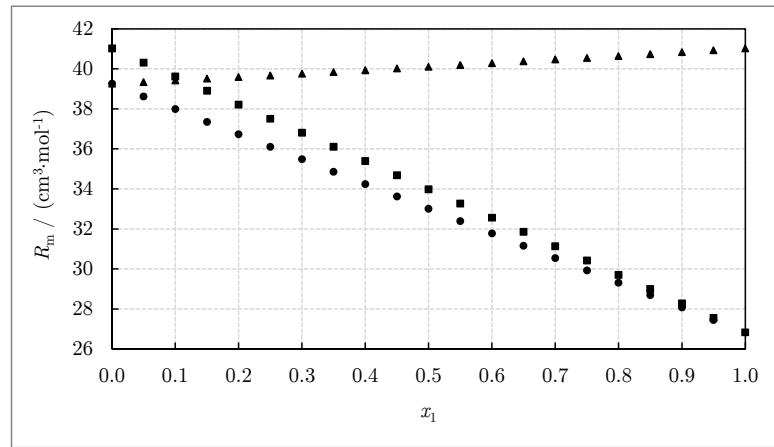


Figura 7.25.: Refracción molar , R_m , a 298,15 K en función de la fracción molar del componente (1), x_1 , para los sistemas:

- (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter,
- ▲ (1) Dibutiléter + (2) *n*-Octano.

7.4.3. Sistemas con 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 1-Pentanol y *n*-Octano

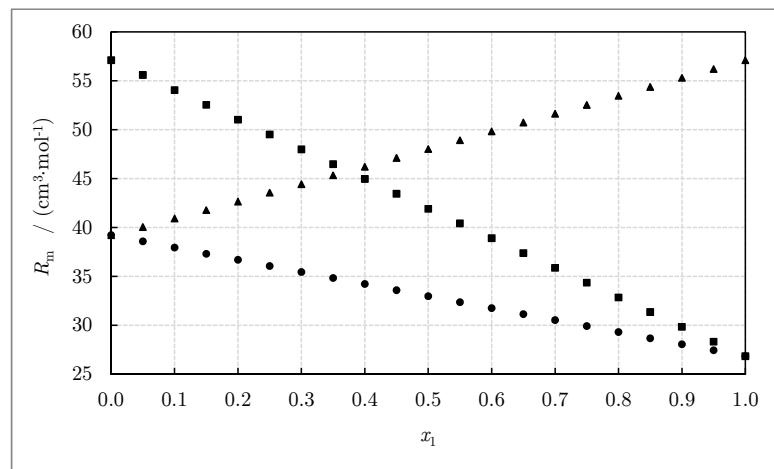


Figura 7.26.: Refracción molar , R_m , a 298,15 K en función de la fracción molar del componente (1), x_1 , para los sistemas:

- (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano, ■ (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, ▲ (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) *n*-Octano.

7.4.4. Sistemas Bencilamina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)

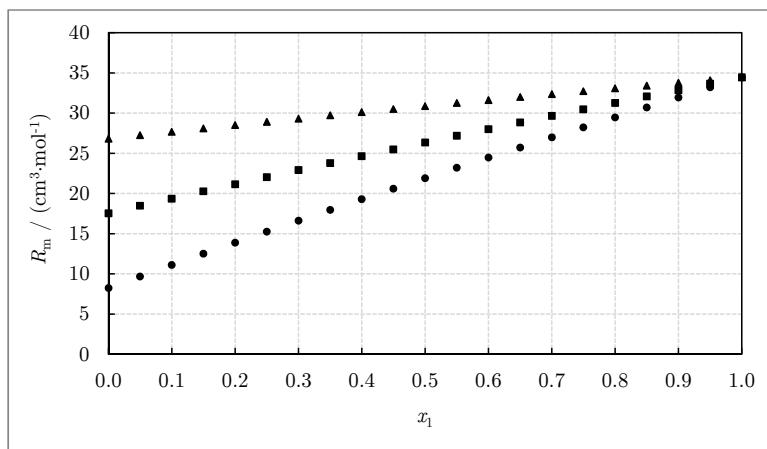


Figura 7.27.: Refracción molar , R_m , a 298,15 K en función de la fracción molar del componente (1), x_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol. Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

7.4.5. Sistemas Anilina + (Metanol, 1-Propanol o 1-Pentanol)

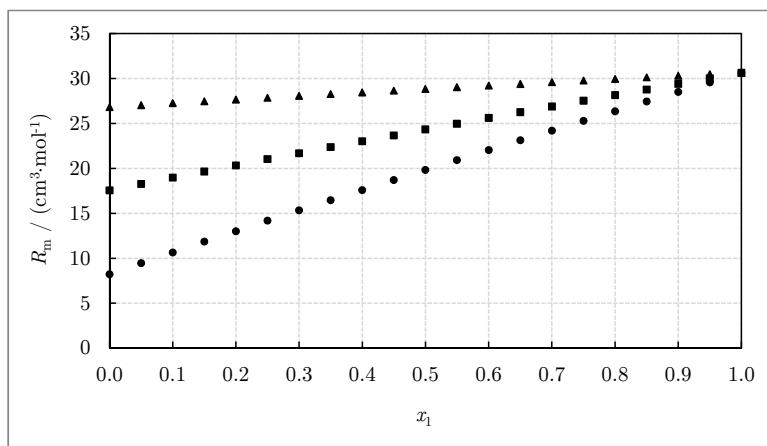


Figura 7.28.: Refracción molar , R_m , a 298,15 K en función de la fracción molar del componente (1), x_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol. Segundo compuesto correspondiente a: ● Metanol, ■ 1-Propanol, ▲ 1-Pentanol.

7.5. Discusión de los Resultados

Es un hecho conocido que los alcoholes tienen un grado alto de estructuración (autoasociación) debidos al elevado momento dipolar del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$). Sin embargo, deducir o computar como son esas estructuras a partir de los valores teóricos de una molécula es una labor poco menos que imposible cuando las interacciones son tan fuertes.

Pasar del comportamiento microscópico al comportamiento macroscópico (además ser una tarea inabordable por el ingente número de entidades implicadas y el surgimiento de propiedades emergentes colectivas), seguramente necesitaría tener en cuenta otros momentos de orden superior del desarrollo multipolar como el momento cuadrupolar, el octopolar, etc. No obstante, esto resulta tan complejo que lo común es intentar explicar los fenómenos de asociación en base únicamente al momento dipolar (dado que es la mayor contribución) y aportar factores de corrección que deberían tener en cuenta otros momentos de orden mayor, sin justificar rigurosamente su significado físico real, sino más bien basados en datos empíricos.

Dado lo intratable del asunto desde el Electromagnetismo y/o la Mecánica Cuántica, este enfoque basado en la Termodinámica y la Física Estadística es más práctico (y útil para la Industria). El estudio de propiedades meramente experimentales y de modelos o teorías semiempíricos (*UNIFAC*, *DISQUAC*, *ERAS*, etc), es el utilizado al respecto en nuestro grupo de investigación desde sus orígenes.

Volviendo al orden local de las moléculas en un líquido, puede darse el caso de que los momentos dipolares de moléculas cercanas de alcohol se alineen en el mismo sentido (paralelas), de forma que su momento total se sume, o que se alineen en sentido contrario (antiparalelas), cancelándose su momento total. Esto podría dar lugar a cadenas de mayor o menos longitud en función del compuesto (o compuestos implicados y sus proporciones, en el caso de un sistema).

Asimismo, también pueden formarse estructuras más complejas, como por ejemplo especies cíclicas, donde la suma de momentos individuales suele ser menor e incluso llegar a anularse. De este modo, el momento total externo de dicho «cluster» puede volverse 0.

El momento dipolar (eléctrico) en fase gas de los alcoholes primarios lineales no es muy distinto conforme crece el número de carbonos de la molécula, debido lógicamente a que la parte alifática de la misma tiene momento permanente nulo y no es excesivamente polarizable. Se comprende entonces que sólo el grupo hidroxilo, cuyo radical presenta un momento dipolar estimado de $\mu = (1,660 \pm 0,010) \text{ D}$ [225], contribuye al momento dipolar en fase gas de dichos alcoholes y que la reducción conforme aumenta el número de carbonos de la parte alifática se debe al apantallamiento del mismo.

Sin embargo, la componente real de la permitividad de dichos alcoholes disminuye de manera muy apreciable a medida que aumenta el número de carbonos de la parte

no polar y la molécula es más «larga». Esto indica claramente que en los alcoholes con mayor número de carbono, las moléculas se disponen con mayor frecuencia de tal forma que los momentos son antiparalelos o bien que forman especies cíclicas con momento resultante inferior al que tendrían sumadas de manera paralela. Sea como fuere, lo que está claro es que de manera colectiva hay cierto «apantallamiento» del momento dipolar del grupo hidroxilo en la fase líquida a medida que aumenta el número de carbonos.

Una posibilidad podría ser pensar que a mayor longitud de las «colas» de los alcoholes primarios, más difícil será para sus moléculas acoplarse unas con otras. Esto es debido a que lejos de ser planas y lineales como se esquematizan normalmente, tienden a curvarse ligeramente buscando la configuración de menor energía. Al ser los enlaces C – C simples, pueden rotar y permitir que los hidrógenos se dispongan de manera que tengan la mayor distancia entre ellos y por tanto, la menor repulsión. A medida que aumenta el número de carbonos del alcohol lineal, hace que la molécula sea menos como una línea en «zig-zag» y quizás tenderán con mayor probabilidad a adoptar conformaciones locales cíclicas que resulte en una reducción mucho más acusada de la permitividad en fase líquida que la que se observa en el momento dipolar en fase gas.

Ambos hechos aquí expuestos pueden comprobarse en el Cuadro 7.1.

Compuesto	μ /D	ε'_r (298,15 K)
Metanol	1,66 ^d	32,958 ^a
Etanol	1,65 ^d	24,35 ^{b,c}
1-Propanol	1,63 ^d	20,515 ^a
1-Butanol	1,61 ^d	17,596 ^a
1-Pentanol	1,60 ^d	15,149 ^a
1-Hexanol	1,59 ^d	13,131 ^a
1-Heptanol	1,58 ^d	11,508 ^a
1-Octanol	1,57 ^d	10,159 ^a
1-Nonanol	1,57 ^d	9,040 ^a
1-Decanol	1,57 ^d	8,028 ^a

Cuadro 7.1.: Comparación entre los momentos dipolares —eléctricos— en fase gas (μ) y la componente real de la permitividad en fase líquida (ε'_r) para varios alcoholes primarios lineales.

^aEste trabajo, Sección 2.4 en la página 62, ^b[226], ^c[227] , ^d[215].

En todos los sistemas estudiados en este trabajo (Capítulo 6, Sección 6.2 en la página 181), se aprecia que $\varepsilon'^E_r < 0$ en todo el rango de concentraciones, excepto en el caso del sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol, en el cual desde la zona de alta concentración del alcohol hasta aproximadamente la concentración equimolar ($x_1 < 0,5$), dicho exceso es positivo ($\varepsilon'^E_r > 0$).

Este comportamiento no se puede apreciar en el caso del sistema (1) Anilina + (2) Metanol, pese a que la única diferencia entre la Anilina y la Bencilamina es la adición de un carbono más a la rama que une el grupo *bencilo* con la amina, pero eso hace que la diferencia entre sus momentos dipolares en fase gaseosa y sus permitividades sea significativa ($\mu_{\text{Anilina}} = 1,51 \text{ D}$, $\mu_{\text{Bencilamina}} = 1,32 \text{ D}$, $\varepsilon'_{r,\text{Anilina}} (298,15 \text{ K}) = 7,004$, $\varepsilon'_{r,\text{Bencilamina}} (298,15 \text{ K}) = 4,945$).

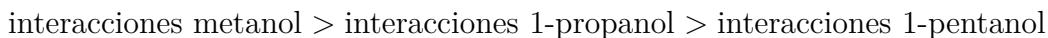
El estudio de los sistemas presentados en este trabajo que incluyen alcohol + (monoéter o poliéter, alcano) y los complementarios (monoéter o poliéter) + alcano ya han sido publicados en los siguientes artículos:

- 1-Pentanol + *n*-Octano, 1-Pentanol + Dibutiléter y Dibutiléter + *n*-Octano, en [228].
- 1-Pentanol + 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano, 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + Octano y su comparación con los anteriores, en [229].

A excepción del mencionado caso con la bencilamina para el metanol, todos los demás sistemas parecen sostener las afirmaciones vertidas en ellos: el hecho de que $\varepsilon'^E_r < 0$ revela que el efecto mayoritario conseguido al añadir moléculas de componentes diferentes a los alcoholes es romper su estructura propia, independientemente de si se trata de un alcano (*n*-octano), de un monoéter o un poliéter (dibutiléter o 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano) o de una amina (anilina o bencilamina).

Puede apreciarse este hecho en el Cuadro 7.2, donde se han recopilado los puntos donde se alcanzan los mínimos para ε'^E_r de los sistemas estudiados, junto a los valores de los componentes puros para la permitividad relativa real en fase líquida y el momento dipolar en fase gas.

Además, si nos fijamos en los sistemas alcohol + amina, se observa que tanto en el caso 1-alcanol + anilina como + bencilamina, el mínimo se desplaza hacia fracciones molares bajas en amina conforme aumenta la longitud del alcohol. Se observa igualmente que el valor absoluto del mínimo aumenta al hacerlo la longitud del alcohol. Esto parece indicar que, en efecto, cuando se adiciona amina al alcohol, ésta es capaz de romper con más facilidad las interacciones alcohol-alcohol cuanto mayor es éste, lo que concuerda con que:



Asimismo, si comparamos todos los sistemas con 1-pentanol (PeOH), percibimos que el mínimo es más negativo (mayor en valor absoluto) con *n*-octano, después con 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (TEGDME), seguidos de la anilina, bencilamina y por último, dibutiléter (DBE), es decir:

$$\varepsilon'^E_{r,\text{PeOH}+n\text{C}8} < \varepsilon'^E_{r,\text{PeOH}+\text{TEGDME}} < \varepsilon'^E_{r,\text{PeOH}+\text{Anilina}} < \varepsilon'^E_{r,\text{PeOH}+\text{Benc.}} < \varepsilon'^E_{r,\text{PeOH}+\text{DBE}}$$

$$-2,64 \qquad \qquad \qquad -2,30 \qquad \qquad \qquad -2,24 \qquad \qquad \qquad -1,98 \qquad \qquad \qquad -1,81$$

Esto parece ser consecuente con la idea de que el *n*-octano solo rompería los enlaces alcohol-alcohol pero no crearía enlaces alcano-alcano al no ser polar y por eso el

Sistema	$x_{1,\text{mínimo}}$	$\varepsilon_{r,\text{mínimo}}^{\prime,\text{E}}$	$\varepsilon_{r,1}^{\prime}$	$\varepsilon_{r,2}^{\prime}$	μ_1 / D	μ_2 / D
1-Pentanol + <i>n</i> -Octano	0,47	-2,64	15,15	1,96	1,60	0
1-Pentanol + DBE	0,55	-1,81	15,15	3,11	1,60	1,18
DBE + <i>n</i> -Octano	0,50	-0,07	3,11	1,96	1,18	0
1-Pentanol + TEGDME	0,75	-2,30	15,15	7,82	1,60	2,47
TEGDME + <i>n</i> -Octano	0,43	-0,73	7,82	1,96	2,47	0
Metanol + Anilina	0,48	-0,94	33,42	7,00	1,66	1,51
1-Propanol + Anilina	0,55	-1,85	20,55	7,00	1,63	1,51
1-Pentanol + Anilina	0,58	-2,24	15,15	7,00	1,60	1,51
Metanol + Bencilamina	0,29 0,83	-0,34 +0,78	33,42	4,95	1,66	1,32
1-Propanol + Bencilamina	0,57	-1,50	20,55	4,95	1,63	1,32
1-Pentanol + Bencilamina	0,61	-1,98	15,15	4,95	1,60	1,32

Cuadro 7.2.: Comparación de las concentraciones — $x_{1,\text{mínimo}}$ — a las que se alcanza el mínimo de exceso para la componente real de la permitividad — $\varepsilon_{r,\text{mínimo}}^{\prime,\text{E}}$ — a la temperatura de 298,15 K, para cada sistema estudiado. Además, se aportan las componentes reales de la permitividad para los cuerpos puros de cada sistema — $\varepsilon_{r,1}^{\prime}$ y $\varepsilon_{r,2}^{\prime}$ —, así como la estimación de los momentos dipolares de cada uno de los compuestos en la fase gas — μ_1 y μ_2 —.

exceso será menor que en las aminas y los éteres, que además de romper los enlaces entre alcoholes (contribución negativa) pueden formar enlaces amina-amina o éter-éter (que aporten una contribución positiva). Es consecuente además que de los éteres estudiados, el TEGDME (con mayor momento dipolar y permitividad relativa) sea más efectivo rompiendo enlaces que el DBE y que de las aminas, lo sea la anilina más que la bencilamina (ya que igualmente $\varepsilon_{r,\text{Anilina}}^{\prime,\text{E}} > \varepsilon_{r,\text{Benc.}}^{\prime,\text{E}}$ y $\mu_{\text{Anilina}} > \mu_{\text{Benc.}}$).

Por otra parte, la adición de octano al dibutiléter o al 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano, destruye también la estructura del éter o el poliéter, si bien estas son más débiles que las de los alcoholes y más acusadas en el poliéter que en el monoéter. De ahí que $\varepsilon_{r,\text{DBE}}^{\prime,\text{E}}(298,15 \text{ K}) = 3,106$, $\varepsilon_{r,\text{TEGDME}}^{\prime,\text{E}}(298,15 \text{ K}) = 7,817$, $\mu_{\text{DBE}} = 1,18 \text{ D}$, $\mu_{\text{TEGDME}} = 2,47 \text{ D}$ y que el mínimo del exceso sea $\varepsilon_{r,\text{DBE+nC}_8}^{\prime,\text{E}} \approx -0,07$ en $x_{\text{DBE+nC}_8} \approx 0,5$ y $\varepsilon_{r,\text{TEGDME+nC}_8}^{\prime,\text{E}} \approx -0,73$ en $x_{\text{TEGDME+nC}_8} \approx 0,43$.

Las afirmaciones anteriores se apoyan además al observar los correspondientes factores de correlación de Kirkwood (g_k) de todos estos sistemas, dados anteriormente en la Sección 7.2 en la página 275. Puede verse en las Figuras correspondientes a cada sistema como aquellos que incluyen alcoholes, están en valores en torno a valores de $g_k = 3$ en las zonas de alta concentración de los mismos. Los resultados para los compuestos puros están resumidos en el Cuadro 7.3.

Sistema		$g_{K,1}$	$g_{K,2}$
1-Pentanol	+ <i>n</i> -Octano	3,07	1,09 ^a
1-Pentanol	+ DBE	3,07	0,89
DBE	+ <i>n</i> -Octano	0,84	1,17 ^a
1-Pentanol	+ TEGDME	3,07	1,23
TEGDME	+ <i>n</i> -Octano	1,23	1,05 ^a
Metanol	+ Anilina	3,00	0,87
1-Propanol	+ Anilina	3,15	0,87
1-Pentanol	+ Anilina	3,23	0,87
Metanol	+ Bencilamina	2,97	0,84
1-Propanol	+ Bencilamina	3,15	0,84
1-Pentanol	+ Bencilamina	3,23	0,84

Cuadro 7.3.: Comparación para cada sistema de los factores de correlación de Kirkwood de cada uno de los compuestos puros — $g_{K,1}$ y $g_{K,2}$ —.

^aExtrapolado a partir de los datos mostrados en la Sección 7.2 en la página 275, puesto que estrictamente el denominador de la función para calcularlo se anula.

Es sabido que los solventes estructurados generalmente presentan valores de dicho factor mayores de la unidad ($g_k > 1$), mientras que los solventes sin estructuras a corto alcance se caracterizan por valores unitarios ($g_k = 1$) [140, 219]. El valor para el TEGDME es ligeramente superior a la unidad ($g_{K,TEGDME} = 1,23$) y el valor extrapolado para el octano es muy cercano a 1, lo que cuadraría con estas afirmaciones. Sin embargo, el valor obtenido para el dibutiléter es ligeramente menor que la unidad ($g_{K,DBE} = 0,89$) lo que podría insinuar una configuración antiparalela dada la forma de la molécula y tener una simetría central. Sería necesario corroborarlo con el estudio de otras propiedades como espectros de absorción Raman, de luz infrarroja o mediante resonancia magnética nuclear, a a fin de caracterizar los enlaces existentes.

La afirmación anterior no es descabellada puesto que la presencia de mínimos con valores $g_k < 1$ en las mezclas (1) 1-Pentanol + (2) *n*-Octano es característica de los sistemas 1-alcanol + alcano y parece indicar la predominancia en la formación de especies cíclicas[140] en el alcohol (con la consiguiente disminución del momento dipolar aparente) sobre la formación de cadenas lineales (que contribuirían de manera positiva al momento dipolar aparente).

En cuanto a los datos relativos a las medidas de índice de refracción de los sistemas estudiados en este trabajo, la interpretación no es sencilla ateniéndose meramente a los excesos, cuyos puntos extremos están resumidos en el correspondiente Cuadro 7.4 junto a los valores de los compuestos puros. Hay que tener en cuenta que las nubes de puntos obtenidas para los excesos de esta propiedad son mas dispersas que en las otras propiedades estudiadas. Esto demuestra los problemas explicados en el Capítulo 3 en la página 73, en relación a la técnica y al equipo de que disponemos.

Sistema		$x_{1,\text{extremo}}$	$\frac{n_{D,\text{extremo}}^E}{10^{-5}}$	$n_{D,1}$	$n_{D,2}$
1-Pentanol	+ <i>n</i> -Octano	0,33	-67	1,408	1,396
1-Pentanol	+ DBE	0,59	75	1,408	1,397
DBE	+ <i>n</i> -Octano	0,50	-37	1,397	1,396
1-Pentanol	+ TEGDME	0,62	-66	1,408	1,431
TEGDME	+ <i>n</i> -Octano	0,34	-173	1,431	1,396
Metanol	+ Anilina	0,93; 0,53	-36; +194	1,327	1,584
1-Propanol	+ Anilina	0,45	-150	1,383	1,584
1-Pentanol	+ Anilina	0,45	-336	1,408	1,584
Metanol	+ Bencilamina	0,61	854	1,327	1,541
1-Propanol	+ Bencilamina	0,52	317	1,383	1,541
1-Pentanol	+ Bencilamina	0,50	127	1,408	1,541

Cuadro 7.4.: Comparación de las concentraciones — $x_{1,\text{extremo}}$ — a las que se alcanza el valor extremo (mínimo o máximo) del exceso en el índice de refracción del doblete de sodio — $n_{D,\text{extremo}}^E$ — a la temperatura de 298,15 K, para cada sistema estudiado. Además, se aportan los valores del índice de refracción para los cuerpos puros de cada sistema — $n_{D,1}$ y $n_{D,2}$ —.

No obstante, se aprecia claramente como cuando nos centramos en una amina (anilina o bencilamina) con una serie de alcoholes, el valor extremo del exceso disminuye y se desplaza hacia mayor composición de amina, conforme aumenta la longitud del alcohol (si bien la anilina presenta excesos negativos y la bencilamina, positivos). Lo mismo sucede si comparamos los sistemas de octano con éteres: con el TEGDME el valor del exceso es bastante menor que con el dibutiléter.

En los dos sistemas alcohol + éter o poliéter también disminuye el exceso en el índice de refracción al aumentar el tamaño pero curiosamente, al igual que ocurre con ambas aminas, cuando el 1-pentanol se mezcla con dibutiléter se producen excesos positivos y cuando se mezcla con TEGDME, negativos.

Ateniéndonos ahora a los datos procedentes de las medidas de densidad, los volúmenes molares de exceso se comportan conforme a lo esperado para el caso de mezclas polares con alcano. La recopilación de los valores de los extremos de las curvas relativas a cada sistema pueden verse en el Cuadro 7.5.

Los tres sistemas estudiados (1-pentanol, dibutiléter o TEGDME con *n*-octano) presentan volúmenes de exceso positivos, coherentes con la idea de que intercalar moléculas no polares en las estructuras formadas no puede hacer sino «estorbar» y hacer que la estructura resultante sea menos compacta. Además, los máximos se producen a concentraciones de compuesto polar más altas para el 1-pentanol que para el dibutiléter y a su vez más altas ambas que para el TEGDME. Esto tiene lógica desde el punto de vista de que las moléculas del poliéter son tan grandes que seguramente puedan «acomodar» mejor a las moléculas de octano en su estructura

Sistema	$x_{1,\text{extremo}}$	$V_{m,\text{extremo}}^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{m,1}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{m,2}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Pentanol + <i>n</i> -Octano	0,73 ^d	0,21 ^d	108,72 ^d	163,54 ^d
1-Pentanol + DBE	0,53 ^e	-0,30 ^e	108,68 ^e	170,42 ^e
DBE + <i>n</i> -Octano	0,50 ^b	0,15 ^b	170,43 ^b	163,53 ^b
1-Pentanol + TEGDME	0,23 ^f	-0,49 ^f	108,61 ^f	220,97 ^f
TEGDME + <i>n</i> -Octano	0,39 ^c	0,88 ^c	221,02 ^c	163,54 ^c
Metanol + Anilina	0,61 ^a	-0,94 ^a	40,71 ^a	91,54 ^a
1-Propanol + Anilina	0,59 ^a	-0,61 ^a	75,17 ^a	91,54 ^a
1-Pentanol + Anilina	0,56 ^a	-0,24 ^a	108,71 ^a	91,54 ^a
Metanol + Bencilamina	0,57 ^a	-1,57 ^a	40,71 ^a	109,55 ^a
1-Propanol + Bencilamina	0,55 ^a	-1,50 ^a	75,17 ^a	109,55 ^a
1-Pentanol + Bencilamina	0,52 ^a	-0,76 ^a	108,71 ^a	109,55 ^a

Cuadro 7.5.: Comparación de las concentraciones — $x_{1,\text{extremo}}$ — a las que se alcanza el valor extremo (mínimo o máximo) del volumen molar de exceso — $V_{m,\text{extremo}}^E$ — a la temperatura de 298,15 K, para cada sistema estudiado. Además, se aportan los valores del volumen molar para los cuerpos puros de cada sistema — $V_{m,1}$ y $V_{m,2}$ —.

^aEste trabajo, Sección 6.4, ^b[230], ^c[231], ^d[232], ^e[175], ^festimado mediante la realización de un ajuste Redlich-Kister con dos parámetros a partir de los datos dados en [233] (con el fin de obtener una idea del orden de magnitud, si bien la dispersión de los datos es muy elevada).

y que los enlaces poliéster-poliéster sean más débiles que los alcohol-alcohol.

En todos los demás sistemas, polar + polar, los volúmenes molares de exceso son negativos. Esto indica claramente que pese a haber ruptura de enlaces del tipo A-A y B-B y creación de posibles enlaces A-B, el resultado neto es que la estructura es más compacta y probablemente predomina el efecto de la creación de enlaces A-B sobre las rupturas. Además, se ve claramente como cuanto más pequeño es el alcohol en cada una de las series con aminas, más negativo es el V_m^E , lo que evidencia claramente que las estructuras más asociadas se ven afectadas en mayor medida por la adición de bencilamina o anilina.

Si nos centramos en los sistemas 1-pentanol + compuesto polar, el efecto del TEGDME es mayor que el del dibutiléter (menor volumen de exceso) y el de la bencilamina bastante mayor que el de la anilina, lo que concuerda con lo visto en el exceso de la permitividad relativa para el caso de los éteres pero no para el de las aminas.

Hubiera sido interesante tener datos de las entalpías a fin de poder deducir si los anteriores resultados eran debidos a la creación o destrucción de enlaces, a efectos estructurales o no. Dichos datos no existen en la literatura para los sistemas en los que intervienen las aminas. El plan inicial de esta Tesis era llevar a cabo dichas medidas, junto con las aquí expuestas, pero resultó un trabajo irrealizable en el

tiempo esperado. Los inconvenientes derivados del traslado a la nueva Facultad de Ciencias, unidos a las dificultades acarreadas por poner a punto dos nuevas técnicas de medida para el grupo de investigación, han hecho que sea un trabajo pospuesto para después de la presente Tesis.

Sistema	$x_{1,\text{extremo}}$	$\frac{C_{p,\text{extremo}}^E}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,1}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,2}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Bencilamina + <i>n</i> -Heptano	0.08 ^a	-1,09 ^a		
	0.51 ^a	6,33 ^a	206.74	224.07
	0.93 ^a	-0,87 ^a		
Metanol + Bencilamina	0.44	13,15	80.81	206.74
1-Propanol + Bencilamina	0.43	13,00	143.41	206.74
1-Pentanol + Bencilamina	0.46	12,69	207.97	206.74

Cuadro 7.6.: Comparación de las concentraciones — $x_{1,\text{extremo}}$ — a las que se alcanza el valor extremo (mínimo o máximo) de la capacidad calorífica a presión constante de exceso — $C_{p,\text{extremo}}^E$ — a la temperatura de 298,15 K, para cada sistema estudiado. Además, se aportan los valores de la capacidad calorífica a presión constante para los cuerpos puros de cada sistema — $C_{p,1}$ y $C_{p,2}$ —. (No se han encontrado datos del resto de sistemas estudiados en este trabajo).

Todos los datos pertenecen a este trabajo, Sección 6.5 en la página 257.^a A 293,15 K en vez de a 298,15 K.

Sin embargo, como se ha visto en la correspondiente Sección 6.5 en la página 257, se han realizado las medidas de la capacidad calorífica de los sistemas con bencilamina. Un resumen de los valores de la capacidad calorífica de exceso a presión constante puede verse en 7.6.

Como vemos, los valores de la capacidad calorífica de exceso son positivos para los sistemas 1-alcanol + bencilamina, lo que hace pensar que en esos sistemas la solvatación no es un efecto muy importante.

Por último, a modo de resumen general, se presenta en el Cuadro 7.7 el valor de todas las propiedades mencionadas anteriormente así como de otras propiedades interesantes calculadas para los sistemas estudiados en este trabajo.

Los resultados, como cabía esperar son similares a los expuestos pero debido a los desplazamientos de las curvas hacia mayor o menor concentración del alcohol, cambian los órdenes de algunos sistemas respecto a otros en la composición equimolar.

Por ejemplo, para la permitividad:

$$\varepsilon_{r,\text{PeOH+nC8}}^{\prime,E} < \varepsilon_{r,\text{PeOH+Anilina}}^{\prime,E} < \varepsilon_{r,\text{PeOH+Benc.}}^{\prime,E} < \varepsilon_{r,\text{PeOH+DBE}}^{\prime,E} < \varepsilon_{r,\text{PeOH+TEGDME}}^{\prime,E}$$

$$-2,63 \quad -2,17 \quad -1,85 \quad -1,79 \quad -1,74$$

Sistema	$\varepsilon_r'E$	n_D^E 10^{-5}	V_m^E $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	g_K^E	P_m^E $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	C_p^E $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
1-Pentanol + <i>n</i> -Octano	-2,63	-55	0,37 ^a	-1,55	-83,93	—
1-Pentanol + DBE	-1,79	72	-0,30 ^b	-0,73	-55,77	—
DBE + <i>n</i> -Octano	-0,07	-37	0,15 ^c	-0,13	-3,29	—
1-Pentanol + TEGDME	-1,74	-61	-0,14 ^d	-0,37	-65,10	—
TEGDME + <i>n</i> -Octano	-0,72	-163	0,85 ^e	-0,27	-33,07	—
Metanol + Anilina	-0,94	180	-0,89	-0,14	-14,15	—
1-Propanol + Anilina	-1,83	-143	-0,59	-0,31	-34,46	—
1-Pentanol + Anilina	-2,17	-333	-0,24	-0,45	-49,32	—
Metanol + Bencilamina	-0,08	808	-1,54	-0,05	-1,72	12,87
1-Propanol + Bencilamina	-1,47	317	-1,04	-0,34	-31,03	12,78
1-Pentanol + Bencilamina	-1,85	127	-0,76	-0,49	-46,42	12,6

Cuadro 7.7.: Valores de algunas propiedades interesantes a 298,15 K, para la composición equimolar ($x_1 = x_2 = 0,5$) de los distintos sistemas estudiados en este trabajo.

Todos los datos pertenecen a este trabajo excepto: ^a[232], ^b[175], ^c[230], ^destimado mediante la realización de un ajuste Redlich-Kister con dos parámetros a partir de los datos dados en [233] (con el fin de obtener una idea del orden de magnitud, si bien la dispersión de los datos es muy elevada), ^e[231].

donde se aprecia claramente que ahora el valor de la mezcla con TEGDME es ligeramente mayor que el de dibutiléter, cuando en los mínimos absolutos era bastante menor. No obstante, dentro de las series de aminas si se conserva el orden al expuesto, al ir aumentando el tamaño del alcohol.

PARTE III.

APÉNDICES

A

PROGRAMA INFORMÁTICO DE MEDIDA DE PERMITIVIDADES

Computers are good at
following instructions, but not
at reading your mind.

(Donald Knuth, *The TEXbook*)

A.1. Introducción

Desde mi humilde punto de vista, cuando uno desarrolla un instrumento de medida nuevo, puede permitirse el lujo de sacar los datos de la manera más rápida (y normalmente tosca) que le permita verificar la veracidad o falsedad de sus afirmaciones iniciales y seguir un proceso de refinamiento de hipótesis, instrumento y método de medida. Esto suele redundar en una técnica de medida poco menos que «artesanal» y en la que cualquiera que quiera continuar el trabajo donde lo dejó el «maestro» que lo inició, debe ser instruido por éste, o dicho conocimiento se perderá en el fin del los días.

El caso que nos ocupa aquí es distinto, puesto que se trataba de poner una técnica nueva para nuestro grupo de investigación, pero basando todo en equipos modernos y comerciales. Por ello, desde el principio todo mi énfasis fue en desarrollar un método de medida lo más sencillo y automatizado posible, que se prestara fácilmente a todas las modificaciones necesarias por quien continuara mi trabajo, pero que a la vez limitara la posibilidad de cometer por su parte los mismos errores que yo ya cometí y solucioné.

Con estas premisas en mente, desarrollé un programa de control en el entorno *VEE* de *Agilent* que permitiera el control de todos los aparatos implicados en la medida

de la manera más automatizada, sencilla y visual posible (incluyendo todas las fases de calibración necesarias para realizar la medida correctamente). Evidentemente esto requirió más tiempo inicialmente hasta obtener la automatización, buen funcionamiento del software y simplicidad deseadas. Sin embargo, creo que merece la pena porque facilitará enormemente la labor de quien deba hacer medidas con este montaje en el futuro y le permitirá centrarse más en el análisis de los datos obtenidos y sus implicaciones.

A.2. Información para el Programador

A pesar de los esfuerzos por hacer un programa lo mejor posible, evidentemente no se trata de un software tan pulido y depurado como un software profesional. Sin embargo, se ha mostrado muy estable y apropiado para los propósitos y el tipo de usuario al que está destinado.

Uno de los principales problemas que presentan los softwares realizados para uso personal por usuarios no profesionales de la programación, es que suelen estar desarrollados sin tener en mente la modificación posterior cuando ya se ha conseguido lo que se deseaba. Otro problema importante es que suelen ser desarrollados sin utilizar metodologías de programación (reglas de nombrado y declaración de variables, testeado y documentación de funciones, etc). El resultado final suele ser un programa que acaba funcionando por «ciencia infusa» y prácticamente imposible de modificar pasado un buen tiempo (más aún si es por una persona distinta al desarrollador original).

Por estos motivos, intenté aplicar en este software las buenas prácticas aprendidas de otros lenguajes de programación como son el uso de nombres descriptivos para las variables y funciones y la separación en partes suficientemente pequeñas para poder testearlas por separado. Aún y todo, era la primera vez que hacía un programa desde cero con este lenguaje y con este paradigma de programación visual, por lo que un experto seguramente encontraría cientos de cosas mejorables.

La mayor carencia achacable por mi parte es la falta de documentación del programa, tanto en la vertiente del programador como del usuario. En este apartado se pretende dar un vistazo general del programa desde el punto de vista del programador, para solventar esa carencia y que sirva de manual del programador.

Para ello, se describen aquí todos los comandos utilizados, para qué sirven y su motivación. Se pretende evitar, en la medida de lo posible, que los usuarios futuros de esta técnica tengan que andar rebuscando entre las más de 500 páginas de cada uno de los manuales del analizador de impedancias [15, 16]. También encontrarán la información necesaria relativa al manual de la celda, [17].

En la Figura A.1 se puede ver el esquema general del programa cuando se entra al entorno de programación de *VEE*. A continuación se explica la idea general que se

persiguió en su diseño y lo que hace brevemente cada bloque. Se puede dividir el programa en tres grandes partes: calibración, establecimiento de las condiciones del experimento y proceso de medida.

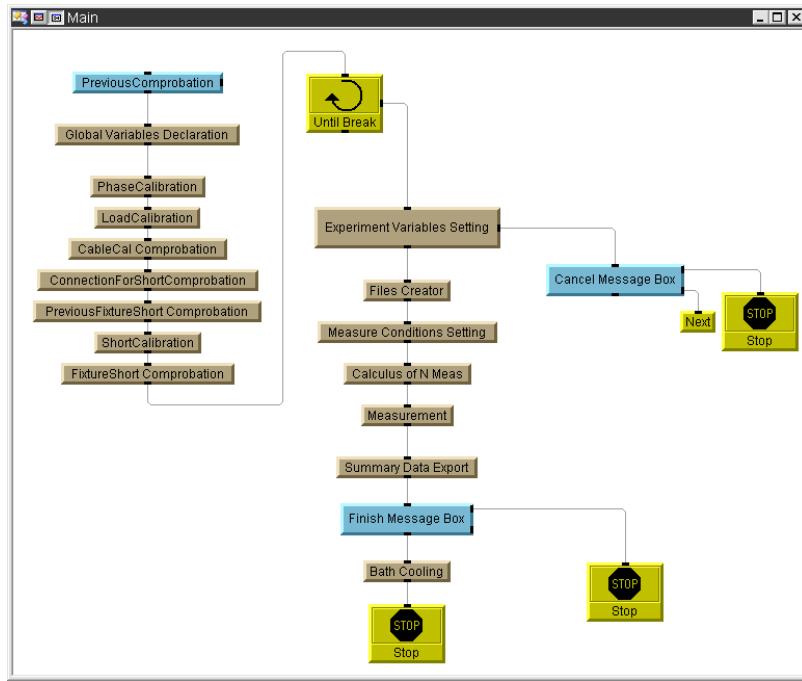


Figura A.1.: Pantalla Principal del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

A.2.1. PreviousComprobation

Muestra al usuario un mensaje diciendo que compruebe que los aparatos estén encendidos y correctamente conectados (Baño Lauda RE304 y Analizador de Impedancias Agilent 4294A).

A.2.2. Global Variables Declaration

En este bloque, Figura A.2, se definen casi todas las variables generales¹ que se usarán a lo largo del programa. Declarar las variables como globales es una de las peores prácticas de programación en todos los lenguajes, pero dado la inexperiencia en la programación en este paradigma y que el entorno las crea así por defecto,

¹Las variables que solamente son usadas en una parte del programa, bloque o función, se definieron como globales igualmente para evitar errores al intentar acceder a ellas fuera de su ámbito de visibilidad y no detectarlos. Sin embargo, como se verá en los siguientes bloques, se intentó al menos mantener su definición y su uso juntos, para no perderlas de vista.



Figura A.2.: Pantalla de Declaración de Variables Globales del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

me resultó la manera más cómoda de saber donde estaban y que funcionaran en cualquier lugar, porque si no a veces no sabía cual era la visibilidad de las variables. Si se tuvo especial cuidado de no poner nombres cortos o poco descriptivos que pudieran usarse dos veces en dos situaciones distintas sin percatarse.

A.2.3. Calibración

Los siguientes bloques incluyen las partes del programa dedicadas a la calibración previa necesaria para la correcta medida con la la celda de permitividades y el analizador de impedancias. Esto automatiza los comandos que mandar al aparato en cada parte de la calibración, además de mostrar al usuario unas imágenes con la correcta colocación de los cables en cada etapa. De esta manera, se asegura que el aparato siempre se calibrará con los mismos parámetros y se reducen al mínimo los problemas derivados de los despistes bien por el orden al pulsar las teclas en el propio aparato o por cables sueltos o mal conectados².

PhaseCalibration En esta primera parte, cuando el usuario haya colocado los cables como la imagen y le de a *OK*, se mandan los comandos necesarios para que el aparato este en las condiciones que deseamos de medida. El usuario también podrá saltar este paso si así lo desea con el correspondiente botón. Si hay un error de comunicación con el aparato, le saltará una ventana de reintentar o cancelar que le informará de dicho problema. En caso de que todo vaya bien, mandamos al Analizador de Impedancias la orden de guardar los valores de

²Pensemos que el Analizador de Impedancias (4294A) tiene multitud de botones en su frontal e infinitud de opciones dentro de los diferentes menús y submenús a los que dan acceso. Podría parecer que una vez aprendida la secuencia de calibración del aparato, es muy difícil equivocarse o no darse cuenta a tiempo del error, pero la experiencia me demostró que es muy fácil equivocarse y no darse cuenta de que por error cambiaste la longitud eléctrica del cable, que le diste a la fase de calibración equivocada o que colocaste los cables mal para esa etapa. Incluso hay errores muy sutiles como haber puesto un filtro de corrección del rizado, de promedio de varias medidas o de velocidad de muestreo, de cambio en el valor del voltaje aplicado, etc, que no necesariamente implicarían una medida incorrecta pero sí en otras condiciones a las realizadas para otras muestras, lo que dejaría en entredicho la repetitibilidad de las condiciones de medida para poder compararlas adecuadamente.

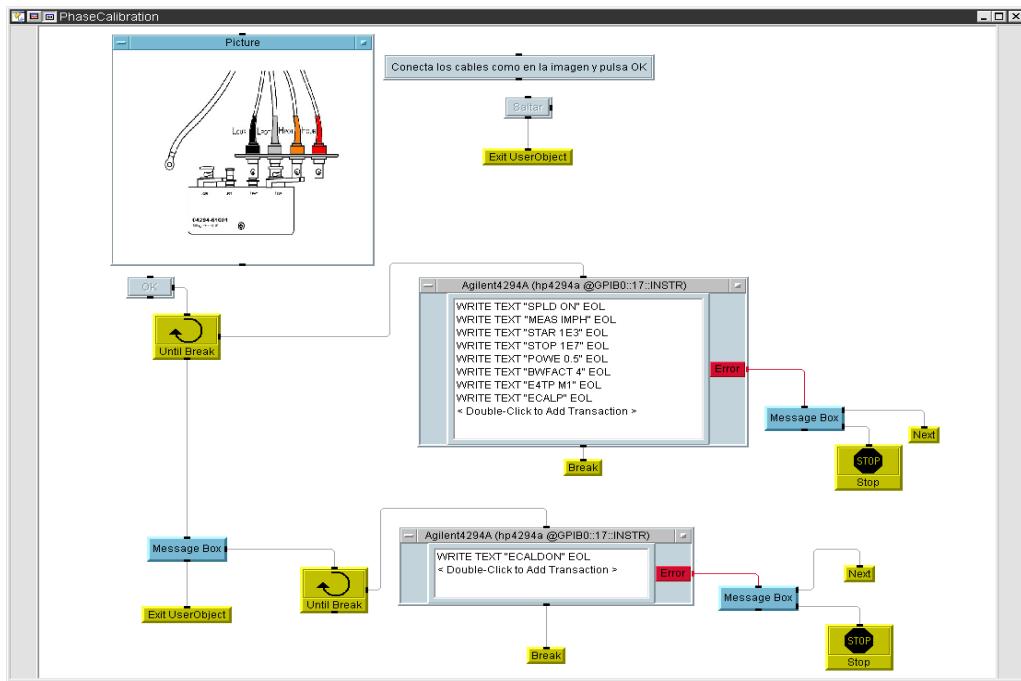


Figura A.3.: Pantalla Calibración de Fase del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

esta parte del ajuste. Explicamos los parámetros usados que pueden verse en la Figura A.3 a continuación:

SPLD ON Pantalla partida («*Split Screen*»): Las dos informaciones que pidamos que nos muestre el aparato en su propio *LCD*, nos las pone en dos gráficas separadas, lo cual resulta más cómodo para controlar que todo va bien a simple vista.

MEAS IMPH Establece el método de medida en Impedancias, con Amplitud y Fase, como los dos canales a mostrar en su pantalla (en el «*Split Screen*»).

STAR 1E3 Frecuencia mínima (*STARt*) de medida de 1 kHz ($1E3 = 10^3$).

STOP 1E7 Frecuencia máxima (*STOP*) de medida de 10 MHz ($1E7 = 10^7$).

POWE 0.5 Voltaje (*POWER*) de medida aplicado de 0,5 V.

BWFAC 4 Establece el factor de ancho de banda (*BandWidth Factor*) en la medida a 4^3 .

³Hay 5 niveles, siendo el 1 el que mide más rápido (pero con más error) y 5 el más lento (más preciso, evidentemente). Después de la gran cantidad de pruebas que se hicieron con el aparato con líquidos puros, variando sus parámetros a mano, tomé el 4º valor como el más adecuado en

E4TP M1 Especifica al aparato que estamos usando el cable de medida *Agilent 16048G (4TP 1M —4 terminales y 1 metro—)*. Ese es el cable original que venía, aunque ya hemos dicho que posteriormente lo sustituimos por cuatro cables coaxiales *RG316*. Sin embargo, debemos de seguir poniéndole este parámetro para indicarle que nuestros cables están a 1 m del plano de conexión de los mismos en el aparato.

ECALP Ahora sí, le ordenamos hacer al aparato el calibrado de fase (*ECAL Phase*) con las condiciones anteriores de medida.

ECALDON Este comando ordena guardar los datos del calibrado al Analizador de Impedancias (tras la confirmación del usuario de que ha terminado)⁴

LoadCalibration Esta segunda parte es prácticamente igual a la anterior salvo por el hecho de que cambia la imagen para indicarle al usuario como debe colocar ahora los cables. Los siete primeros comandos son exactamente los mismos, ya que son las condiciones de medida que hemos establecido como estándar nuestro⁵. Podemos apreciar esto en la Figura A.4, donde vemos los parámetros usados y el único nuevo a reseñar es:

ECALC Este es el comando para que haga la calibración con resistencia patrón de $100\ \Omega$ suministrada⁶, es decir, con una «carga» conectada (de ahí lo de *LOAD*).

ECALDON Volvemos a decirle que guarde los parámetros resultantes de la calibración para la correcta medida.

CableCal Comprobación En este paso el programa hace lo necesario para comprobar que la calibración mediante los dos pasos anteriores ha sido correcta.

cuanto a su relación de desviación estándar del promedio de las medidas, frente al tiempo que tardaba. La precisión no mejoraba radicalmente estableciendo el parámetro en 5 y sin embargo pasaba de tardar alrededor de 30-40 segundos por cada «Trigger» a casi dos minutos.

⁴En realidad este comando solo sería estrictamente necesario mandarlo después de haber hecho las dos calibraciones correspondientes a los cables: Fase y Carga. Sin embargo decidí mandarle guardar los datos en cada parte, para dar la posibilidad a repetir solo alguna, en caso de que hubiera sido incorrecta por algún motivo.

⁵No sería necesario repetir las condiciones si el usuario hubiera hecho la calibración de fase, pero como hemos dicho puede saltarse este paso, así que nos aseguramos de que las condiciones de medida son las que deseamos.

⁶Como ya dijimos en la sección relativa a los cables de conexión (2.2.3 en la página 50), dicha resistencia patrón de $100\ \Omega$, es suministrada por *Agilent* junto con el analizador de impedancias. En caso de que en el futuro se decidiera adoptar la solución propuesta por el Dr. Muñoz con resistencias *SMD* y conectores *SMA*, habría que modificar el programa para indicarle al aparato el valor correspondiente de resistencia que hubiera resultado de dicho montaje mediante el comando «*DCALLOADR*», seguido del valor de la resistencia en Ohmios. Como se indica en el manual de programación del aparato, habría que realizar los calibrados con «*CAL{A/B/C}*» en vez de de «*ECAL{A/B/C}*» y grabar los datos del calibrado con «*CALDON*» en lugar de con «*ECALDON*».

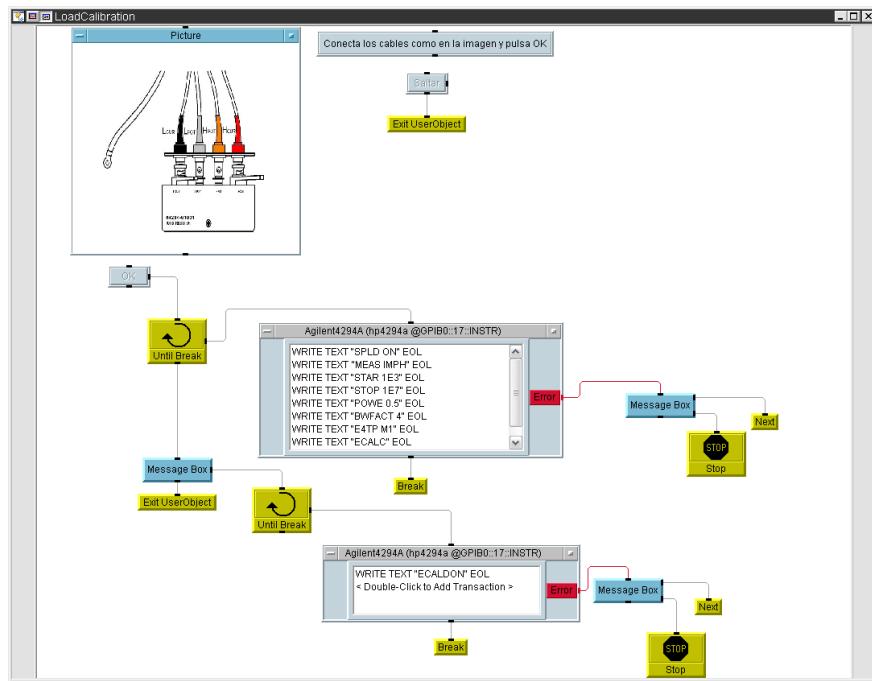


Figura A.4.: Pantalla Calibración de Carga del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

Los primeros cuatro comandos que vemos en la Figura A.5 nos sonarán de los dos pasos anteriores. Explicamos lo más relevante de los siguientes a continuación:

FORM4 Con este comando le decimos al *4294A* que nos escriba los datos en el buffer de comunicación con formato *ASCII* estandar. Es el estado por defecto del aparato, pero así nos aseguramos de que no leeremos datos ilegibles para nuestro programa.

SING;*OPC? *SING* realiza un «trigger» simple (*SINGle*) y después de hacer el barrido espera órdenes. **OPC?* le dice al aparato que escriba un 1 en el buffer de comunicación con el ordenador cuando haya terminado. En la siguiente linea le decimos al programa que lea ese valor (en la variable *FIN*, pese a que no la usamos), para de esa manera esperar a que el barrido haya terminado, ya que como hemos dicho tarda unos 30-40 segundos con los parámetros que hemos configurado⁷.

⁷Podría usarse este mismo procedimiento para que en las dos fases previas de calibración de fase y de carga, el usuario no tuviera que dar a OK cuando el proceso hubiera terminado. No obstante, dado que el programa se iba construyendo conforme a las necesidades y que hay que cambiar la configuración de los cables entre una y otra etapa, se decidió que era mejor hacer partícipe al usuario por si surgía algún error que por excesiva automatización pasara desapercibido. Ahora que se sabe que funciona bien tras haber sido ampliamente testeado, podría proponerse como futura pequeña mejora.

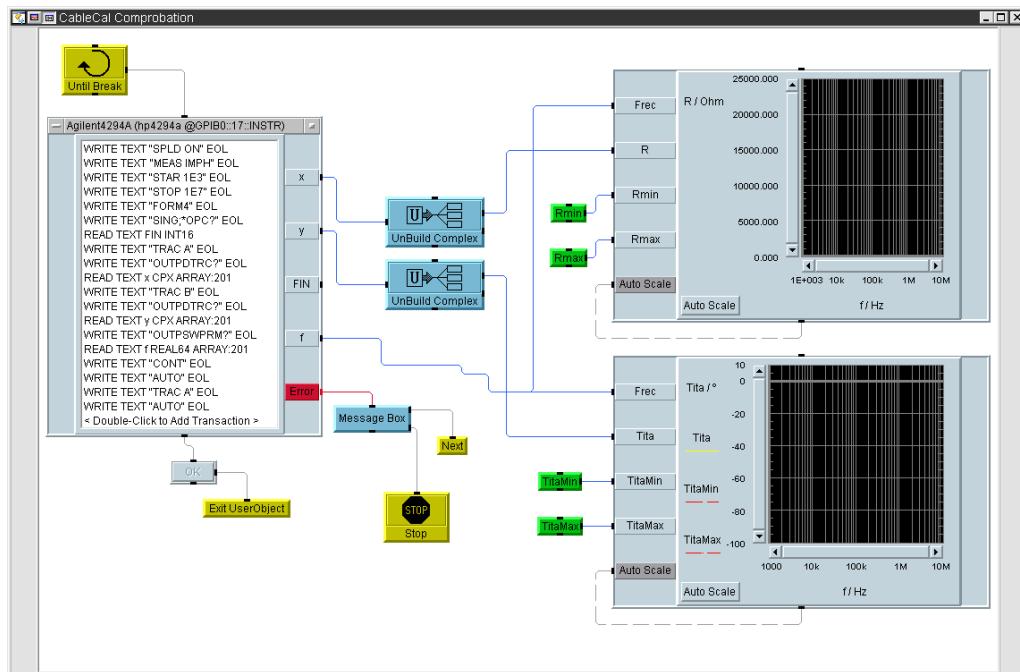


Figura A.5.: Pantalla Comprobación de la Calibración de Fase y Carga del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

TRAC A Vamos a extraer los datos que ha medido, así que con este comando le pedimos que sean los del primer canal (*TRACe A*), que corresponde al módulo de la Impedancia en este caso⁸.

OUTPDT RC? Ahora le pedimos que nos devuelva un array con los datos que tiene almacenados en el canal que está activo (en este caso el A). Como nos devuelve una matriz de 201 filas y 2 columnas (valor medido para esa fila y su parte imaginaria, que en este caso es 0 siempre por ser real), utilizamos en *VEE* una variable que es un array de números complejos de 201 elementos para guardar esos valores y con la caja *UnBuild Complex* extraemos la «parte real», que es la que nos interesa, correspondiente a la primera columna. Esto lo llevamos al eje de ordenadas del gráfico de la derecha que le mostraremos al usuario, junto con unas líneas discontinuas que le marcarán los límites entre los cuales debería estar la resistencia $R_{\min} = 99,9 \Omega$ y $R_{\max} = 100,1 \Omega$.

TRAC B Hacemos lo mismo que antes pero para el segundo canal (*TRA-*

⁸Pese a que en la gráfica donde se representa a la derecha, observamos que se nombra como R / Ω debido a que la resistencia patrón que hay conectada debería ser idealmente pura y de 100Ω , estrictamente hablando debería ser $|Z| / \Omega$, si bien se comprueba que efectivamente el ángulo que sale es tan cercano a 0 que esa resistencia se comporta prácticamente con una resistencia pura en ese rango de frecuencias en el que medimos.

Ce B).

OUTPDTRC? Los datos que nos devolverá ahora el analizador serán los correspondientes al ángulo de la impedancia representada como un fasor. Los llevamos igualmente al eje de ordenadas del segundo gráfico, estableciendo también unas líneas discontinuas de tolerancia⁹ en $\theta_{\min} = -0,5^\circ$ y $\theta_{\max} = +0,5^\circ$.

OUTPSWPRM? Mediante este comando, el aparato nos devolverá un vector con las 201 frecuencias correspondientes a cada una de las 201 medidas de cada línea de las matrices anteriores para los canales A y B. Evidentemente este será el eje de abscisas de sendos gráficos de Resistencia y Ángulo en función de la frecuencia para comprobar la bondad de la calibración de fase y carga.

CONT Establecemos ahora el modo de barrido en continuo (*CONTinuous*) de modo que devolvemos el «triggering» al aparato, que realiza las 201 medidas con las últimas frecuencias inicial y final que tenga establecidas y cuando termina de hacer la última, vuelve a la primera¹⁰.

AUTO Indica al analizador de impedancias que autoescale el canal activo después de terminar el barrido (en este caso, el B pues es el último en el que le hemos dicho que se sitúe).

TRAC A Volvemos nuevamente al canal A.

AUTO Para indicarle que nos autoescale de nuevo el canal activo, que ahora es el A.

ConnectionForShortComprobation Si nos fijamos en la Figura A.6, nos daremos cuenta de que el esquema es idéntico a los usados en los apartados de calibración de fase y de carga, salvo por la imagen que muestra como deben colocarse los cables ahora, usando la celda de medida de permitividades de líquidos. Nos aseguramos así de que se han colocado los cables como es necesario para el siguiente paso.

PreviousFixtureShortComprobation Como vemos en la Figura A.7, el esquema y las órdenes enviadas al analizador de impedancias en esta etapa son idénticas a las enviadas en la etapa de comprobar la calibración de la carga y la fase excepto por la segunda línea, explicada a continuación:

⁹Como vemos, efectivamente el ángulo ha de ser tan pequeño que se puede hablar prácticamente de resistencia pura.

¹⁰Nuevamente esto no sería necesario para el correcto funcionamiento del programa, pero si permite al usuario observar si hay alguna variación de las medidas en la pantalla del propio aparato que pueda resultar sospechosa o indicar un mal funcionamiento, lo que a la postre resultó muy útil en la detección del deterioro de alguno de los cables al moverlos ligeramente en la zona cercana a los conectores.

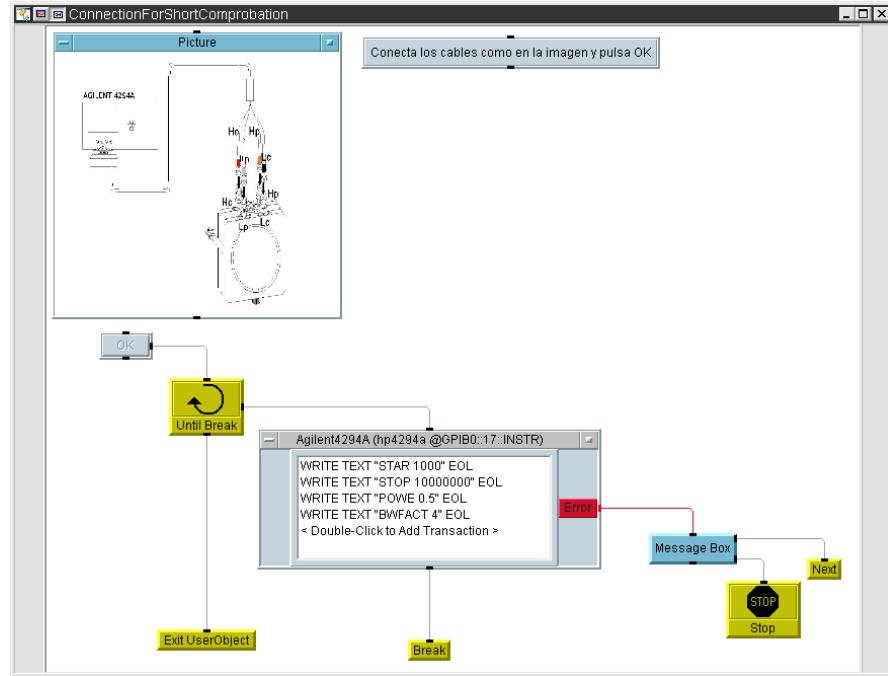


Figura A.6.: Pantalla de Conexión de los cables para la verificación previa de Corto del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

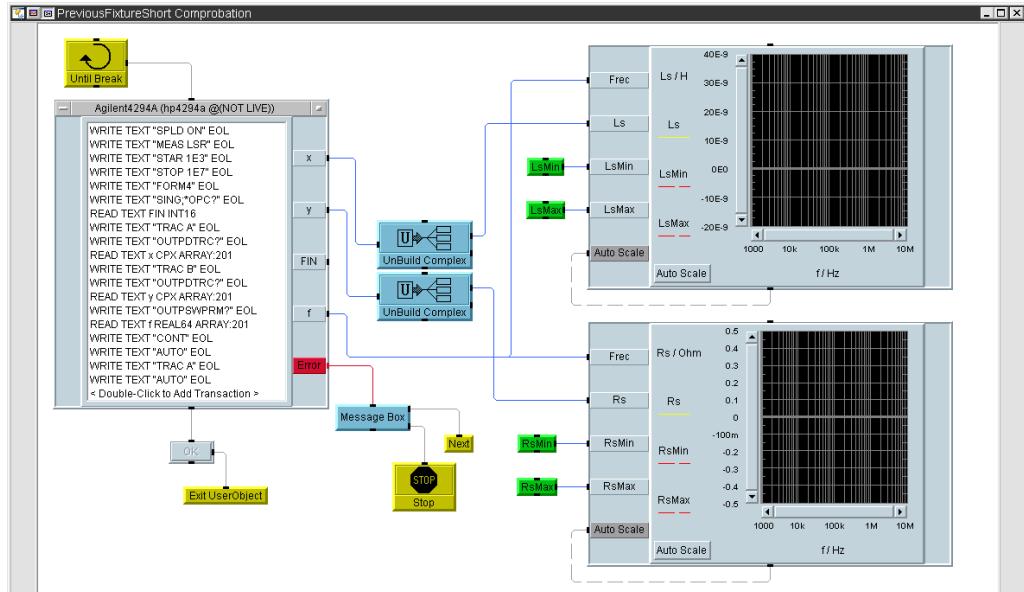


Figura A.7.: Pantalla Comprobación de la Calibración de Corto del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

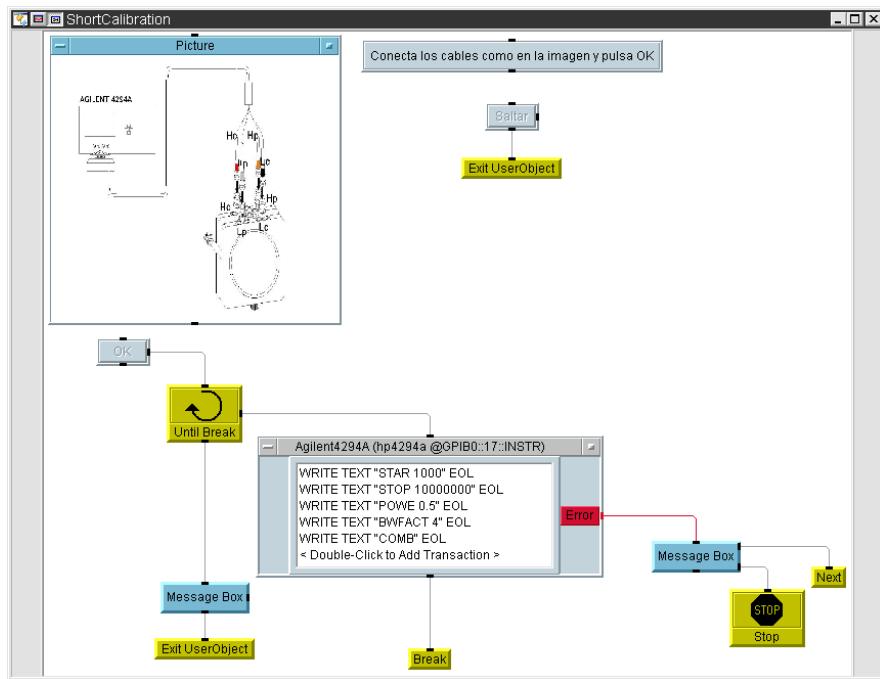


Figura A.8.: Pantalla Calibración de Corto del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador).

MEAS LSR Mediante este comando, disponemos el analizador de impedancias en el modo de medida «circuito equivalente autoinducción y resistencia en serie». Los valores que nos devuelva entonces cuando le pidamos los canales A y B que ha medido con TRAC, serán el valor de la autoinducción serie L_s/H y el de la resistencia serie R_s/Ω , que son los adecuados para comprobar si la calibración de corto realizada resulta en los valores adecuados. Hemos establecido como en el paso de comprobación de la calibración de fase y carga, unos valores de tolerancia para el valor inductivo de $L_{s,\min} = -20 \text{ nH}$ y $L_{s,\max} = +20 \text{ nH}$ y para el valor resistivo de $R_{s,\min} = -0,5 \Omega$ y $R_{s,\max} = +0,5 \Omega$.

ShortCalibration Viendo la Figura A.8, vemos que es exactamente como el paso *ConnectionForShortComprobation* a excepción del botón para posibilitar saltar este paso y del último comando usado, que es:

COMB Con él, le indicamos a nuestro aparato que realice la compensación de corto (*COMpensation B*, correspondiente al *SHORT*), que es la indicada por *Agilent* para medir con nuestra celda de líquidos (*16452A Liquid Test Fixture*)¹¹. El sólo guarda los datos tras realizarla con este comando, por lo que no hay que ordenárselo con otro comando como hicimos en los otros calibrados mediante

¹¹Para realizar esta compensación, se puentean ambas placas del condensador con un dispositivo dorado provisto con la celda (de ahí lo de compensación de corto o cortocircuito, short-circuit en inglés), teniendo cuidado de que esté bien centrado y de haber colocado el espaciador adecuado para tal fin, que es el único que permite que la separación entre placas sea la correcta.

ECALDON.

FixtureShort Comprobation Este apartado es exactamente igual al *PreviousFixtureShortComprobation*, salvo por el nombre. No se adjunta por ello captura propia ya que es la de la Figura A.7, a excepción del título de la ventana. Se vuelve a hacer porque es necesario para comprobar la mejora tras la calibración de corto y los valores extremos de R_s y L_s son los mismos.

A.2.4. Experiment Variables Setting

Además de intentar automatizar al máximo la medida y cálculo de permitividades con este programa, se puso especial énfasis desde el principio en que la ingente cantidad de datos que se obtenían quedasen ordenadas de la mejor manera posible. Es por ello que esta parte del programa se encarga de recopilar todos los datos relativos a las condiciones de medida del experimento, como puede verse en la Figura A.9.

Se intentó dejar un programa funcional no sólo para las condiciones de experimentación que se usaron en la presente Tesis, sino intentando prever necesidades futuras, por lo que las variables relacionadas con la temperatura (T_{bath} , T_{min} , T_{max} y T_{step}) y la frecuencia permiten (F_{meas} , F_{min} , F_{max} y $F_{stepFactor}$) fijar sus mínimos, sus máximos y también los incrementos de ellas que usaremos para ir desde los valores mínimos a los máximos.

Asimismo se proveen selectores desplegables para seleccionar el primer y segundo

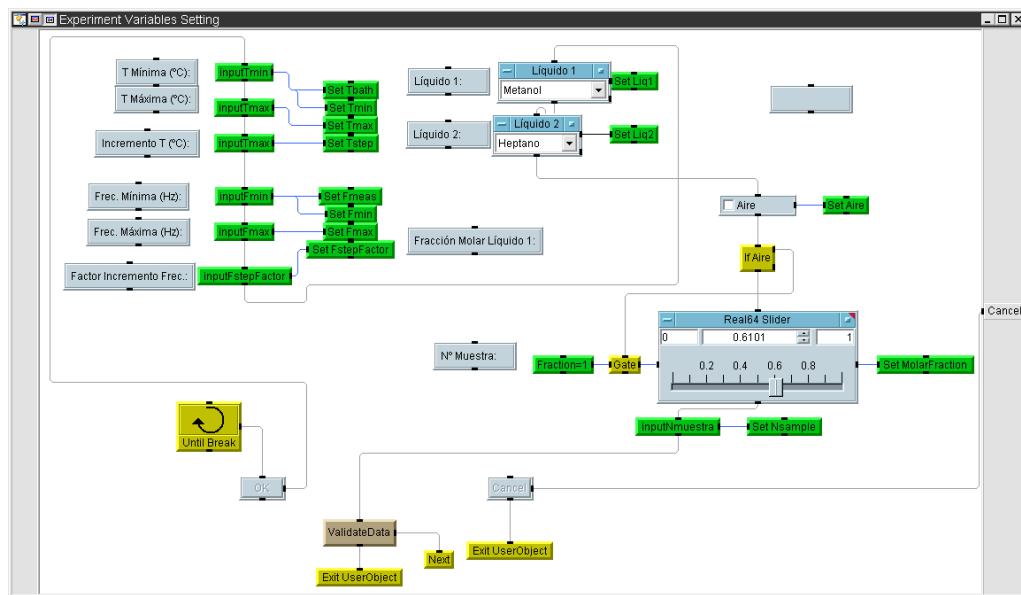


Figura A.9.: Pantalla Establecimiento de las Condiciones de Medida (Modo Programador).

compuesto de la muestra que vamos a medir y cuadros de texto para su fracción molar y el número de muestra¹². Al poner los líquidos en desplegables, se facilita no tener que escribirlos y se elimina la posibilidad de que en algún experimento el nombre sea incorrecto. Para añadir nuevos líquidos a cada una de las listas, sólo hay que hacer pulsar el botón derecho del ratón en el correspondiente objeto y en el menú que aparece, seleccionar «*Edit Enum Values...*». Añadimos una nueva línea con el nombre del compuesto en cuestión y guardamos la nueva lista dando a *OK*.

Reseñar que la funcionalidad de la «checkbox» de Aire, reside en que cada vez que se hace un experimento hay que medir primero con la celda en «vacío» (es decir, sólo con aire) y luego con la mezcla deseada, por lo que para calcular la permitividad de dicha muestra hay que conocer la referencia adecuada. De esta manera, al marcar la casilla Aire le indicamos al programa que los archivos correspondientes a este experimento deberán ir en un subdirectorio llamado Aire¹³.

ValidateData En este bloque que vemos en detalle en la Figura A.10, lo que se hace es comprobar que los valores introducidos por el usuario son correctos y lógicos para evitar que luego den errores inesperados en la fase de medida y que no sean detectados antes de lanzar el experimento, con la correspondiente pérdida de tiempo. Se comprueba que las temperaturas mínima y máxima no sean menores de 5 °C ni mayores de 60 °C y que la máxima no sea inferior a la mínima. También se verifica que los incrementos de temperatura no sean menores de 1 °C ni mayores de 10 °C. Lo mismo se hace con las frecuencias mínima y máxima con el valor inferior de 1 kHz y superior de 10 MHz y con el factor de multiplicación de incremento de frecuencia en valores comprendidos entre 5 y 100¹⁴.

Por tanto, valores de multiplicación inferiores a 5, producirían demasiadas etapas de medida para una misma temperatura y superiores a 100 muy pocas (incluso puede que sólo una y que el usuario no sea consciente cuando ejecute el programa y se lleve una sorpresa al observar los datos obtenidos).

¹²Podría alegarse que estos datos que se le exigen al usuario no son de las condiciones de medida del experimento propiamente dichos y que resulta engorroso tener que ponerlos para cada experimento. Sin embargo, como se explicará más adelante, se usan para crear una carpeta con los nombres de los compuestos y para crear dentro de ella el nombre de los ficheros con los datos que el programa exporta e introducir en cada archivo una cabecera con los datos relativos a dicho experimento. De esta manera todo está perfectamente ordenado y cada archivo es autoconsistente y aun cuando lo moviéramos de carpeta o lo cambiáramos de nombre por error, no tendríamos más que abrirlo para ver a que experimento corresponde y con que líquidos y en que condiciones se midió.

¹³El «If» que hay a continuación no hace más que poner la fracción molar a «1», ya que no tiene sentido que pongamos la fracción molar de nuestra muestra cuando lo que estamos midiendo en ese momento es aire. Realmente es indistinto que fracción molar le asociemos, pero se pensó así para poder detectar a que correspondía ese archivo si accidentalmente lo movíamos de lugar o lo renombrábamos. Reflexionando a la hora de escribir la presente tesis, quizás debería haberse puesto el valor de la fracción molar del aire a un valor como por ejemplo «-1», «2» o «Aire», para evitar cualquier tipo de confusión e identificar que ese archivo correspondía inequívocamente a

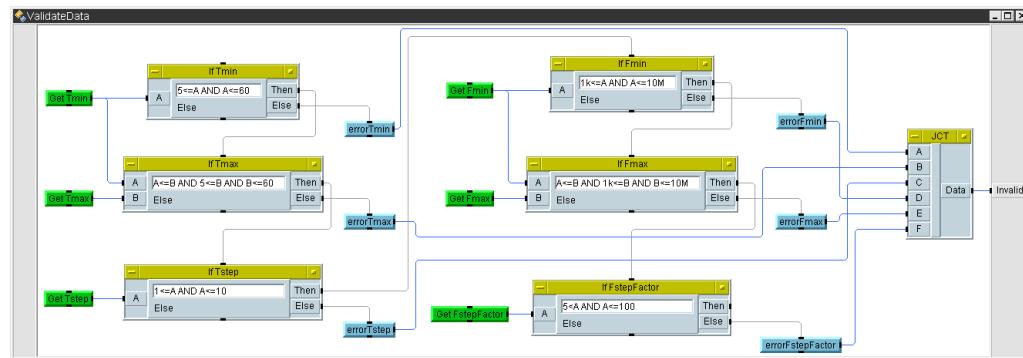


Figura A.10.: Pantalla de Validación de Datos del Experimento (Modo Programador).

En caso de que el usuario se hubiera equivocado en la introducción de alguno de los valores, le lanzaríamos una ventana de error informándole y cuando lo corrigiera, se volverían a comprobar los datos introducidos (y así hasta

un experimento con la celda en «vacío».

¹⁴Estos valores límites escogidos no son inamovibles y podrían cambiarse si fuera necesario, pero se antojaron lógicos:

- En relación a la temperatura, parece lógico pensar que operando habitualmente con agua, no tiene sentido bajar de 5 °C para evitar congelación. El valor máximo si podría haber sido más alto, hasta unos 90 °C, pero pensemos que los experimentos con este aparato son largos si se escogen muchas temperaturas a las que medir y que el baño está abierto porque los cables que conectamos a la celda impedirían cerrarlo de una forma práctica y cómoda. Es por ello que en la práctica, medir por encima de los 60 °C implicaría tener una evaporación elevada que podría hacer al baño entrar en parada por falta de nivel de líquido si no estamos pendientes de rellenarlo (y si lo llenamos, tardaremos más en volver a la estabilidad térmica deseada).
 - Para el incremento de temperatura, incrementos por debajo de 2 o 3 grados probablemente produzcan resultados tan similares en las permitividades que no tenga sentido medirlos. Si podría ser interesante medir con saltos mayores de 10 °C pero como no era el caso en la presente Tesis, se decidió dejar así el programa para evitar errores como poner 50 en vez de 5, aunque rara vez se modificó este parámetro. No obstante, se puede apreciar que tal y como se pensó el programa, modificarlo es trivial.
 - En relación a la frecuencia, como ya hemos comentado en las secciones relativas al Analizador de Impedancias (2.2.1 en la página 29) y a la Celda de Medida de Permitividades (2.2.2 en la página 32), podríamos medir desde los 40 Hz (mínima del analizador) hasta los 30 MHz (máxima de la celda según *Agilent*), si bien las medidas a muy bajas frecuencias conllevan mucho más tiempo y en el caso de líquidos no suelen dar información tan interesante como en sólidos. Además, el error avalado por el fabricante para la celda a altas frecuencias (por encima de 5 – 10 MHz) se dispara.
 - Por último, el factor de incremento de frecuencia no suma un incremento a la frecuencia anterior, sino que la multiplica por dicho valor. El por qué, radica en que el comportamiento de permitividad en frecuencia tiene más sentido en una escala logarítmica que lineal, y medir varias frecuencias cercanas poca información nueva aporta (salvo en el caso de que se produzca una resonancia en el comportamiento dieléctrico del material a dicha frecuencia).

que todos fueran correctos puesto que el controlador *JCT* de la validación de los datos, Figura A.10, hace que vuelva a repetirse el bucle infinito de las condiciones del experimento, Figura A.9.

A.2.5. Files Creator

Mediante este bloque del programa que podemos apreciar en la Figura A.11, se crean los directorios y los tres ficheros necesarios en los que irá guardando los datos que más adelante medirá a las temperaturas y frecuencias especificadas por el usuario.

- Lo primero que hace es pedir la hora actual al ordenador mediante el comando *now()* y lo guarda en la variable *StartTime*, debido a que se usará para crear el nombre de los ficheros y para calcular, cuando esté midiendo más adelante, el tiempo transcurrido desde el inicio del experimento.
 - Después se crea una cadena de texto donde se junta en el comando *A+B* el nombre del primer líquido y el del segundo separados por un guión¹⁵, y

¹⁵Quizás habría sido más consecuente haberlos separado con un «+» en vez de un «-» para evitar confusiones entre los guiones que pueden ser propios del nombre del compuesto, como por ejemplo «1-Pentanol» o «N,N-Dimetilformamida» y los que separan un compuesto del otro. Sin embargo, no me percaté del error hasta que había medido bastantes compuestos puros y algunos sistemas, por lo que decidí no modificarlo para mantener la uniformidad de todos mis

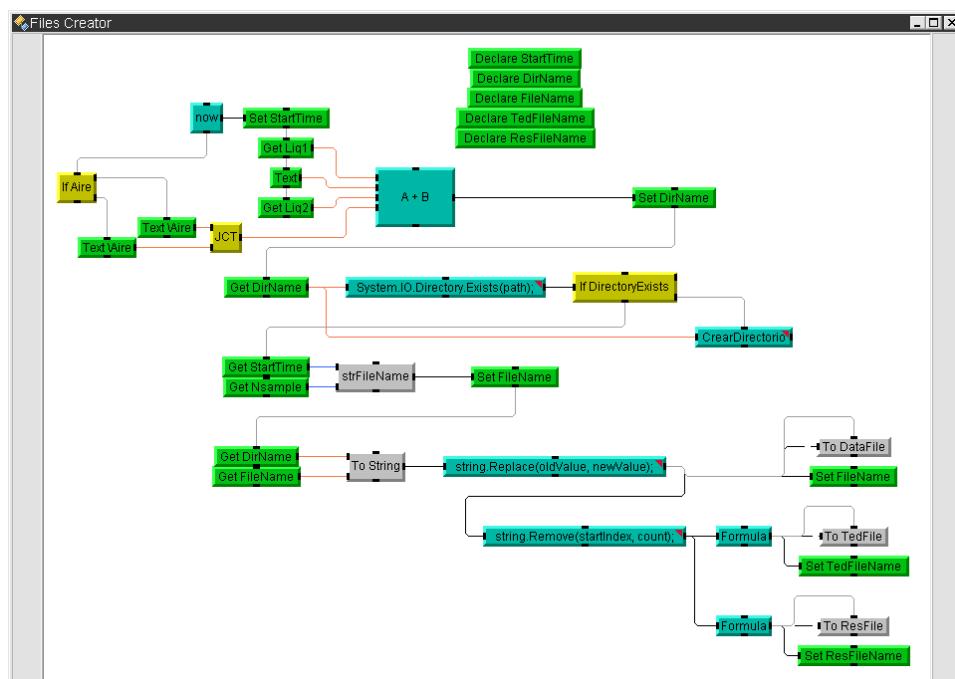


Figura A.11.: Pantalla de Creación de los Directorios y Ficheros necesarios (Modo Programador).

mediante el *If Aire* se comprueba si la casilla Aire fue marcada antes para añadir a dicha cadena los caracteres «\Aire» o no. El texto resultante se guarda en la variable *DirName*.

- Se comprueba a continuación si dicho directorio existe o no, para poder crearlo en caso negativo.
- Entonces se concatenan varios textos en *strFileName* junto con el número de muestra que se introdujo al establecer las condiciones del experimento, de manera que los archivos se generarán con un nombre del estilo «*MUESTRA XXX - AAAA_MM_DD HH.MM.SS*»¹⁶, siendo XXX el número de la muestra, AAAA el año, MM el mes, DD el día, HH la hora, MM los minutos y SS los segundos. Se crearán tres archivos con ese nombre pero distintas extensiones (.dat, .ted y .res).
- Por ejemplo un nombre de archivo para la muestra 666 del sistema (1) Anilina + (2) Metanol que hubiéramos medido el 24 de Agosto de 2013 cerca de la una y cuarto de la tarde, podría ser «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.dat*» y se alojaría en el directorio «*Anilina-Metanol*» (creado en el directorio donde hayamos ejecutado el programa) si corresponde a la medida de la mezcla, o en el subdirectorio «*Aire*» dentro de «*Anilina-Metanol*», si corresponde a la medida de la celda en vacío.

A.2.6. Measure Conditions Setting

Tal y como puede deducirse del nombre de este bloque y de la Figura , lo único que se hace en este apartado es asegurarnos de que tanto el baño termostático como el analizador de impedancias, están fijados en las condiciones de medida que deseamos. La mayoría sigue una estructura similar a lo ya visto en las fases de calibración, así que sólo faremos un par de apuntes:

directorios bajo la máxima de «si funciona, no lo toques». Es una futura corrección muy sencilla para quien continúe este trabajo y se propone como sutil mejora.

¹⁶El comando *string.Replace(oldValue,newValue)* que puede verse que se usa después de haber concatenado el nombre, se debe a que el comando *now()* nos devuelve un número real con precisión de 64 bits que representa los segundos transcurridos desde el 1 de enero del 1 AD en el estándar de tiempo *UTC*. Por ello, se usan las funciones que incorpora *VEE* para extraer la el año, el mes, el día y la hora, entendiendo por «la hora», esta expresada en horas, minutos y segundos. Al usar el formato predefinido de *VEE TIME:HMS:H24* dentro de *strFileName*, la cadena de caracteres devuelta es del formato habitual al que estamos acostumbrados los humanos, es decir HH:MM:SS, las 11:30:45 para las 11 y media de la mañana y 45 segundos. El problema es que Windows no admite el carácter «:» dentro de los nombres de ficheros, por lo que mediante el comando *string.Replace(«:», «.»)* cambiamos los dos puntos «:» por un punto «.». Por eso nuestros ficheros tienen las horas, los minutos y los segundos, separados por puntos. Podría haberse usado cualquier otro carácter válido como por ejemplo »_», pero me resultaba menos natural a la hora de reconocer que se trataba de una hora al examinar los nombre de los ficheros.

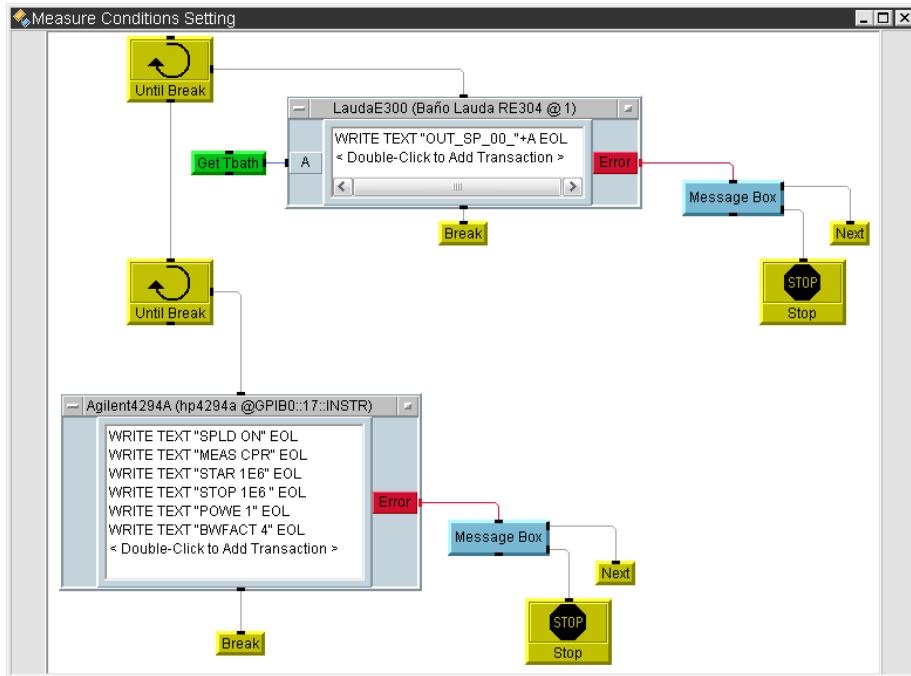


Figura A.12.: Pantalla de Establecimiento de las Condiciones de Medida del Experimento (Modo Programador).

OUT_SP_00_ Mediante este comando y el número que ponemos detrás del último guión mediante T_{bath} , es fácil imaginar que lo que hacemos es indicarle al baño la temperatura a la que debe funcionar ahora (*Set Point*)¹⁷.

MEAS CPR Establecemos el analizador de impedancias en el modo circuito equivalente condensador y resistencia en paralelo, que puede verse en la Figura 2.1, que como ya dijimos en el apartado del modelo eléctrico de la celda de medida de permitividades (2.2.2.2 en la página 35) , es el que usaremos para los cálculos. A partir de ahora entonces los canales A y B del aparato nos devolverán arrays con la capacitancia del condensador en

¹⁷Hay una cosa más que reseñar acerca de la comunicación con este modelo de baño y que puede traernos de cabeza si no estamos muy habituados a comunicarnos con aparatos y no nos percatamos al leer el manual. El aparato no responde al final de linea (*EOL, End Of Line*) que viene por defecto configurado en *VEE* al agregar un aparato, «*|n*» (*LF, Line Feed, nueva línea*), sino que lo hace al «retorno de carro», «*|r*» (*CR, Carriage Return*) o a «*|r|n*» o a «*|n|r*». El siempre responde terminando sus líneas con «*|r|n*».

Es por ello que hay que ir en *VEE* al menú «*I/O->Instrument Manager...*» y con el botón de recho del ratón hacer click en el instrumento correspondiente al baño y pinchar en «*Instrument Properties...*» y en «*Advanced...*» en la ventana que sale. Nos saldrá una nueva ventana con varias pestañas, donde debemos ir a la que pone «*Direct I/O*», cambiar el «*EOL Sequence*» del valor por defecto «*|n*» a «*|r*». No hace falta cambiar el «*Read Terminator*» de «*|n*» a «*|r|n*» que es el que manda el baño, porque como al mandar las dos cosas y ser el «*|n*» lo último que manda, no debería darnos problemas, pero podría cambiarse para ser más coherentes con lo que responde el aparato, si hiciera falta.

paralelo C_p/F y la resistencia en paralelo R_p/Ω .

A.2.7. Calculus of N Meas

Bajo este bloque, Figura A.13, se engloban los cálculos para saber a cuántas temperaturas hay que medir y a cuántas frecuencias en cada temperatura, con el fin de poder escribir las cabeceras adecuadas en los archivos de datos y de crear las matrices del tamaño necesario donde se guardarán los datos intermedios antes de exportarlos.

- Calculamos primero el número de temperaturas a las que medir viendo el intervalo de la máxima a la mínima y haciendo la división truncada (con el comando «*DIV*») con el salto que se definió cuando se establecieron las condiciones de medida, más uno¹⁸. Dicho valor lo guardamos en *Ntemp* (número de temperaturas a medir).
- Hacemos lo propio con las frecuencias y lo guardamos en *Nfreq*, pero como en este caso el salto que usamos no suma sino que multiplica, tenemos que usar logaritmos para el cálculo de cuantas veces ese intervalo contiene ese producto.

¹⁸Igual que del 2 al 5 hay 4 números, 5-2+1, que son el 2, el 3, el 4 y el 5.

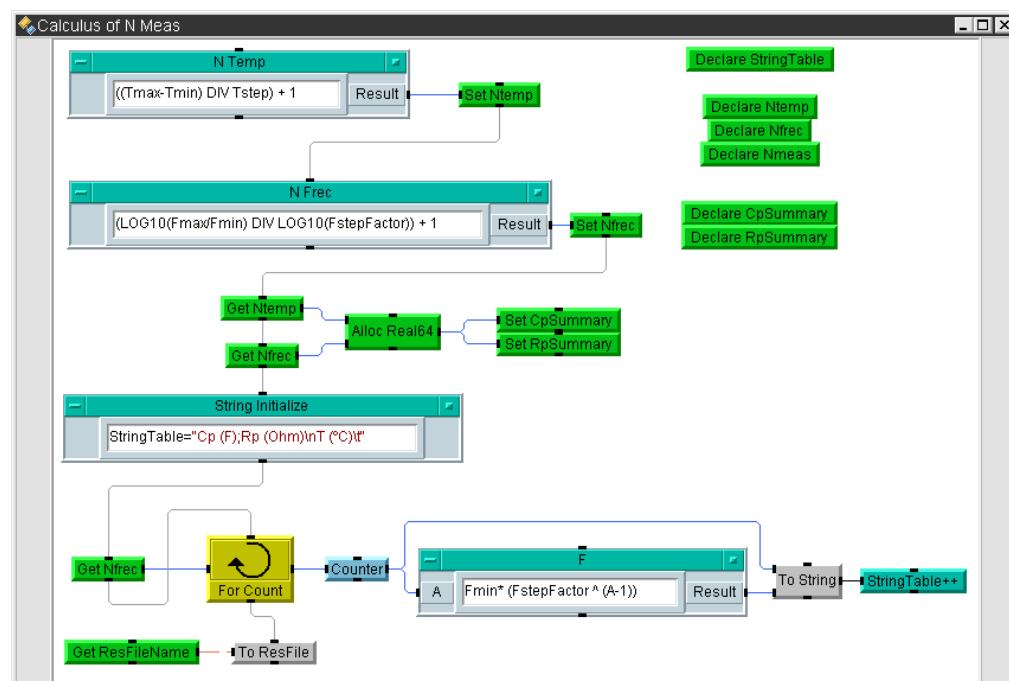


Figura A.13.: Pantalla de Cálculo del número de medidas a realizar en Frecuencia y Temperatura (Modo Programador).

- Se crean ahora dos matrices, *CpSummary* y *RpSummary*, de dimensión $Ntemp \cdot Nfreq$, que se usarán para guardar posteriormente en el archivo .res un resumen de los promedios a cada temperatura y frecuencia de las miles (literalmente) de medidas realizadas que devuelve el aparato durante la fase de medida.
- Las siguientes operaciones, sin entrar en mucho detalle de como, realizan una cabecera para poner en los archivos de datos los parámetros que se miden, en que unidades, sus temperaturas y sus frecuencias.

A.2.8. Measurement

Este es realmente el bloque más relevante y complejo de todo el programa, puesto que es donde se llevan a cabo todas las medidas previamente programadas teniendo en cuenta que se cumplen las condiciones de equilibrio según los criterios que hemos usado. Asimismo es la parte que más tiempo llevó y que quebraderos de cabeza dio, solventados a base de prueba y error en muchas ocasiones. Es por ello que su estructura visual es algo más desordenada y caótica que en las otras¹⁹, como puede apreciarse en la Figura A.14.

Por tanto, quizás sea más oportuno en este bloque tratar de explicar lo que se pretende hacer en él y el diagrama de flujo del algoritmo que realiza (Figura A.15), a groso modo, que poner una captura de pantalla, puesto que hay tantas cajas y lineas, que difícilmente se aprecia nada en una imagen teniéndola que reducir al tamaño de la hoja.

Para simplificar aún más el diagrama de flujo, se han obviado las fases en que la aplicación muestra datos al usuario. Dicha parte se explica más en detalle en el correspondiente apartado de información de uso de la aplicación para el usuario, Subsección A.3.10 en la página 336.

La idea que subyace en el algoritmo de control de la Figura A.15 es medir constantemente los valores de C_p y R_p (a 1 MHz) de la celda de permitividades y calcular la desviación estandar de C_p de las últimas 15 medidas. Como la tendencia al valor real una vez termostatada es asintótica (hecho constatado experimentalmente con todas las medidas realizadas en este trabajo), se utilizará luego el valor de dicha desviación como uno de los criterios para proceder a la medida definitiva.

Además, todos los datos de esas medidas durante la fase de termostatización de la celda a cada temperatura se van guardando en el correspondiente archivo .TED, por

¹⁹Hubiera sido conveniente para facilitar futuras modificaciones volver a rediseñarlo y hacerlo más modular y ordenado, una vez vistas las necesidades finales. No obstante, debido al retraso acumulado por tener que poner en marcha una técnica de medida novedosa en el grupo, de hacer un programa de automatización en un lenguaje de programación hasta entonces desconocido, a la máxima de «si funciona, no lo toques» y sobre todo a la necesidad de realizar las medidas de los sistemas propuestos para la Tesis, decidí postergar esta labor o delegarla a quien continúe mi trabajo.

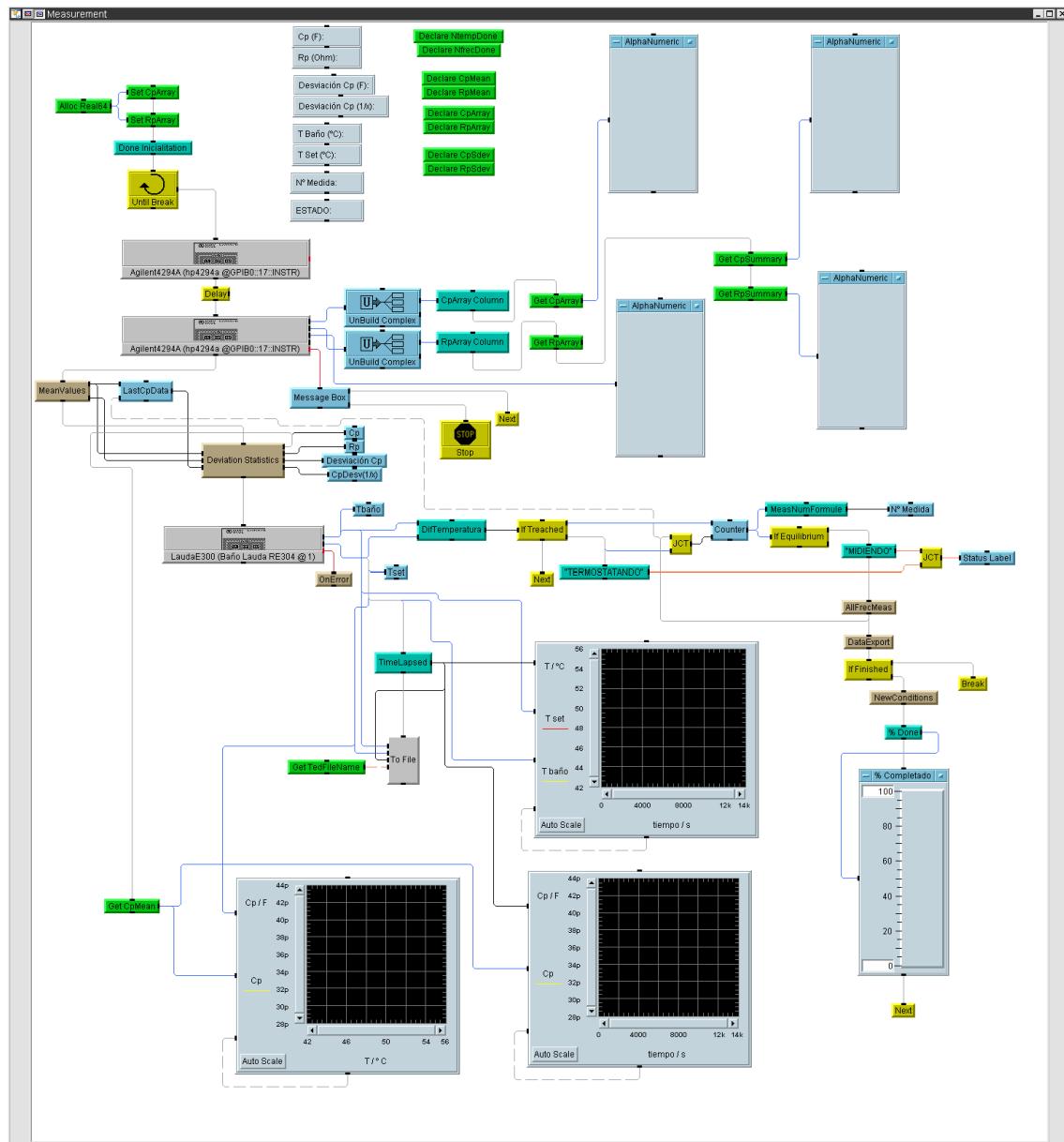


Figura A.14.: Pantalla del Proceso de Medida del Experimento (Modo Programador).

lo que siempre puede reproducirse el experimento *a posteriori* a partir de los datos si se sospecha que pudo haber algún problema.

Después de realizar la medida actual de C_p y R_p , el programa realiza las comprobaciones necesarias para determinar si la celda está suficientemente termostatizada (conforme a nuestras especificaciones). Para ello:

- Primero verifica que la diferencia de la temperatura actual en relación con la temperatura programada sea menor a 5 centésimas de grado.

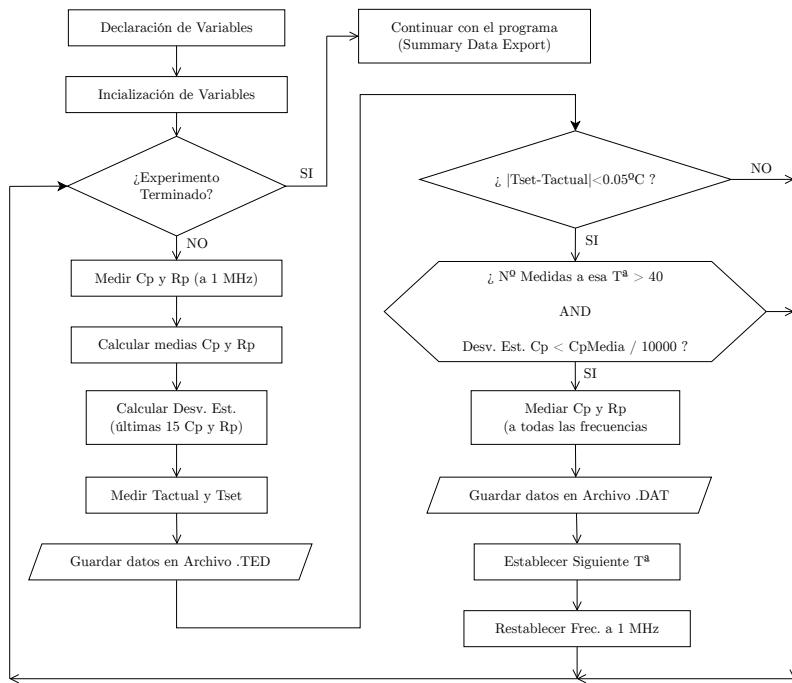


Figura A.15.: Diagrama de flujo del Proceso de Medida del Experimento.

- Si esto se cumple, corrobora que el número de medidas consecutivas en ese intervalo de temperaturas es mayor a 40.²⁰
- Por último, si ambas condiciones anteriores son ciertas, se cerciora de que el valor de la desviación estándar de C_p de las últimas 15 medidas es menor que $C_{pmedia}/10000$.²¹

Si alguno de los criterios anteriores no se cumple, el algoritmo sigue midiendo hasta que se cumplan. Una vez que los tres se cumplen, procede a medir a todas las frecuencias programadas en la fase de *Experiment Variables Setting*. El proceso de Medir C_p y R_p a todas las frecuencias, se realiza en el bloque *AllFrecMeas* que puede verse en la Figura A.16.

Una vez finalizada la medida a todas las frecuencias deseadas y exportar dichos

²⁰Dado que cada medida conlleva algo menos de 30 segundos, se traduce en un tiempo de termostatización de al menos unos 15–20 minutos. El porqué de la elección de este tiempo ya se explicó en la Sección 2.2.2.3 en la página 36, al hablar de la celda de permitividades. Además, en la Sección 2.2.2.5 en la página 45, pueden verse los resultados experimentales de los tiempos de termostatización de varios líquidos puros y su comparación con el modelo térmico de la celda.

Podría haberse sustituido por un contador de tiempo, pero era más útil en el proceso de programación y depuración ver un contador de medidas efectuadas y resetearlo cuando la temperatura del baño se salga del intervalo deseado que resetear un contador de tiempo (y no saber a cuantas medidas correctas equivalía).

²¹En la Sección 2.2.2.4 en la página 40, se encuentran los cálculos teóricos que llevaron a la elección de este valor como criterio a cumplir para asegurar la correcta termostatización de la muestra dentro de la celda, antes de llevar a cabo la medida.

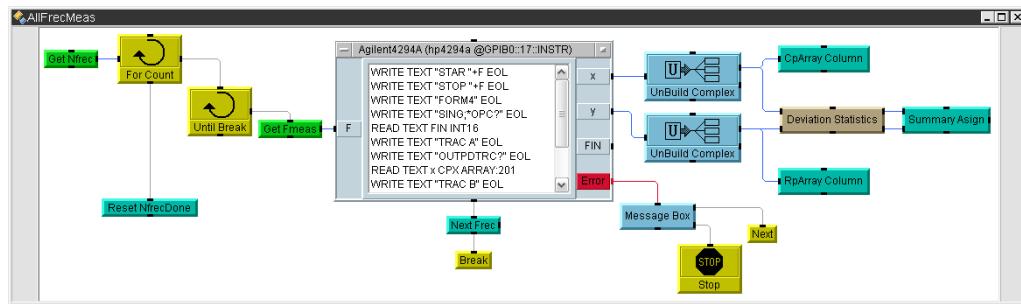


Figura A.16.: Pantalla de Medida a Todas las Frecuencias para una Temperatura (Modo Programador).

datos al archivo *.DAT*, el programa establece la siguiente temperatura de *Set* en el baño y vuelve a programar al analizador de impedancias para medir a 1 MHz, a fin de volver a realizar el mismo bucle de medidas de C_p y R_p hasta la termostatización.

Cuando por fin ha medido a todas las frecuencias para todas las temperaturas deseadas, pasa al bloque *Summary Data Export* para exportar en el archivo *.RES* los promedios de C_p y R_p para cada temperatura y frecuencia, antes de iniciar el protocolo de finalización del experimento (informar al usuario y enfriar el baño a la temperatura inicial).

A.2.9. Summary Data Export

La finalidad de este bloque es exportar los datos promedios obtenidos resultantes de las medidas a las distintas frecuencias para cada temperatura establecida en el experimento. Como se observa en la Figura A.17, ello se consigue escribiendo los datos de los arrays *CpSummary* y *RpSummary* en el archivo *.RES*, recorridos correctamente mediante los dos bucles For, uno para el número de temperaturas medidas (*Ntemp*) y otro para el número de frecuencias (*Nfrec*).

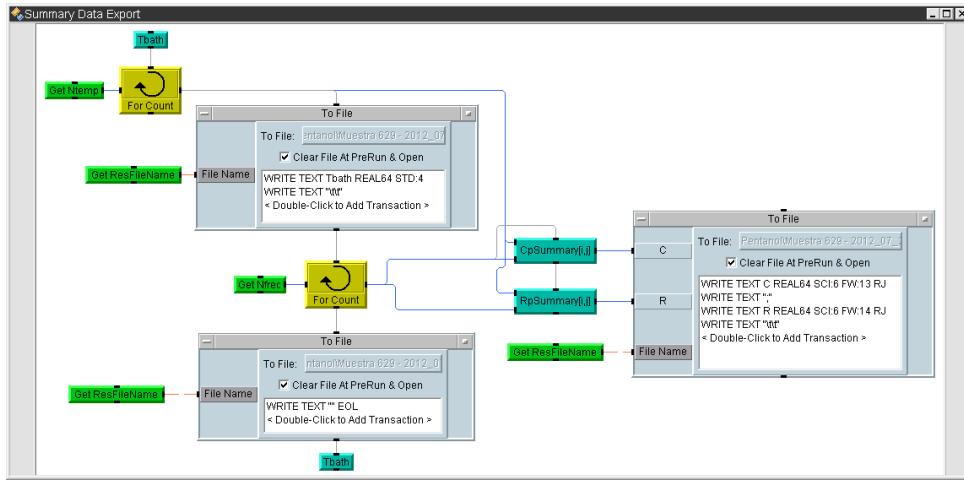


Figura A.17.: Pantalla de Exportación del Resumen de Resultados del Experimento (Modo Programador).

A.2.10. Finish Message Box

Mediante este bloque, se le muestra al usuario un cuadro de diálogo en el que se le informa de que todas las medidas han sido realizadas correctamente. La única peculiaridad es que el cuadro tiene un temporizador de 60 segundos, tras los que si el usuario no pulsa «OK», se continuará con el siguiente apartado del programa, es decir, el enfriamiento del baño. Se ideó de esta manera para dar la opción entre terminar el programa ahí mismo, manteniendo el baño a la última temperatura medida u ordenarlo enfriar hasta la temperatura inicial.

A.2.11. Bath Cooling

El último bloque del programa se encarga, en caso de que el usuario no haya optado por terminarlo dando al «OK» en el apartado anterior, de ordenar al baño ir a la primera de las temperaturas medidas en el experimento (la mínima) y comprobar si ha llegado a ella para, en dicho caso, detener su recirculación²².

Ya se han explicado los comandos para establecer una temperatura objetivo en el baño (mediante *OUT_SP_00*), para solicitar al baño la temperatura actual

²²Las ideas que subyacen bajo este apartado son varias. Por un lado, reduce la temperatura y con ello la evaporación del agua en caso de que hubiéramos programado un experimento largo y no estuviéramos pendientes él. Por otro lado, aumenta la vida útil del motor de la bomba de recirculación si por algún motivo tuviéramos que ausentarnos durante unas horas o nos despistáramos y se nos olvidara ir a comprobar si el experimento ha finalizado. Y por último, y lo más habitual, permite que el baño se vaya enfriando automáticamente hasta la temperatura inicial (lo que tarda más que calentar), mientras nosotros limpiamos la celda y la enfriamos. Como lo ordinario es realizar tandas de experimentos con las mismas condiciones, esta opción resultó especialmente útil.

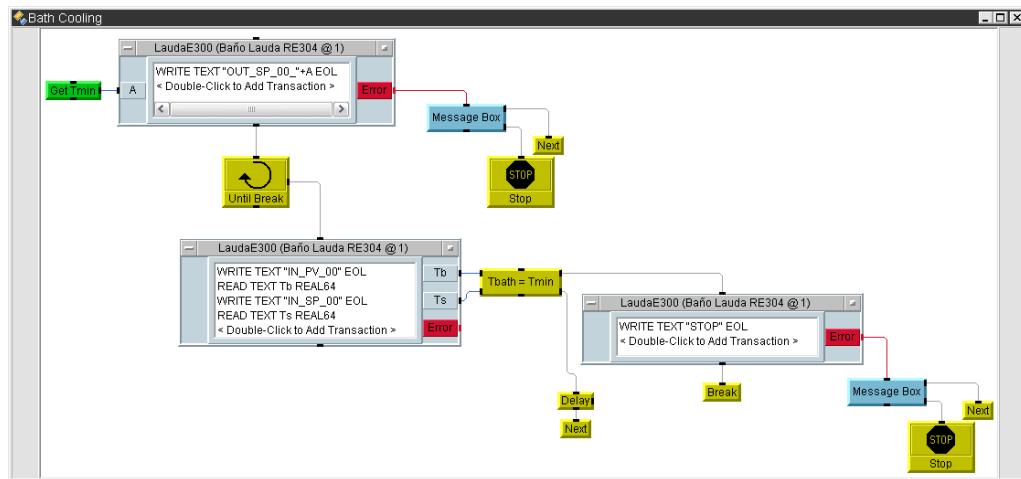


Figura A.18.: Pantalla de Enfriamiento Final del Baño (Modo Programador).

del líquido refrigerante (usando *IN_PV_00*) y para pedirle cual es la temperatura objetivo (de *Set*) que tiene programada actualmente (mediante *IN_SP_00*), por lo que resultará sencillo comprender como se realiza, a la vista de la Figura A.18.

Simplemente se compara en el cuadro $T_{bath} = T_{min}$ si la diferencia en valor absoluto de la temperatura objetivo es menor que $0,5^{\circ}C$, en cuyo caso se sale del bucle infinito que comprueba cada 15 segundos esta condición.

STOP El resultado de este comando sobre el baño es la detención de la bomba interna de recirculación del agua y la resistencia de calentamiento y el compresor de enfriamiento. En otras palabras, es como haberlo apagado con el interruptor salvo por el hecho de que sigue escuchando el puerto de comunicaciones y podríamos volver a ponerlo en funcionamiento desde el ordenador si quisieramos.

A.3. Información para el Usuario

En esta sección se pretende explicar la aplicación realizada para automatizar las medidas de permitividades, desde el punto de vista del usuario. Pese a que se intentó realizar esta de la manera más sencilla e intuitiva posible, nunca vienen mal unos apuntes acerca de que cada parte de las que consta y su por qué.

A.3.1. Comprobación Previa

Lo primero que el usuario ve al ejecutar la aplicación en el entorno *VEE* al darle al botón de *PLAY*, es la ventana de aviso que puede observarse en la Figura A.19.



Figura A.19.: Pantalla de Comprobaciones Previas (Modo Usuario).

No es una parte esencial del programa, evidentemente, pero pretende servir de recuerdo para asegurarse de que todos los aparatos²³ están encendidos y conectados correctamente al ordenador.

A.3.2. Calibrado para la Compensación de Fase

Inmediatamente después de que el usuario haya pulsado el botón *OK* en el anterior recuadro de aviso, sale la pantalla de la Figura A.20, donde ve como debe de conectar los cables adecuadamente para realizar la calibración de fase ($L_{\text{CUR}}^{\text{analizador}} \rightarrow H_{\text{POT}}^{\text{patrón}}$ y $L_{\text{POT}}^{\text{analizador}} \rightarrow H_{\text{CUR}}^{\text{patrón}}$, dejando los cables correspondientes al $H_{\text{POT}}^{\text{analizador}}$ y $H_{\text{CUR}}^{\text{analizador}}$ al aire —sin conectar—).

El usuario puede elegir entre:

- Pulsar *OK* una vez que tiene colocados correctamente los cables para ordenar al aparato realizar la calibración de fase.

²³En la aplicación se usa la palabra puente refiriéndose al Analizador de Impedancias *Agilent 4294A*, puesto que a veces se los llama «puentes de impedancia» en referencia a uno de los primeros montajes experimentales que permitía medir resistencias con relativa facilidad y precisión, el Puente de Wheatstone, que probablemente todo físico haya estudiado durante la carrera y llevado a cabo en las prácticas de electromagnetismo. Posteriormente surgieron los puentes autobalanceados para medir resistencias y de ahí los puentes autobalanceados para impedancias, por lo que podríamos decir que nuestro Analizador de Impedancias es un puente de impedancias con muchos extras.

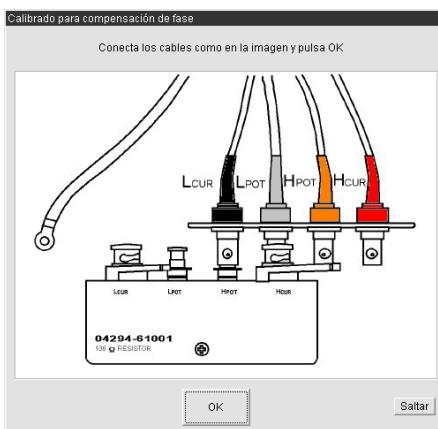


Figura A.20.: Pantalla Calibración de Fase del Programa de Medida de Permitividades (Modo Usuario).

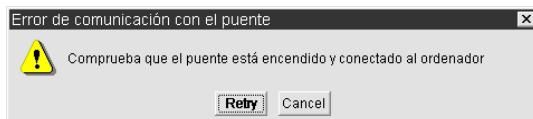


Figura A.21.: Pantalla de Error de Comunicaciones con el Puente (Modo Usuario).

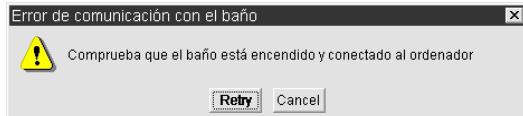


Figura A.22.: Pantalla de Error de Comunicaciones con el Puente (Modo Usuario).

- O pulsar *Saltar* para omitir este paso y que el programa continúe hacia la calibración de carga²⁴.

Si hubiera algún problema de comunicación con el aparato durante el proceso, el usuario recibiría la ventana de la Figura A.21, instándole a comprobar las conexiones e informándole de que ha habido un problema. Puede optar entre pulsar *Retry* para volver a intentar la calibración de compensación de fase si cree haber solucionado el problema, o pulsar *Cancel* y detener la ejecución del programa.

A lo largo de todo el programa, siempre que hay un intento de comunicación con el puente se captura el posible fallo y se muestra este mismo error, por lo que no se volverá a mencionar. Asimismo, cuando se intenta comunicar con el baño se hace lo propio, mostrando en caso de error la ventana de la Figura . Error al que tampoco se volverá a referir.

En caso de que el programa pueda comunicarse correctamente con el aparato, recibirá una ventana como la de la Figura A.23 para que pulse *OK* cuando vea en el propio «display» del analizador de impedancias que el proceso ha terminado, para que el programa continúe a fin de guiarle en la calibración de carga²⁵.

²⁴Podríamos desechar saltar este paso por dos motivos durante un experimento habitual:

- Porque ya la hemos hecho anteriormente pero hemos tenido que detener la ejecución del programa debido a cualquier contratiempo antes de haber puesto realmente la celda a medir la permitividad del aire. En ese supuesto podríamos querer ahorrar el tiempo que se tarda en realizar, si bien es alrededor de un minuto en nuestras condiciones de medida.
- Porque nos disponemos ahora a medir la celda con líquido en vez de en vacío. En cuyo caso, no podremos de ningún modo realizar la calibración de corto de la celda puesto que si la desmontáramos y la montáramos (imprescindible para cambiar al espaciador adecuado e introducir el dispositivo que realiza el corto entre ambas partes), variaríamos la distancia entre placas. Se decidió entonces que, a la hora de medir la celda rellenada con la mezcla de la que queremos determinar, la mejor opción era mantener el mismo calibrado realizado para medir la celda en vacío, puesto que la permitividad de dicho líquido depende de la capacitancia de la celda en vacío, como ya se dijo en la Ecuación (2.24), en la página 35.

²⁵Podría haberse interrogado al propio aparato para que nos avise de cuando ha terminado esta



Figura A.23.: Pantalla de Confirmación de Calibración Terminada (Modo Usuario).

A.3.3. Calibrado para la Compensación de Carga

En el momento en que el usuario pulse el *OK* del apartado anterior, el programa muestra la pantalla de la Figura A.24, donde indica de nuevo como debe de colocar los cables para realizar la calibración de carga. No hay ninguna complejidad en dicha disposición, puesto que han de colocarse los cables correspondientes a una posición del analizador de impedancias con la correspondiente del patrón de impedancias, es decir: L_{CUR} con L_{CUR} ; L_{POT} con L_{POT} ; H_{POT} con H_{POT} y H_{CUR} con H_{CUR} .

Nuevamente, el usuario puede elegir entre:

- Pulsar *OK* una vez que tiene colocados correctamente los cables para ordenar al aparato realizar la calibración de carga.
- O pulsar *Saltar* para omitir este paso y que el programa continúe hacia la comprobación de las calibraciones de fase y carga²⁶

calibración en vez de tener que decidirlo el usuario. No obstante, puesto que hay que cambiar los cables de disposición para llevar a cabo cualquiera de las siguientes calibraciones o el proceso de medida, se decidió realizarlo así para que el usuario fuera consciente del proceso y evitar errores derivados de la excesiva automatización.

²⁶Igual que antes, podríamos querer omitir este paso por los dos mismos motivos durante un experimento habitual. Es decir, bien porque lo hubiéramos hecho antes, bien porque ahora vamos a medir la celda con la mezcla dentro. En este último caso, como ya hemos dicho,

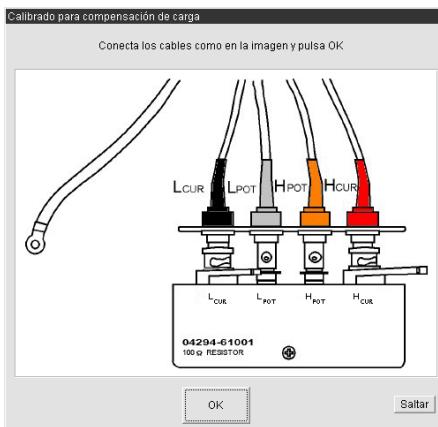


Figura A.24.: Pantalla Calibración de Carga del Programa de Medida de Permitividades (Modo Usuario).

Si todo es correcto tras pulsar *OK*, aparece otra vez la ventana de la Figura A.23 para que pulse *OK* cuando vea que el analizador de impedancias ha terminado el proceso. Así, el programa puede seguir y comprobar si las calibraciones realizadas hasta el momento, de fase y carga, han sido satisfactorias.

A.3.4. Comprobación de los Calibrados de Fase y Carga

Al indicarle al programa que la calibración de compensación de carga ha finalizado, pulsando *OK*, o si hemos saltado dicha calibración antes con *Saltar*, llegaremos a la ventana de comprobación de los calibrados de fase y carga. El programa ordena al analizador de impedancias medir la impedancia que tiene conectada en sus terminales en el rango de frecuencias configurado (de 1 kHz a 10 MHz). Cuando el analizador termine y devuelva los datos al ordenador, obtendremos algo similar a la captura de la Figura A.25.

Aun cuando idealmente deberían ser $R = 100\Omega$ y $\theta = 0^\circ$, es evidente que el valor real que detecta el analizador no es ese. Puede verse que los márgenes dados son los mencionados anteriormente: $R_{\min} = 99,9\Omega$, $R_{\max} = 100,1\Omega$ y $\theta_{\min} = -0,5^\circ$, $\theta_{\max} = +0,5^\circ$. Ya se indicó en la Sección 2.3 en la página 54, que de no estar en los límites deseados, habría que volver a repetir las calibraciones de fase y carga (ejecutando de nuevo el programa desde el inicio) y la forma de proceder si se detectan problemas reiteradamente.

decidimos no alterar ninguno de los valores de las calibraciones del aparato al no poder llevar a cabo todas.

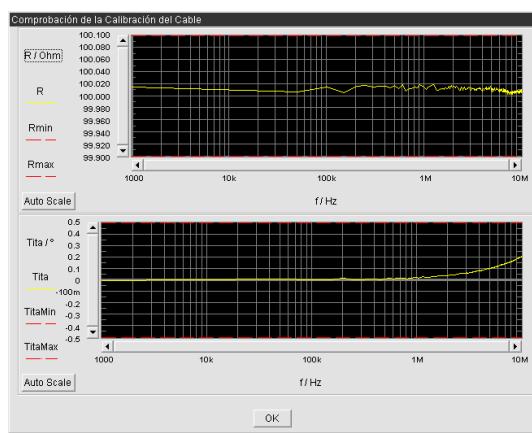


Figura A.25.: Pantalla Comprobación de los calibrados de fase y carga (Modo Usuario).

A.3.5. Conexión de los Cables para la Verificación de Corto

Si todo es correcto y se pulsa *OK*, aparece una ventana indicando la disposición de los cables tal y como debemos conectarlos a la celda de medida de permitividades. Ésta, debe estar ensamblada con el separador de 1,3 mm y el dispositivo de corto bien colocado en su interior, ya que vamos a verificar que es lo que mide nuestro analizador sin haber realizado aún el calibrado de corto para esta «*fixture*» (pero sí la compensación de fase y carga para nuestros cables de 1 m).

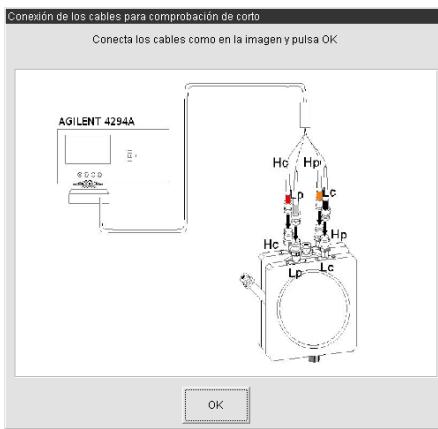


Figura A.26.: Pantalla Conexión de los cables para la comprobación de corto (Modo Usuario).

En la Figura A.26, puede verse la forma de conexión. Cuando todos los cables están correcta y firmemente conectados, pulsamos *OK* y el programa ordenará medir al aparato.

A.3.6. Comprobación Previa del Valor de Corto

Al presionar *OK* en la pantalla anterior, nos saldrá una ventana con sendos gráficos para representar los valores de L_s y R_s con la frecuencia. Como sabemos, según las especificaciones de *Agilent*, deberían encontrarse entre los límites $L_{s,min} = -20 \text{ nH}$, $L_{s,max} = +20 \text{ nH}$ y $R_{s,min} = -0,5 \Omega$, $R_{s,max} = +0,5 \Omega$. No obstante, es habitual que antes de haber realizado la calibración de corto, alguno de los valores se encuentre fuera del rango en algún tramo. Se ha constatado que a frecuencias bajas es frecuente que L_s esté fuera de los límites, pero este dentro por encima de los 100 kHz. Puede apreciarse esto perfectamente en la Figura A.27, que se capturó a propósito en una de las situaciones más desfavorables producidas. No debe preocuparnos puesto que como se verá un par de puntos más adelante, esto mejora sustancialmente con la calibración de corto²⁷.

²⁷Además, la situación típica no suele ser tan mala. Los valores de L_s no suelen estar por encima de los $\pm 50 \text{ nH}$, pero para ello es fundamental mover los cables lo mínimo posible entre todas

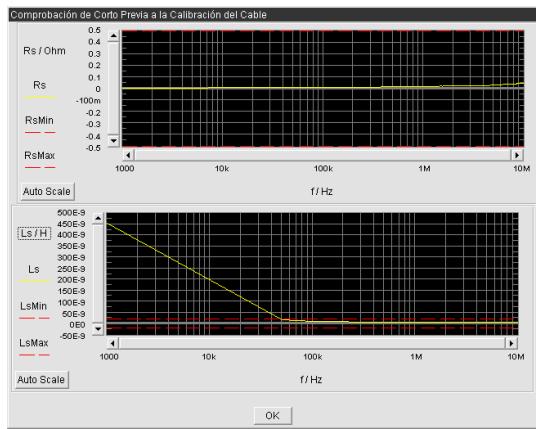


Figura A.27.: Pantalla Comprobación de corto previa a la calibración de corto (Modo Usuario).

A.3.7. Calibrado para la Compensación de Corto

Tras pulsar *OK* nuevamente, el programa volverá a mostrarnos una ventana con la disposición que deben tener los cables para proceder a realizar el calibrado de cortocircuito. Es un tanto redundante puesto que lo normal es que así estén conectados de los dos últimos pasos. Sin embargo, se facilita por si debido a cualquier despiste, error o problema, el usuario se ha visto obligado a desconectarlos para verificarlos o ensamblar correctamente la celda (por ejemplo, en caso de haberse percatado de que faltaba algo al haber tenido un resultado incoherente en el paso anterior).

Como se ve en la Figura A.28, la única diferencia ahora respecto a la Figura A.26, es el botón *Saltar*, que permitiría continuar al siguiente punto sin que el programa mande al analizador realizar la calibración de corto²⁸. Si pulsamos el botón *OK*, el programa ordenará al analizador realizar la calibración de corto y nos mostrará de nuevo la pantalla de la Figura A.23, en la que una vez más, tendremos que pulsar *OK* cuando el aparato haya finalizado.

las etapas y que la disposición en cada una sea lo más parecida a la de las otras. Esto se ha constatado experimentalmente, así que parece lógico sospechar que la propia autoinducción mutua entre los cables es la responsable de esas variaciones.

²⁸Los motivos para querer evitar esta calibración son los mismos que ya hemos dado en las calibraciones de fase y de carga: ya lo hemos hecho y no queremos repetirlo o vamos a medir con la celda llena de muestra.

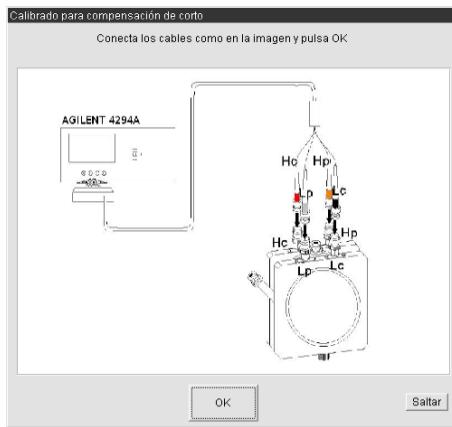


Figura A.28.: Pantalla Conexión de los cables para la realización de corto (Modo Usuario).

A.3.8. Comprobación del Calibrado de Corto

Independientemente de si hemos pulsado *OK* o *Saltar* en la ventana precedente, el programa hace que el analizador mida de nuevo los valores de L_s y R_s y nos presenta los resultados cuando termina en una ventana similar a la que vemos en la Figura A.29. Como vemos, es idéntica a la que teníamos previa a la calibración de corto salvo porque ahora los valores sí deberían estar por completo dentro de los márgenes en todo el rango²⁹.

²⁹Aún así, si no se es cuidadoso con la disposición de los cables o se mueven (aunque no los desconectemos) después de haber calibrado el corto pero antes de realizar estas medidas, pueden darse valores ligeramente fuera de los márgenes establecidos a frecuencias bajas (igual que antes de haber realizado el calibrado de corto). Eso si, valores muy extraños o una forma poco suave con la frecuencia y con saltos muy pronunciados debería hacernos pensar que o bien hay un problema en las conexiones o alguno de los cables se ha estropeado.

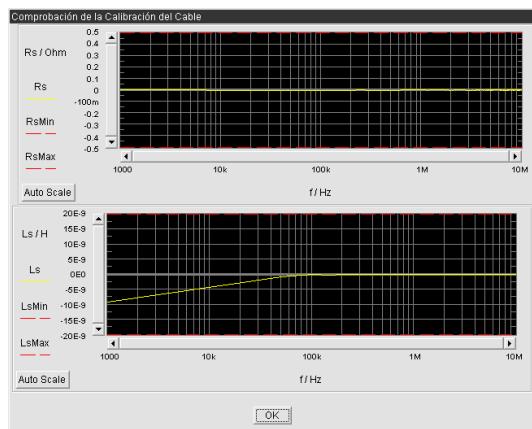


Figura A.29.: Pantalla Comprobación de corto posterior a la calibración de corto (Modo Usuario).

A.3.9. Establecimiento de las Condiciones de Medida del Experimento

Pulsar **OK**, nos llevará por fin a la pantalla de la Figura A.30, donde podremos configurar las diferentes opciones que permite el programa para realizar el experimento que deseamos llevar a cabo. Las opciones resultan descriptivas pero por si quedara alguna duda sirven para:

T^a Mínima (°C) La temperatura inicial de medida (en grados centígrados).

T^a Máxima (°C) La temperatura final de medida (en grados centígrados).

Incremento T^a (°C) El programa sólo mide a temperaturas fijas, por tanto es el salto que hay desde una temperatura de medida a la siguiente, empezando en

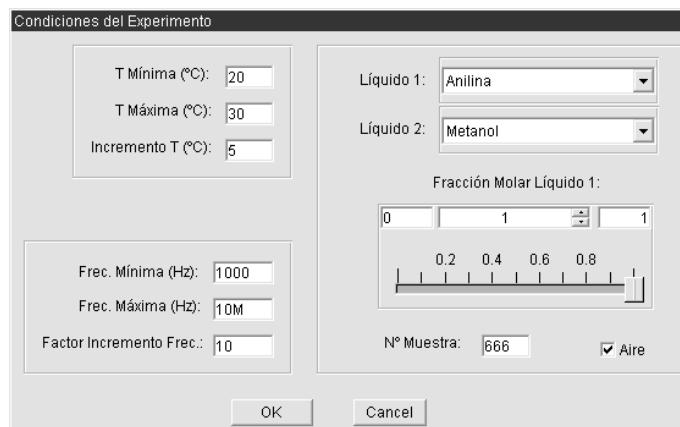


Figura A.30.: Pantalla de establecimiento de las condiciones de medida del experimento (Modo Usuario).

la temperatura mínima y terminando en la máxima o el valor más cercano a ella sin superarla.

Frec. Mínima (Hz) La frecuencia mínima a la que mide el puente una vez que se ha llegado a la estabilización térmica a una temperatura.

Frec. Máxima (Hz) Ídem al anterior pero con la frecuencia máxima.

Factor Incremento Frec. Tal y como está realizado actualmente, el programa solo realiza medidas a valores fijos de la frecuencia para los datos que exporta una vez llegada a la estabilización térmica. El factor de incremento es el número por el que se multiplica la frecuencia mínima para calcular la siguiente a la que medir (y así sucesivamente con cada nuevo valor de frecuencia conseguido hasta llegar a la máxima sin superarla)³⁰.

Líquido 1 Es el nombre del primer compuesto de nuestra mezcla, es decir, aquel cuya fracción molar representamos con x_1 .

Líquido 2 Evidentemente, el nombre del segundo compuesto de la mezcla, el de x_2 . Se ve claramente que el programa se pensó para mezclas binarias, así que $x_2 = 1 - x_1$.

Fracción Molar Líquido 1 Representa la fracción molar del primer compuesto de nuestra mezcla (binaria, como ya hemos dicho), x_1 . La casilla a variar es la que contiene el «1» del medio en la imagen, puesto que el «0» y el «1» de la derecha, son los límites para que el selector inferior se muestre correctamente y pueda usarse también para variar dicha fracción molar deslizándolo³¹.

Nº Muestra Es un número³² que puede usar el experimentador para identificar a que muestra preparada corresponde el experimento que va a realizar.

Aire Marcando o desmarcando esta casilla, indicamos al programa que la medida corresponderá a la celda en vacío o llena de la muestra.

³⁰Puede obtener una explicación más detallada del por qué en el apartado correspondiente a esta ventana desde el punto de vista del programador, en la Subsección A.2.4 en la página 314.

³¹Este selector se ha mantenido más por razones nostálgicas que prácticas. Resulta evidente que no es útil para intentar seleccionar una fracción molar con cuatro decimales, que es lo que solemos usar para nuestras muestras. Podría haberse sustituido todo por una simple caja como en el resto de parámetros. Sin embargo, fue el primer diseño que utilicé y cuando me percaté de su escasa utilidad, descubrí que me había acostumbrado a él y que me resultaba útil para percatarme de un vistazo si había cometido un error al introducir la fracción molar. Por ejemplo, si se desea medir una muestra con $x_1 = 0,08$ pero se introduce el valor 0,8 en la casilla correspondiente, lo detectamos de inmediato, puesto que esperamos que el selector esté a la izquierda del todo de su dial y estará casi a la derecha. Lo mismo sucede cuando se «bailan» números como por ejemplo 0,26 por 0,62, etc.

³²Estrictamente hablando, creo que podría usarse cualquier combinación de caracteres alfanuméricos válidos para un nombre de archivo de Windows, pero mis muestras siempre estaban nombradas con números, por lo que no probé a poner otros caracteres. Incluso es posible que no hubiera ningún problema en dejarlo en blanco.

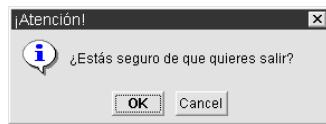


Figura A.31.: Pantalla de Confirmación de finalización prematura del programa (Modo Usuario).

Sólo los parámetros relativos a la temperatura y a la frecuencia son indispensables para realizar el proceso de medida. Lógicamente, poco le importa al analizador de impedancias para devolvernos los valores que mide, si el líquido que tiene dentro de la celda es puro o mezcla de mil compuestos distintos. No obstante:

- Los nombres de los líquidos y el parámetro aire son utilizados por el programa para crear los directorios donde guardar ordenadamente los archivos de cada experimento.
- El número de muestra se utiliza para nombrar los archivos (junto con la fecha y la hora).
- Todos los parámetros se usarán para identificar inequívocamente el experimento al que corresponde en la cabecera que se introduce en dichos ficheros.

Esto se explica en más detalle desde el punto de vista del programador en la Subsección A.2.5 en la página 317. Desde el punto de vista del usuario, se habla de los archivos creados más adelante en la Subsección A.3.12 en la página 339.

Si pulsamos *Cancel* en esta ventana, nos saldrá una ventana de confirmación como la de la Figura A.31. El programa finalizará si pulsamos *OK*, pero volveremos a la pantalla en la que estábamos si pulsamos *Cancel* (porque hubiéramos pulsado por error y realmente no deseáramos salir del programa).

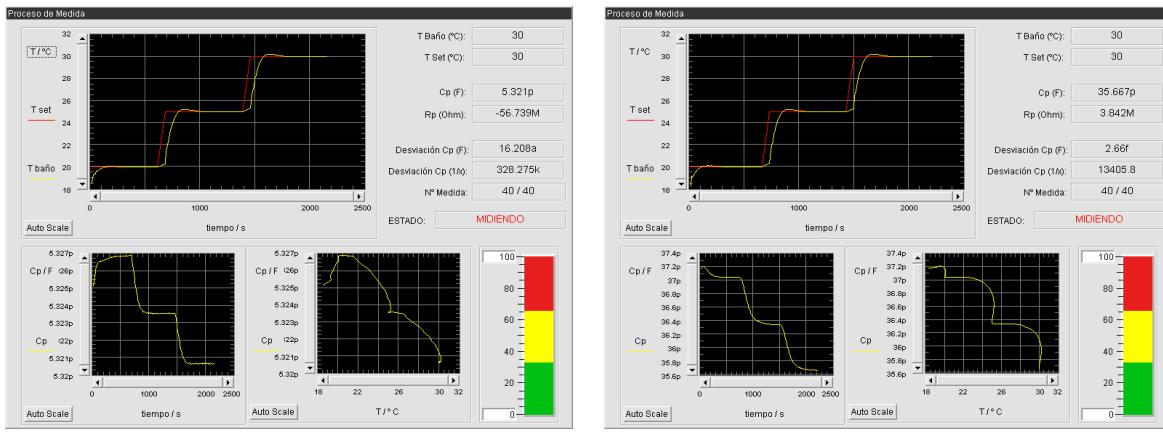
A.3.10. Proceso de Medida del Experimento

Si hemos aceptado las condiciones del experimento dando *OK* en ventana correspondiente a la Figura A.30, nos saldrá la ventana de medida del experimento de manera automatizada. Se ofrecen sendos ejemplos de como sería un experimento tipo para la celda vacía (llena de aire) y para la celda llena con muestra, en la Figura A.32. Esta parte es la que realmente motivó la creación del programa, ya que automatiza el control del baño termostático y las medidas en el analizador de impedancias, para que se realicen correctamente a cada frecuencia dentro de cada temperatura que acabamos de establecer en la ventana anterior.

Como se observa, se presentan en las casillas de la parte superior derecha todos los parámetros que el programa mide en cada «trigger» del analizador, es decir:

- La temperatura real y la temperatura objetivo actual del baño.
- La capacitancia y la resistencia de la celda (del circuito equivalente RC-paralelo).

A.3 Información para el Usuario



(a) Celda llena de aire

(b) Celda llena con la muestra

Figura A.32.: Pantalla del Proceso de medida del experimento correspondiente a la medida de la celda para la Muestra 666 (Modo Usuario).

Debajo, podemos ver los valores que usará para calcular cuando ha llegado a las condiciones de equilibrio fijadas para proceder a medir.

- El valor del la desviación estándar (σ_{C_p}) del valor de la capacitancia (C_p) de las últimas 15 medidas
- Cuanto representa dicha desviación normalizada sobre el último valor de la capacitancia medido. Correspondría al número del denominador (x) si la expresamos en la forma $\frac{\sigma_{C_p}}{C_p} = \frac{1}{x}$, es decir, una parte entre x .
- El número de medidas consecutivas realizadas a esta temperatura, con la condición de que, para todas, la diferencia absoluta entre la temperatura real y la objetivo haya sido menor de 5 centésimas de grado.
- Un letrero en rojo donde pone «*TERMOSTATANDO*» habitualmente, salvo cuando se han cumplido las condiciones de equilibrio fijadas y procede a medir a cada frecuencia configurada en las condiciones del experimento, que indica «*MIDIENDO*».

Por último, tenemos tres gráficos donde se muestran:

- La evolución temporal de las temperaturas real y objetivo a lo largo del experimento, en grande.
- La evolución temporal de la capacitancia de la celda, abajo a la izquierda.
- La evolución térmica de la capacitancia de la celda, abajo a la derecha.

Aunque no se muestre aquí, los valores del analizador son los correspondientes a la frecuencia de 1 MHz, que es la establecida para realizar el proceso de termostatización a cada temperatura. El desarrollo normal del programa durante las medidas sería el siguiente:

1. El programa fija la temperatura del baño a la temperatura inicial y realiza medidas constantemente. Además de representarlas en los gráficos y las casillas correspondientes, guarda los datos en el correspondiente archivo *.TED*.
2. Cuando la temperatura real se encuentra en $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$, de la temperatura objetivo, empieza a contar número de medidas a esa temperatura. Si una medida se sale de ese intervalo, reinicia el contador.
3. Si la desviación normalizada de las últimas 15 medidas es menor o igual a 10^{-5} , es decir, $x \geq 10000$ y el número de medidas a esa temperatura mayor o igual a 40, procede a medir a las frecuencias deseadas.
4. Mide los 201 datos de la capacitancia y la resistencia a cada una de las frecuencias deseadas y los guarda en el correspondiente archivo *.DAT*.
5. Establece la siguiente temperatura objetivo deseada en el baño y vuelve a realizar los pasos 1 a 4 para esa temperatura.
6. Repite esto nuevamente para cada una de las temperaturas que fijamos para el experimento.
7. Cuando ha finalizado, exporta un resumen de los promedios de los valores de la capacitancia y la resistencia a cada frecuencia y temperatura fijos en el archivo *.RES* correspondiente a este experimento.

Cuando todo esto ha finalizado, el programa continúa a la pantalla de finalización que se comenta en el siguiente apartado.

A.3.11. Finalización del Experimento y Enfriamiento del Baño

En cuanto el programa haya terminado de manera totalmente automatizada todo el proceso de medida del experimento con las condiciones que se han fijado, nos mostrará una pantalla. En la Figura A.33 podemos comprobar que lo que hará es mostrarnos dicha pantalla durante 60 segundos. Tenemos por tanto dos opciones:

- No hacer nada. Cuando haya pasado un minuto, el programa:
 - Pondrá la temperatura objetivo del baño termostático en la temperatura inicial del experimento
 - Esperará hasta que se alcance dicha temperatura

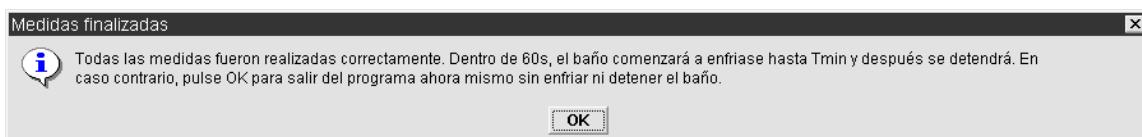


Figura A.33.: Pantalla de Medidas finalizadas (Modo Usuario).

- Ordenará al baño parar la bomba de recirculación
 - Y se detendrá (la ejecución del programa).
- Pulsar *OK* y hacer que el programa termine (sin ordenar al baño enfriarse ni detener la bomba).

Ya se ha explicado en el apartado equivalente para el programador, Subsección A.2.11 en la página 325, que la idea tras este último apartado es alargar la vida útil del baño al no usar innecesariamente la bomba si nos olvidásemos apagar el baño manualmente. Además, puede permitir ahorrar energía pero, sobre todo, ahorra mucho tiempo puesto que es habitual realizar tandas de experimentos en las mismas condiciones y de este modo, ya tenemos el baño dispuesto a la temperatura inicial.

A.3.12. Ficheros de Datos Creados Durante el Experimento

Al finalizar, el programa habrá grabado tres archivos correspondientes al experimento en cuestión. Dichos archivos son guardados en texto plano, para facilitar la apertura, y consulta por parte del usuario y la importación y automatización (en el caso en que deseáramos usar dichos datos en una hoja de cálculo, en una base de datos, en entornos de cálculo numérico o simbólico o en cualquier otro programa que hubiéramos desarrollado al efecto).

Dichos archivos comparten el mismo nombre salvo la extensión, como ya comentamos en la sección «*Files Creator*» (A.2.5 en la página 317) del programa desde el punto de vista del programador. Dicho nombre refleja tanto el número de muestra al que corresponde, como la fecha y la hora en que fue iniciado el experimento. También tienen una cabecera, al inicio de cada archivo, en común. Dicha cabecera contiene los siguientes datos (correspondientes a los introducidos durante el establecimiento de las condiciones del experimento, los cuales irían donde los huecos entre paréntesis):

También se mencionó que el programa se encarga de crear una carpeta con el nombre de ambos compuestos puros que componen el sistema estudiado en esa muestra.

LÍQUIDO 1 = ()
LÍQUIDO 2 = ()
MUESTRA N° = ()
FRACCIÓN MOLAR = ()
T MÍNIMA = () °C
T MAXIMA = () °C
INCR. T = () °C
FREC. MÍNIMA = ()E+() Hz
FREC. MÁXIMA = ()E+() Hz
FACTOR INCR. FREC. = ()

Cuadro A.1.: Cabecera común de los archivos *.TED*, *.DAT* y *.RES* de datos de un experimento.

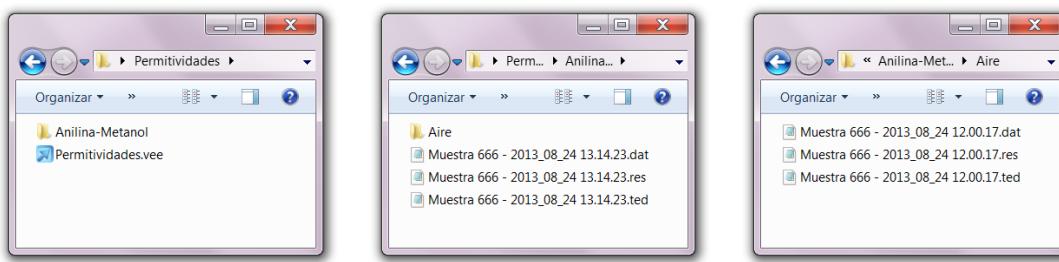


Figura A.34.: Directories and Files created by our Program for the example of Sample 666 of the System (1) Aniline + (2) Methanol.

Asimismo, si la muestra correspondiera a la medida de la referencia con la celda en vacío para esa muestra, es decir, si se marcó la correspondiente casilla «Aire» en las condiciones del experimento, los archivos se guardarán en una subcarpeta Aire dentro de la correspondiente carpeta para ese sistema.

Como más vale una imagen que mil palabras, supongamos un ejemplo con un caso particular. Pongamos por caso que nos encontramos midiendo el Sistema (1) Anilina + (2) Metanol, que hoy es 24 de Agosto de 2013, que nos disponemos a medir la mezcla correspondiente a la fracción molar 1 (es decir, Anilina pura) y que según nuestra numeración, corresponde a la mezcla número 666. Queremos que el experimento mida de 20 a 30 °C saltando de 5 en 5 °C y desde una frecuencia mínima de 1 kHz hasta una frecuencia máxima de 10 MHz, saltando de década en década. Imaginemos también que tras haber realizado las calibraciones correspondientes y establecido las condiciones de media, iniciamos la medida de la celda en vacío (Aire) sobre las 12:00 horas. Y una vez que estas medidas se han completado, rellenamos la celda con nuestra mezcla y volvemos a lanzar el experimento para la celda llena (con la mezcla) en torno a las 13:14 horas.

En caso de que esas fueran las únicas medidas que hemos realizado con nuestro programa de automatización, tendríamos una estructura de directorios y archivos similar a la que vemos en las imágenes de la Figura A.34. .

Como las condiciones del experimento son las mismas para los archivos correspondientes a la medida del aire y de la mezcla son las mismas y se da el caso de que la fracción molar de la mezcla es «1», los seis archivos tendrán exactamente la misma cabecera. En caso de que la fracción molar de la mezcla no fuera exactamente «1», los tres archivos correspondientes del directorio «Anilina-Metanol» cambiarían a ese valor en la línea «FRACCIÓN MOLAR = 1», pero tres archivos de la subcarpeta «Aire» seguirían reflejando «1» para indicar que es «aire puro»³³.

Veamos que información contiene cada tipo de archivo:

³³Ya se ha comentado que a toro pasado, quizás habría sido más conveniente indicar la fracción molar del aire con un valor que no pudiera corresponder al de una mezcla, como por ejemplo «-1» o «2», para anular la posibilidad de confundirlo.

Archivo .TED Despues de la cabecera correspondiente a este experimento, cada línea contiene el tiempo transcurrido desde el inicio — $t(s)$ — para esa medida, la temperatura objetivo para ese instante — $T_s(^{\circ}C)$ —, la temperatura actual del agua para ese instante — $T_b(^{\circ}C)$ —, la capacitancia de circuito equivalente *RC-paralelo* — $C_p(F)$ — y la correspondiente resistencia — $R_p(Ohm)$ —. Con todos estos datos, podemos repasar o reconstruir la evolución del experimento tal y como fue realizado y que efectivamente cuando el programa se puso a medir, se cumplían las condiciones de estabilidad requeridas. De ahí su extensión .TED en referencia a «*Temperature Evolution Data*»³⁴. Mostramos por ejemplo en el Cuadro A.2 un extracto del archivo correspondiente al aire, «*Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.ted*»:

Y en el Cuadro A.3, el correspondiente extracto para el archivo correspondiente a la celda llena de mezcla, «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted*», habiendo eliminado las primeras líneas correspondientes a la cabecera:

Evidentemente, con los datos de cada uno de estos archivos .TED, podríamos reproducir como fue la evolución temporal de la temperatura del baño y de la capacitancia de la celda, por lo que podríamos recomponer el proceso original si sospecháramos que algo fue mal a la vista de los resultados y detectar posibles errores.

Como ejemplo, podemos observar en la Figura A.35 la reconstrucción a partir de los datos contenidos en el archivo citado «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted*» del perfil térmico del experimento — $T_s(^{\circ}C)$ frente a $t(s)$ — y de como fue en realidad — $T_b(^{\circ}C)$ frente a $t(s)$ — y un detalle ampliado para observar la termostatización del baño a $25^{\circ}C$. Es clara la concordancia con la gráfica grande de la Figura A.32-(b), que se obtuvo en el programa cuando se realizó dicho experimento.

Además, en las Figuras A.36 y A.37, pueden consultarse las evoluciones temporales de la capacitancia — $C_p(F)$ frente a $t(s)$ — y la resistencia — $R_p(Ohm)$ frente a $t(s)$ — y sus correspondientes detalles a $25^{\circ}C$. En cada gráfico se aporta además la evolución de la temperatura del baño con el tiempo, para que se pueda comparar el efecto de la temperatura en cada una de las dos propiedades medidas. Reconoceremos en la primera, la correspondiente gráfi-

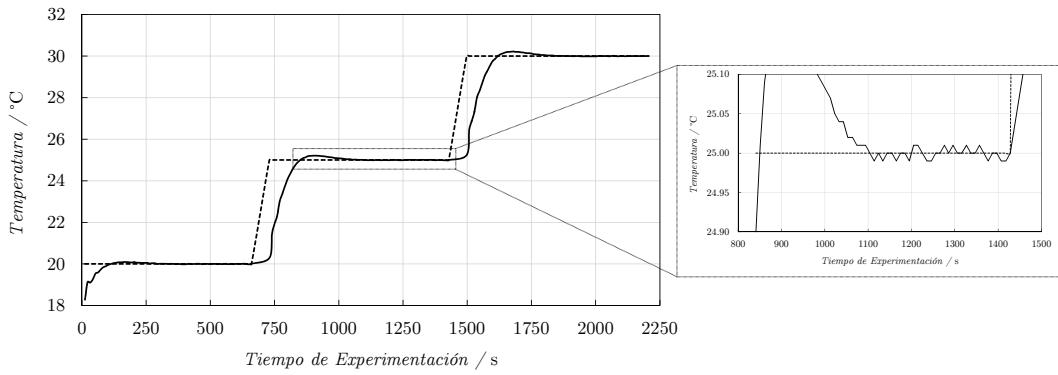
³⁴Todos estos datos podrían parecer superfluos e innecesarios de guardar toda vez que el experimento haya sido satisfactorio. Sin embargo puede resultar muy útil para labores de revisión de experimentos pasados y de intentar analizar factores comunes o patrones en experimentos que por un motivo u otro tardaron más de lo habitual o no resultaron satisfactorios. Además, téngase en cuenta que entre calentamiento y estabilización térmica se tarda no menos de 700 segundos (aproximadamente 12 minutos) en medir a cada temperatura, por lo que guardar los datos intermedios podría servir para continuar un experimento a partir de la última medida realizada en caso de que hubiera un fallo de suministro eléctrico, por ejemplo, comprobando si las ultimas medidas hasta donde se habían realizado fueron satisfactorias o no y en que momento se produjo el problema. Sólo esto justifica sobradamente el guardarlos dado el ínfimo «costo» en espacio que supone (que ronda los 2 o 3 kilobytes por temperatura).

LÍQUIDO 1 = Anilina
LÍQUIDO 2 = Metanol
MUESTRA N° = 666
FRACCIÓN MOLAR = 1
T MÍNIMA = 20 °C
T MAXIMA = 30 °C
INCR. T = 5 °C
FREC. MÍNIMA = 1.0E+003 Hz
FREC. MÁXIMA = 1.0E+007 Hz
FACTOR INCR. FREC. = 10
t (s) Ts(°C) Tb(°C) Cp(F) Rp(Ohm)
15 20 18.52 5.325152E-012 -3.395324E+007
26 20 19.3 5.325454E-012 -3.411247E+007
... (56 FILAS SUPRIMIDAS) ...
602 20 20 5.326893E-012 -3.400444E+007
612 20 20 5.326867E-012 -3.415161E+007
682 25 20.25 5.326918E-012 -5.896773E+007
692 25 21.46 5.326857E-012 -5.947583E+007
... (67 FILAS SUPRIMIDAS) ...
2438 25 25 5.323554E-012 -5.776179E+007
2448 25 25.01 5.323546E-012 -5.648231E+007
2519 30 25.34 5.323580E-012 -5.709892E+007
2529 30 26.55 5.323463E-012 -5.661117E+007
... (66 FILAS SUPRIMIDAS) ...
3206 30 30.01 5.320639E-012 -5.660092E+007
3216 30 29.99 5.320656E-012 -5.673851E+007

Cuadro A.2.: Extracto del archivo «Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.ted».

t (s) Ts(°C) Tb(°C) Cp(F) Rp(Ohm)
12 20 18.28 3.718184E-011 9.879370E+006
22 20 19.13 3.719451E-011 9.832256E+006
... (61 FILAS SUPRIMIDAS) ...
649 20 19.98 3.705136E-011 8.922910E+006
660 20 20.01 3.705130E-011 8.792708E+006
730 25 20.29 3.705055E-011 8.695715E+006
740 25 21.45 3.704981E-011 8.635986E+006
... (66 FILAS SUPRIMIDAS) ...
1418 25 24.99 3.634660E-011 5.038644E+006
1428 25 25 3.634621E-011 5.016390E+006
1498 30 25.24 3.634442E-011 4.989070E+006
1508 30 26.46 3.634323E-011 4.970552E+006
... (67 FILAS SUPRIMIDAS) ...
2196 30 30 3.566772E-011 3.842425E+006
2206 30 30 3.566733E-011 3.842421E+006

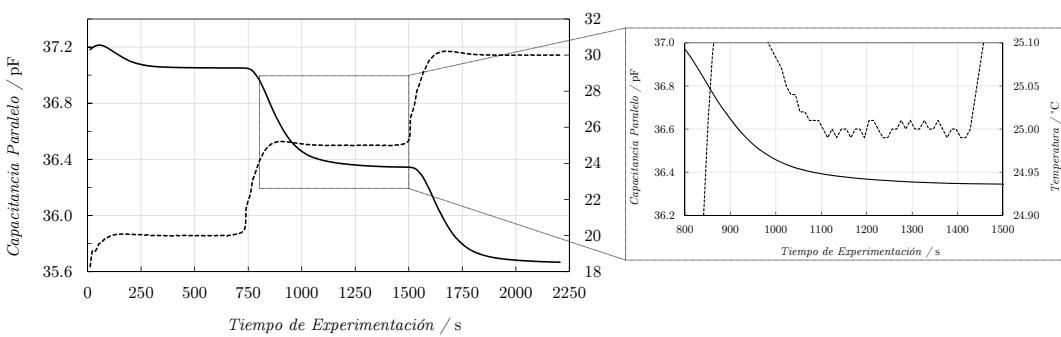
Cuadro A.3.: Extracto del archivo «Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted».



(a) Experimento completo

(b) Detalle de termostatización a 25 °C

Figura A.35.: Reconstrucción de la evolución térmica del experimento a partir de los datos del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted*».
Temperatura real (línea continua) y temperatura objetivo (línea discontinua) del agua del baño durante el experimento.



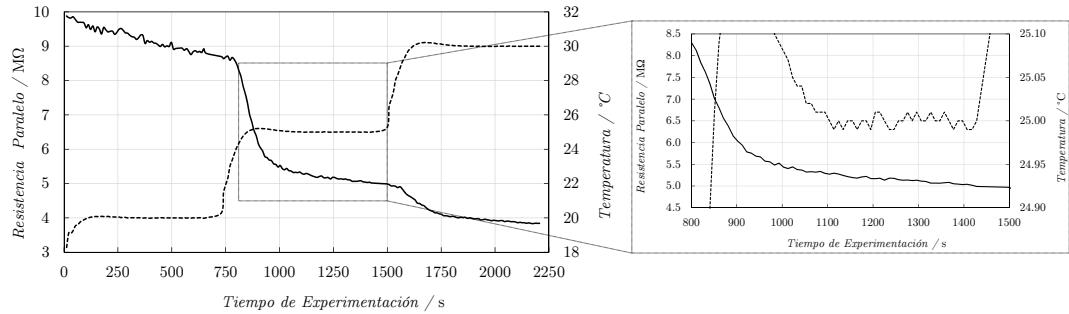
(a) Experimento completo

(b) Detalle de termostatización a 25 °C

Figura A.36.: Reconstrucción de la evolución temporal de la capacitancia a partir de los datos del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted*».
Capacitancia paralelo (línea continua) y temperatura real del agua del baño (línea discontinua) durante el experimento.

ca de la Figura A.32-(b), salvo porque en el programa no se muestra también la evolución de la temperatura en la misma gráfica.³⁵

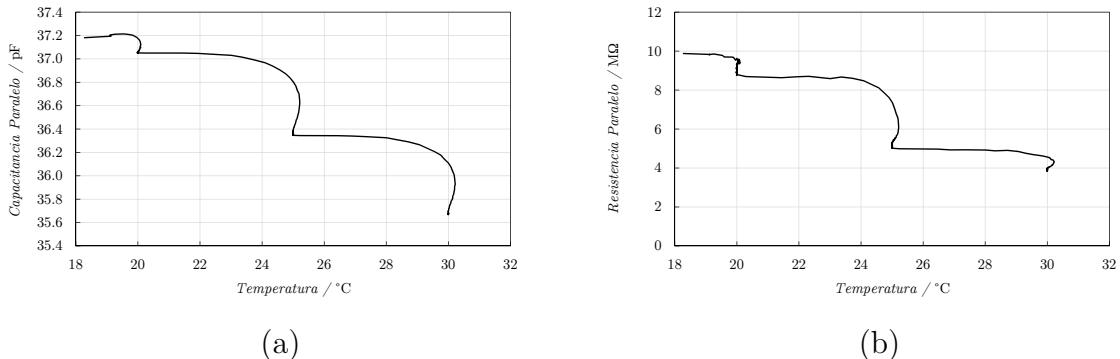
³⁵La Figura no tiene equivalente en la Figura A.32, correspondiente al programa de medida, puesto que los valores de la resistencia no son usados para verificar si se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. Por ese motivo, se decidió no incluir gráficas que implicaran a la resistencia, con objeto de no recargar la información mostrada al usuario. Como se ve, aunque no se muestra, se guarda, por lo que no se ha perdido y puede reconstruirse si se necesita.



(a) Experimento completo

(b) Detalle de termostatización a 25 °C

Figura A.37.: Reconstrucción de la evolución temporal de la resistencia a partir de los datos del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted*».
Resistencia paralelo (línea continua) y temperatura real del agua del baño (línea discontinua) durante el experimento.



(a)

(b)

Figura A.38.: Reconstrucción de la evolución térmica de la capacitancia (a) y la resistencia (b) a partir de los datos del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted*».

Por último, en la Figura , podemos observar como fue la variación con la temperatura real del baño de la capacitancia y la resistencia, respectivamente, reconstruidas a partir de los datos de $C_p(F)$ frente a $T_b(°C)$ y de $R_p(F)$ frente a $T_b(°C)$. La primera de los dos, correspondiente a la capacitancia, es un gráfico idéntico al que se obtuvo durante la realización del experimento. Para ello sólo debemos compararlo nuevamente con el gráfico inferior derecho de la Figura A.32-(b).

Archivo .DAT En los ficheros con esta extensión se guardan los valores de C_p y R_p que devuelve el analizador de impedancias para cada temperatura y frecuencia fijadas. Ponemos un extracto a continuación, Cuadro A.4, eliminando la cabecera común, las columnas correspondientes al resto de frecuencias (100 kHz, 1 MHz y 10 MHz) y la mayoría de las líneas (dado que serían 201 a cada tem-

A.3 Información para el Usuario

T= 20 °C		
Cp;Rp		
f1=1.00E+003Hz	f2=1.00E+004Hz	(3 COLUMNAS SUPRIMIDAS)

5.292253E-012; -8.247546E+009	5.328632E-012; -3.987024E+010	...
5.357084E-012; 3.320976E+009	5.338305E-012; -4.598577E+009	...
...	...	(197 FILAS SUPRIMIDAS)
5.284597E-012; -7.016748E+009	5.324436E-012; 2.081549E+009	...
5.321930E-012; 3.156625E+009	5.345213E-012; -5.858915E+009	...

T= 25 °C		
Cp;Rp		
f1=1.00E+003Hz	f2=1.00E+004Hz	...

...	(LAS 201 FILAS DE 25°C SUPRIMIDAS)	...

T= 30 °C		
Cp;Rp		
f1=1.00E+003Hz	f2=1.00E+004Hz	...

...	(LAS 201 FILAS DE 30°C SUPRIMIDAS)	...

Cuadro A.4.: Extracto del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.dat*».

peratura):

Habitualmente estos archivos no se revisan si los experimentos y sus resultados han sido satisfactorios. La utilidad de este tipo de archivos, sin embargo, es doble:

- Permitieron comprobar, durante la fase de desarrollo que los promedios guardados en el archivo *.RES* eran correctos.
- Contienen los datos necesarios no sólo para realizar la media sino también la desviación estándar de dicha media (o cualquier otro análisis estadístico que pudiera ocurrírseños a partir de los datos en bruto)³⁶.

Además, se decidió mantenerlos ya que nunca sabemos que se nos podría ocurrir en el futuro y que datos nos serían útiles para ello. Ya se ha comentado que esa ha sido una de las máximas, no solo del programa, sino de todo el trabajo realizado para la presente tesis (siempre que el coste en tiempo y/o espacio sea razonable).

³⁶El dato de la desviación bien podría haberse calculado e incorporado en el archivo *.RES*. No obstante, se prefirió no complicar dicho archivo, ya que la idea es que fuera un resumen de lo imprescindible para el cálculo de las permitividades. Además, el criterio de equilibrio que sigue el programa para decidir si medir los datos de los archivos *.DAT* es que la desviación del valor de C_p de las últimas n medidas (en nuestro caso, $n = 15$) sea menor que una parte entre diezmil ($C_p/10000$). Por tanto, $\sigma(C_p) < C_p/10000$, es el criterio que se lleva a la teoría del cálculo de errores para calcular el error en la permitividad.

C _p (F); R _p (Ohm)	T (°C)	f1 = 1.00E+003Hz	f2 = 1.00E+004Hz	(3 COLUMNAS SUPRIMIDAS)
20	5.331066E-012; -2.571971E+010		5.332227E-012; 1.414372E+008	...
25	5.327890E-012; 4.764813E+009		5.328877E-012; -1.079385E+009	...
30	5.324572E-012; -1.705681E+009		5.327509E-012; -1.684301E+009	...

Cuadro A.5.: Extracto del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.res*».

C _p (F); R _p (Ohm)	T (°C)	f1 = 1.00E+003Hz	f2 = 1.00E+004Hz	(3 COLUMNAS SUPRIMIDAS)
20	3.744164E-011; 4.419689E+006		3.710546E-011; 4.331730E+006	...
25	3.710906E-011; 3.230610E+006		3.641691E-011; 3.141213E+006	...
30	3.630765E-011; 2.686603E+006		3.573823E-011; 2.628013E+006	...

Cuadro A.6.: Extracto del archivo «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.res*».

Archivo .RES En este formato se guarda el resumen (de ahí su nombre³⁷) de los datos que realmente nos interesan para calcular la permitividad de nuestra mezcla a las diferentes frecuencias y temperaturas medidas. En esencia no son más que el promedio de los 201 datos a cada temperatura y frecuencia de C_p y de R_p , es decir, de los datos contenidos en el archivo *.DAT*. En los Cuadros A.5 y A.6 pueden verse sendos extractos correspondientes, respectivamente, a los archivos «*Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.res*» —la medida con la celda vacía— y «*Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.res*» —la correspondiente a la anterior con la celda llena de la muestra—.

Probablemente serán los únicos ficheros que utilicemos en el día a día para calcular la permitividad de una muestra. No necesitaremos revisar los otros si los experimentos han sido satisfactorios, salvo casos excepcionales, como por ejemplo:

- Que deseemos o necesitemos por algún motivo las desviaciones de los valores de C_p y R_p a cada frecuencia y temperatura.
- Que queramos comparar los tiempos de termostatización y las evoluciones térmicas de distintas muestras o de la celda conforme vaya envejeciendo.
- Que queramos modificar el programa y/o añadir nuevas funcionalidades y corroboremos que no hemos estropeado nada en el cálculo ni en el guardado de datos.

³⁷Quizás para ser coherentes, la extensión debería haber sido *.SUM* («*summary*») o *.ABS* («*abstract*») puesto que resumen en inglés no es «*resume*», pero en el momento no me percaté y mentalmente lo asociaba a «*results*».

B

PROGRAMAS INFORMÁTICOS UTILIZADOS

Machines take me by surprise
with great frequency.

(*Alan Turing, Computing
Machinery and Intelligence.*)

B.1. Introducción

La motivación de este Anexo es ahondar en el espíritu de utilidad de la presente Tesis. Pretendo reflejar aquí los programas que más a menudo he usado a lo largo de toda mi investigación y los que me han sido más útiles para realizar este tomo. La idea es allanar el camino a futuras generaciones y evitar reinventar la rueda. Además, como ya he comentado a lo largo del texto, he intentado utilizar siempre alternativas libres y multiplataforma, salvo en las ocasiones en que las necesidades o requerimientos prácticos me han hecho optar por versiones de pago.

B.2. Aplicaciones Libres

LyX Es el editor de textos usado para escribir este volumen. Internamente utiliza *LaTeX* para maquetar la salida pero resulta mucho más amigable, mostrando una visión más cercana al resultado final que al código fuente. Personalmente me parece que supone una gran ventaja frente a procesadores más visuales como *Word* o *Writer*, ya que permite centrarse más en el contenido que en la forma y el resultado por defecto tiene una sensación mucho más profesional. La gestión de referencias, citas, índices, etc. es más intuitiva, a mi modo de ver, una vez que se ha superado la curva inicial de aprendizaje.

GIMP Editor de imágenes utilizado para crear y/o editar las imágenes de mapas de bits. Salvando las distancias, puede ser considerado como el Photoshop libre y es suficientemente poderoso como para realizar todas las modificaciones necesarias a un nivel medio-avanzado.

Inkscape Editor de imágenes explotado para la creación y/o edición de imágenes vectoriales. Ha sido muy útil para corregir pequeños errores o combinar varios archivos, ya que todas las gráficas de esta Tesis se han exportado, cuando ha sido posible, de manera vectorial. Esto se hizo en los respectivos programas con que fueron creadas, para que el archivo final fuera más pequeño y la calidad independiente del escalado.

Notepad++ Editor de textos multipestaña con funciones muy útiles como búsquedas y reemplazos avanzados, macros, marcado de sintaxis de lenguajes de programación, etc. Muy interesante también para abrir archivos con miles de líneas ya que usa muy pocos recursos.

Zotero Gestor de bases de datos bibliográficas. Disponible como «*plugin*» para *Firefox* o *Chrome*, de manera que permite indexar cualquier página web con un «*click*». Es especialmente útil en páginas de revistas científicas puesto que se puede configurar para que al estar viendo un artículo, extraiga todos los datos automáticamente e incluso descargue e incorpore el propio *PDF* a nuestra base de datos personal.

JabRef Gestor de referencias bibliográficas en formato *BibTeX* (usado por *LaTeX* y, en consecuencia, por *LyX*). Utilizado en conjunción con el anterior ya que *Zotero* es capaz de exportar su base de datos en el formato «*.bib*» (nativo de *BibTeX*), pero es más cómodo posteriormente utilizar *JabRef* para hacer pequeñas modificaciones o correcciones sobre ese archivo «*.bib*».

NetBeans IDE (entorno de desarrollo integrado) principalmente enfocado a la programación con Java. Lo he utilizado para realizar algunos pequeños programas a fin de automatizar algunos aspectos de mi investigación. Por ejemplo, para el cálculo de las mezclas a realizar o para la extracción de los datos de los archivos guardados en los experimentos de permitividades o de densidades y velocidades del sonido.

VirtualBox (Formalmente Oracle VM VirtualBox). Software de «*virtualización*», que permite crear una máquina virtual dentro de nuestro sistema operativo y así poder disponer de otro sistema operativo a la vez, sin necesidad de reiniciar el ordenador. Dado que la versión de *VEE* más nueva de que disponíamos no era capaz de funcionar en *Windows 7*, me permitió «*virtualizar*» un *Windows XP* en mi ordenador de trabajo habitual donde realizar y depurar los programas de control de los aparatos. Además, me permitía disponer de *Linux* cuando trabajaba en *Windows* y viceversa, sin reiniciar.

FreeCad Programa de *CAD* (diseño asistido por ordenador) que utilicé para construir el modelo tridimensional de la celda en el ordenador. Evidentemente está

muy lejos de grandes del sector como Autocad, pero precisamente el hecho de tener menos opciones, lo hace más asequible para un lego en el tema.

LibreOffice Alternativa a la «suite» ofimática de *Microsoft*. Hoy en día es perfectamente utilizable en sustitución de *Word*, *Excel* y *PowerPoint*. Sin embargo, cuando se trata de intercambiar un archivo con personas que usen *Microsoft Office*, es más práctico utilizar los programas de *Microsoft* para evitar que modificaciones posteriores cambien los formatos o corrompan los archivos.

PDFCreator Programa que permite convertir los archivos a *PDF* en *Windows*. Para ello, instala una impresora virtual, de manera que para convertir la salida de cualquier programa a *PDF*, sólo debemos ordenar imprimir por esa impresora.

PortableApps En realidad no es una aplicación en si, sino una suite para *Windows* que engloba aplicaciones libres como las anteriores y muchas más. Permite instalarlo en un disco duro externo o un «*pendrive*» y llevarnos con nosotros todas esas aplicaciones que habitualmente usemos y ejecutarlas directamente desde esa unidad externa.

B.3. Aplicaciones Propietarias (Gratuitas o de Pago)

VEE Pro Entorno de programación visual de *Agilent* (*HP* en inicios y actualmente *Keysight*) utilizado para realizar los programas de control y toma de datos de los distintos aparatos empleados. En nuestro caso es realmente útil, además de por otros motivos más técnicos, porque las tarjetas de adquisición de datos mediante *GPIB* son de *HP* y *Agilent* (y evidentemente su propio software las soporta automáticamente).

Microsoft Office De sobra conocido. Pese a que es un gran software para el día a día, creo que a veces se depende demasiado de él y se usa para «matar moscas a cañonazos» ¹.

Mathematica Potente software para la realización de cálculos, como se puede deducir de su nombre. Principalmente lo he usado por su capacidad de hacer operaciones de cálculo simbólico (también llamado álgebra computacional), aunque también por su potencia en el cálculo numérico al buscar mínimos de funciones, integrales numéricas, raíces, etc. y su capacidad para representar

¹Por ejemplo, a veces se utiliza tanto *Excel* para las pequeñas cuentas rápidas que luego uno se acostumbra a usarlo para todo. He sufrido en mis propias carnes la necesidad de abrir archivos de datos de cientos de MB o de representar gráficos de cientos de miles de puntos. Y he tenido que esperar una gran cantidad de tiempo para llevar a cabo dichas operaciones, cuando haber hecho las mismas cuentas en *Mathematica*, o en un programa realizado al efecto en cualquier lenguaje de programación como *Java* o *Python*, hubiera ahorrado mucho tiempo a la larga (pese a requerir un poco más de tiempo en programarlo inicialmente).

funciones. Intenté buscar alguna una alternativa libre, como *Maxima* u *Octave*, pero en su día no encontré ninguna que me aportara su capacidad y la sencillez de su interfaz gráfica².

TeamViewer Programa para la gestión remota de ordenadores. El uso no comercial es gratuito. Permite no solo controlar un ordenador en el que lo tengamos instalado como si estuviéramos frente a él, sino también sincronizar archivos entre ambos ordenadores de manera muy sencilla. Además, existen versiones no solo para ordenador sino también para *Smartphones* (*Android*, *iOS*, *Windows Phone* y *BlackBerry*). Evidentemente no es algo imprescindible, pero es enormemente ventajoso poder comprobar desde cualquier sitio si un experimento que estamos realizando ha terminado, iniciar lo (si nos hemos olvidado o esperábamos por ejemplo a que se termostata una mezcla), modificarlo remotamente (si ha dado un error) o copiar los archivos con sus resultados para tenerlos respaldados.

Google Drive Pese a que puede accederse al servicio con un navegador y no necesariamente implica el uso de una aplicación «*ex profeso*», utilizar la aplicación de escritorio, permite sincronizar todos los archivos de la carpeta que indiquemos con nuestro *Drive* en los servidores de *Google*. Haciendo esto, tendremos copia de seguridad local en todos los ordenadores donde tengamos sincronizada nuestra cuenta y en la (tan famosa actualmente) «nube», por lo que podremos acceder a ellos prácticamente desde cualquier sitio si los necesitamos. Además los cambios que realicemos en cualquier equipo se propagarán a los demás, por lo que siempre estarán actualizados. Además, *Google* guarda normalmente hasta cinco versiones anteriores de los archivos, por lo que podemos volver a versiones anteriores si nos hemos equivocado al guardar algún cambio³.

²Sin embargo, casi al término de este volumen me topé con *SAGE*, un paquete de programas que en conjunto es un *CAS* (sistema algebraico computacional), es decir, una alternativa libre viable a programas como *Mathematica*, *Mapple*, *MATLAB*, *Magma*, etc. No lo he usado ampliamente, pero por lo que he podido ver con algunos ejemplos, proporciona una interfaz común escrita en *Python* y la instalación contiene todos los paquetes necesarios. Además está disponible para *Linux*, *Windows* y *OSX* (realmente, en *Windows* es una máquina virtual de *VirtualBox* que ejecuta un *Linux*).

³Inicialmente utilicé *Dropbox* para este propósito, puesto que fue el pionero en el campo, pero actualmente la cantidad de almacenamiento gratuito de otros servicios como *Google Drive*, están por encima.

Hay una gran objeción lógica (y no exenta de verdad) que puede hacerse a este tipo de almacenamiento en «la nube» de nuestros datos: puede constituir un agujero de seguridad y, si somos muy escépticos, nadie nos asegura que la empresa que ofrece el servicio no se vaya a aprovechar de ellos si le resultan interesantes. Evidentemente hay que ser cuidadosos con los datos que almacenamos en Internet, pero apostaría a que son más vulnerables y susceptibles de ser robados en el ordenador que trabajamos día a día debido a virus, agujeros de seguridad, etc., que en los servidores gestionados por una empresa dedicada a ello.

En última instancia, siempre podemos cifrar los archivos por nosotros mismos antes de subirlos a este tipo de servicios, utilizar otros servicios como *Mega* (que afirma estar completamente cifrado) o crear nuestro propio servidor con *ownCloud*.

ÍNDICES Y BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Modelo del condensador real	27
2.2. Esquema del montaje para permitividades	29
2.3. Frontal y trasera del Analizador de Impedancias <i>Agilent 4294A</i>	30
2.4. Método de «4 hilos» de medida de impedancias	31
2.5. Celda de Medida de Permitividades en Líquidos (<i>Agilent 16452A</i>)	32
2.6. Celda ensamblada con el espaciador de 1,3 mm y cortes de la misma	33
2.7. Variación del coeficiente de corrección α con $ \varepsilon_{rm} $	36
2.8. Vista «explotada» de la celda de permitividades a partir de su modelo informático	38
2.9. Modelo simplificado de la celda de permitividades con el espaciador de 3 mm	38
2.10. Evolución Térmica de la celda sumergida en un baño a $T_{baño} = 298,15\text{ K}$.	41
2.11. Representación del error estándar de la componente real de la permitividad relativa	43
2.12. Valor de la componente real de la permitividad y de su error estadístico respecto a n y a C_p	44
2.13. Variación en porcentaje del error relativo $\sigma_{\varepsilon_r'}/\varepsilon_r'$, en función de C_p . .	45
2.14. Variación en porcentaje del error relativo $\sigma_{\varepsilon_r'}/\varepsilon_r'$, en función del valor de n	45
2.15. Estudio de la termostatización de la celda a 298,15 K a partir de los datos obtenidos en sendos experimentos con 1-Propanol y 1-Butanol . .	47
2.16. Variación de la capacitancia y de la temperatura del baño durante los experimentos para 1-Propanol y 1-Butanol	48
2.17. Variación de la capacitancia a lo largo del experimento para distintos líquidos	48
2.18. Estudio de la termostatización de la celda a 298,15 K para diversos alcoholes y aminas	49
2.19. Estudio de la termostatización de la celda con aire en un experimento a 293,15, 298,15 y 303,15 K	50
2.20. Diagrama de flujo del proceso de medida para el cálculo de permitividades	55
2.21. Modelo de la celda cortocircuitada como autoinducción y resistencia ideales en serie	57
2.22. Aplicación Java para la extracción de los datos de los archivos <i>.RES</i> .	62
2.23. Comparativa entre los resultados obtenidos de $\varepsilon_r'^E$ y la bibliografía, para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) <i>n</i> -Decano	68

3.1. Diagrama explicativo de la refracción y la Ley de Snell	74
3.2. Diagrama de determinación del índice de refracción de un líquido mediante un prisma	77
3.3. Refractómetro <i>Bellingham+Stanley RFM970</i>	79
3.4. Diagrama de un refractómetro digital según Bellinham+Stanley	80
3.5. Diagrama del funcionamiento del sensor de un refractómetro	81
3.6. Diagrama esquemático de la zona de aplicación de la muestra en el refractómetro <i>RFM970</i>	82
3.7. Comparación del índice de refracción (frente al número de Abbe) de diversos líquidos y vidrios ópticos disponibles comercialmente	89
3.8. Comparativa entre los resultados obtenidos n_D^E y la bibliografía, para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) <i>n</i> -Decano	93
3.9. Comparativa entre los resultados obtenidos de n_D^E y la bibliografía, para el sistema test (1) Dietiléter + (2) Metanol	94
3.10. Comparativa entre los resultados obtenidos de Δn y la bibliografía, para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) 1-Pentanol	95
4.1. Densímetro <i>DSA 5000</i> y diagrama de llenado de su circuito de medida	105
4.2. Esquema de un densímetro de tubo vibrante con temperatura controlada por células Peltier y excitación inducida mediante efecto piezoelectrónico	106
4.3. Esquema del sistema de doble tubo vibrante (de referencia y de medida)	107
4.4. Error relativo cometido en la determinación de la densidad por el método de tubo vibrante, debido al efecto de la viscosidad de la muestra	110
4.5. Resonancia del tubo en «U» mediante la excitación en la frecuencia fundamental y su primer armónico	112
4.6. Esquema de los elementos fundamentales para la determinación de densidades en el <i>DSA 5000</i>	113
4.7. Reconstrucción de la información mostrada en la pantalla del <i>DSA 5000</i> con el tubo en «U» lleno de aire, en el modo «test»	115
4.8. Reconstrucción de la información mostrada en la pantalla del <i>DSA 5000</i> con el tubo en «U» lleno de aire, en el modo «service test»	116
4.9. Esquema de la celda para la determinación de la velocidad del sonido en fluidos	118
4.10. Calibración de ρ frente a Q para el <i>DSA 5000</i> a presión atmosférica y $T = 298,15\text{ K}$	126
4.11. Calibración de u^{-1} frente a τ_u para el <i>DSA 5000</i> a presión atmosférica y $T = 298,15\text{ K}$	127
4.12. Representación de los valores obtenidos de A y B en las distintas calibraciones del <i>DSA 5000</i> a lo largo del tiempo	129
4.13. Representación de los valores obtenidos de A y B en las distintas calibraciones del <i>DSA 5000</i> a lo largo del tiempo. Resultado de eliminar los valores con mayor desviación	130

4.14. Δt en función de ρ , que debería transcurrir para obtener una discrepancia de $\Delta\rho = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en la determinación de la densidad, sin realizar una nueva calibración	133
4.15. Δt en función de ρ , que debería transcurrir para obtener una discrepancia de $\Delta\rho = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en la determinación de la densidad, utilizando el isoctano como referencia, sin realizar una nueva calibración	135
4.16. Comparativa de los V_m^E a $T = 298,15 \text{ K}$ y presión atmosférica del sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno	139
4.17. Comparativa de los κ_S^E a $T = 298,15 \text{ K}$ y presión atmosférica del sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno	139
4.18. Comparativa de $V_m^E - V_{m,(H\&B)}^E$ y $(V_m^E - V_{m,(H\&B)}^E)/(x_1 \cdot x_2)$ a $T = 298,15 \text{ K}$ y presión atmosférica del sistema (1) Ciclohexano + (2) Benceno	140
4.19. Comparativa de las propiedades reducidas del sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno	141
5.1. Esquema del montaje utilizado para la determinación de capacidades caloríficas	147
5.2. Corte vertical del Bloque Calorimétrico del $\mu\text{-DSC II}$	148
5.3. Esquema de la celda de medida tipo «batch» para el $\mu\text{-DSC II}$	149
5.4. Esquema simplificado de una pila termoeléctrica formada por la agrupación serie de termopares	155
5.5. Experimento de calibración de la temperatura del calorímetro	165
5.6. Valores del coeficiente K en función de la temperatura para el $\mu\text{-DSC II}$	170
5.7. Señal de las pilas termoeléctricas en función de la temperatura para un experimento realizado con la celda llena de <i>PTFE</i> o de <i>LDPE</i>	176
5.8. Comparativa del valor de $C_{p,m}(T)$ para el 1-Propanol, a partir de los experimentos con junta de <i>LDPE</i> , de teflón y los datos por la bibliografía	177
6.1. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i>-Octano	185
6.2. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	187
6.3. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i>-Octano	189
6.4. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	191
6.5. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) <i>n</i>-Octano	193
6.6. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	195
6.7. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	197
6.8. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	199
6.9. $\varepsilon_r^{'E}$ en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	201

6.10. $\varepsilon_r'^E$ en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	203
6.11. $\varepsilon_r'^E$ en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	205
6.12. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano	211
6.13. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	213
6.14. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) n-Octano	215
6.15. n_{Dy} n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	217
6.16. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) n-Octano	219
6.17. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	221
6.18. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	223
6.19. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	225
6.20. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	227
6.21. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	229
6.22. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	231
6.23. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	237
6.24. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	239
6.25. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	241
6.26. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	245
6.27. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	249
6.28. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	253
6.29. κ_S^E en función de x_1 para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	254
6.30. u^E en función de x_1 para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	254
6.31. α_p^E en función de x_1 para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	255
6.32. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) n-Heptano	261
6.33. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Metanol + (2) Bencilamina	263
6.34. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Propanol + (2) Bencilamina	265

6.35. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Bencilamina	267
7.1. Comparación de $\varepsilon_r^{'E}$ a 298,15 K en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano	271
7.2. Comparación de n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano	271
7.3. Comparación de n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	272
7.4. Comparación de V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	272
7.5. Comparación de n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	273
7.6. Comparación de n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	273
7.7. Comparación de V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	274
7.8. Comparación de V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	274
7.9. g_K en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano; (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter; (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i> -Octano	280
7.10. g_K^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter; (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i> -Octano	280
7.11. g_K en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano; (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano; (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) <i>n</i> -Octano	281
7.12. g_K^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	281
7.13. g_K en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	282
7.14. g_K^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	282
7.15. g_K en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol	283
7.16. g_K^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol	283
7.17. P_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano; (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter; (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i> -Octano	285
7.18. P_m^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano; (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter; (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i> -Octano	285
7.19. P_m^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i> -Octano; (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano; (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) <i>n</i> -Octano	286

7.20. P_m^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano ; (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano ; (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) n-Octano	286
7.21. P_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	287
7.22. P_m^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	287
7.23. P_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol	288
7.24. P_m^E en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol	288
7.25. R_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano ; (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter ; (1) Dibutiléter + (2) n-Octano	290
7.26. R_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano ; (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano ; (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) n-Octano	290
7.27. R_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Bencilamina + (2) Alcan-1-ol	291
7.28. R_m en función de ϕ_1 , para los sistemas: (1) Anilina + (2) Alcan-1-ol	291
A.1. Pantalla Principal del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	305
A.2. Pantalla de Declaración de Variables Globales del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	306
A.3. Pantalla Calibración de Fase del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	307
A.4. Pantalla Calibración de Carga del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	309
A.5. Pantalla Comprobación de la Calibración de Fase y Carga del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	310
A.6. Pantalla de Conexión de los cables para la verificación previa de Corto del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	312
A.7. Pantalla Comprobación de la Calibración de Corto del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	312
A.8. Pantalla Calibración de Corto del Programa de Medida de Permitividades (Modo Programador)	313
A.9. Pantalla Establecimiento de las Condiciones de Medida (Modo Programador)	314
A.10. Pantalla de Validación de Datos del Experimento (Modo Programador)	316
A.11. Pantalla de Creación de los Directorios y Ficheros necesarios (Modo Programador)	317
A.12. Pantalla de Establecimiento de las Condiciones de Medida del Experimento (Modo Programador)	319
A.13. Pantalla de Cálculo del número de medidas a realizar en Frecuencia y Temperatura (Modo Programador)	320

A.14.Pantalla del Proceso de Medida del Experimento (Modo Programador)	322
A.15.Diagrama de flujo del Proceso de Medida del Experimento	323
A.16.Pantalla de Medida a Todas las Frecuencias para una Temperatura (Modo Programador)	324
A.17.Pantalla de Exportación del Resumen de Resultados del Experimento (Modo Programador)	325
A.18.Pantalla de Enfriamiento Final del Baño (Modo Programador)	326
A.19.Pantalla de Comprobaciones Previas (Modo Usuario)	327
A.20.Pantalla Calibración de Fase del Programa de Medida de Permitivi- dades (Modo Usuario)	327
A.21.Pantalla de Error de Comunicaciones con el Puente (Modo Usuario) .	328
A.22.Pantalla de Error de Comunicaciones con el Puente (Modo Usuario) .	328
A.23.Pantalla de Confirmación de Calibración Terminada (Modo Usuario)	329
A.24.Pantalla Calibración de Carga del Programa de Medida de Permiti- vidades (Modo Usuario)	329
A.25.Pantalla Comprobación de los calibrados de fase y carga (Modo Usuario)	330
A.26.Pantalla Conexión de los cables para la comprobación de corto (Modo Usuario)	331
A.27.Pantalla Comprobación de corto previa a la calibración de corto (Mo- do Usuario)	332
A.28.Pantalla Conexión de los cables para la realización de corto (Modo Usuario)	333
A.29.Pantalla Comprobación de corto posterior a la calibración de corto (Modo Usuario)	334
A.30.Pantalla de establecimiento de las condiciones de medida del experi- mento (Modo Usuario)	334
A.31.Pantalla de Confirmación de finalización prematura del programa (Modo Usuario)	336
A.32.Pantalla del Proceso de medida del experimento correspondiente a la medida de la celda para la Muestra 666 (Modo Usuario)	337
A.33.Pantalla de Medidas finalizadas (Modo Usuario)	338
A.34.Directorios y Archivos creados por nuestro Programa para el ejemplo de la Muestra 666 del Sistema (1) Anilina + (2) Metanol	340
A.35.Reconstrucción de la evolución térmica del experimento a partir de los datos del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted</i> » . . .	343
A.36.Reconstrucción de la evolución temporal de la capacitancia a partir de los datos del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted</i> » . . .	343
A.37.Reconstrucción de la evolución temporal de la resistencia a partir de los datos del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted</i> » . . .	344
A.38.Reconstrucción de la evolución térmica de la capacitancia y la resis- tencia a partir de los datos del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted</i> »	344

ÍNDICE DE CUADROS

2.1. Características estándar de la celda de permitividades <i>Agilent 16452A</i>	33
2.2. Resumen de los resultados de ε_r a 1 MHz para los líquidos usados en la calibración	65
2.3. Desviaciones porcentuales de los resultados de ε_r a 1 MHz, respecto a la bibliografía de los líquidos usados para el calibrado	66
2.4. Resumen de los resultados de ε'_r y ε'^E_r , para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) <i>n</i> -Decano	67
3.1. Especificaciones técnicas del refractómetro <i>RFM970</i> de <i>Bellingham+Stanley</i>	79
3.2. Resumen de los índices de refracción obtenidos para los líquidos patrón propuestos, realizando el calibrado del punto fijo del refractómetro	90
3.3. Desviaciones porcentuales de los resultados de los índices de refracción de los líquidos patrón	90
3.4. Resumen de los resultados de n_D y n_D^E , para el sistema test (1) Dietilcarbonato + (2) <i>n</i> -Decano	92
3.5. Resumen de los resultados obtenidos (sin y con tapón anti-evaporación) de n_D y n_D^E , para el sistema test (1) Dietiléter + (2) Metanol	93
3.6. Resumen de los resultados obtenidos (sin y con tapón anti-evaporación) de n_D y n_D^E , para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) 1-Pentanol . .	95
4.1. Valores de referencia de los compuestos puros utilizados en la calibración del <i>DSA 5000</i> para ρ y u a presión atmosférica	125
4.2. Valores de los coeficientes de calibración A_ρ y B_ρ del <i>DSA 5000</i> y r^2 del ajuste lineal	125
4.3. Valores de los coeficientes de calibración A_u y B_u del <i>DSA 5000</i> y r^2 del ajuste lineal	127
4.4. Resultados de las diversas calibraciones realizadas en el <i>DSA 5000</i> desde su adquisición por el <i>GETEF</i>	129
4.5. Resultados numéricos de las regresiones relativas a las calibraciones del <i>DSA5000</i>	130
4.6. Características de los compuestos utilizados en la determinación del sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno mediante el <i>DSA 5000</i> .	137
4.7. Valores calculados de V_m^E y κ_S^E a $T = 298,15$ K para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno	138
4.8. Coeficientes del ajuste Redlich-Kister de los datos experimentales para el sistema test (1) Ciclohexano + (2) Benceno	140

5.1. Comparativa entre los valores $C_{p,m}$ y $C_{\text{sat.,m}}$ a temperaturas inferiores a la de ebullición	146
5.2. Especificaciones técnicas reseñables de los multímetros <i>Keithley 2100</i>	151
5.3. Valores del $\mu\text{-DSC } II$ relativos a los experimentos para el <i>n</i> -heptano y la bencilamina a fin de calcular el valor de K	171
6.1. Permitividades de los compuestos puros de los sistemas estudiados	182
6.1.1. Permitividades de los compuestos puros de los sistemas estudiados	183
6.2. ε_r' a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i>-Octano	184
6.3. $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i>-Octano	184
6.4. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) <i>n</i>-Octano	185
6.5. ε_r' a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	186
6.6. $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	186
6.7. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	187
6.8. ε_r' a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i>-Octano	188
6.9. $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i>-Octano	188
6.10. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) Dibutiléter + (2) <i>n</i>-Octano	189
6.11. ε_r' y $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	190
6.12. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	191
6.13. ε_r' y $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) <i>n</i>-Octano	192
6.14. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) <i>n</i>-Octano	193
6.15. ε_r' y $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	194
6.16. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol	194
6.17. ε_r' y $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	196
6.18. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r'^E$ para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol	196
6.19. ε_r' y $\varepsilon_r'^E$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	198

6.20. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{\prime,E}$ para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	198
6.21. ε_r' y $\varepsilon_r^{\prime,E}$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	200
6.22. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{\prime,E}$ para el sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol	200
6.23. ε_r' y $\varepsilon_r^{\prime,E}$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	202
6.24. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{\prime,E}$ para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	202
6.25. ε_r' y $\varepsilon_r^{\prime,E}$ a 1 MHz en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	204
6.26. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del $\varepsilon_r^{\prime,E}$ para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	204
6.27. Índices de refracción de los compuestos puros de los sistemas estudiados	207
6.27. Índices de refracción de los compuestos puros de los sistemas estudiados	208
6.28. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano	210
6.29. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano	210
6.30. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) n-Octano	210
6.31. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	212
6.32. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	212
6.33. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Dibutiléter	212
6.34. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) Dibutiléter + (2) n-Octano	214
6.35. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Dibutiléter + (2) n-Octano	214
6.36. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Dibutiléter + (2) n-Octano	214
6.37. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	216
6.38. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	216
6.39. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	217
6.40. n_D y n_D^E en función de x_1 para el sistema: (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) n-Octano	218
6.41. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + (2) n-Octano	218

6.42. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Pentaoxapentadecano + (2) n-Octano	219
6.43. n_D y n_D^E en función dex_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	220
6.44. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol	220
6.45. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol	221
6.46. n_D y n_D^E en función dex_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	222
6.47. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol	222
6.48. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol	223
6.49. n_D y n_D^E en función dex_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	224
6.50. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	224
6.51. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	225
6.52. n_D y n_D^E en función dex_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	226
6.53. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol	226
6.54. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol	227
6.55. n_D y n_D^E en función dex_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	228
6.56. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	228
6.57. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	229
6.58. n_D y n_D^E en función dex_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	230
6.59. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste polinómico del n_D para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	230
6.60. Coeficientes, σ y r^2 del ajuste $R-K$ del n_D^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	231
6.61. Densidades y velocidades del sonido de los compuestos puros de los sistemas estudiados	233
6.61. Densidades y velocidades del sonido de los compuestos puros de los sistemas estudiados	234
6.62. ρ , V_m^E y u en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) Metanol	236
6.63. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del V_m^E para el sistema (1) Anilina + (2) Metanol	236

6.64. ρ , V_m^E y u en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Propanol	238
6.65. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del V_m^E para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Propanol	238
6.66. ρ , V_m^E y u en función de x_1 para el sistema: (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	240
6.67. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del V_m^E para el sistema (1) Anilina + (2) 1-Pentanol	240
6.68. ρ , V_m^E y u en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	242
6.69. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	243
6.70. κ_S^E , u^E y α_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) Metanol	244
6.71. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ de V_m^E , κ_S^E , u^E y α_p^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) Metanol	244
6.72. ρ , V_m^E y u en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	246
6.73. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	247
6.74. κ_S^E , u^E y α_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	248
6.75. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ de V_m^E , κ_S^E , u^E y α_p^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Propanol	248
6.76. ρ , V_m^E y u en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	250
6.77. V_m^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	251
6.78. κ_S^E , u^E y α_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	252
6.79. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ de V_m^E , κ_S^E , u^E y α_p^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) 1-Pentanol	252
6.80. Capacidad calorífica a presión constante de los compuestos puros de los sistemas estudiados	257
6.80. Capacidad calorífica a presión constante de los compuestos puros de los sistemas estudiados	258
6.81. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Bencilamina + (2) n-Heptano	260
6.82. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) Bencilamina + (2) n-Heptano	260
6.83. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) Metanol + (2) Bencilamina	262
6.84. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) Metanol + (2) Bencilamina	262
6.85. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Propanol + (2) Bencilamina	264

6.86. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) 1-Propanol + (2) Bencilamina	264
6.87. C_p^E en función de x_1 para el sistema: (1) 1-Pentanol + (2) Bencilamina	266
6.88. Coeficientes, σ y r^2 el ajuste $R-K$ del C_p^E para el sistema (1) 1-Pentanol + (2) Bencilamina	266
7.1. Comparación entre μ y ε_r' para varios alcoholes primarios lineales	293
7.2. Comparación de $x_{1,\text{mínimo}}$ a las que se alcanza $\varepsilon_{r,\text{mínimo}}'$ a 298,15 K, para cada sistema estudiado	295
7.3. Comparación de los factores de correlación de Kirkwood de cada uno de los compuestos puros	296
7.4. Comparación de las $x_{1,\text{extremo}}$ a las que se alcanza el valor $n_{D,\text{extremo}}^E$ a 298,15 K, para cada sistema estudiado	297
7.5. Comparación de $x_{1,\text{extremo}}$ a las que se alcanza el $V_{m,\text{extremo}}^E$ a 298,15 K, para cada sistema estudiado	298
7.6. Comparación de $x_{1,\text{extremo}}$ a las que se alcanza $C_{p,\text{extremo}}^E$ a 298,15 K, para cada sistema estudiado	299
7.7. Valores de algunas propiedades interesantes a 298,15 K, para la composición equimolar de los sistemas estudiados	300
A.1. Cabecera común de los archivos <i>.TED</i> , <i>.DAT</i> y <i>.RES</i> de datos de un experimento	339
A.2. Extracto del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.ted</i> »	342
A.3. Extracto del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.ted</i> »	342
A.4. Extracto del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.dat</i> »	345
A.5. Extracto del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 12.00.17.res</i> »	346
A.6. Extracto del archivo « <i>Muestra 666 - 2013_08_24 13.14.23.res</i> »	346

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Índice de refracción ideal
Definición, 18
- 1-Butanol
Permitividad relativa, 65
- 1-Decanol
Permitividad relativa, 65
- 1-Heptanol
Permitividad relativa, 65
- 1-Hexanol
Permitividad relativa, 65
- 1-Nonanol
Permitividad relativa, 65
- 1-Octanol
Permitividad relativa, 65
- 1-Pentanol
+ 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano
Índice de refracción y su exceso, 216
Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 281
Permitividad relativa y su exceso, 190
Polarización molar y su exceso, 286
Refracción molar y su exceso, 290
+ Bencilamina, véase Bencilamina
+ 1-Pentanol
+ Dibutiléter
Índice de refracción y su exceso, 212
Comparación con la literatura, 272
Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 280
- Permitividad relativa y su exceso, 186
- Polarización molar y su exceso, 285
- Refracción molar y su exceso, 290
+ *n*-Octano
Índice de refracción y su exceso, 210
Comparación con la literatura, 271
Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 280, 281
- Permitividad relativa y su exceso, 184
- Polarización molar y su exceso, 285, 286
Refracción molar y su exceso, 290
- Índice de refracción, 207
- Capacidad calorífica, 257
- Densidad, 233
- Permitividad relativa, 65, 182
- 1-Propanol
+ Bencilamina, véase Bencilamina
+ 1-Propanol
Índice de refracción, 207
Capacidad calorífica, 146, 257
Densidad, 125, 233
Permitividad relativa, 65, 182
Velocidad del sonido, 125
- 16048G, véase Cable Agilent 16048G
- 16452A, véase Celda de Medida de Permitividades en Líquidos Agilent 16452A
- 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano
+ *n*-Octano

-
- Índice de refracción y su exceso, 218
- Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 281
- Permitividad relativa y su exceso, 192
- Polarización molar y su exceso, 286
- Refracción molar y su exceso, 290
- Índice de refracción, 208
- Permitividad relativa, 183
- 4294A, *véase* Analizador de Impedancias Agilent 4294A
- Agilent
- 16048G, *véase* Cable Agilent 16048G
 - 16452A, *véase* Celda de Medida de Permitividades en Líquidos Agilent 16452A
 - 4294A, *véase* Analizador de Impedancias Agilent 4294A
 - Technologies, 29
- Agua
- Capacidad calorífica, 146
 - Densidad, 125
 - Permitividad relativa, 65
 - Velocidad del sonido, 125
- Analizador de Impedancias Agilent 4294A, 5, 8, 29, 305
- Calibración, 306
- de Carga, 308, 329
 - de Cortocircuito, 313, 332
 - de Fase, 306, 327
- Anilina
- + 1-Pentanol
 - Índice de refracción y su exceso, 224
 - Comparación con la literatura, 274
 - Densidad, 240
 - Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 283
 - Permitividad relativa y su exceso, 198
- Polarización molar y su exceso, 288
- Refracción molar y su exceso, 291
- Velocidad del sonido, 240
- Volumen de exceso, 240
- + 1-Propanol
- Índice de refracción y su exceso, 222
- Comparación con la literatura, 273
- Densidad, 238
- Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 283
- Permitividad relativa y su exceso, 196
- Polarización molar y su exceso, 288
- Refracción molar y su exceso, 291
- Velocidad del sonido, 238
- Volumen de exceso, 238
- + Metanol
- Índice de refracción y su exceso, 220
- Comparación con la literatura, 273
- Densidad, 236
- Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 283
- Permitividad relativa y su exceso, 194
- Polarización molar y su exceso, 288
- Refracción molar y su exceso, 291
- Velocidad del sonido, 236
- Volumen de exceso, 236
- Índice de refracción, 208
- Densidad, 234
- Permitividad relativa, 183
- Baño Lauda RE304, 53, 305
- calibración de la temperatura, 53
- Balanza
- A&D Instruments HR-202, 8
 - Sartorius MSU 125P, 8
- Benceno
- Capacidad calorífica, 137

- Coeficiente de dilatación, 137
Compresibilidad isoentrópica, 137
Densidad, 125, 137
Permitividad relativa, 65
Velocidad del sonido, 125, 137
Volumen molar, 137
- Bencilamina
+ 1-Pentanol
Índice de refracción y su exceso, 230
Capacidad calorífica de exceso, 266
Coeficiente de dilatación térmica de exceso, 250, 254
Comparación con la literatura, 272
Compresibilidad de exceso, 250, 254
Densidad, 250
Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 282
Permitividad relativa y su exceso, 204
Polarización molar y su exceso, 287
Refracción molar y su exceso, 291
Velocidad del sonido, 250
Velocidad del sonido de exceso, 250, 254
Volumen de exceso, 250
- + 1-Propanol
Índice de refracción y su exceso, 228
Capacidad calorífica de exceso, 264
Coeficiente de dilatación térmica de exceso, 246, 254
Compresibilidad de exceso, 246, 254
Densidad, 246
Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 282
Permitividad relativa y su exceso, 202
Polarización molar y su exceso,
- 287
291
250
250, 254
250
- 228
264
246, 254
246, 254
246
282
202
287
- 287
291
246
254
242, 254
242
242
287
291
242
242, 254
242
208
258
234
183
- 50
Calibración
Medida de índices de refracción, 88
Medida de capacidades caloríficas, 162
Medida de densidades, 124
Medida de permitividades, 62
Medida de velocidades del sonido, 126

- Capacidad calorífica, 143, 144, 391
 a presión constante, 143, 144
 a volumen constante, 144
 de saturación, 144
 de un sistema, 144
 másica, 144
 molar, 144
 molar ideal a presión constante
 Definición, 18
- Capacitancia, 26
 del vacío, 26
- Celda de Medida de Permitividades en
 Líquidos Agilent 16452A, 32
- Ciclohexano
 + 1-Pentanol
 Índice de refracción y su exceso, 95
 + Benceno
 Compresibilidad isoentrópica de exceso, 138
 Volumen molar de exceso, 138
- Capacidad calorífica, 137
- Coeficiente de dilatación, 137
- Compresibilidad isoentrópica, 137
- Densidad, 125, 137
 Permitividad relativa, 65
 Velocidad del sonido, 125, 137
 Volumen molar, 137
- Coeficiente
 de dilatación térmica
 Definición, 17
 de dilatación térmica ideal
 Definición, 18
- Compresibilidad
 isoentrópica
 Definición, 17
 isoentrópica ideal
 Definición, 18
 isoterma ideal
 Definición, 18
- Constante dieléctrica, *véase* Permitividad dieléctrica
- Densímetro
- Anton Paar DMA-602, 4, 7
 Anton Paar DSA-5000, 4, 8
- Dibutiléter
 + *n*-Octano
 Índice de refracción y su exceso, 214
 Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 280
 Permitividad relativa y su exceso, 188
 Polarización molar y su exceso, 285
 Refracción molar y su exceso, 290
- Índice de refracción, 208
 Permitividad relativa, 183
- Dietileíter
 + Metanol
 Índice de refracción y su exceso, 93
- Dietilcarbonato
 + *n*-Decano
 Índice de refracción y su exceso, 92
 Permitividad y su exceso, 67
 Permitividad relativa, 65
- Dimetilcarbonato
 Permitividad relativa, 65
- DMA-602, *véase* Densímetro Anton Paar DMA-602
- DSA-5000, *véase* Densímetro Anton Paar DSA-5000
- DSC Q2000, *véase* Microcalorímetro TA Instruments DSC Q2000
- ELL, *véase* Equilibrio líquido-líquido
 Equilibrio líquido-líquido, 4, 7
 Equilibrio sólido-líquido, 4
 ESL, *véase* Equilibrio sólido-líquido
- Exceso
 Propiedad de, 15
 Ajuste R-K, 19
 Definición, 18
 Propiedad molar de, 15

- Factores de correlación de Kirkwood y su exceso, 275
- Fracción molar de volumen
Definición, 16
Definición, 15
- GETEF, 3
Aparatos de investigación del, 7
Líneas de investigación del, 4
Miembros del, 3
- Isooctano
Índice de refracción, 90
Densidad, 125
Velocidad del sonido, 125
- Keysight Technologies, *véase* Agilent Technologies
- Lauda RE304, *véase* Baño Lauda RE304
- Metanol
+ Bencilamina, *véase* Bencilamina
+ Metanol
Índice de refracción, 207
Capacidad calorífica, 146, 257
Densidad, 233
Permitividad relativa, 65, 182
- Metilciclohexano
Índice de refracción, 90
- Mezcla ideal
Modelo, 15
- Microcalorímetro
TA Instruments DSC Q2000, 5, 8
Tian-Calvet, 4, 7
- n*-Decano
Capacidad calorífica, 146
Permitividad relativa, 65
- n*-Heptano
Capacidad calorífica, 146, 257
Velocidad del sonido, 233, 234
- n*-Heptano
Densidad, 125
Velocidad del sonido, 125
- n*-Hexadecano
Índice de refracción, 90
- n*-Hexano
Permitividad relativa, 65
- n*-Nonano
Permitividad relativa, 65
- n*-Octano
Índice de refracción, 207
Permitividad relativa, 182
- n*-Octano
Densidad, 125
Velocidad del sonido, 125
- n*-Pentano
Capacidad calorífica, 146
- Opalescencia crítica, 4
- Permitividad dieléctrica, 23
compleja, 24
componente imaginaria, 24
componente real, 24
del vacío, 24
Medida con un condensador, 26
relativa, 24, 26
relativa compleja, 24, 28, 35
relativa ideal
Definición, 18
- Polarización molar y su exceso, 284
- RE304, *véase* Baño Lauda RE304
- Refracción molar y su exceso, 289
- Refractómetro
ATAGO RX-5000, 8
Bellingham+Stanley RFM970, 5, 8, 78
Calibración, 88
Características, 78
Modificaciones realizadas, 81
Procedimiento de limpieza, 86
Procedimiento de medida, 83
Sistemas test, 90
- Resultados
Discusión, 292
- Sistema test

- Medida de índices de refracción, 90
- Medida de densidades, 136
- Medida de permitividades, 64
- Medida de velocidades del sonido,
136
- Tian-Calvet, *véase* Microcalorímetro Tian-Calvet
- Tolueno
 - Índice de refracción, 90
- Tritración
 - Karl-Fischer METTLER DL35, 9
- Velocidad del sonido
 - ideal
 - Definición, 18
 - Viscosímetro capilar Ubbelohde Schott
 - Geräte, 8
 - Volumen molar
 - de un compuesto, 16
 - ideal de una mezcla, 16
 - Definición, 17
 - real de una mezcla binaria
 - Definición, 17

NOMENCLATURA

α	Coeficiente de dilatación térmica, coeficiente de corrección dado por Agilent para el cálculo de la permitividad en su celda 16452A o polarizabilidad de un medio dieléctrico.
α^E	Coeficiente de dilatación térmica de exceso de una mezcla.
α^{id}	Coeficiente de dilatación térmica ideal de una mezcla.
α_i	Coeficiente de dilatación térmica del componente i en una mezcla.
κ_S^E	Compresibilidad isoentrópica de exceso de una mezcla.
κ_S^{id}	Compresibilidad isoentrópica ideal de una mezcla.
$\kappa_{T,i}$	Compresibilidad isoterma del componente i en una mezcla.
κ_T^{id}	Compresibilidad isoterma ideal de una mezcla.
dx, dX	Diferencial de la función x (o X) o elemento diferencial (infinitesimal).
μ, μ_i	Momento dipolar de una molécula (módulo). Momento dipolar de una molécula del compuesto i de una mezcla (módulo).
ω	Frecuencia angular.
\vec{D}	Campo desplazamiento eléctrico (vectorial).
\vec{E}	Campo eléctrico (vectorial).
$\vec{\varepsilon}$	Permitividad dieléctrica absoluta (tensorial).
ϕ, ϕ_i	Fracción molar de volumen de un componente. Fracción molar de volumen del componente i en una mezcla.
ρ	Densidad volúmica de una sustancia ó resistividad eléctrica.
ρ, ρ_i	Densidad de una sustancia. Densidad del componente i en una mezcla.

σ	Conductividad eléctrica de un medio o desviación estándar en la teoría de errores.
δQ	Diferencial inexacta del calor.
θ	Ángulo del valor de la impedancia eléctrica en la representación módulo-argumento.
ε	Permitividad dieléctrica absoluta (escalar).
ε''	Componente imaginaria de la permitividad absoluta.
ε_r''	Componente imaginaria de la permitividad relativa.
ε'	Componente real de la permitividad absoluta.
ε_r'	Componente real de la permitividad relativa.
ε_0	Permitividad dieléctrica absoluta del vacío. $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.
$\varepsilon_{r,i}'$	Permitividad dieléctrica relativa para el componente i de una mezcla.
$\varepsilon_{r,i}^\infty$	Permitividad dieléctrica relativa a frecuencia «infinita» del compuesto i de una mezcla.
$\varepsilon_r^{'E}$	Permitividad dieléctrica real relativa de exceso de una mezcla.
$\varepsilon_r^{'id}$	Permitividad dieléctrica relativa ideal de una mezcla.
ε_r^∞	Permitividad dieléctrica relativa a frecuencia «infinita» de una mezcla.
ε_r	Permitividad relativa.
$\vec{\mu}$	Momento dipolar de una molécula (vectorial).
\vec{H}	Excitación magnética.
\vec{J}	Densidad de corriente eléctrica.
A_i	Coeficiente i resultante del ajuste R-K o a un polinomio de grado i .
C	Capacitancia de un condensador ó capacidad calorífica de una sustancia.
C_p	Capacidad calorífica a presión constante de una sustancia (o capacidad calorífica molar a presión constante cuando se omite el subíndice «m»).

C_V	Capacidad calorífica a volumen constante de una sustancia (o capacidad calorífica molar a volumen constante cuando se omite el subíndice «m»).
C_0	Capacitancia de un condensador vacío.
C_p	Capacitancia del condensador en el circuito equivalente RC-paralelo.
$C_{x,m}$	Capacidad calorífica molar a «x» constante de una sustancia.
C_x	Capacidad calorífica a «x» constante de una sustancia (o capacidad calorífica molar a «x» constante cuando se omite el subíndice «m»).
c_x	Capacidad calorífica específica o másica a «x» constante de una sustancia.
$C_{p,m,i}$	Capacidad calorífica molar, a presión constante, del componente i de una mezcla.
$C_{p,m}^E$	Capacidad calorífica molar de exceso, a presión constante, de una mezcla.
$C_{p,m}^{id}$	Capacidad calorífica molar ideal, a presión constante, de una mezcla.
D	Campo desplazamiento eléctrico (escalar o notación fasorial).
E	Campo eléctrico (escalar o notación fasorial).
f	Frecuencia.
g_K	Factor de correlación de Kirkwood.
g_K^E	Factor de Kirkwood de exceso de una mezcla.
g_K^{id}	Factor de Kirkwood ideal de una mezcla.
k_B	Constante de Boltzmann. $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.
L_s	Autoinducción de la bobina en el circuito equivalente RL-serie.
M, M_i	Masa molecular de un componente. Masa molecular del componente i en una mezcla.
m, m_i	Masa de un componente. Masa del componente i en una mezcla.
N_A	Número de Avogadro. $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$.
$n_D, n_{D,i}$	Índice de refracción de una sustancia (a la frecuencia del doblete de sodio). Índice de refracción del componente i de una mezcla (a la frecuencia del doblete de sodio).

n_D^E	Índice de refracción de exceso de una mezcla (a la frecuencia del doblete de sodio).
n_D^{id}	Índice de refracción ideal de una mezcla (a la frecuencia del doblete de sodio).
P	Polarización (eléctrica). Módulo del vector densidad de polarización de un medio dieléctrico.
p, P	Presión.
P_A	Polarización atómica. <i>Véase P.</i>
P_E	Polarización electrónica. <i>Véase P.</i>
P_m	Polarización molar de una mezcla.
P_m^E	Polarización molar de exceso de una mezcla.
P_m^{id}	Polarización molar ideal de una mezcla.
R_m	Refracción molar de una mezcla.
R_p	Resistencia eléctrica en el circuito equivalente RC-paralelo.
R_s	Resistencia eléctrica en el circuito equivalente RL-serie.
S	Entropía.
T	Temperatura absoluta (K) o, excepcionalmente, temperatura Celsius (°C).
T	Temperatura.
U	Energía interna.
u^E	Velocidad del sonido de exceso de una mezcla.
u^{id}	Velocidad del sonido ideal de una mezcla (según el modelo de Benson–Kiyohara).
V, V_i	Volumen. Volumen del componente i en una mezcla.
$V_m, V_{m,i}$	Volumen molar de una sustancia. Volumen molar del componente i en una mezcla.
V_m^E	Volumen molar de exceso de una mezcla.
V_m^{id}	Volumen molar ideal de una mezcla.

X	Valor real de la magnitud X , donde X representa alguna de las magnitudes estudiadas en este trabajo (medidas directamente o determinadas a partir de otras).
x, x_i	Fracción molar. Fracción molar del componente i en una mezcla.
X^E	Propiedad de Exceso de la magnitud X . Exceso del valor real respecto del valor de mezcla ideal para la magnitud X .
X^{id}	Valor ideal de una mezcla para la magnitud X .
Z	Impedancia eléctrica.
BNC	Conector coaxial diseñado para rápida conexión (Bayonet Neill-Concelman).
C–M	Relativo a la teoría de Clausius–Mossotti
CAD	Diseño asistido por ordenador (Computer-Aided Design).
EOL	Secuencia de caracteres para significar el final de línea en un software (End Of Line).
GETEF	Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases. Grupo de Investigación de la Universidad de Valladolid.
I/O	Periféricos de entrada/salida en un software (Input/Output).
K–F	Relativo a la teoría de Kirkwood–Frölich.
L–L	Relativo a la teoría de Lorentz–Lorenz
O–K–F	Relativo a la teoría de Onsager–Kirkwood–Frölich.
PID	Controlador con tres parámetros: proporcional, integral y derivativo (Proportional-Integral-Derivative controller).
PTFE	Politetrafluoroetileno, más conocido por el nombre comercial de Teflón.
R–K	Relativo al modelo de ajuste propuesto por Redlich y Kister.
RG316	Cable coaxial de 50Ω , dieléctrico sólido de PTFE y malla de aplanamiento con trenzado simple) con terminales SMA. RG son las siglas del estándar para Radio Guide.
SMA	Conector coaxial diseñado para radiofrecuencia (SubMiniature version A).

SMD	Dispositivo de montaje en superficie (Surface Mount Device).
UTC	El tiempo universal coordinado (de una transigencia entre la versión en inglés Coordinated Universal Time y la versión en francés Temps Universel Coordonné). Actual estándar de tiempo por el cual el mundo regula los relojes y el tiempo.
VEE	Entorno de programación visual (Visual Engineering Environment) originalmente desarrollado por HP (HP VEE). Posteriormente esa división pasó a ser la compañía Agilent que, actualmente, se llama Keysight.

BIBLIOGRAFÍA

Referencias del Capítulo - Prólogo

- [1] M A VILLAMAÑAN. “Estudio termodinámico de mezclas líquidas alcohol + éter”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Fundamental. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1979 (vid. pág. 3).
- [2] J C COBOS HERNÁNDEZ. “Montaje y puesta a punto de un microcalorímetro Tian-Calvet”. Trabajo de Licenciatura. Departamento de Física Fundamental. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid, 1979 (vid. pág. 3).
- [3] J C COBOS HERNÁNDEZ. “Estudio termodinámico de mezclas líquidas de alcoxietanoles con disolventes orgánicos”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada II, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1987 (vid. págs. 3, 156).
- [4] I GARCÍA DE LA FUENTE. “Estudio termodinámico de mezclas líquidas de carbonatos con disolventes orgánicos”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada II, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1987 (vid. pág. 3).
- [5] J A GONZALEZ. “Estudio termodinámico de las mezclas líquidas de cetonas con alkanos mediante el modelo DISQUAC. Comparación con las predicciones del modelo UNIFAC”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada II, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1987 (vid. pág. 3).
- [6] H PRESTON-THOMAS. “The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)”. En: *Metrologia* 27:1 (1990), págs. 3-10. DOI: 10.1088/0026-1394/27/1/002 (vid. págs. 7, 54).
- [7] H PRESTON-THOMAS. “The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) - Erratum”. En: *Metrologia* 27:2 (1990), págs. 107-107. DOI: 10.1088/0026-1394/27/2/010 (vid. págs. 7, 54).

Referencias del Capítulo 1 - Introducción

- [8] I ALONSO MIGUEL. “Estudio experimental y teórico de mezclas binarias de aminas y cetonas”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2014 (vid. págs. 15, 19, 100, 101, 103, 105, 106, 109, 137, 139-141, 156).

- [9] E A GUGGENHEIM. “The theoretical basis of Raoult’s law”. En: *Transactions of the Faraday Society* **33**: (1937), págs. 151-156. DOI: 10.1039/TF9373300151 (vid. pág. 19).
- [10] O REDLICH y A T KISTER. “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions”. En: *Industrial & Engineering Chemistry* **40**:2 (1948), págs. 345-348. DOI: 10.1021/ie50458a036 (vid. pág. 19).
- [11] P R BEVINGTON y D K ROBINSON. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. McGraw-Hill, 2003. 344 págs. (vid. pág. 19).

Referencias del Capítulo 2 - Medida de Permitividades

- [6] H PRESTON-THOMAS. “The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)”. En: *Metrologia* **27**:1 (1990), págs. 3-10. DOI: 10.1088/0026-1394/27/1/002 (vid. págs. 7, 54).
- [7] H PRESTON-THOMAS. “The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) - Erratum”. En: *Metrologia* **27**:2 (1990), págs. 107-107. DOI: 10.1088/0026-1394/27/2/010 (vid. págs. 7, 54).
- [12] R K WANGSNESS. *Campos electromagnéticos*. México: Limusa, 2010. 681 págs. (vid. pág. 23).
- [13] A CHELKOWSKI. *Dielectric physics. Studies in physical and theoretical chemistry* 9. Amsterdam: Elsevier, 1980. 396 págs. (vid. págs. 23, 275, 277).
- [14] B M TARÉIEV. *Física de los materiales dieléctricos*. Moscú: Mir, 1978. 473 págs. (vid. pág. 23).
- [15] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - Operation Manual*. Seventh. 2003 (vid. págs. 30, 55, 304).
- [16] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - Programming Manual*. Seventh. 2003 (vid. págs. 30, 55, 304).
- [17] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 16452A Liquid Test Fixture - Operation and Service Manual*. Third. 2000 (vid. págs. 32, 304).
- [18] LAUDA DR. R WOBSER GMBH & Co. KG. *Lauda RE304 - Operating Instruction*. 2005 (vid. pág. 53).
- [19] R L RUSBY, R P HUDSON, M DURIEUX, J F SCHOOLEY, P P M STEUR y C A SWENSON. “Thermodynamic Basis of the ITS-90”. En: *Metrologia* **28**:1 (1991), págs. 9-18. DOI: 10.1088/0026-1394/28/1/003 (vid. pág. 54).
- [20] J A RIDDICK, W B BUNGER y T K SAKANO. *Organic solvents: physical properties and methods of purification. Fourth edition*. English. John Wiley & Sons, Inc., 1986 (vid. págs. 65, 66, 125, 137, 207, 208).

- [21] W M HAYNES. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*. CRC Press, 2014. 2666 págs. (vid. págs. 65, 66).
- [22] R H STOKES. “Dielectric constants and molar polarizations of cycloalkanes, benzene, n-hexane, and carbon tetrachloride in the range 278 to 343 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **5**:3 (1973), págs. 379-385 (vid. págs. 65, 66, 289).
- [23] M A RIVAS, T P IGLESIAS, S M PEREIRA y N BANERJI. “On the permittivity and density measurements of binary systems of {triglyme + (n-nonane or n-dodecane)} at various temperatures”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **37**:1 (2005), págs. 61-71. DOI: 10.1016/j.jct.2004.08.003 (vid. págs. 65, 66).
- [24] L MOSTEIRO, E MASCATO, B E DE COMINGES, T P IGLESIAS y J L LEGIDO. “Density, speed of sound, refractive index and dielectric permittivity of (diethyl carbonate + n -decane) at several temperatures”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **33**:7 (2001), págs. 787-801. DOI: 10.1006/jcht.2000.0779 (vid. págs. 64-66, 68, 91, 93).
- [25] M A RIVAS, S M PEREIRA, N BANERJI y T P IGLESIAS. “Permittivity and density of binary systems of {dimethyl or diethyl carbonate} + n-dodecane from T=(288.15 to 328.15) K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **36**:3 (2004), págs. 183-191. DOI: 10.1016/j.jct.2003.11.007 (vid. págs. 65, 66).
- [26] S M PEREIRA, T P IGLESIAS, J L LEGIDO, M A RIVAS y J N REAL. “Relative permittivity increments for $x \text{CH}_3\text{OH} + (1-x) \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{-})_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ from $T = 283.15 \text{ K}$ to $T = 323.15 \text{ K}$ ”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **33**:4 (2001), págs. 433-440. DOI: 10.1006/jcht.2000.0746 (vid. págs. 65, 66, 182, 183).
- [27] C WOHLFAHRT. “2 Pure Liquids: Data”. En: *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Ed. por O. MADELUNG. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 6. DOI: 10.1007/10047452_2. Springer Berlin Heidelberg, 1991, págs. 5-228 (vid. págs. 65, 66, 182, 183).

Referencias del Capítulo 3 - Medida de Índices de Refracción

- [24] L MOSTEIRO, E MASCATO, B E DE COMINGES, T P IGLESIAS y J L LEGIDO. “Density, speed of sound, refractive index and dielectric permittivity of (diethyl carbonate + n -decane) at several temperatures”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **33**:7 (2001), págs. 787-801. DOI: 10.1006/jcht.2000.0779 (vid. págs. 64-66, 68, 91, 93).

- [28] L W TILTON. "Standard conditions for precise prism refractometry". En: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **14**:4 (1935), pág. 393. DOI: 10.6028/jres.014.019 (vid. págs. 75, 81, 88).
- [29] L W TILTON y J K TOOL A Q TAYLOR. "Accurate representation of the refractivity and density of distilled water as a function of temperature". En: *Phys. Rev* **2**:20 (1922), pág. 249 (vid. págs. 75, 81).
- [30] L W TILTON y A Q TOOL. "Optical heterogeneity of a fused quartz disk". En: *Bureau of Standards Journal of Research* **3**:5 (1929), pág. 619. DOI: 10.6028/jres.003.038 (vid. págs. 75, 81, 88).
- [31] L W TILTON. "Testing and Accurate Use of Abbe-Type Refractometers". En: *Journal of the Optical Society of America* **32**:7 (1942), págs. 371-381 (vid. págs. 75, 81, 88).
- [32] F D BLOSS. "Automatic refractometer". Patente US4692024 (A). 1987 (vid. pág. 80).
- [33] V FEDELE. "Universal refractometer apparatus and method". Patente US8239144 (B2). 2012 (vid. pág. 80).
- [34] C FORRER, E BOSSART y F BÉCHEIRAZ. "Refractometer". Patente US8284389 (B2). 2012 (vid. pág. 80).
- [35] M MARIO. "Refractometer with compensating photocells". Patente US3487069 (A). 1969 (vid. pág. 80).
- [36] J K MICHALIK. "Automatic refractometer". Patente US4640616 (A). 1987 (vid. pág. 80).
- [37] Y NAKAJIMA, H AMAMIYA, M OSAWA y K SEKIGUCHI. "Refractometer". Patente US7492447 (B2). 2004 (vid. pág. 80).
- [38] BELLINGHAM+STANLEY. *Bulletin R001: Principles of Refractometry* (vid. pág. 80).
- [39] BELLINGHAM+STANLEY. *Bulletin R001E: Principios de refractometría* (vid. pág. 80).
- [40] BELLINGHAM+STANLEY. *Bulletin R002: Refractometers - what are they? what do they do? what are they used for?* (Vid. pág. 80).
- [41] BELLINGHAM+STANLEY. *Bulletin R007: Dispersion, light sources and Abbe Number* (vid. pág. 80).
- [42] BELLINGHAM+STANLEY. *Bulletin R015: RFM300 Remote Command List* (vid. págs. 80, 96).
- [43] BELLINGHAM+STANLEY. *Bulletin R017: Calibrating a refractometer with a solid test plate* (vid. pág. 80).
- [44] BELLINGHAM+STANLEY. *Comparative Models rev. 2009*. 2009 (vid. pág. 80).
- [45] Leybold LD DIDACTIC GROUP. *Leybold P5832 Refractometer* (vid. pág. 80).

- [46] M J WEBER. *Handbook of Optical Materials*. CRC Press, 2003 (vid. págs. 81, 89).
- [47] K YANG, J YE, M XIA, W GUO y W LI. “Measuring instrument for measuring refractive index of liquid-phase gas”. Patente CN202974864 (U). 2013 (vid. pág. 81).
- [48] K N MARSH, ed. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*. en. Blackwell Scientific Publications, 1987 (vid. págs. 81, 88-90, 125, 182, 183).
- [49] DUPONT. *Kalrez - Chemical Resistance and Fluid Compatibility, Including All Chemicals Under the Clean Air Act*. Dupont, 2010 (vid. pág. 86).
- [50] IUPAC. “Physicochemical Measurements: Catalogue of Reference Materials from National Laboratories”. En: *Pure and Applied Chemistry* **48**:4 (1976), págs. 503-515 (vid. pág. 88).
- [51] L W TILTON y J K TAYLOR. “Refractive Index and dispersion of distilled water for visible radiation, at temperatures 0 to 60 degrees C”. En: *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **20**:4 (1938), pág. 419. DOI: 10.6028/jres.020.024 (vid. pág. 88).
- [52] Á PIÑEIRO, P BROOS, A AMIGO, M PINTOS y R BRAVO. “Prediction of Excess Volumes and Excess Surface Tensions from Experimental Refractive Indices”. En: *Physics and Chemistry of Liquids* **38**:2 (2000), págs. 251-260. DOI: 10.1080/00319100008030275 (vid. pág. 91).
- [53] K RIDGWAY y P A BUTLER. “Physical properties of the ternary system benzene-cyclohexane-hexane”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **12**:4 (1967), págs. 509-515. DOI: 10.1021/je60035a012 (vid. pág. 91).
- [54] A Z TASIC, B D DJORDJEVIC, D K GROZDANIC y N RADOJKOVIC. “Use of mixing rules in predicting refractive indexes and specific refractivities for some binary liquid mixtures”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **37**:3 (1992), págs. 310-313. DOI: 10.1021/je00007a009 (vid. pág. 91).
- [55] B GONZÁLEZ, I DOMÍNGUEZ, E J GONZÁLEZ y Á DOMÍNGUEZ. “Density, Speed of Sound, and Refractive Index of the Binary Systems Cyclohexane (1) or Methylcyclohexane (1) or Cyclo-octane (1) with Benzene (2), Toluene (2), and Ethylbenzene (2) at Two Temperatures”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**:2 (2010), págs. 1003-1011. DOI: 10.1021/je900468u (vid. págs. 91, 125).
- [56] J CANOSA, A RODRÍGUEZ y J TOJO. “Binary mixture properties of diethyl ether with alcohols and alkanes from 288.15 K to 298.15 K”. En: *Fluid Phase Equilibria* **156**:1–2 (1999), págs. 57-71. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00032-1 (vid. págs. 91, 94).

- [57] B ORGE, M IGLESIAS y J TOJO. “Densities, Refractive Indices, Speeds of Sound, and Isentropic Compressibilities of Benzene + Cyclohexane + 1-Pentanol at 298.15 K”. En: *Journal of Chemical and Engineering Data* **40**: (1995), págs. 260-263 (vid. págs. 94, 95).

Referencias del Capítulo 4 - Medida de Densidades y Velocidades del Sonido

- [8] I ALONSO MIGUEL. “Estudio experimental y teórico de mezclas binarias de aminas y cetonas”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2014 (vid. págs. 15, 19, 100, 101, 103, 105, 106, 109, 137, 139-141, 156).
- [20] J A RIDDICK, W B BUNGER y T K SAKANO. *Organic solvents: physical properties and methods of purification. Fourth edition.* English. John Wiley & Sons, Inc., 1986 (vid. págs. 65, 66, 125, 137, 207, 208).
- [48] K N MARSH, ed. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties.* en. Blackwell Scientific Publications, 1987 (vid. págs. 81, 88-90, 125, 182, 183).
- [55] B GONZÁLEZ, I DOMÍNGUEZ, E J GONZÁLEZ y Á DOMÍNGUEZ. “Density, Speed of Sound, and Refractive Index of the Binary Systems Cyclohexane (1) or Methylcyclohexane (1) or Cyclo-octane (1) with Benzene (2), Toluene (2), and Ethylbenzene (2) at Two Temperatures”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**:2 (2010), págs. 1003-1011. DOI: 10.1021/je900468u (vid. págs. 91, 125).
- [58] I MOZO RUIZ. “Estudio Experimental y teórico de mezclas binarias de n-butan-1-ol, di-n-butiléter y celosolvas”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2010 (vid. págs. 99, 100, 103, 105, 106, 109, 137, 139-141, 156).
- [59] P PICKER, E TREMBLAY y C JOLICOEUR. “A high-precision digital readout flow densimeter for liquids”. en. En: *Journal of Solution Chemistry* **3**:5 (1974), págs. 377-384. DOI: 10.1007/BF00646478 (vid. pág. 99).
- [60] H STABINGER, H LEOPOLD y O KRATKY. “A new precision method for determination of density of liquids”. En: *Monatshefte Fur Chemie* **98**:2 (1967), pág. 436 (vid. págs. 99, 101).
- [61] O KRATKY, H LEOPOLD y H STABINGER. “Determination of density of liquids and gases to an accuracy of 10-6g/cm3, with a sample volume of only 0, 6-cm3”. En: *Zeitschrift fur Angewandte Physik* **27**:4 (1969), pág. 273 (vid. págs. 99, 101).
- [62] O KRATKY, H LEOPOLD y H STABINGER. “Apparatus for density determination”. Patente US4170128 (A). 1979 (vid. págs. 99, 101, 102).

- [63] O KRATKY, H LEOPOLD y H STABINGER. “Device for density determination”. Patente US3523446 (A). 1970 (vid. págs. 99, 101).
- [64] J F RODRÍGUEZ COGOLLOS. “Instalación y control por ordenador de un densímetro de oscilación mecánica. Calibrado. Medida de los V_m^E de 1-nonanol + n-alcano”. Trabajo de Licenciatura. Departamento de Física Aplicada II, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1994 (vid. pág. 99).
- [65] A SERNA GUTIÉRREZ. “Determinación de los V_m^E de los sistemas n-alcohol + mono y poliéteres mediante un densímetro de oscilación mecánica.” Trabajo de Licenciatura. Departamento de Física Aplicada II, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1994 (vid. pág. 99).
- [66] F J CARMONA DEL RÍO. “Estudio experimental de volúmenes de exceso de mezclas líquidas de metanol y etano con poliéteres lineales a 298.15 K”. Trabajo de Licenciatura. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1997 (vid. pág. 99).
- [67] F J ARROYO MAESTU. “Estudio experimental de volúmenes de exceso de mezclas líquidas de n-heptanol y n-nonanol con poliéteres lineales a 298.15 K”. Trabajo de Licenciatura. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1997 (vid. pág. 99).
- [68] S VILLA VALLEJO. “Estudio experimental de los V_m^E de sistemas binarios formados por 1-propanol y 1-hexanol con éteres lineales a 318.15 K”. Trabajo de Licenciatura. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1999 (vid. pág. 99).
- [69] T ROMERO ALBILLOS. “Estudio experimental de los volúmenes de exceso en sistemas binarios formados por cetonas con éteres lineales a 298.15 K”. Trabajo de Licenciatura. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2000 (vid. pág. 99).
- [70] F J CARMONA DEL RÍO. “Estudio termodinámico de mezclas de alcoxietales con hidrocarburos o éteres”. Tesis Doctoral. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2001 (vid. pág. 99).
- [71] J A GONZÁLEZ, Á MEDIAVILLA, I GARCÍA DE LA FUENTE y J C COBOS. “Thermodynamics of 1-alkanol + linear polyether mixtures”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **59**: (2013), págs. 195-208. DOI: 10.1016/j.jct.2012.12.007 (vid. pág. 100).
- [72] W WAGNER y R KLEINRAHM. “Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density”. En: *Metrologia* **41**:2 (2004), S24-S39. DOI: 10.1088/0026-1394/41/2/S03 (vid. pág. 100).

- [73] K E BETT, A M F PALAVRA, T RETSINA, S M RICHARDSON y W A WAKEHAM. “A vibrating-rod densimeter”. en. En: *International Journal of Thermophysics* **10**:4 (1989), págs. 871-883. DOI: 10.1007/BF00514482 (vid. pág. 100).
- [74] T RETSINA, S M RICHARDSON y W A WAKEHAM. “The theory of a vibrating-rod densimeter”. en. En: *Applied Scientific Research* **43**:2 (1986), págs. 127-158. DOI: 10.1007/BF00386040 (vid. págs. 100, 101, 111).
- [75] T RETSINA, S M RICHARDSON y W A WAKEHAM. “The theory of a vibrating-rod viscometer”. en. En: *Applied Scientific Research* **43**:4 (1987), págs. 325-346. DOI: 10.1007/BF00540567 (vid. pág. 100).
- [76] A A H PÁDUA, J M N A FARELEIRA, J C G CALADO y W A WAKEHAM. “Validation of an accurate vibrating-wire densimeter: Density and viscosity of liquids over wide ranges of temperature and pressure”. en. En: *International Journal of Thermophysics* **17**:4 (1996), págs. 781-802. DOI: 10.1007/BF01439190 (vid. págs. 101, 111).
- [77] F CIOTTA y J P M TRUSLER. “Improved Understanding of Vibrating-Wire Viscometer-Densimeters”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**:6 (2010), págs. 2195-2201. DOI: 10.1021/je900765b (vid. págs. 101, 111).
- [78] Y P HANNA y G C BENSON. “Volume changes on mixing two liquids: A review of the experimental techniques and the literature data”. En: *Fluid Phase Equilibria* **3**:2-3 (1979), págs. 185-249. DOI: 10.1016/0378-3812(79)85010-4 (vid. págs. 102, 138, 140, 141).
- [79] M CONAC. “Densimétrie en programmation de température”. En: *L'actualité chimique* (1980), págs. 45-49 (vid. pág. 102).
- [80] C D HOLCOMB y S L OUTCALT. “A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters1”. En: *Fluid Phase Equilibria* **150-151**: (1998), págs. 815-827. DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00362-8 (vid. págs. 102, 111).
- [81] F EGGLERS y U KAATZE. “Broad-band ultrasonic measurement techniques for liquids”. en. En: *Measurement Science and Technology* **7**:1 (1996), pág. 1. DOI: 10.1088/0957-0233/7/1/001 (vid. pág. 103).
- [82] U KAATZE. “Perspectives in dielectric measurement techniques for liquids”. en. En: *Measurement Science and Technology* **19**:11 (2008), pág. 112001. DOI: 10.1088/0957-0233/19/11/112001 (vid. pág. 103).
- [83] R N THURSTON y A D PIERCE, eds. *Ultrasonic Measurement Methods*. en. Elsevier, 1990 (vid. pág. 103).
- [84] H HEIMEL, H LEOPOLD y H STABINGER. “Device for investigating liquid properties”. Patente DE3420794 (A1). 1984 (vid. págs. 103, 105, 117, 126).

- [85] H HEIMEL, H LEOPOLD y H STABINGER. “Device for investigating liquid properties”. Patente AT380339 (B) Abstract of corresponding document: DE3420794 (A1). 1986 (vid. págs. 103-105, 117, 126).
- [86] H HEIMEL, H LEOPOLD y H STABINGER. “Einrichtung zur Untersuchung von Flüssigkeitseigenschaften The apparatus for testing of liquid properties”. Patente DE3420794 (C2). 1994 (vid. págs. 103, 105, 117, 118, 126).
- [87] D SCHNEDITZ, T KENNER, H HEIMEL y H STABINGER. “A sound-speed sensor for the measurement of total protein concentration in disposable, blood-perfused tubes”. En: *The Journal of the Acoustical Society of America* **86**:6 (1989), págs. 2073-2080. DOI: 10.1121/1.398466 (vid. págs. 103, 117, 120).
- [88] H J MCSKIMIN. “Pulse Superposition Method for Measuring Ultrasonic Wave Velocities in Solids”. En: *The Journal of the Acoustical Society of America* **33**:1 (1961), págs. 12-16. DOI: 10.1121/1.1908386 (vid. págs. 103).
- [89] H J MCSKIMIN. “Variations of the Ultrasonic Pulse-Superposition Method for Increasing the Sensitivity of Delay-Time Measurements”. En: *The Journal of the Acoustical Society of America* **37**:5 (1965), págs. 864-871. DOI: 10.1121/1.1909464 (vid. págs. 103).
- [90] D H CHUNG, D J SILVERSMITH y B B CHICK. “A Modified Ultrasonic Pulse-Echo-Overlap Method for Determining Sound Velocities and Attenuation of Solids”. En: *Review of Scientific Instruments* **40**:5 (1969), págs. 718-720. DOI: 10.1063/1.1684045 (vid. págs. 103).
- [91] E P PAPADAKIS. “Absolute Accuracy of the Pulse-Echo Overlap Method and the Pulse-Superposition Method for Ultrasonic Velocity”. En: *The Journal of the Acoustical Society of America* **52**:3B (1972), págs. 843-846. DOI: 10.1121/1.1913187 (vid. págs. 103).
- [92] E P PAPADAKIS. “New, compact instrument for pulse-echo-overlap measurements of ultrasonic wave transit times”. En: *Review of Scientific Instruments* **47**:7 (1976), págs. 806-813. DOI: 10.1063/1.1134757 (vid. págs. 103).
- [93] S J BALL y J P M TRUSLER. “Speed of Sound of n-Hexane and n-Hexadecane at Temperatures Between 298 and 373 K and Pressures up to 100 MPa”. En: *International Journal of Thermophysics* **22**:2 (2001), págs. 427-443. DOI: 10.1023/A:1010770730612 (vid. págs. 104).
- [94] F EGGLERS y T FUNCK. “Ultrasonic Measurements with Milliliter Liquid Samples in the 0.5-100 MHz Range”. En: *Review of Scientific Instruments* **44**:8 (1973), págs. 969-977. DOI: 10.1063/1.1686339 (vid. págs. 104).
- [95] A P SARVAZYAN. “Ultrasonic Velocimetry of Biological Compounds”. En: *Annual Review of Biophysics and Biophysical Chemistry* **20**:1 (1991), págs. 321-342. DOI: 10.1146/annurev.bb.20.060191.001541 (vid. págs. 104).

- [96] F EGGRERS. “Model calculations for ultrasonic plate - liquid - plate resonators: peak frequency shift by liquid density and velocity variations”. en. En: *Measurement Science and Technology* 8:6 (1997), pág. 643. DOI: 10.1088/0957-0233/8/6/010 (vid. pág. 104).
- [97] H LEOPOLD y H STABINGER. “Density measuring instrument”. Patente US4838084 (A). 1989 (vid. pág. 105).
- [98] H LEOPOLD y H STABINGER. “Device for determining density.” Patente EP0568521 (A1). 1993 (vid. pág. 105).
- [99] H LEOPOLD y H STABINGER. “Device for determining the density of liquids and gases using the period of oscillation of a vibrating element filled with the medium.” Patente AT399051 (B) Abstract of corresponding document: EP0538235 (A1). 1995 (vid. págs. 105, 107).
- [100] H STABINGER, H LEOPOLD y H HEIMEL. “Apparatus for determining the density of liquids and gases from the period of a specimen-filled resonator.” Patente EP0487499 (A2). 1992 (vid. págs. 105, 106, 110).
- [101] H STABINGER, H LEOPOLD y H HEIMEL. “Apparatus for determining the density of liquids and gases from a period of an oscillator filled with a test sample 1”. Patente US5339258 (A). 1994 (vid. págs. 105, 106, 110).
- [102] H STABINGER y H LEOPOLD. “Apparatus for determining the density of liquids and gases from a period of an oscillator filled with a test sample 2”. Patente US5477726 (A). 1995 (vid. págs. 105, 106).
- [103] H HEIMEL, H LEOPOLD y H STABINGER. “Arrangement for determining density of liquid has two sound measurement volumes with liquid layers of first and second thickness second film thickness is 2 to 10 times as great as first”. Patente DE10032743 (A1). 2001 (vid. pág. 105).
- [104] H HEIMEL, U RAKUSCH, K RITZMANN y H STABINGER. “Method For Determining The Density Of Fluid Media”. Patente US2009126506 (A1). 2009 (vid. págs. 105, 110, 112).
- [105] H HEIMEL, U RAKUSCH, K RITZMANN y H STABINGER. “Method of Determining Density of Liquid Medium”. Patente JP2009122109 (A). 2009 (vid. pág. 105).
- [106] H HEIMEL, U RAKUSCH, K RITZMANN y H STABINGER. “Method For Determining The Density Of Fluid Media”. Patente US7945395 (B2). 2011 (vid. pág. 110).
- [107] H FITZGERALD, D FITZGERALD y G JONES. “An assessment of laboratory density meters”. En: *Petroleum Review* (1992) (vid. pág. 110).
- [108] D FITZGERALD. *Technical Assessment of the Anton Paar DMA 5000 density meter*. Inf. téc. H & D Fitzgerald Ltd., 2000 (vid. págs. 111, 112).

- [109] A FURTADO, E BATISTA, I SPOHR y E FILIPE. "Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and uncertainties". En: *Proceedings of the 14ème Congrès International de Métrologie*. 2009 (vid. pág. 113).
- [110] J NATH. "Speeds of sound in and isentropic compressibilities of (n-butanol + n-pentane) at T=298.15 K, and (n-butanol + n-hexane, or n-heptane, or n-octane, or 2,2,4-trimethylpentane) at T=303.15K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **30**:7 (1998), págs. 885-895. DOI: 10.1006/jcht.1998.0358 (vid. pág. 125).
- [111] K TAMURA, KK TAMURA y S MURAKAMI. "Speeds of sound, densities, and isentropic compressibilities of $x\text{C}_7\text{H}_{16} + (1 - x)\text{C}_6\text{H}_6$ at 293.15 and 303.15K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **16**:2 (1984), págs. 121-125. DOI: 10.1016/0021-9614(84)90143-5 (vid. pág. 125).
- [112] M DZIDA y S ERNST. "Speed of Sound in Propan-1-ol + Heptane Mixtures under Elevated Pressures". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **48**:6 (2003), págs. 1453-1457. DOI: 10.1021/je030136n (vid. págs. 125, 233, 234).
- [113] J NATH. "Speeds of sound in and isentropic compressibilities of (n-butanol+n-pentane, or n-hexane, or n-heptane, or n-octane, or 2,2,4-trimethylpentane, or carbon tetrachloride) at T=293.15 K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **29**:8 (1997), págs. 853-863. DOI: 10.1006/jcht.1997.0200 (vid. pág. 125).
- [114] A J TRESZCZANOWICZ, Y P HANNA y G C BENSON. "Excess volumes and isentropic compressibilities of decan-1-ol + 2,2-dimethylbutane and + 2,2,4-trimethylpentane". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **14**:9 (1982), págs. 871-881. DOI: 10.1016/0021-9614(82)90161-6 (vid. pág. 125).
- [115] A RODRÍGUEZ, J CANOSA y J TOJO. "Physical properties of the binary mixtures (diethyl carbonate + hexane, heptane, octane and cyclohexane) from T=293.15 K to T=313.15 K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **35**:8 (2003), págs. 1321-1333. DOI: 10.1016/S0021-9614(03)00096-X (vid. pág. 125).
- [116] B ORGE, A RODRÍGUEZ, J M CANOSA, G MARINO, M IGLESIAS y J TOJO. "Variation of Densities, Refractive Indices, and Speeds of Sound with Temperature of Methanol or Ethanol with Hexane, Heptane, and Octane". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **44**:5 (1999), págs. 1041-1047. DOI: 10.1021/je9900676 (vid. pág. 125).
- [117] M NISHIMOTO, S TABATA, K TAMURA y S MURAKAMI. "Thermodynamic properties of the mixture of methoxyethanol and cyclohexane: Measurements at the temperatures 293.15, 298.15 and 303.15K above and below UCST". En: *Fluid Phase Equilibria* **136**:1-2 (1997), págs. 235-247. DOI: 10.1016/S0378-3812(97)00128-3 (vid. pág. 125).

- [118] K TAMURA y S MURAKAMI. "Speeds of sound, isentropic and isothermal compressibilities, and isochoric heat capacities of $x_c\text{C}_6\text{H}_{12} + (1 - x)\text{C}_6\text{H}_6$ from 293.15 to 303.15 K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **16**:1 (1984), págs. 33-38. DOI: 10.1016/0021-9614(84)90072-7 (vid. págs. 125, 137).
- [119] H DOI, K TAMURA y S MURAKAMI. "Thermodynamic properties of aqueous solution of 2-isobutoxyethanol at $T = (293.15, 298.15, \text{ and } 303.15)$ K, below and above LCST". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **32**:6 (2000), págs. 729-741. DOI: 10.1006/jcht.1999.0645 (vid. pág. 125).
- [120] K TAMURA, K OHOMURO y S MURAKAMI. "Speeds of sound, isentropic and isothermal compressibilities, and isochoric heat capacities of $x_c\text{C}_6\text{H}_{12} + (1 - x)\text{C}_6\text{H}_6, x\text{CCl}_4 + (1 - x)\text{C}_6\text{H}_6$, and $x\text{C}_7\text{H}_{16} + (1 - x)\text{C}_6\text{H}_6$ at 298.15K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **15**:9 (1983), págs. 859-868. DOI: 10.1016/0021-9614(83)90092-7 (vid. pág. 137).
- [121] J R GOATES, J B OTT y J F MOELLMER. "Determination of excess volumes in cyclohexane + benzene and + n-hexane with a vibrating-tube densimeter". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **9**:3 (1977), págs. 249-257. DOI: 10.1016/0021-9614(77)90044-1 (vid. pág. 137).
- [122] M TAKENAKA, R TANAKA y S MURAKAMI. "Determination of the excess volumes of (cyclohexane + benzene) between 293.15 and 303.15 K by use of a vibrating densimeter". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **12**:9 (1980), págs. 849-855. DOI: 10.1016/0021-9614(80)90029-4 (vid. pág. 137).
- [123] S VILLA VALLEJO. "Contribución experimental y teórica al estudio de las propiedades termodinámicas de mezclas líquidas formadas por aminas y alcanos o 1-alcoholes". Tesis Doctoral. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2003 (vid. pág. 137).
- [124] M DOMINGUEZ, J PARDO, J SANTAFE, F M ROYO y J S URIETA. "Densities, speeds of sound and isentropic compressibilities of binary and ternary mixtures containing benzene, cyclohexane and hexane at 298.15 K". En: *Fluid Phase Equilibria* **118**:2 (1996), págs. 227-240. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02855-2 (vid. pág. 137).
- [125] E JUNQUERA, G TARDAJOS y E AICART. "Speeds of sound and isentropic compressibilities of (cyclohexane + benzene and (1-chlorobutane + n-hexane or n-heptane or n-octane or n-decane) at 298.15 K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **20**:12 (1988), págs. 1461-1467. DOI: 10.1016/0021-9614(88)90041-9 (vid. pág. 137).

Referencias del Capítulo 5 - Medida de Capacidades Caloríficas

- [3] J C COBOS HERNÁNDEZ. “Estudio termodinámico de mezclas líquidas de alcoxietanoles con disolventes orgánicos”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada II, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1987 (vid. págs. 3, 156).
- [8] I ALONSO MIGUEL. “Estudio experimental y teórico de mezclas binarias de aminas y cetonas”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2014 (vid. págs. 15, 19, 100, 101, 103, 105, 106, 109, 137, 139-141, 156).
- [58] I MOZO RUIZ. “Estudio Experimental y teórico de mezclas binarias de n-butan-1-ol, di-n-butiléter y celosolvas”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2010 (vid. págs. 99, 100, 103, 105, 106, 109, 137, 139-141, 156).
- [126] J R PÁRAMO VELA. “Puesta a punto de un calorímetro micro-DSC para la determinación de capacidades caloríficas: Aplicaciones”. Tesis Doctoral. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2000 (vid. págs. 143, 169, 170, 173, 174, 257, 258).
- [127] B BARBÉS FERNÁNDEZ. “Determinación microcalorimétrica de propiedades térmicas de nanofluidos”. Tesis Doctoral. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2011 (vid. págs. 143, 150).
- [128] D C GINNINGS y G T FURUKAWA. “Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200 °K”. En: *Journal of the American Chemical Society* **75**:3 (1953), págs. 522-527. DOI: 10.1021/ja01099a004 (vid. págs. 145, 146).
- [129] V Jr RŮŽIČKA, M ZÁBRANSKÝ y V MAJER. “Heat capacities of organic compounds in liquid state II. C1 to C18 n-alkanes”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **20**:2 (1991), págs. 405-444. DOI: 10.1063/1.555883 (vid. págs. 145, 146).
- [130] M ZÁBRANSKÝ, V Jr RŮŽIČKA y V MAJER. “Heat Capacities of Organic Compounds in the Liquid State I. C1 to C18 1-Alkanols”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **19**:3 (1990), págs. 719-762. DOI: 10.1063/1.555860 (vid. págs. 145, 146, 176, 177, 257, 258).
- [131] E CALVET y H PRAT. *Recent Progress in Microcalorimetry*. en. Elsevier, 1963 (vid. pág. 155).
- [132] N RIESCO FERNÁNDEZ. “Contribución experimental y teórica al estudio de las propiedades termodinámicas de las mezclas binarias entre compuestos orgánicos”. Tesis Doctoral. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2003 (vid. pág. 156).

Referencias del Capítulo 6 - Resultados de los Sistemas Medidos

- [20] J A RIDICK, W B BUNGER y T K SAKANO. *Organic solvents: physical properties and methods of purification. Fourth edition.* English. John Wiley & Sons, Inc., 1986 (vid. págs. 65, 66, 125, 137, 207, 208).
- [26] S M PEREIRA, T P IGLESIAS, J L LEGIDO, M A RIVAS y J N REAL. “Relative permittivity increments for $x \text{CH}_3\text{OH} + (1-x) \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-(CH}_2\text{OCH}_2\text{)-3CH}_2\text{OCH}_3$ from $T = 283.15 \text{ K}$ to $T = 323.15 \text{ K}$ ”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **33**:4 (2001), págs. 433-440. DOI: 10.1006/jcht.2000.0746 (vid. págs. 65, 66, 182, 183).
- [27] C WOHLFAHRT. “2 Pure Liquids: Data”. En: *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Ed. por O. MADELUNG. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 6. DOI: 10.1007/10047452_2. Springer Berlin Heidelberg, 1991, págs. 5-228 (vid. págs. 65, 66, 182, 183).
- [48] K N MARSH, ed. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*. en. Blackwell Scientific Publications, 1987 (vid. págs. 81, 88-90, 125, 182, 183).
- [112] M DZIDA y S ERNST. “Speed of Sound in Propan-1-ol + Heptane Mixtures under Elevated Pressures”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **48**:6 (2003), págs. 1453-1457. DOI: 10.1021/je030136n (vid. págs. 125, 233, 234).
- [126] J R PÁRAMO VELA. “Puesta a punto de un calorímetro micro-DSC para la determinación de capacidades caloríficas: Aplicaciones”. Tesis Doctoral. Departamento de Termodinámica y Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 2000 (vid. págs. 143, 169, 170, 173, 174, 257, 258).
- [130] M ZÁBRANSKÝ, V Jr RŮŽIČKA y V MAJER. “Heat Capacities of Organic Compounds in the Liquid State I. C1 to C18 1-Alkanols”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **19**:3 (1990), págs. 719-762. DOI: 10.1063/1.555860 (vid. págs. 145, 146, 176, 177, 257, 258).
- [133] F DYSON. “A meeting with Enrico Fermi”. En: *Nature* **427**:6972 (2004), págs. 297-297. DOI: 10.1038/427297a (vid. pág. 181).
- [134] A P KRASNOPOEROVA y A A ASHEKO. “Dielectric constant and characteristic features of the structure of methanol and ethanol”. en. En: *Journal of Structural Chemistry* **18**:5 (1978), págs. 760-762. DOI: 10.1007/BF00746119 (vid. págs. 182, 183).
- [135] R D BEZMAN, E F CASASSA y R L KAY. “The temperature dependence of the dielectric constants of alkanols”. En: *Journal of Molecular Liquids* **73-74**: (1997), págs. 397-402. DOI: 10.1016/S0167-7322(97)00082-2 (vid. págs. 182, 183).

- [136] E FISCHER. "Dielektrische Relaxationsuntersuchungen zur Frage des inneren Feldes und zur Charakterisierung von assoziierten und nicht assoziierten Dipolflüssigkeiten". de. En: *Zeitschrift für Physik* **127**:1-2 (1950), págs. 49-71. DOI: 10.1007/BF01338983 (vid. págs. 182, 183).
- [137] A P GREGORY y R N CLARKE. "Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5 – 50 °C". en. En: *Measurement Science and Technology* **16**:7 (2005), págs. 1506. DOI: 10.1088/0957-0233/16/7/013 (vid. págs. 182, 183).
- [138] T SHINOMIYA. "Dielectric Dispersion and Intermolecular Association for Pure Liquid Alcohols. The Position Dependence of Hydroxyl Group in the Hydrocarbon Chain". En: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **62**:3 (1989), págs. 908-914. DOI: 10.1246/bcsj.62.908 (vid. págs. 182, 183).
- [139] A D'APRANO, D I DONATO y E CAPONETTI. "The static dielectric constant of solutions of water inn-alcohols at 15, 25, 35, and 45 °C". en. En: *Journal of Solution Chemistry* **8**:2 (1979), págs. 135-146. DOI: 10.1007/BF00650513 (vid. págs. 182, 183).
- [140] A D'APRANO y I D DONATO. "Dielectric polarization and polarizability of 1-pentanol+n-octane mixtures from static dielectric constant and refractive index data at 0,25 and 45 °C". en. En: *Journal of Solution Chemistry* **19**:9 (1990), págs. 883-892. DOI: 10.1007/BF00653073 (vid. págs. 182, 183, 271, 278, 289, 296).
- [141] B E DE COMINGES, M M PINEIRO, E MASCATO, L MOSTEIRO, T P IGLESIAS y J L LEGIDO. "Relative permittivities of binary mixtures of 1-butanol + n-alkane at 298.15 k". en. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **72**:1 (2003), págs. 129-133. DOI: 10.1023/A:1023963502038 (vid. págs. 182, 183).
- [142] R. MECKE y R. JOECKLE. "Präzisionsmessungen der Dielektrizitätskonstanten von fünf Eichsubstanzen zur DK- und Dipolmomentbestimmung 3. Mitteilung: Die Messungen bei 100 kHz (statische DK)". en. En: *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **66**:3 (1962), págs. 255-260. DOI: 10.1002/bbpc.19620660310 (vid. págs. 182, 183).
- [143] J GEORGE y N V SASTRY. "Measurements of densities, viscosities, speeds of sound and relative permittivities and excess molar volumes, excess isentropic compressibilities and deviations in relative permittivities and molar polarizations for dibutyl ether + benzene, + toluene and + p-xylene at different temperatures". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **35**:11 (2003), págs. 1837-1853. DOI: 10.1016/j.jct.2003.07.003 (vid. págs. 182, 183).

- [144] C F RIADIGOS, R IGLESIAS, M A RIVAS y T P IGLESIAS. “Permittivity and density of the systems (monoglyme, diglyme, triglyme, or tetraglyme + n-heptane) at several temperatures”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **43**:3 (2011), págs. 275-283. DOI: 10.1016/j.jct.2010.09.008 (vid. págs. 182, 183).
- [145] E G COWLEY. “680. The dielectric polarisation of solutions. Part I. The polarisations and apparent dipole moments of various primary, secondary, and tertiary amines in solutions in non-polar solvents and in the liquid state”. En: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1952), págs. 3557-3570 (vid. págs. 182, 183).
- [146] G PARTHIPAN y T THENAPPAN. “Dielectric and thermodynamic behavior of binary mixture of anisole with morpholine and aniline at different temperatures”. En: *Journal of Molecular Liquids* **138**:1-3 (2008), págs. 20-25. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.06.010 (vid. págs. 182, 183).
- [147] T G SCHOLTE y F C DE VOS. “The determination of molecular polarisabilities and effective RADII of some normal alkanes”. En: *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **72**:7 (1953), págs. 625-642. DOI: 10.1002/recl.19530720712 (vid. págs. 182, 183).
- [148] A RODRÍGUEZ, J CANOSA y J TOJO. “Density, Refractive Index, and Speed of Sound of Binary Mixtures (Diethyl Carbonate + Alcohols) at Several Temperatures”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **46**:6 (2001), págs. 1506-1515. DOI: 10.1021/je010148d (vid. págs. 207, 208, 233, 234).
- [149] S M PEREIRA, T P IGLESIAS, J L LEGIDO, L RODRÍGUEZ y J VIJANDE. “Changes of refractive index on mixing for the binary mixtures x CH₃OH + (1-x) CH₃OCH₂-(CH₂OCH₂)-3CH₂OCH₃ and x CH₃OH+(1-x) CH₃OCH₂-(CH₂OCH₂)-nCH₂OCH₃ (n=3-9) at temperatures from 293.15 K to 333.15 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **30**:11 (1998), págs. 1279-1287. DOI: 10.1006/jcht.1998.0395 (vid. págs. 207, 208).
- [150] C GONZALEZ, J M RESA, J LANZ, M IGLESIAS y J M GOENAGA. “Measurements of Density and Refractive Index of Soybean Oil + Short Aliphatic Alcohols”. En: *International Journal of Thermophysics* **27**:5 (2006), págs. 1463-1481. DOI: 10.1007/s10765-006-0094-6 (vid. págs. 207, 208).
- [151] M J FONTAO y M IGLESIAS. “Effect of Temperature on the Refractive Index of Aliphatic Hydroxilic Mixtures (C₂-C₃)”. En: *International Journal of Thermophysics* **23**:2 (2002), págs. 513-527. DOI: 10.1023/A:1015113604024 (vid. págs. 207, 208).
- [152] M N M AL-HAYAN y M A M AL-BADER. “Densities, excess molar volumes, and refractive indices of 1,1,2,2-tetrabromoethane and 1-alkanols binary mixtures”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **38**:9 (2006), págs. 1100-1104. DOI: 10.1016/j.jct.2005.11.012 (vid. págs. 207, 208).

- [153] T P IGLESIAS, J L LEGIDO, S M PEREIRA, B DE COMINGES y M I PAZ ANDRADE. "Relative permittivities and refractive indices on mixing for (n-hexane + 1-pentanol, or 1-hexanol, or 1-heptanol) at T = 298.15 K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **32**:7 (2000), págs. 923-930. DOI: 10.1006/jcht.2000.0661 (vid. págs. 207, 208).
- [154] B E de COMINGES, M M PIÑEIRO, E MOSTEIRO, E MASCATO, M M MATO, T P IGLESIAS y J L LEGIDO. "Temperature dependence of thermophysical properties of octane+1-butanol system". En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **70**:1 (2002), págs. 217-227. DOI: 10.1023/A:1020626205538 (vid. págs. 207, 208).
- [155] A RODRÍGUEZ, J CANOSA y J TOJO. "Binary Mixture Properties of Methyl tert-Butyl Ether with Hexane or Heptane or Octane or Nonane from 288.15 K to 298.15 K". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **44**:4 (1999), págs. 666-671. DOI: 10.1021/je990009k (vid. págs. 207, 208).
- [156] A S AL-JIMAZ, J A AL-KANDARY, A-H M ABDUL-LATIF y A M AL-ZANKI. "Physical properties of {anisole + n-alkanes} at temperatures between (293.15 and 303.15) K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **37**:7 (2005), págs. 631-642. DOI: 10.1016/j.jct.2004.09.021 (vid. págs. 207, 208).
- [157] M MONGE, D F MONTAÑO, I BANDRÉS, C LAFUENTE y F M ROYO. "Volumetric, acoustic and refractive properties at several temperatures of dibutyl ether + 1-chlorobutane system". En: *Journal of Molecular Liquids* **150**:1 (2009), págs. 73-76. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.10.002 (vid. págs. 207, 208).
- [158] J-Y LEE, I-C HWANG, S-J PARK y S-J IN. "Isothermal Vapor?Liquid Equilibrium at 333.15 K and Excess Volumes and Molar Refractivity Deviation at 298.15 K for Binary System Dibutyl Ether (DBE) + 2,2,4-Trimethylpentane and for Ternary System DBE + Ethanol + 2,2,4-Trimethylpentane". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**:2 (2010), págs. 864-870. DOI: 10.1021/je900496t (vid. págs. 207, 208).
- [159] R R DREISBACH y R A MARTIN. "Physical Data on Some Organic Compounds". En: *Industrial & Engineering Chemistry* **41**:12 (1949), págs. 2875-2878. DOI: 10.1021/ie50480a053 (vid. págs. 207, 208).
- [160] J N REAL, T P IGLESIAS, S M PEREIRA y M A RIVAS. "Analysis of temperature dependence of some physical properties of (n-nonane + tetraethylene glycol dimethyl ether)". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **34**:7 (2002), págs. 1029-1043. DOI: 10.1006/jcht.2002.0981 (vid. págs. 207, 208).

- [161] S-C Ku y C-H Tu. "Liquid Densities and Refractive Indices of Binary Mixtures for the Dimethyl Ether of a Glycol + Ethanol from T = 288.15 K to 318.15 K". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **49**:2 (2004), págs. 357-362. DOI: 10.1021/je0302304 (vid. págs. 207, 208).
- [162] I HEILBRON y H M BUNBURY. *Dictionary of Organic Compounds*. Vol. 1. Oxford University Press, 1943 (vid. págs. 207, 208).
- [163] A I VOGEL. "368. Physical properties and chemical constitution. Part XXII. Some primary, secondary, and tertiary amines". En: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1948), págs. 1825-1833. DOI: 10.1039/JR9480001825 (vid. págs. 207, 208).
- [164] H H WASSERMAN y P S WHARTON. "1-Methoxyvinyl Esters. I II.2 An Oxygen-18 Study of Anhydride Formation". En: *Journal of the American Chemical Society* **82**:6 (1960), págs. 1411-1413. DOI: 10.1021/ja01491a032 (vid. págs. 207, 208).
- [165] A BLANCO, A GARCÍA-ABUÍN, D GÓMEZ-DÍAZ y J M NAVAZA. "Surface Tension and Refractive Index of Benzylamine and 1,2-Diaminopropane Aqueous Solutions from T = (283.15 to 323.15) K". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **57**:9 (2012), págs. 2437-2441. DOI: 10.1021/je300382a (vid. págs. 207, 208).
- [166] R S RAMADEVI y M V PRABHAKARA RAO. "Excess Volumes of Substituted Benzenes with N,N-Dimethylformamide". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **40**:1 (1995), págs. 65-67. DOI: 10.1021/je00017a013 (vid. págs. 207, 208).
- [167] K M SUMER y A R THOMPSON. "Refraction, dispersion, and densities for methanol solutions of benzene, toluene, aniline, and phenol". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **12**:4 (1967), págs. 489-493. DOI: 10.1021/je60035a007 (vid. págs. 207, 208, 269, 273).
- [168] S KUMAR, A MAKEN, S AGARWAL y S MAKEN. "Topological studies of molecular interactions of 1,4-dioxane with formamides or anilines at 308.15 K". En: *Journal of Molecular Liquids* **155**:2-3 (2010), págs. 115-120. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.05.023 (vid. págs. 207, 208).
- [169] C YANG, Y SUN, Y HE y P MA. "Volumetric Properties and Viscosities of Binary Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Methanol and Ethanol in the Temperature Range (293.15 to 333.15) K". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **53**:1 (2008), págs. 293-297. DOI: 10.1021/je700430g (vid. págs. 233, 234).
- [170] B GARCÍA, R ALCALDE, J M. LEAL y J S MATOS. "Formamide-(C1-C5) alkan-1-ols solvent systems". En: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **92**:18 (1996), págs. 3347-3352. DOI: 10.1039/FT9969203347 (vid. págs. 233, 234).

- [171] M DIAZ PEÑA y G TARAJOS. "Isothermal compressibilities of n-1-alcohols from methanol to 1-dodecanol at 298.15, 308.15, 318.15, and 333.15 K". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **11**:5 (1979), págs. 441-445. DOI: 10.1016/0021-9614(79)90121-6 (vid. págs. 233, 234).
- [172] M GARCÍA-MARDONES, V PÉREZ-GREGORIO, H GUERRERO, I BANDRÉS y C LAFUENTE. "Thermodynamic study of binary mixtures containing 1-butylypyridinium tetrafluoroborate and methanol, or ethanol". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **42**:12 (2010), págs. 1500-1505. DOI: 10.1016/j.jct.2010.07.014 (vid. págs. 233, 234).
- [173] M T ZAFARANI-MOATTAR y H SHEKAARI. "Volumetric and Speed of Sound of Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with Acetonitrile and Methanol at $T = (298.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ ". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **50**:5 (2005), págs. 1694-1699. DOI: 10.1021/je050165t (vid. págs. 233, 234).
- [174] J M RESA, C GONZÁLEZ, S ORTIZ DE LANDALUCE y J LANZ. "(Vapour + liquid) equilibria, densities, excess molar volumes, refractive indices, speed of sound for (methanol + allyl acetate) and (vinyl acetate + allyl acetate)". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **34**:7 (2002), págs. 1013-1027. DOI: 10.1006/jcht.2002.0979 (vid. págs. 233, 234).
- [175] I MOZO, I GARCÍA DE LA FUENTE, J A GONZÁLEZ y J C COBOS. "Densities, Excess Molar Volumes, Speeds of Sound at (293.15, 298.15, and 303.15) K and Isentropic Compressibilities at 298.15 K for 1-Butanol, 1-Pentanol, or 1-Hexanol + Dibutylether Systems". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **53**:3 (2008), págs. 857-862. DOI: 10.1021/je7005727 (vid. págs. 233, 234, 298, 300).
- [176] B GONZÁLEZ, Á DOMÍNGUEZ y J TOJO. "Viscosity, density, and speed of sound of methylcyclopentane with primary and secondary alcohols at $T = (293.15, 298.15, \text{ and } 303.15) \text{ K}$ ". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **38**:10 (2006), págs. 1172-1185. DOI: 10.1016/j.jct.2005.12.010 (vid. págs. 233, 234).
- [177] S SINGH, M AZNAR y N DEENADAYALU. "Densities, speeds of sound, and refractive indices for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphate ionic liquid with alcohols at $T = (298.15, 303.15, 308.15, \text{ and } 313.15) \text{ K}$ ". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **57**: (2013), págs. 238-247. DOI: 10.1016/j.jct.2012.08.030 (vid. págs. 233, 234, 289).
- [178] H DJOJOPUTRO y S ISMADJI. "Density and Viscosity of Binary Mixtures of Ethyl-2-methylbutyrate and Ethyl Hexanoate with Methanol, Ethanol, and 1-Propanol at (293.15, 303.15, and 313.15) K". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **50**:4 (2005), págs. 1343-1347. DOI: 10.1021/je0500633 (vid. págs. 233, 234).

- [179] A S CARSON, P G LAYE y M YÜREKLI. "The enthalpy of formation of benzylamine". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **9**:9 (1977), págs. 827-829. DOI: 10.1016/0021-9614(77)90167-7 (vid. págs. 233, 234).
- [180] R PÁRAMO, V ALONSO, J A GONZÁLEZ, I GARCÍA DE LA FUENTE, C CASANOVA y J C COBOS. "Thermodynamics of mixtures containing amines. XIV. of benzylamine with heptane at 293.15 K or with methanol, 1-propanol or 1-pentanol at 293.15–308.15 K". En: *Thermochimica Acta* **586**: (2014), págs. 75-79. DOI: 10.1016/j.tca.2014.03.027 (vid. págs. 233, 234).
- [181] M J LEE, S M HWANG y Y C KUO. "Densities and viscosities of binary solutions containing butylamine, benzylamine, and water". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **38**:4 (1993), págs. 577-579. DOI: 10.1021/je00012a026 (vid. págs. 233, 234).
- [182] W-L WENG, L-T CHANG y I-M SHIAH. "Viscosities and Densities for Binary Mixtures of Benzylamine with 1-Pentanol, 2-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-1-butanol, and 3-Methyl-2-butanol". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **44**:5 (1999), págs. 994-997. DOI: 10.1021/je990031d (vid. págs. 233, 234, 272).
- [183] K. C. REDDY, S. V. SUBRAHMANYAM y J. BHIMASENACHAR. "Ultrasonic behaviour of binary liquid mixtures containing triethylamine. Part 1". En: *Transactions of the Faraday Society* **58**: (1962), págs. 2352-2357. DOI: 10.1039/TF9625802352 (vid. págs. 233, 234).
- [184] L SU y H WANG. "Volumetric properties of dichloromethane with aniline or nitrobenzene at different temperatures: A theoretical and experimental study". En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **41**:3 (2009), págs. 315-322. DOI: 10.1016/j.jct.2008.08.013 (vid. págs. 233, 234).
- [185] I ALONSO, V ALONSO, I MOZO, I GARCÍA DE LA FUENTE, J A GONZÁLEZ y J C COBOS. "Thermodynamics of Ketone + Amine Mixtures. I. Volumetric and Speed of Sound Data at (293.15, 298.15, and 303.15) K for 2-Propanone + Aniline, + N-Methylaniline, or + Pyridine Systems". En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**:7 (2010), págs. 2505-2511. DOI: 10.1021/je900874z (vid. págs. 233, 234).
- [186] A KUMAR NAIN. "Ultrasonic and viscometric study of molecular interactions in binary mixtures of aniline with 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-1-propanol, and 2-methyl-2-propanol at different temperatures". En: *Fluid Phase Equilibria* **259**:2 (2007), págs. 218-227. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.07.016 (vid. págs. 233, 234).
- [187] H KALALI, F KOHLER y P SVEJDA. "Excess properties of the mixture bis(2-dichloroethyl)ether (chlortex) + 2,2,4-trimethylpentane (isooctane)". En: *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **118**:1 (1987), págs. 1-18. DOI: 10.1007/BF00810035 (vid. págs. 257, 258).

- [188] M ZÁBRANSKÝ y V Jr RŮŽIČKA. “Heat Capacity of Liquid n-Heptane Converted to the International Temperature Scale of 1990”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **23**:1 (1994), págs. 55-61. DOI: 10.1063/1.555944 (vid. págs. 257, 258).
- [189] J-P E GROLIER, A INGLESE, A H ROUX y E WILHELM. “Thermodynamics of (1-Chloronaphthalene + n-Alkane): Excess Enthalpies, Excess Volumes and Excess Heat Capacities”. En: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **85**:8 (1981), págs. 768-772. DOI: 10.1002/bbpc.19810850807 (vid. págs. 257, 258).
- [190] M ZÁBRANSKÝ, Z KOLSKÁ, V Jr RŮŽIČKA y E S DOMALSKI. “Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement II”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **39**:1 (2010), págs. 013103. DOI: 10.1063/1.3182831 (vid. págs. 257, 258).
- [191] B. KALINOWSKA, J. JEDLINSKA, W. WÓYCICKI y J. STECKI. “Heat capacities of liquids at temperatures between 90 and 300 K and at atmospheric pressure I. Method and apparatus, and the heat capacities of n-heptane, n-hexane, and n-propanol”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **12**:9 (1980), págs. 891-896. DOI: 10.1016/0021-9614(80)90035-X (vid. págs. 257, 258).
- [192] J. PELETEIRO, D. GONZÁLEZ-SALGADO, C. A. CERDEIRIÑA y L. ROMANI. “Isobaric heat capacities, densities, isentropic compressibilities and second-order excess derivatives for (1-propanol + n-decane)”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **34**:4 (2002), págs. 485-497. DOI: 10.1006/jcht.2001.0924 (vid. págs. 257, 258).
- [193] G C BENSON y P J D'ARCY. “Excess isobaric heat capacities of some binary mixtures: (a C5-alkanol + n-heptane) at 298.15 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **18**:5 (1986), págs. 493-498. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90099-6 (vid. págs. 257, 258).
- [194] N. NICHOLS y I. WADSÖ. “Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds 3. Some benzene derivatives in aqueous solution”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **7**:4 (1975), págs. 329-336. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90169-X (vid. págs. 257, 258).
- [195] R PÁRAMO, J A GONZÁLEZ, I GARCÍA DE LA FUENTE, C CASANOVA y J C COBOS. “Thermodynamics of mixtures containing amines. XVI. of 1-butanol, 1-octanol or 1-decanol + benzylamine systems at (298.15, 308.15, 318.15 and 333.15) K”. En: *Thermochimica Acta* **600**: (2015), págs. 110-115. DOI: 10.1016/j.tca.2014.10.018 (vid. págs. 257, 258).

Referencias del Capítulo 7 - Estudio de los Resultados Experimentales

- [13] A CHELKOWSKI. *Dielectric physics. Studies in physical and theoretical chemistry 9*. Amsterdam: Elsevier, 1980. 396 págs. (vid. págs. 23, 275, 277).
- [22] R H STOKES. “Dielectric constants and molar polarizations of cycloalkanes, benzene, n-hexane, and carbon tetrachloride in the range 278 to 343 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **5**:3 (1973), págs. 379-385 (vid. págs. 65, 66, 289).
- [140] A D'APRANO y I D DONATO. “Dielectric polarization and polarizability of 1-pentanol+n-octane mixtures from static dielectric constant and refractive index data at 0,25 and 45 °C”. En: *Journal of Solution Chemistry* **19**:9 (1990), págs. 883-892. DOI: 10.1007/BF00653073 (vid. págs. 182, 183, 271, 278, 289, 296).
- [167] K M SUMER y A R THOMPSON. “Refraction, dispersion, and densities for methanol solutions of benzene, toluene, aniline, and phenol”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **12**:4 (1967), págs. 489-493. DOI: 10.1021/je60035a007 (vid. págs. 207, 208, 269, 273).
- [175] I MOZO, I GARCÍA DE LA FUENTE, J A GONZÁLEZ y J C COBOS. “Densities, Excess Molar Volumes, Speeds of Sound at (293.15, 298.15, and 303.15) K and Isentropic Compressibilities at 298.15 K for 1-Butanol, 1-Pentanol, or 1-Hexanol + Dibutylether Systems”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **53**:3 (2008), págs. 857-862. DOI: 10.1021/je7005727 (vid. págs. 233, 234, 298, 300).
- [177] S SINGH, M AZNAR y N DEENADAYALU. “Densities, speeds of sound, and refractive indices for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulphate ionic liquid with alcohols at T = (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **57**: (2013), págs. 238-247. DOI: 10.1016/j.jct.2012.08.030 (vid. págs. 233, 234, 289).
- [182] W-L WENG, L-T CHANG y I-M SHIAH. “Viscosities and Densities for Binary Mixtures of Benzylamine with 1-Pentanol, 2-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 3-Methyl-1-butanol, and 3-Methyl-2-butanol”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **44**:5 (1999), págs. 994-997. DOI: 10.1021/je990031d (vid. págs. 233, 234, 272).
- [196] L SEGADE, J JIMÉNEZ DE LLANO, M DOMÍNGUEZ-PÉREZ, O CABEZA, M CABANAS y E JIMÉNEZ. “Density, Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T = 298.15 K”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **48**:5 (2003), págs. 1251-1255. DOI: 10.1021/je034053i (vid. pág. 271).

- [197] E RILO, S FREIRE, L SEGADÉ, O CABEZA, C FRANJO y E JIMÉNEZ. “Surface tensions, densities and refractive indexes of mixtures of dibutyl ether and 1-alkanol at T=298.15 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **35**:5 (2003), págs. 839-850. DOI: 10.1016/S0021-9614(03)00027-2 (vid. pág. 272).
- [198] A KUMAR NAIN. “Deviations in refractive indices and applicability of mixing rules in aniline + alkanol binary mixtures at different temperatures”. En: *Physics and Chemistry of Liquids* **48**:1 (2010), págs. 41-49. DOI: 10.1080/00319100802641815 (vid. pág. 273).
- [199] A Kumar NAIN. “Densities and Volumetric Properties of Binary Mixtures of Aniline with 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methyl-1-Propanol, and 2-Methyl-2-Propanol at Temperatures from 293.15 to 318.15 K”. En: *International Journal of Thermophysics* **28**:4 (2007), págs. 1228-1244. DOI: 10.1007/s10765-007-0204-0 (vid. pág. 274).
- [200] M A SALEH, M ALAUDDIN y S BEGUM. “Excess Molar Volume of 1-propanol + aniline, + N-methylaniline, + N,N-dimethylaniline”. En: *Physics and Chemistry of Liquids* **39**:4 (2001), págs. 453-464. DOI: 10.1080/00319100108031676 (vid. pág. 274).
- [201] N G TSIERKEZOS, M M PALAIOLOGOU y I E MOLINOU. “Densities and Viscosities of 1-Pentanol Binary Mixtures at 293.15 K”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **45**:2 (2000), págs. 272-275. DOI: 10.1021/je9902138 (vid. pág. 274).
- [202] R CLAUSIUS. *Die Mechanische Behandlung der Electricität*. Springer-Verlag, 1879. 364 págs. (vid. pág. 275).
- [203] O F MOSSOTTI. *Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso*. Vol. 24. 2. Modena: Società Italiana delle Scienze, 1846 (vid. pág. 275).
- [204] P DEBYE. *Polar Molecules*. Re Issue edition. Dover, 1929. 172 págs. (vid. pág. 275).
- [205] L ONSAGER. “Electric Moments of Molecules in Liquids”. En: *Journal of the American Chemical Society* **58**:8 (1936), págs. 1486-1493. DOI: 10.1021/ja01299a050 (vid. pág. 275).
- [206] J G KIRKWOOD. “The Dielectric Polarization of Polar Liquids”. En: *The Journal of Chemical Physics* **7**:10 (1939), pág. 911. DOI: 10.1063/1.1750343 (vid. pág. 275).
- [207] J G KIRKWOOD. “Molecular Distribution in Liquids”. En: *The Journal of Chemical Physics* **7**:10 (1939), pág. 919. DOI: 10.1063/1.1750344 (vid. pág. 275).

- [208] H FRÖHLICH. “Theory of dielectric constant and energy loss in solids and liquids”. En: *Journal of the Institution of Electrical Engineers - Part I: General* **91**:48 (1944), págs. 456-463. DOI: 10.1049/ji-1.1944.0118 (vid. pág. 275).
- [209] H FRÖHLICH. “General theory of the static dielectric constant”. En: *Transactions of the Faraday Society* **44**: (1948), págs. 238-243 (vid. pág. 275).
- [210] H FRÖHLICH. *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Clarendon Press, 1949. 198 págs. (vid. pág. 275).
- [211] C J F BÖTTCHER. *Theory of Electric Polarization, Vol. 1: Dielectrics in Static Fields*. 2nd Revised edition. Amsterdam, New York: Elsevier Science, 1973. 378 págs. (vid. pág. 275).
- [212] C J F BÖTTCHER y P BORDEWIJK. *Theory of Electric Polarization, Vol. 2: Dielectrics in Time-Dependent Fields*. 2 edition. Amsterdam ; New York: Elsevier Science, 1980. 562 págs. (vid. págs. 275, 277).
- [213] G G RAJU. *Dielectrics in Electric Fields*. CRC Press, 2003. 597 págs. (vid. pág. 275).
- [214] H. T FRENCH, M KOSHNA y K. N MARSH. “Dielectric constants and apparent dipole moments of (butan-1-ol or butan-2-ol + cyclohexane) at 298.15 and 318.15 K and of (2-methylpropan-2-ol + cyclohexane) at 299.15 and 318.15 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **20**:10 (1988), págs. 1175-1182. DOI: 10.1016/0021-9614(88)90100-0 (vid. págs. 277, 278).
- [215] M EL-HEFNAWY, K SAMESHIMA, T MATSUSHITA y R TANAKA. “Apparent Dipole Moments of 1-Alkanols in Cyclohexane and n-Heptane, and Excess Molar Volumes of (1-Alkanol + Cyclohexane or n-Heptane) at 298.15 K”. En: *Journal of Solution Chemistry* **34**:1 (2005), págs. 43-69. DOI: 10.1007/s10953-005-2072-1 (vid. págs. 277, 278, 293).
- [216] T AVRAAM, G MOUMOUZIAS y G RITZOULIS. “A Study on Excess Volumes and Dielectric Properties in the γ -Butyrolactone + p-Xylene System at Various Temperatures”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **43**:1 (1998), págs. 51-54. DOI: 10.1021/je9701487 (vid. págs. 277, 284, 289).
- [217] M EL-HEFNAWY y R TANAKA. “Density and Relative Permittivity for 1-Alkanols + Dodecane at 298.15 K”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **50**:5 (2005), págs. 1651-1656. DOI: 10.1021/je050116g (vid. pág. 277).
- [218] C MOREAU y G DOUHÉRET. “Thermodynamic and physical behaviour of water + acetonitrile mixtures. Dielectric properties”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **8**:5 (1976), págs. 403-410. DOI: 10.1016/0021-9614(76)90060-4 (vid. págs. 277, 284).

- [219] J C R REIS y T P IGLESIAS. “Kirkwood correlation factors in liquid mixtures from an extended Onsager–Kirkwood–Fröhlich equation”. En: *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**:22 (2011), págs. 10670-10680. DOI: 10.1039/C1CP20142E (vid. págs. 277, 279, 296).
- [220] W DANNHAUSER y L W BAHE. “Dielectric Constant of Hydrogen Bonded Liquids. III. Superheated Alcohols”. En: *The Journal of Chemical Physics* **40**:10 (1964), págs. 3058-3066. DOI: 10.1063/1.1724948 (vid. pág. 278).
- [221] C P SMYTH. *Dielectric Behavior and Structure: Dielectric Constant and Loss, Dipole Moment, and Molecular Structure*. 1st edition. McGraw-Hill, 1955. 441 págs. (vid. pág. 278).
- [222] G RITZOULIS y A FIDANTS. “Relative Permittivities, Refractive Indices, and Densities for the Binary Mixtures N,N'-Dimethylacetamide with Methanol, Ethanol, 1-Butanol, and 2-Propanol at 298.15 K”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **45**:2 (2000), págs. 207-209. DOI: 10.1021/je990116e (vid. pág. 284).
- [223] P SCHIEBENER, J STRAUB, J M H Levelt SENGERS y J S GALLAGHER. “Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density”. En: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **19**:3 (1990), págs. 677-717. DOI: 10.1063/1.555859 (vid. pág. 289).
- [224] Á PIÑEIRO, P BROCOS, A AMIGO, M PINTOS y R BRAVO. “Refractive Indexes of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with 1-Alkanols at 25degC and Temperature Dependence of n and ρ for the Pure Liquids”. En: *Journal of Solution Chemistry* **31**:5 (2002), págs. 369-380. DOI: 10.1023/A:1015807331250 (vid. pág. 289).
- [225] F X POWELL y D R LIDE. “Improved Measurement of the Electric-Dipole Moment of the Hydroxyl Radical”. En: *The Journal of Chemical Physics* **42**:12 (1965), pág. 4201. DOI: 10.1063/1.1695920 (vid. pág. 292).
- [226] A CHMIELEWSKA, M ZÜRADA, K KLIMASZEWSKI y A BALD. “Dielectric Properties of Methanol Mixtures with Ethanol, Isomers of Propanol, and Butanol”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **54**:3 (2009), págs. 801-806. DOI: 10.1021/je800593p (vid. pág. 293).
- [227] Y UOSAKI, K ITO, M KONDO, S KITAURA y T MORIYOSHI. “Effect of Pressure on the Static Relative Permittivities of Alkan-1-ols at 298.15 K”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **51**:5 (2006), págs. 1915-1921. DOI: 10.1021/je060248p (vid. pág. 293).
- [228] V ALONSO, J A GONZÁLEZ, I GARCÍA DE LA FUENTE y J C COBOS. “Dielectric and refractive index measurements for the systems 1-pentanol + octane, or + dibutyl ether or for dibutyl ether + octane at different temperatures”. En: *Thermochimica Acta* **543**: (2012), págs. 246-253. DOI: 10.1016/j.tca.2012.05.036 (vid. pág. 294).

- [229] V ALONSO, J A GONZÁLEZ, I GARCÍA DE LA FUENTE y J C COBOS. “Dielectric and refractive index measurements for the systems 1-pentanol + 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane, or for 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane + octane at (293.15–303.15) K”. En: *Thermochimica Acta* **551**: (2013), págs. 70-77. DOI: 10.1016/j.tca.2012.10.024 (vid. pág. 294).
- [230] E JIMÉNEZ, L SEGADE, C FRANJO, M M PIÑEIRO y M I PAZ ANDRADE. “Experimental and predicted excess molar volumes and excess molar enthalpies for di-n-butyl ether + 1-propanol + n-octane at 298.15 and 308.15 K”. En: *Fluid Phase Equilibria* **179**:1–2 (2001), págs. 363-383. DOI: 10.1016/S0378-3812(00)00512-4 (vid. págs. 298, 300).
- [231] L ANDREOLI-BALL, L M TREJO, M COSTAS y D PATTERSON. “Excess volumes of mixtures of glymes with normal, branched and cyclic alkanes”. En: *Fluid Phase Equilibria* **147**:1–2 (1998), págs. 163-180. DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00246-5 (vid. págs. 298, 300).
- [232] T P IGLESIAS, J L LEGIDO, L ROMANÍ, J PELETEIRO y M I PAZ ANDRADE. “Dielectric permittivities, densities, and excess molar volumes of $\{x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3 + (1-x)(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_v\text{OH}\}$ ($v = 2$ to 4) at the temperature 298.15 K”. En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **25**:11 (1993), págs. 1325-1332. DOI: 10.1006/jcht.1993.1133 (vid. págs. 298, 300).
- [233] M E FERREYRA DE RUIZ HOLGADO, C R DE SCHAEFER y E L ARANCIBIA. “Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Polyethylene Glycol 350 Monomethyl Ether with n-Butanol and n-Pentanol and Tetraethylene Glycol Dimethyl Ethers with n-Propanol, n-Butanol, and n-Pentanol from 278.15 K to 318.15 K”. En: *Journal of Chemical & Engineering Data* **47**:2 (2002), págs. 144-148. DOI: 10.1021/je010182s (vid. págs. 298, 300).

Referencias del Capítulo A - Programa Informático de Medida de Permitividades

- [15] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - Operation Manual*. Seventh. 2003 (vid. págs. 30, 55, 304).
- [16] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer - Programming Manual*. Seventh. 2003 (vid. págs. 30, 55, 304).
- [17] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 16452A Liquid Test Fixture - Operation and Service Manual*. Third. 2000 (vid. págs. 32, 304).