

**D/D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> de los Ángeles Marrero Díaz SECRETARIO/A DEL  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS  
PALMAS DE GRAN CANARIA,**

**CERTIFICA,**

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha.....tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "Determinación de entalpías de mezcla de sistemas muy viscosos usando un ITC y un microcalorímetro de flujo de construcción propia" presentada por el/la doctorando/a D/D<sup>a</sup> Víctor Salmerón Hernández y dirigida por el/la

Doctor/a Manuel Rodríguez de Rivera Rodríguez

Doctor/a José Santiago Matos López

Doctor/a Fabiola Socorro Lorenzo

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 6 del Reglamento para la elaboración, defensa, tribunal y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a ..... de octubre de dos mil quince.





**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

Departamento/Instituto/Facultad DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Programa de doctorado FÍSICA, MATEMÁTICAS, GEOLOGÍA Y CLIMA

Título de la tesis

DETERMINACIÓN DE ENTALPÍAS DE MEZCLA DE SISTEMAS MUY VISCOSOS USANDO UN ITC Y UN MICROCALORÍMETRO DE FLUJO DE CONSTRUCCIÓN PROPIA

Tesis Doctoral presentada por D/D<sup>a</sup> VÍCTOR SALMERÓN HERNÁNDEZ

Dirigida por el Dr/a. D/D<sup>a</sup> MANUEL RODRÍGUEZ DE RIVERA

Codirigida por el Dr/a. D/D<sup>a</sup> JOSÉ SANTIAGO MATOS LÓPEZ

Codirigida por el Dr/a. D/D<sup>a</sup> FABIOLA SOCORRO LORENZO

El/la Director/a,

El/la Codirector/a

El/la Codirector/a

El/la Doctorando/a,

(firma)

(firma)

(firma)

(firma)

Las Palmas de Gran Canaria, a \_\_\_\_\_ de octubre de 2015



# TESIS DOCTORAL

---

## **Determinación de entalpías de mezcla de sistemas muy viscosos usando un ITC y un microcalorímetro de flujo de construcción propia**

---

PROGRAMA DE DOCTORADO:  
*FÍSICA, MATEMÁTICAS, GEOLOGÍA Y CLIMA*

Víctor Salmerón Hernández



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Física



## **Dedicatoria**

A mis padres, hermana y sobrina

A mi pareja

Gracias por vuestro apoyo





## **Agradecimientos**

- A mis tutores de tesis, D. Manuel Rodríguez de Rivera, D. José Santiago Matos López y D<sup>a</sup> Fabiola Socorro Lorenzo por guiar mis pasos como investigador en este trabajo.
- Al profesor D. Luis Darías Acosta por su colaboración en la medición de las propiedades físicas de los líquidos puros.
- A la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, en especial al Departamento de Física.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción a la calorimetría isoterma y objeto de investigación.....	2
1.2 Descripción de los sistemas y metodología experimental .....	4
1.2.1 Calorímetro isoterma de titulación (ITC) .....	5
1.2.2 Microcalorímetro isoterma de flujo (FM) .....	7
1.2.3 Resultados experimentales y conclusiones.....	12
<b>2. MÉTODOS EXPERIMENTALES APLICADOS CON EL ITC Y EL FM.....</b>	<b>13</b>
2.1 Isothermal Titration Calorimeter (ITC TAM2277-204/2250) .....	13
2.1.1 Descripción del método experimental y principio de funcionamiento. ....	13
2.1.2 Determinación de las entalpías de mezcla y ecuación de Tian .....	18
2.1.3 Calibración eléctrica y química.....	31
2.1.3.1 Calibración eléctrica .....	31
2.1.3.2 Calibración química .....	32
2.2 Flow Microcalorimeter (FM) .....	36
2.2.1 Principio de funcionamiento .....	36
2.2.2 Descripción del sistema experimental .....	37
2.2.3 Control de temperatura .....	43
2.2.3.1 Esquema .....	43
2.2.3.2 Identificación.....	44
2.2.3.3 Simulación .....	47
2.2.4 Determinación de las entalpías de mezcla y ecuación de Tian .....	51
2.2.5 Calibración eléctrica y química.....	53
2.2.5.1 Calibración eléctrica .....	53
2.2.5.2 Calibración química y efecto de la inyección .....	55
<b>3. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES. RESULTADOS Y CORRELACIONES.....</b>	<b>68</b>
3.1 Elección de los sistemas binarios. Criterios.....	68
3.2 Componentes puros .....	70
3.2.1 Características de los productos puros .....	70
3.2.2 Determinación de la densidad .....	73
3.2.3 Determinación de la viscosidad dinámica .....	74



3.2.4 Propiedades físicas de los compuestos puros.....	76
3.3 Mezclas binarias. Entalpías molares de exceso.....	77
3.3.1 Determinación de las entalpías molares de exceso .....	78
3.3.1.1 Resultados experimentales con el ITC.....	78
3.3.1.1.1 Sistema formamida (1) + agua (2) .....	78
3.3.1.1.2 Sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2) .....	81
3.3.1.1.3 Sistemas 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) .....	85
3.3.1.1.4 Sistemas 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) .....	90
3.3.1.1.5 Sistemas N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2).....	94
3.3.1.1.6 Sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2) .....	98
3.3.1.2 Resultados experimentales con el FM .....	102
3.3.1.2.1 Sistema formamida (1) + agua (2) .....	103
3.3.1.2.2 Sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2) .....	104
3.3.1.2.3 Sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2) .....	107
3.3.2 Correlaciones entre datos ( $X$ , $H^E$ ) y representación .....	109
3.3.2.1 Resultados experimentales con el ITC.....	109
3.3.2.1.1 Sistema formamida (1) + agua (2) .....	112
3.3.2.1.2 Sistema formamida (1) + 1,2-dioles (2) .....	113
3.3.2.1.3 Sistema 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2).....	114
3.3.2.1.4 Sistema 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2).....	115
3.3.2.1.5 Sistema N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2) .....	116
3.3.2.1.6 Sistema agua (1) + 1,2-dioles (2) .....	117
3.3.2.2 Resultados experimentales con el FM .....	118
3.3.2.2.1 Sistema formamida (1) + agua (2) .....	118
3.3.2.2.2 Sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2) .....	119
3.3.2.2.3 Sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2) .....	120
3.4. Comparación entre los datos entalpías de exceso – composición de este trabajo y los debidos a otros autores .....	121
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>127</b>
• Conclusiones relativas a las medidas con el ITC.....	127
• Conclusiones relativas a las medidas con el FM.....	130
• Consideraciones finales.....	132



<b>5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>133</b>
-----------------------------	------------

<b>ANEXO: PROGRAMAS UTILIZADOS .....</b>	<b>142</b>
--	------------

A.1 Programa de medidas ITC .....	142
-----------------------------------	-----

A.2 Programa de medidas FM .....	146
----------------------------------	-----

A.3 Programa de análisis de medidas ITC .....	150
---	-----

A.4 Programa de análisis de medidas FM .....	152
--	-----

A.5 Programa de corrección de línea de base.....	154
--	-----

A.6 Programa de identificación de funciones de transferencia .....	155
--	-----

A.6.1 Algoritmo de iteración para la identificación .....	156
---	-----

A.7 Programa de simulación del control de temperatura .....	157
---	-----





# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

El estudio termodinámico de medios líquidos tiene un gran interés científico e industrial ya que la medición de propiedades físico-químicas, como densidades, entropías, o en nuestro caso, entalpías molares de exceso de diferentes sistemas binarios líquidos, dan como resultado la elaboración de modelos experimentales o bien la verificación del ajuste de los resultados a los modelos teóricos establecidos relacionados con la interacción molecular entre diferentes sustancias líquidas amén de otros campos en la dinámica de fluidos. Igualmente se requiere de este tipo de estudios para la ingeniería de procesos y operaciones relacionadas a la misma.

1

Los sistemas estudiados en el presente trabajo son por una parte los sistemas amida + 1,2-dioles, debido a su casi inexistente tratamiento en la literatura científica, siendo causa de ello la elevada viscosidad de los 1,2-dioles, la cual reduce notablemente la miscibilidad de la serie de sistemas obtenidos, así como los bajos valores de las entalpías molares de exceso de algunos sistemas, hecho que incrementa la incertidumbre de las medidas realizadas. Por otra parte se ha utilizado un sistema de referencia y calibración, como es el caso del sistema formamida + agua [1], que se ha preferido a otra serie de sistemas de referencia común, como son el agua + etanol o ciclohexano + hexano [2], por su mejor miscibilidad y menor inercia química. Los sistemas agua + 1,2-dioles se incluyen también en este trabajo, existiendo, al igual que en el caso del sistema formamida + agua, una mayor cobertura en las publicaciones [3-6], y con el objeto de evaluar comparativamente los resultados de las mismas con los obtenidos en los equipos utilizados en este trabajo.

El método experimental utilizado para determinar las entalpías molares de exceso es la calorimetría isoterma, introducida en el punto 1.1 del presente trabajo. De igual forma se realiza en el capítulo segundo del presente trabajo una revisión a fondo de los instrumentos utilizados para las medidas, que no son otros que un calorímetro isoterma de titulación con agitación continua, en adelante llamado en el texto ITC por sus siglas anglosajonas (*Isothermal Titration Calorimeter*), y un microcalorímetro isoterma de flujo, en adelante llamado en el texto FM por sus siglas anglosajonas (*Flow*

*Microcalorimeter*) así como una descripción y justificación de los métodos de operación de los mismos. Estos tipos de calorímetros, en especial el ITC, son los más utilizados en sus diferentes variantes para la medición de propiedades termodinámicas de sustancias y mezclas.

## 1.1 Introducción a la calorimetría isoterma y objeto de investigación

Las medidas termodinámicas que están tabuladas en los manuales de físico-química suelen ir asociadas a una incertidumbre mayor en relación con otro tipo de medidas experimentales. Las dificultades a la hora de medir magnitudes termodinámicas son considerables y se deben principalmente a que nunca es posible aislar térmicamente de forma completa el proceso que se desea medir ya que en la reproducción del proceso de mezcla se incorporan siempre, en mayor o menor medida, potencias térmicas adicionales, las cuales provienen tanto del exterior como de las sustancias que participan en el proceso sobre el cual se desea medir la magnitud termodinámica en cuestión. El objeto de esta investigación es valorar la capacidad de operación de un ITC comercial y un FM construido en el laboratorio mediante la determinación de las entalpías molares de exceso de sistemas amida + 1,2-dioles y agua + 1,2-dioles, sistemas significativamente viscosos, que aumentan de manera notable la dificultad de las medidas y el casi nulo tratamiento bibliográfico de los sistemas amida + 1,2-dioles le da un carácter novedoso a su estudio.

Según la definición expuesta en 1998 por el ICTAC [7] (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*). “El análisis térmico es el análisis del cambio de una propiedad de una muestra sometida a un régimen de temperatura programado, entendiéndose por muestra una porción de material objeto de estudio, y entendiéndose igualmente por muestra los materiales y el producto resultante de la reacción entre ellos”. Sin embargo, esta definición se puede ampliar incluyendo tanto a la técnica como al procedimiento de medida, luego cubre ambos aspectos: la medida del

cambio en una propiedad de la muestra (técnica) y la evaluación e interpretación de los valores medidos (procedimiento de investigación).

Existen multitud de técnicas termoanalíticas que miden diferentes parámetros en una muestra, todas ellas con el fin de definir o calcular una serie de magnitudes termodinámicas en un proceso y sus aplicaciones son también muy variadas y se sitúan en distintos campos de la ciencia, como son la física, química, biología, farmacia y medicina [8-11]. En nuestro caso las magnitudes a determinar son las entalpías molares de exceso. La tabla 1.1 muestra una lista de técnicas termoanalíticas.

**Tabla 1.1** Lista de técnicas termoanalíticas con sus respectivos parámetros de medida.

<b>TÉCNICA TERMOANALÍTICA</b>	<b>PARÁMETRO MEDIDO</b>
Termogravimetría	Masa de la muestra
Análisis térmico diferencial	Diferencia de temperaturas entre la muestra y una muestra de referencia
Calorimetría diferencial de barrido	Diferencia en el flujo de calor entre la muestra y una muestra de referencia
Calorimetría isoterma	Flujo de calor desarrollado en la muestra
Análisis termomecánico	Dimensión o propiedad mecánica de la muestra
Termomanometría	Presión ejercida por la muestra
Termoelectrometría	Propiedad eléctrica de la muestra
Termomagnetometría	Propiedad magnética de la muestra
Termooptometría	Propiedad óptica de la muestra

Una clasificación estandarizada para las técnicas y calorímetros utilizados puede encontrarse en el trabajo de *Hansen* [12] y para el caso que nos ocupa en el presente trabajo (véase tabla 1.1), la técnica termoanalítica desarrollada es la calorimetría isoterma, donde, en calorímetros por conducción de calor que evalúan un mismo proceso de formas diferentes (mixture by titration, mixture by flow), el parámetro



medido es el calor de mezcla de un sistema binario de líquidos puros. El calor o energía térmica intercambiada en el proceso se mide, como es natural, de manera indirecta mediante el análisis de la variación de la fuerza electromotriz (fem) de unas termopilas adecuadas a tal uso. La exactitud de las medidas realizadas en los calorímetros isotermos por conducción del calor está directamente relacionada con la constancia de la temperatura del termostato, dependiendo de ella también las propiedades físico-químicas de los líquidos. Por ello las medidas termodinámicas se deben determinar para la temperatura programada del termostato, que es en nuestro caso de 298.15 K.

## 1.2 Descripción de los sistemas y metodología experimental

Se resume en este apartado el trabajo llevado a cabo en el segundo capítulo de este trabajo, es decir, la descripción de los componentes y el diseño de los sistemas experimentales utilizados así como el desarrollo teórico de los modelos utilizados y las medidas y calibraciones necesarias para el correcto funcionamiento de dichos sistemas. Estos no son otros que un calorímetro isoterma de titulación con agitación continua TAM2277-204/2250 (ITC) y el microcalorímetro isoterma de flujo construido en el laboratorio (FM). El uso del ITC se ha empleado paralelamente al desarrollo del FM, con objeto de estudiar los problemas asociados a las medidas con el mismo y que los resultados obtenidos con el ITC sirvan como referencia para una comparación con los resultados obtenidos con el FM.

Para cada uno de los calorímetros objetos de estudio se expone una descripción constructiva de los mismos así como de los aparatos de medida asociados a estos con sus respectivas resoluciones. Seguidamente se numeran y desarrollan las formas posibles de análisis para los resultados obtenidos en los calorímetros, que se basan siempre en el tratamiento de la señal calorimétrica obtenida. En este segundo capítulo se expone el marco teórico de la ecuación de Tian, sobre la cual se asume un modelo de un solo dominio tanto para el ITC como para el FM, desarrollándose y justificándose teórica y experimentalmente la forma de análisis elegida para cada uno de ellos. Se

llevan a cabo además, identificaciones de las funciones de transferencia de diferentes señales de entrada y salida, tal que tenemos la siguiente expresión:

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{K \prod_{i=1}^z (s - s_i^*)}{\prod_{i=1}^p (s - s_i)} = \frac{K \prod_{i=1}^z (1 + \tau_i^* s)}{\prod_{i=1}^p (1 + \tau_i s)}$$

5

Donde  $U(s)$  e  $Y(s)$  son las funciones de entrada y salida respectivamente,  $K$  ( $K W^{-1}$ ) es la ganancia de la función de transferencia,  $\tau_i^*$  ( $s$ ) es la inversa del cero cambiada de signo ( $\tau_i^* (s) = -1/s_i^*$ ) y  $\tau_i$  ( $s$ ) las constantes de tiempo ( $\tau_i (s) = -1/s_i$ ).

### 1.2.1 Calorímetro isoterma de titulación (ITC)

El caso del ITC tiene dos modos de operación según la secuencia de las inyecciones (cortas o largas en el tiempo), siendo la primera una serie de inyecciones con un periodo de tiempo adecuado calculando la energía de mezcla mediante la integración de la curva calorimétrica, y la segunda una inyección única y continua de líquido calculando posteriormente la potencia disipada en la mezcla mediante una deconvolución de la señal calorimétrica. En el apartado 2.1.2 del presente trabajo se describe la formulación teórica y la justificación del uso, en nuestro caso, del primer modo de operación.

Una vez expuesta la forma de medir y el análisis a aplicar para el caso del ITC se lleva a cabo la identificación de la FT (véase apartado 2.1.2) y es necesario realizar la calibración correspondiente del mismo (véase apartado 2.1.3). Aún tratándose de un calorímetro comercial es necesaria dicha calibración ya que el fabricante sólo proporciona una sensibilidad eléctrica aproximada del mismo. Así pues se requieren dos tipos de calibración, la eléctrica y la química. Las calibraciones eléctricas son siempre necesarias para verificar el buen funcionamiento de este tipo de calorímetro, siendo



habitual su realización antes y después de las inyecciones de líquido, estando el valor de la sensibilidad obtenida normalmente un poco por encima del obtenido en las calibraciones químicas, y siendo éste último el utilizado para los cálculos de las entalpías molares de exceso.

6

Para el caso del ITC, la calibración eléctrica se realiza mediante tres disipaciones de distinta potencia (10, 20 y 30 mW), cuyo análisis por integración de la curva nos permite calcular la sensibilidad eléctrica. Se realizaron las disipaciones durante un intervalo de tiempo de 300 s obteniéndose un valor promedio de  $400.80 \text{ mV W}^{-1}$  y una desviación típica de  $0.27 \text{ mV W}^{-1}$ . Por otra parte, la sensibilidad química viene tomada del trabajo previo de *Rodríguez de Rivera y Socorro* [13] que indica un valor de  $391 \pm 8.9 \text{ mV W}^{-1}$  con calibraciones realizadas con los sistemas binarios agua + etanol y ciclohexano + benceno. La correspondiente calibración química y verificación de la validez de este resultado para el ITC ha sido adicionalmente realizada en este trabajo con el sistema formamida + agua, tomando como referencia los resultados obtenidos por *Zaichikov y Golubinskii*. [1]. La comparación de los valores obtenidos experimentalmente con los valores de referencia nos indica los errores relativos cometidos, siendo en la mayor parte de las fracciones molares aceptables [14], con lo cual se acepta el valor tomado de *Rodríguez de Rivera y Socorro* [13].

Las mediciones de entalpías molares de exceso realizadas con el ITC conllevan problemas diferentes a los encontrados con el FM, ya que al tratarse de un calorímetro con agitación incorporada, presenta mejores condiciones para la mezcla de los líquidos que en el caso de este último. Sin embargo, problemas inherentes al flujo de inyección y de las fracciones molares en la fase líquida de la mezcla han sido descritos junto con las soluciones adoptadas en el capítulo cuarto del presente trabajo.

La forma de inyección de los líquidos en el ITC se ha hecho de forma discontinua obteniendo para cada medida una serie de picos en la señal calorimétrica para cuyo análisis se integra la curva de la señal calorimétrica y se divide



posteriormente por la sensibilidad química calibrada (véase apartado 2.1.2). Éste es el método idóneo para tratar este tipo de señales donde se produce un cambio constante en la concentración de los líquidos en la célula de inyección y no se alcanza un estado estacionario. Cada integral de cada pico en la señal dividida entre la sensibilidad química calibrada implica una disipación energética parcial de forma que para el cálculo de la entalpía molar de exceso a cada fracción molar es necesario obtener un valor de energía acumulada de las disipaciones anteriores hasta la que se esté analizando en ese momento, dividiendo el resultado entre el número total de moles de cada componente existentes en la mezcla. Todas las medidas analizadas mediante una integración de la curva calorimétrica requieren de una importante estabilidad en la línea de base, y he aquí el importante papel del control de temperatura, tanto en el ITC como en el FM, así como del aislamiento térmico del calorímetro. En el caso del ITC el baño termostático en el que se encuentra inmersa la célula de mezcla le permite una estabilidad térmica con oscilaciones inferiores a 1 mK que se traducen en oscilaciones de la señal calorimétrica inferiores a 1  $\mu\text{V}$ . Sin embargo, existen algunos sistemas que, a determinadas concentraciones y debido sus propiedades físico-químicas, no mantienen la estabilidad de la línea de base tras la inyección, lo cual indica que siguen reaccionando tras el periodo de inyección previsto, tras el cual, la línea de base debería retornar rápidamente al nivel estacionario previo a la inyección. Ejemplo de este tipo de sistemas es el constituido por formamida + 1,2-etanodiol, donde las potencias disipadas en la mezcla son pequeñas y se hacen por tanto más notables los efectos de la agitación debido al cambio en las propiedades físico-químicas del sistema en cada fracción molar. Este problema puede ser resuelto mediante la aplicación de un filtro derivativo que corrija estas desviaciones de la línea de base, grandes en relación a la señal calorimétrica obtenida [15], tal como se describirá más adelante.

### 1.2.2 Microcalorímetro isoterma de flujo (FM)

El FM se ha construido mediante el montaje de la célula de mezcla, hecha de oro de 24 quilates, con objeto de no reaccionar químicamente con los diversos líquidos utilizados en los sistemas estudiados, entre las termopilas encargadas de medir la señal

calorimétrica. Asimismo éstas se encuentran sujetas mediante una serie de placas de aluminio solidarias a la base del bloque calorimétrico. La entrada de los líquidos en la célula de mezcla se produce por la parte superior recorriendo los laterales del interior de la misma para adquirir en la medida de lo posible la temperatura de la mezcla y estando la salida por la parte superior. En uno de los lados exteriores de la célula se encuentra la resistencia de calibración y la Pt-100 encargada de medir la temperatura en la misma. El bloque calorimétrico es de cobre y alrededor del cual se encuentran enrollados los serpentines de teflón de los líquidos previo a su entrada en el bloque calorimétrico. Esto se hace así de manera que los líquidos adquieran en la medida de lo posible la temperatura exterior del bloque calorimétrico, que es la que se controla a 298.15 K.

Dado que se trata de un calorímetro isoterma, el control de temperatura y el aislamiento térmico son partes fundamentales del mismo. El control de temperatura lo realiza un programa específicamente diseñado en MATLAB de forma que se ha programado según un control PI con una oscilación máxima en el estado estacionario inferior a los 2 mK. Por otra parte el bloque calorimétrico está recubierto de Armaflex® y a todo el conjunto a su vez está encerrado en un cajón de poliestireno expandido, sellando con cinta aislante todas las posibles entradas de aire. La temperatura de la cámara es necesario que se encuentre por debajo de la temperatura de operación del calorímetro y es más difícil de controlar debido a que es mantenida en un intervalo de 20-21 °C mediante un aparato de aire acondicionado acoplado a un controlador de temperatura adosado en la pared de la sala opuesta al calorímetro.

Dado que no se puede controlar ni actuar directamente sobre la válvula del sistema de refrigeración de la cámara, sólo se puede activar y desactivar el compresor en función de la temperatura medida y ésta sufrirá fuertes oscilaciones, dependiendo de cuando esté funcionando el compresor del aire acondicionado y de la circulación de aire en la cámara. Por ello se ha colocado el termómetro encargado del control a una zona opuesta a la colocación del aire para garantizar la homogeneidad de temperatura de la cámara. Hay que tener en cuenta que durante las medidas existen multitud de aparatos electrónicos constantemente desprendiendo calor y cuyo funcionamiento puede verse

alterado ante un incremento de temperatura, siendo ésta otra causa importante que requiere la refrigeración continua de la cámara.

El control de temperatura en el FM se ha llevado a cabo mediante un controlador PI (PID con  $k_D = 0$ ), cuya ecuación es la siguiente:

$$\Delta W_{PID}(t) = k_p \varepsilon + k_I \int \varepsilon dt + k_D \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.1)$$

Siendo en la Ec. 1.1  $\Delta W_{PID}$  (W) la potencia de calefacción dada por el controlador,  $k_p$ ,  $k_I$  y  $k_D$  los coeficientes proporcional, integral y diferencial respectivamente y  $\varepsilon$  la diferencia de temperatura entre el termostato y la establecida para el control de temperatura.

Los parámetros de control utilizados para el FM han sido  $k_p = 5 \text{ W K}^{-1}$ ,  $k_I = 5 \times 10^{-3} \text{ W K}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_D = 0$ , resultando estos eficientes en todo el rango de medidas termodinámicas realizadas con el calorímetro, sin sobreoscilaciones significativas en el estado transitorio y con oscilaciones inferiores a los 2 mK en el estado estacionario. Por otra parte, se ha realizado también una simulación del control de temperatura para validar los parámetros obtenidos experimentalmente mediante el modelo teórico de la ecuación expuesta para el PI. Para ello ha sido necesaria la identificación de la función de transferencia (FT) del FM mediante la convolución de la señal de salida (diferencia de temperatura respecto al termostato) frente a la potencia de la resistencia de calibración, obteniéndose una FT de tres polos y un cero, junto con la ganancia y cuya ecuación y valores de parámetros son los siguientes:

$$\frac{\Delta T(s)}{\Delta W(s)} = \frac{K(1 + \tau_1^* s)}{(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s)(1 + \tau_3 s)} \quad (1.2)$$

Siendo en la Ec. 1.2,  $\Delta T(s)$  y  $\Delta W(s)$  las transformadas de Laplace de la diferencia de temperatura del termostato respecto al controlador y de la potencia de calefacción dada por el controlador respectivamente,  $K$  ( $\text{K W}^{-1}$ ) la ganancia de la FT,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  y  $\tau_1^*$  (s) las constantes de tiempo de la FT.

**Tabla 1.2** Resultados obtenidos en la identificación de la FT cuya entrada es variación de potencia disipada por la resistencia de calefacción  $\Delta W(s)$  y la salida es la diferencia de temperatura de la célula respecto al termostato  $\Delta T(s)$ , siendo  $K$  la ganancia de la FT,  $\tau_1$ ,  $\tau_2, \tau_3$  y  $\tau_1^*$  las constantes de tiempo de la FT

$K$ ( $\text{K W}^{-1}$ )	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$\tau_1^*$ (s)
32.34	10672	416	20	488

Todos estos parámetros obtenidos en la identificación de la FT han sido incorporados al cálculo de la simulación con resultados satisfactorios bajo los siguientes límites de operación:

Sobreoscilación máxima en el estado transitorio: 0.2 K (Obtenida: 0.1465 K)

Oscilación máxima en el estado estacionario: 2 mK

Tiempo máximo de establecimiento: 10500 s (Obtenido: 6457.5 s)

Una vez construido el calorímetro se ha procedido a realizar las pruebas y calibraciones pertinentes, tomando como referencia el trabajo de *Socorro y Rodríguez de Rivera* [16] para evaluar el correcto funcionamiento del mismo. Las calibraciones eléctricas se han realizado mediante disipaciones Joule al principio y final de medidas de prueba obteniendo resultados homogéneos y satisfactorios con una sensibilidad media de  $191.43 \text{ mV W}^{-1}$  y desviación típica de  $0.58 \text{ mV W}^{-1}$ .

Para la calibración eléctrica se ha realizado de nuevo una identificación, en este caso de la señal calorimétrica frente a la potencia disipada por la resistencia de calibración por convolución nuevamente y resultando en una FT de dos polos y ningún cero. Como es de esperar este valor es similar al obtenido para la calibración química del FM, realizada en régimen estacionario de la señal calorimétrico. Esto va perfectamente acorde, tanto experimentalmente como a lo esperado de forma teórica según el teorema del valor final *Ogata* [17]. Los resultados obtenidos son los siguientes:

**Tabla 1.3.** Resultados obtenidos en la identificación de la FT cuya entrada es la variación de potencia disipada por la resistencia de calibración y la salida es la variación de la señal calorimétrica, siendo  $K$  la ganancia de la FT,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  y  $\tau_1^*$  las constantes de tiempo de la FT.

$K$ (mV W <sup>-1</sup> )	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$\tau_1^*$ (s)
192.51	98	16	0	78

Por otra parte, la calibración química se ha realizado, al igual que en el caso del ITC, con un sistema patrón de formamida + agua, tomando como referencia para las entalpías molares de exceso los parámetros del ajuste de Redlich - Kister [18] obtenidos en el trabajo de *Zaichikov y Golubinskii* [1] que ha resultado en una sensibilidad química de  $180 \pm 9$  mV W<sup>-1</sup>, tomada en un rango de 0.5 a 2.0  $\mu\text{L s}^{-1}$ , tanto de formamida como de agua, si bien la variación es debida principalmente al efecto de la inyección, que sí es tenido en cuenta en la realidad. Así pues se estudia la dependencia de la sensibilidad del calorímetro con las perturbaciones térmicas ocasionadas por la inyección de los líquidos, obteniéndose que este efecto se puede considerar despreciable para el valor de la sensibilidad [19].

La serie de medidas termodinámicas realizadas con el FM demuestran el buen funcionamiento del mismo para los sistemas cuya inercia y afinidad química es más eficiente, como es el caso del sistema patrón formamida + agua, con errores inferiores al 3 % y aplicando factores de corrección para la temperatura de entrada de los líquidos a la célula de mezcla, los cuales serán de aplicación para el resto de sistemas, según qué líquidos los compongan. Los sistemas formamida + 1,2-dioles y agua + 1,2-dioles no resultan tan eficientes como el sistema patrón por diferentes factores relativos a la mezcla y el resto de sistemas que sí fueron analizadas en el ITC no resultan apropiadas dado el diseño actual del calorímetro. Todos los sistemas que han dado resultados positivos poseen errores inferiores al 5 % tomando como referencia los realizados con el ITC. Dado que en el FM sólo se puede actuar sobre el parámetro de la velocidad de entrada de los flujos, queda pues abierta la posibilidad de estudios respecto a la capacidad de mezcla y mejoras constructivas del calorímetro que permitan un mayor rango de funcionamiento del mismo.

### 1.2.3 Resultados experimentales y conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos han sido analizados y comparados con los de otros autores en el capítulo tercero del presente trabajo. Se han expuesto las tablas de resultados experimentales de entalpías molares de exceso frente a la composición de la mezcla así como las gráficas correspondientes a estos resultados. Los puntos correspondientes a valores  $(x, H^E)$  se han ajustado mediante la ecuación de Redlich y Kister [18] (Ec. 2.20) para el caso de los sistemas amida + 1,2-dioles y mediante la Ec. 3.4 para el caso de los sistemas agua + 1,2-dioles. Por tanto se acompañan dichos resultados de una tabla con los correspondientes parámetros de ajuste de cada sistema estudiado. Por último en el capítulo de conclusiones se hace una reflexión profunda sobre los problemas encontrados y su explicación, tanto en el aspecto constructivo de los calorímetros como en el referente a los resultados experimentales.

**CAPÍTULO 2**

**MÉTODOS**

**EXPERIMENTALES**

**APLICADOS CON EL**

**ITC Y EL FM**





## 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES APLICADOS CON EL ITC Y EL FM

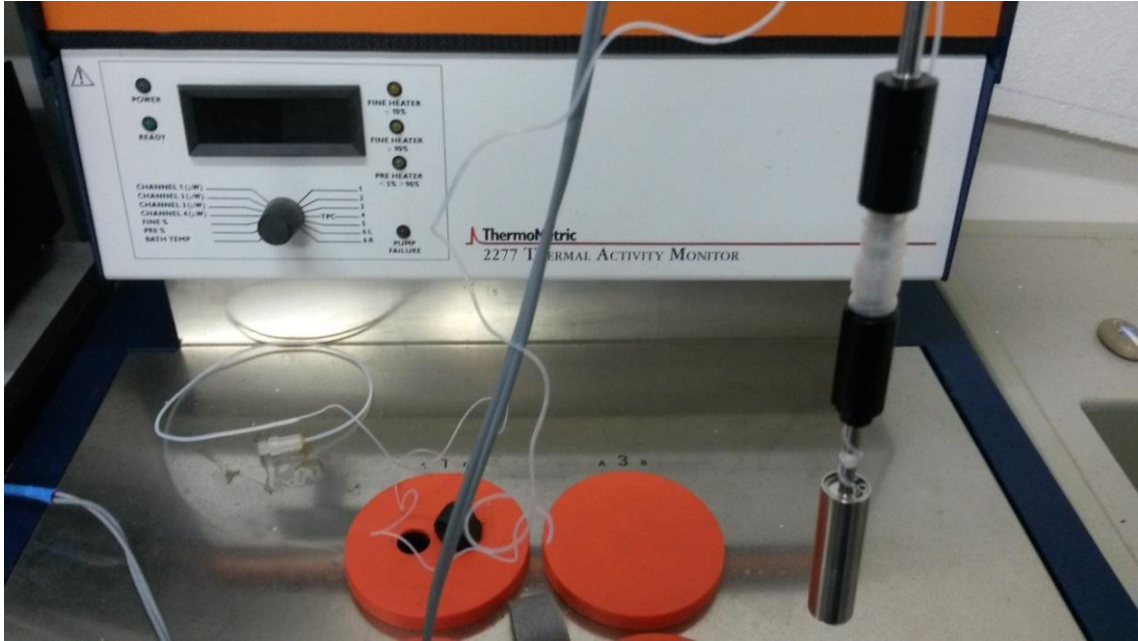
En este capítulo se realizará una descripción detallada de los sistemas experimentales utilizados, estos son el ITC y el FM, así como de la metodología de cálculo empleada para la obtención de las entalpías molares de exceso de los sistemas líquidos estudiados. Igualmente se incluye un apartado dedicado al proceso seguido para el control de temperatura y la calibración de los sistemas.

### 2.1 Isothermal Titration Calorimeter (ITC TAM2277-204/2250)

#### 2.1.1 Descripción del método experimental y principio de funcionamiento.

Uno de los instrumentos más utilizados para la determinación de entalpías molares de exceso de medios líquidos es el ITC, tratándose de un calorímetro por conducción del calor y clasificándose como un calorímetro no adiabático isotermo del grupo 3, según la clasificación sugerida en el trabajo de *Zielenkiewicz* [20], siendo su campo de aplicación muy amplio incluyendo soluciones diluidas en procesos biomoleculares [21, 22], aunque en el caso que ocupa en el presente trabajo se trata de analizar diversos sistemas de líquidos puros de diferentes amidas y agua con 1,2-dioles. Se trata de un calorímetro isotermo por conducción del calor que provee de un amplio rango de usos para medidas de diferentes magnitudes (entalpías de solución, entalpías de dilución, entalpías de reacción en soluciones o entalpías de mezcla).

El instrumento utilizado en particular para este estudio ha sido un ITC TAM2277-204/2250, de Thermometric, descrito en *Rodríguez de Rivera et al.* [23]. El cilindro calorimétrico se encuentra sumergido en un baño termostático TAM2277 que mantiene la temperatura constante con una precisión de  $\pm 1$  mK, en estado estacionario. Todas las medidas expuestas en este trabajo han sido realizadas a  $T = 298.15$  K. El cilindro calorimétrico contiene al sistema de detección en el cual se inserta la célula de mezcla (véase Fig. 2.1), la cual posee una capacidad útil de 2.5 mL. La señal calorimétrica es leída de forma directa por un multímetro digital HP 3457A (resolución de 10 nV).



**Figura 2.1** Imagen del TAM2277-204/2250 en la que se observa a la derecha la lanza con el serpentín de entrada del líquido en la celda, que se encuentra en la parte baja de la misma. En el interior de la célula se encuentra el sistema de agitación con uno de los líquidos en espera del comienzo de la inyección.



**Figura 2.2** Imagen del baño termostático auxiliar Grant LTD 6 (de -20 a 100 °C) que hace de foco frío (22 °C) para la disipación de calor del baño termostático principal TAM2277.

La calibración Joule (eléctrica) se ha llevado a cabo a través de una resistencia de  $50 \Omega$  situada en la base de la célula y cuya alimentación eléctrica viene dada por una fuente de alimentación programable de corriente continua Agilent E3640A. La potencia disipada se determina a cada instante mediante la medida del voltaje en bornes de una resistencia patrón ESI de  $10 \Omega$  dispuesto en serie con la resistencia de calibración Joule. Este voltaje es medido con un multímetro HP3478A (resolución de 100 nV).

El sistema de inyección permite inyectar  $0.0832 \mu\text{L}$  por paso del motor MT-160-250 de Newport, el cual, mediante un tornillo micrométrico, empuja un pistón de una jeringa Hamilton de 50 mL. Programando el número de pasos del motor para cada periodo de muestreo ( $dt = 1 \text{ s}$  para nuestro estudio), podemos obtener el flujo de inyección. Los flujos de inyección utilizados varían de  $0.5 \mu\text{L s}^{-1}$  a  $2.0 \mu\text{L s}^{-1}$ . Para poder asegurar que el líquido inyectado adquiere la temperatura del termostato, se ha dispuesto un serpentín de 1.5 mL de capacidad, dispuesto justo por encima de la célula de mezcla (véase Fig. 2.1). El sistema de agitación, alimentado por una fuente de tensión HP6284A DC (0 a 20 V y 0 a 3 A) nos garantiza una mezcla homogénea en cada instante en los diferentes flujos de inyección, debiendo para ello ser programado el régimen de agitación idóneo para cada medida (0 a 180 rpm) [23-25]. Todos los elementos descritos son controlados a través del bus GPIB con un ordenador, siendo grabadas todas las lecturas para análisis posteriores, con una toma de datos de 1 s.

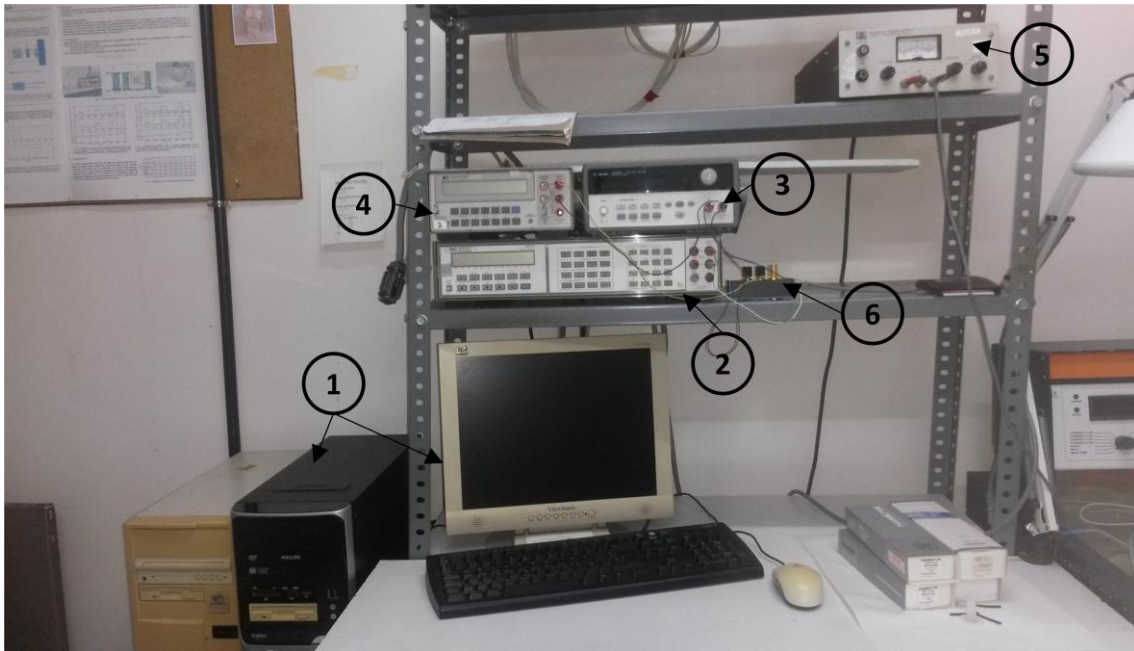


**Figura 2.3** Imagen del sistema de inyección (motor MT-160-250 de Newport), donde puede observarse el soporte para las jeringas. En el caso de mezclas binarias con el ITC, sólo se utilizará una jeringa.

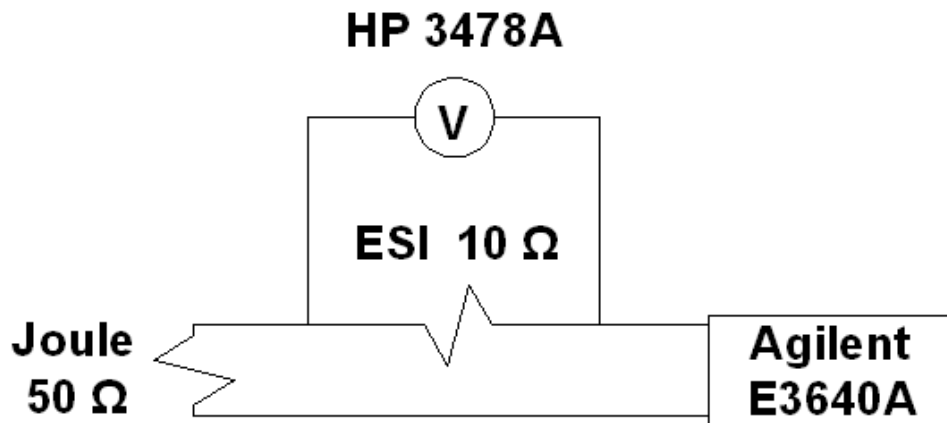


**Figura 2.4** Imagen de la jeringa Hamilton de 50 mL destinada a la inyección del líquido sobre el que ya se encuentra en la célula de mezcla.





**Figura 2.5** Sistema de medida y recogida de datos donde (1) Ordenador para la recogida y análisis de datos mediante un programa elaborado en C, (2) multímetro HP3457A para la medida de la señal calorimétrica, (3) fuente de tensión Agilent E3640A para la alimentación de la resistencia de calibración, (4) multímetro HP3478A para la medida del voltaje de la resistencia patrón de  $10 \Omega$ , (5) fuente de tensión HP6284A para el agitador, (6) resistencia patrón ESI de  $10 \Omega$ .



**Figura 2.6** Diagrama de conexión de las resistencias patrón ( $ESI 10 \Omega$ ) y la resistencia de calibración (Joule  $50 \Omega$ ) así como los equipos para la medida de la tensión en la resistencia ESI (HP 3478A) y de alimentación de la resistencia de calibración (Agilent E3640A).



### 2.1.2 Determinación de las entalpías de mezcla y ecuación de Tian

En este apartado se hace un estudio particularizado de los modos de operación del ITC, demostrados a partir de la ecuación de Tian, que es el modelo matemático más sencillo que se puede plantear para describir el funcionamiento de un calorímetro por conducción del calor [26].

18

Cuando se utiliza un ITC para la determinación de las entalpías de mezcla de líquidos, son posibles dos modos distintos de operación: (1) mediante la integración directa de la señal calorimétrica y (2) mediante un tratamiento específico de la señal con un filtro adecuado. Estos métodos son descritos a continuación:

- (1) En este primer método, una cantidad conocida de un líquido se inyecta en otra cantidad conocida de un líquido diferente. El proceso de mezcla da lugar a una señal calorimétrica (en mV), y el valor de la entalpía de mezcla se determina directamente a partir de la integración de dicha señal dividida por la sensibilidad del calorímetro (en mV W<sup>-1</sup>).
- (2) En un segundo método, se realiza una inyección continua de líquido, obteniéndose la entalpía de mezcla a partir de la deconvolución de la señal calorimétrica experimental.

Los modelos de constantes localizadas, desarrollados en 1980 y ampliamente utilizados en calorímetros de conducción [27-29] se basan en la descomposición del calorímetro en diferentes dominios de capacidad calorífica  $C_i$  y conductividad térmica infinita a la cual es asociada su temperatura  $T_i$ , siendo  $T_0$  la temperatura del termostato. Estos dominios están conectados entre sí a través de acoplamientos térmicos de conductividad térmica  $P_{ij}$ . El modelo principal se construye a partir de las ecuaciones del balance energético de cada dominio. En cada balance la potencia disipada  $w_i(t)$  es igual a la potencia almacenada en cada dominio más las potencias transmitidas por conducción a los dominios que la rodean.

La ecuación para cada dominio tiene la forma siguiente:

$$w_i(t) = C_i \frac{dT}{dt} + \sum_{j \neq i}^n P_{ij} (T_i - T_j) \quad (2.1)$$

Siendo en la Ec. 2.1  $C_i \frac{dT}{dt}$  la potencia térmica acumulada en el dominio 'i' que da lugar a una variación de su temperatura, y  $\sum_{j \neq i}^n P_{ij} (T_i - T_j)$  las potencias térmicas transmitidas a los dominios vecinos.

Si llamamos  $\theta_i = T_i - T_0$ , siendo  $T_0$  la temperatura del termostato que consideramos constante al tratarse de un calorímetro isoterma, tenemos que la Ec. 2.1 se transforma en:

$$w_i(t) = C_i \frac{d\theta_i}{dt} + \sum_{j \neq i}^n P_{ij} (\theta_i - \theta_j) \quad (2.2)$$

Si consideramos  $\theta_i(0) = 0$  (valor de referencia) para el estado inicial, podemos aplicar la transformada de Laplace a la Ec. 2.2 obteniendo lo siguiente:

$$w_i(s) = C_i s \theta_i(s) + \sum_{j \neq i}^n P_{ij} [\theta_i(s) - \theta_j(s)] \quad (2.3)$$



Es decir:

$$\begin{pmatrix} s + \sum_{j \neq 1}^N \frac{P_{1j}}{C_1} & -\frac{P_{12}}{C_1} & \dots & -\frac{P_{1N}}{C_1} \\ -\frac{P_{21}}{C_2} & s + \sum_{j \neq 2}^N \frac{P_{2j}}{C_2} & \dots & -\frac{P_{2N}}{C_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\frac{P_{N1}}{C_N} & -\frac{P_{N2}}{C_N} & \dots & s + \sum_{j \neq N}^N \frac{P_{Nj}}{C_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_1(s) \\ \theta_2(s) \\ \vdots \\ \theta_N(s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{w_1(s)}{C_1} \\ \frac{w_2(s)}{C_2} \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}$$

Utilizando la regla de Cramer, tendremos que la solución del sistema se traduce en un cociente de determinantes, tal que:

$$\theta_i(s) = \frac{\Delta_i(s)}{\Delta(s)} \quad (2.4)$$

Siendo en la Ec. 2.4  $\Delta(s)$  el determinante de la matriz de coeficientes y  $\Delta_i(s)$  el determinante en el que está incluida la columna de las potencias disipadas en cada dominio entre sus capacidades caloríficas respectivas (términos independientes).

Si la señal calorimétrica  $y(t)$  es proporcional a la diferencia de temperaturas entre los dominios  $(i,j)$  sobre los que está el sistema detector de termopilas, ésta se puede expresar en el dominio de Laplace y sustituyendo en ella la Ec. 2.4 como:

$$Y(s) = k[\theta_i(s) - \theta_j(s)] = k \frac{\Delta_i(s) - \Delta_j(s)}{\Delta(s)} \quad (2.5)$$

Con esto comprobamos que los polos de la función de transferencia son independientes del lugar de disipación. Sin embargo, la sensibilidad y los posibles ceros de la función de transferencia sí dependen del lugar de disipación y de detección.



Esta reflexión es importante, ya que en la identificación y calibración del ITC utilizado no se aprecian ceros significativos y como máximo se pueden identificar dos polos, tal como se describe en la siguiente función de transferencia:

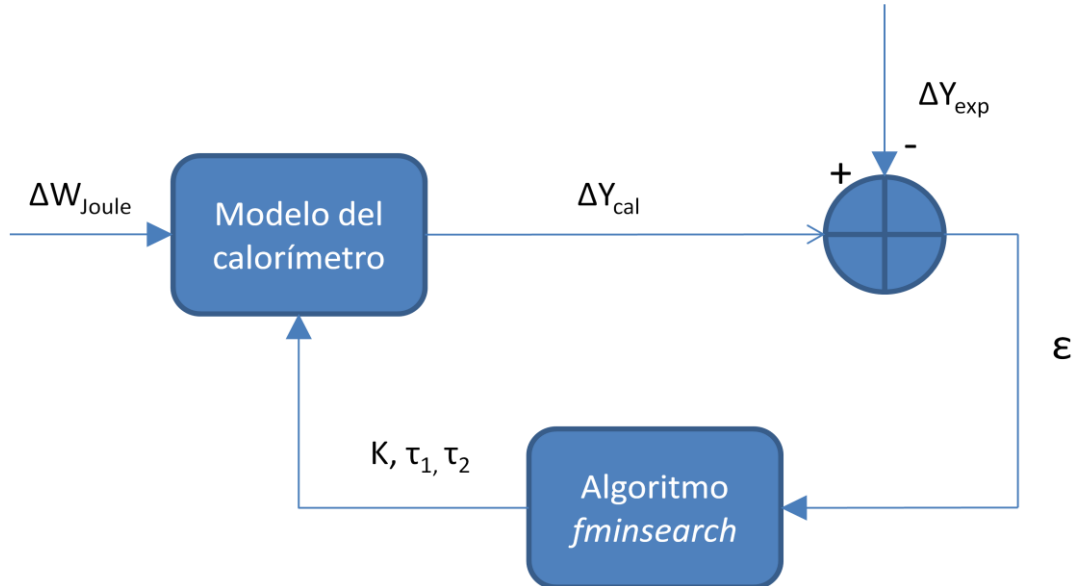
$$\frac{\Delta Y(s)}{\Delta W(s)} = \frac{K}{(1 + \tau_1 s)(1 + \tau_2 s)} \quad (2.6)$$

La función de transferencia que se pretende identificar en el ITC (Ec. 2.6) consta de una sola entrada  $\Delta W(s)$  (potencia disipada en la célula de mezcla) y de una sola salida  $\Delta Y(s)$  (variación de la señal calorimétrica obtenida) con la ganancia  $K$  ( $\text{mV W}^{-1}$ ) y dos constantes de tiempo  $\tau_1$  y  $\tau_2$  (medidas en s). El proceso de identificación se realiza a partir de la convolución de la señal de entrada, frente a la respuesta a dicha señal, obteniéndose así los valores de salida de la FT. El proceso iterativo utiliza unos valores iniciales asignados a los parámetros, siendo en este caso la ganancia y dos polos mediante la función *fminsearch* [30] (minimización no lineal multidimensional sin ligaduras de Nelder-Mead), implantado en MATLAB y descrito en *Lagarias et al.* [31], el cual efectúa el cálculo del valor mínimo evaluado para el resultado de una función definida al respecto, y para el caso que nos ocupa, este resultado se define como el error cuadrático medio entre los valores calculados de la señal calorimétrica y los valores experimentales de la misma, tal como describe la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N [y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{cal}}(i)]^2} \quad (2.7)$$

Siendo en la Ec. 2.7  $\varepsilon$  el error cuadrático medio obtenido,  $y_{\text{exp}}(i)$  e  $y_{\text{cal}}(i)$  las señales calorimétricas experimental y calculada respectivamente y  $N$  el número total de puntos de las señales.

El código fuente correspondiente a este programa y otros puede observarse en el anexo del presente trabajo. Todo el proceso anteriormente descrito queda reflejado en el siguiente diagrama:



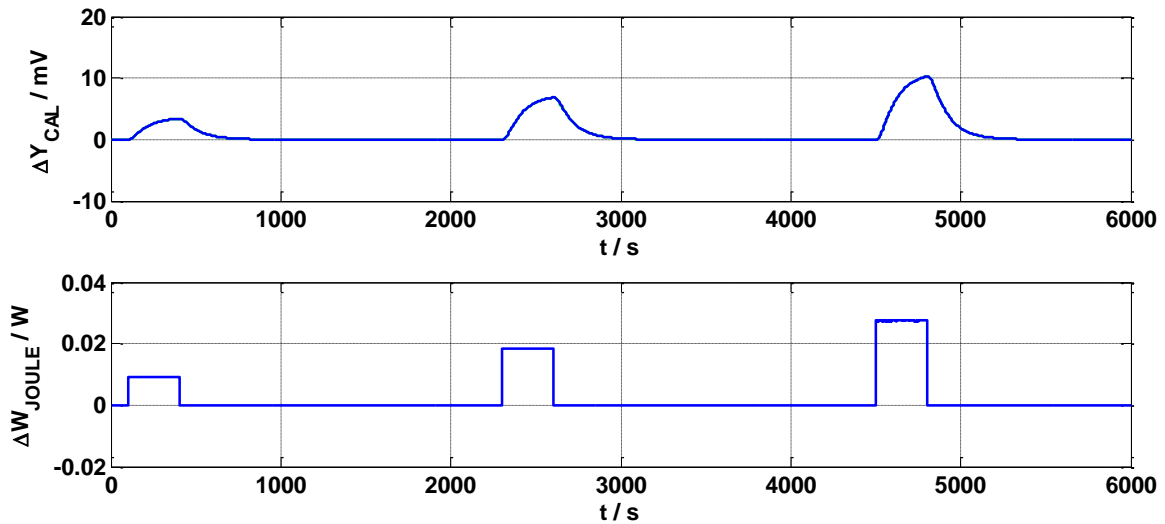
**Figura 2.7** Diagrama de bucle del algoritmo para el cálculo de los parámetros de la función de transferencia (FT), siendo  $\Delta W_{Joule}$  la variación en la potencia de la resistencia de calibración,  $\Delta Y_{cal}$  la variación en la señal calorimétrica calculada,  $\Delta Y_{exp}$  la variación en la señal calorimétrica experimental,  $K$  la ganancia de la FT,  $\epsilon$  el error cuadrático medio de iteración correspondiente a la Ec. 7 y  $\tau_1$  y  $\tau_2$  Las constantes de tiempo de la FT.

Se han identificado los resultados de las señales calorimétricas obtenidas para tres disipaciones de 10, 20 y 30 mW de la resistencia de calibración con una duración de 300 s cada una y un periodo de muestreo de 1 s, obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 2.1** Valores obtenidos para los parámetros de ganancia ( $K$ ) y constantes de tiempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) en las identificaciones de la señal calorimétrica (2000 puntos) frente a la potencias de de 10, 20 y 30 mW, disipadas por la resistencia de calibración del ITC.

$K$ (mV W <sup>-1</sup> )	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)
400.51	100	21
400.66	100	21
400.46	100	21

Los errores cuadráticos medios (véase Ec. 2.7) resultantes de las identificaciones han sido de 1.21, 2.49 y 3.69  $\mu$ V respectivamente.

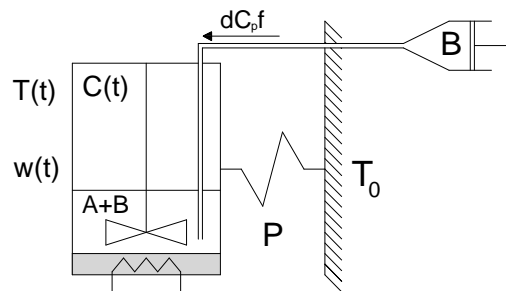


**Figura 2.8** Variaciones de las señales calorimétricas experimental (azul) y calculada (verde) ajustadas junto a la potencia disipada en la resistencia de calibración del ITC. Debido a la precisión del ajuste no es posible distinguir entre las curvas de las señales calorimétricas experimental y calculada.

Las mejoras llevadas a cabo en la construcción de este tipo de calorímetros han resultado en una sensibilidad prácticamente constante y una gran estabilidad en la línea de base. Estos hechos permiten una reducción progresiva de las diferencias de temperatura entre los dominios que rodean al sistema de detección y una simplificación del modelo utilizado. Esto último va acorde a la idoneidad de la FT obtenida en la



identificación en la que aparecen dos polos y ningún cero, considerándose un modelo de un cuerpo o dominio para la ecuación de Tian. Existen en la literatura modelos del ITC más complejos con mayor número de dominios en los que se han tenido en cuenta la potencia térmica adicional del agitador, así como la variación de los valores de los acoplamientos térmicos o las pequeñas diferencias de temperatura en la mezcla [23, 15, 24]. Sin embargo, dadas las características constructivas del ITC resulta adecuado el modelo de un solo dominio [26] para las mediciones realizadas de manera que se puede asumir que las disipaciones eléctricas y químicas tienen lugar en el mismo lugar y que las sensibilidades eléctrica y química coinciden. La realidad nos indica una pequeña variación entre estas sensibilidades que no afecta a la aplicación del modelo y cuya calibración se explica en el apartado 2.1.3. Con todo ello las ecuaciones correspondientes al modelo se reducen a dos, siendo el único acoplamiento térmico analizado el del dominio (que representa la célula de mezcla) con el termostato.



**Figura 2.9** Diagrama del modelo del ITC para un solo dominio, siendo  $dC_{pf}$  la potencia térmica añadida por la inyección (medida en W),  $C(t)$  la capacidad calorífica del dominio de la célula de mezcla (medida en  $J K^{-1}$ ),  $w(t)$  la potencia disipada en la célula de mezcla (medida en W),  $P$  la conductividad térmica del dominio de la célula de mezcla con el termostato (medida en  $W K^{-1}$ ) y  $T_0$  la temperatura del termostato (medida en K).

Las ecuaciones son las siguientes:

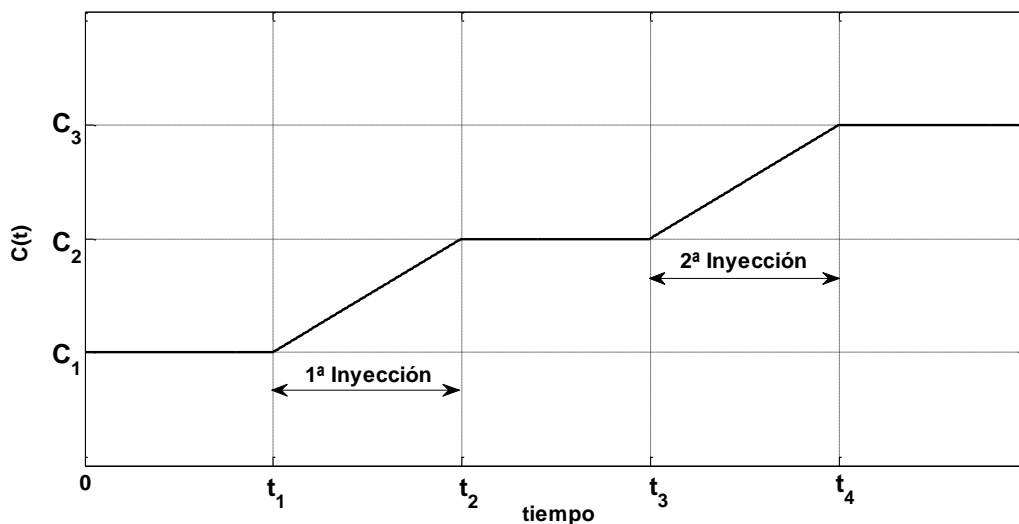
$$w_i(t) = C(t) \frac{dT}{dt} + P(T - T_0) + \rho c_p f (T - T_0) \quad (W) \quad (2.8)$$

$$y(t) = k_T (T - T_0) \quad (mV) \quad (2.9)$$

Donde, además de los términos ya descritos en la Ec. 2.1 tenemos en la Ec. 2.8 el término correspondiente a las potencias térmicas añadidas en la inyección [26], en el cual  $\rho$  es la densidad molar del líquido inyectado ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $c_p$  es el calor específico molar del líquido inyectado ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $f$  es el flujo volumétrico del líquido inyectado ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) y la conductividad térmica de acoplamiento con el termostato es  $P$  ( $\text{W K}^{-1}$ ). Por otra parte, en la Ec. 2.9 se expresa la señal calorimétrica  $y(t)$  en función de la constante de proporcionalidad entre la misma  $k_T$  ( $\text{mV K}^{-1}$ ) y la diferencia de temperatura entre las dos caras de la termopila de medida, una de ellas adosada a la célula de mezcla (temperatura  $T$ ) y la otra adosada al termostato (temperatura  $T_0$ ). Esta constante es un parámetro que no depende de los flujos de inyección ni los líquidos utilizados, sólo de las características constructivas del ITC. El término  $C(t)$  representa la capacidad calorífica de la célula de mezcla, variable con el tiempo, cuando se inyecta líquido en la misma y expresado en la Ec. 2.10. Hay que recalcar que para el modelo no se han tenido en cuenta la potencia térmica añadida por el efecto de la agitación, al haber sido corregida la línea de base.

Como la inyección siempre se realiza a flujo constante tendremos lo siguiente:

$$C(t) = C_0 + \rho c_p f t \quad (\text{J K}^{-1}) \quad (2.10)$$



**Figura 2.10** Variación de  $C(t)$  en dos medidas programadas donde  $C_1$  y  $C_2$  son las capacidades caloríficas al comienzo y final de la primera inyección y  $C_2$  y  $C_3$  son las capacidades caloríficas al comienzo y final de la segunda inyección.



- Modo de operación 1: Determinación de la entalpía de mezcla integrando la señal calorimétrica

Una vez expuestas las ecuaciones del modelo (Ecs. 2.8 y 2.9) se define el método de operación como la integración de la curva calorimétrica, teniendo en cuenta como requisito esencial que, tras la corrección de la línea de base, los valores inicial y final de la señal calorimétrica deben ser igual a cero así como la estabilidad de la temperatura del termostato  $T_0$ .

Así pues, como requisitos tendremos:  $y(0) = y(\infty) = 0$  y  $dT_0/dt = 0$

Despejando la diferencia entre la temperatura de la célula y la del termostato de la Ec. 2.9 y sustituyéndolo en la Ec. 2.8 además de la capacidad calorífica expresada en la Ec. 2.10, tendremos lo siguiente:

$$w(t) = \frac{1}{k_T} \left[ \frac{d}{dt} (y(t)(C_0 + \rho c_p f t)) + P y(t) \right] = \frac{1}{K} \left[ \frac{d}{dt} (y(t)\tau(t)) + y(t) \right] \quad (W) \quad (2.11)$$

En donde la constante de tiempo es  $\tau(t) = C(t)/P$  (s) y la sensibilidad del calorímetro es  $K = k_T/P$  (mV W<sup>-1</sup>).

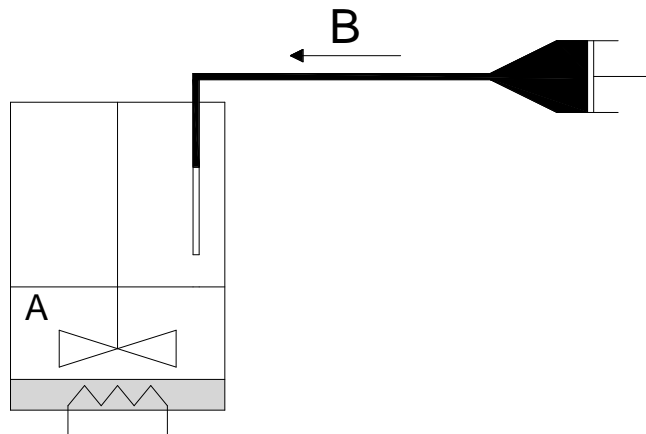
La energía total desarrollada se determina efectuando la integral desde el inicio ( $t = 0$ ) hasta un tiempo considerado lo suficientemente grande para la estabilización completa de la línea de base ( $t \rightarrow \infty$ ) a ambos miembros de la Ec. 2.11 se obtiene lo siguiente:

$$\int_0^{\infty} w_i(t) dt = \frac{1}{K} \left[ (y(\infty)\tau(\infty) - y(0)\tau(0)) + \int_0^{\infty} y(t) dt \right] = \frac{1}{K} \int_0^{\infty} y(t) dt \quad (J) \quad (2.12)$$

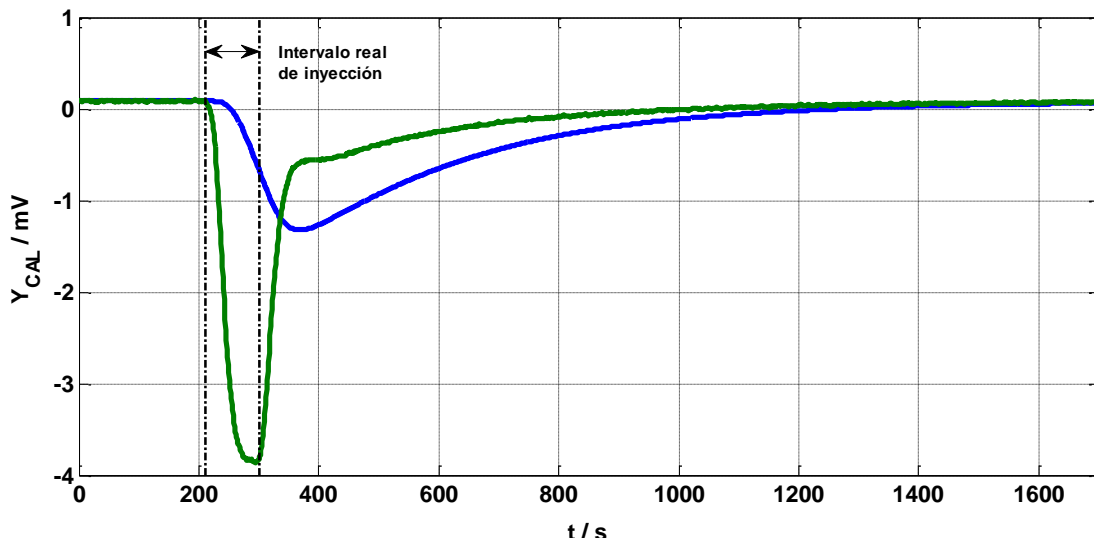
Si esta energía corresponde a la mezcla de dos líquidos puros, la entalpía molar de exceso se obtiene dividiendo la entalpía obtenida entre el número total de moles en la mezcla y por tanto, la siguiente ecuación define el método de cálculo propuesto para este modelo.

$$H^E = \frac{1}{n_1 + n_2} \frac{1}{K} \int_0^\infty y(t) dt \quad (J \text{ mol}^{-1}) \quad (2.13)$$

Existen numerosas dificultades a la hora de evaluar los intervalos de inyección para este método debido a la situación inicial del líquido en el tubo de inyección (véase Fig. 2.11) así como debido a la inercia química de la mezcla. Se realiza pues para los cálculos una aproximación mediante un filtro de dos constantes de tiempo ( $\tau_1 = 150$  s y  $\tau_2 = 30$  s) para determinar el instante inicial y final en el que se produce la mezcla (véase Fig. 2.12). De igual forma el filtrado es recomendable, como ya se ha comentado, para un mejor cálculo de la integral de la señal calorimétrica, especialmente cuando el agitador produce desplazamientos en la línea de base respecto de su posición previa a la inyección [23].



**Figura 2.11** Diagrama en el que se ilustra el tubo de inyección en el cual el líquido a inyectar (B) no lo llena completamente produciéndose un decalaje en el intervalo de inyección.



**Figura 2.12** Señal calorimétrica correspondiente a una inyección de formamida en agua (curva azul) y la correspondiente a la señal filtrada (curva verde). Puede apreciarse el intervalo real de inyección donde se produce la mezcla.

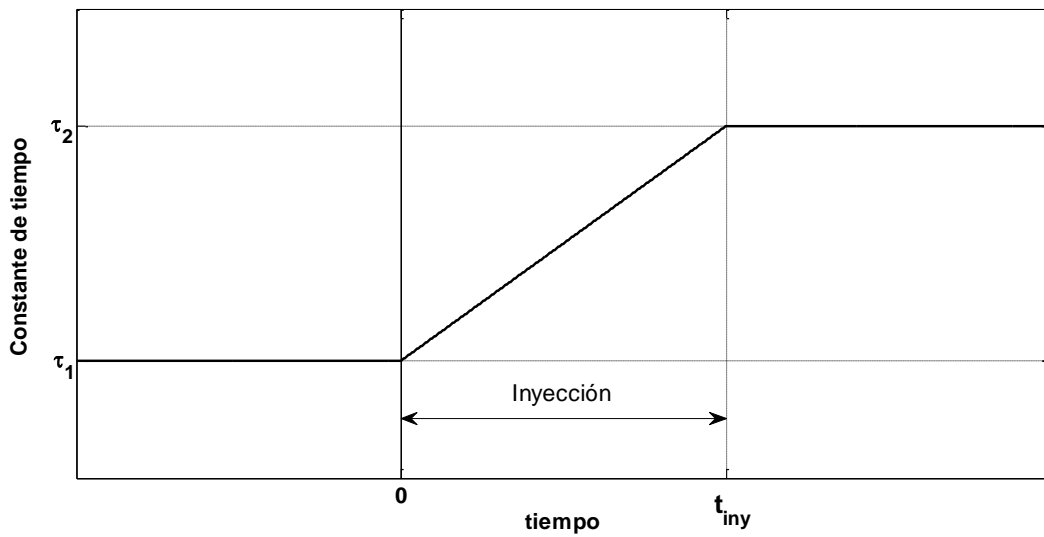
- Modo de operación 2: Determinación de la entalpía de mezcla deconvolucionando la señal calorimétrica

Este modo de operación consiste en la inyección continua de un flujo volumétrico constante de un líquido sobre otro que se encuentra inicialmente en la célula de mezcla. El cálculo de la entalpía de mezcla se realiza de forma directa a partir de la deconvolución de la señal. Para ello es necesario elegir un filtro con constantes adecuadas. Dado que la señal calorimétrica no es una función continua sino discreta, con un periodo simple de muestreo ( $dt = 1$  s para nuestro caso), es necesaria una correcta aplicación del método de las diferencias finitas a la Ec. 2.11. La constante de tiempo depende del tiempo y tiene una variabilidad similar a  $C(t)$  (Ecs. 2.14 y Fig. 2.13), de forma que:

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \tau_1 & t < 0 \\ \tau(t) &= \tau_1 + (\tau_2 - \tau_1) \frac{t}{t_{INY}} & 0 < t < t_{INY} \quad (s) \\ \tau(t) &= \tau_2 & t > t_{INY} \end{aligned} \quad (2.14)$$







**Figura 2.13** Variación del valor de la constante de tiempo durante una inyección.

Donde las constantes de tiempo  $\tau_1$  y  $\tau_2$ , así como la sensibilidad  $K$  (asumiendo que permanece constante), se obtienen mediante calibraciones eléctricas tanto antes como después de la inyección. Para ello se realiza una optimización de dichos parámetros bajo un criterio adecuado de minimización de error, comparando las señales calorimétricas experimentales ( $y_{exp}$ ) y las calculadas ( $y_{cal}$ ) mediante el modelo descrito (ver Fig. 2.7). El error escogido es el error cuadrático medio descrito en la Ec. 2.7.

$$y_{cal}(i+1) = \frac{\Delta t}{\tau(i+1)} \left[ Kw(i) + \left( \frac{\tau(i)}{\Delta t} - 1 \right) y_{cal}(i) \right] \quad (mV) \quad (2.15)$$

Siendo  $\Delta t$  el periodo de muestreo experimental (s) utilizado en la adquisición de datos.

Una vez calibrado el instrumento mediante dos disipaciones Joule, antes y después del proceso de mezcla, se procede a la deconvolución de la señal calorimétrica para obtener  $w_{mix}(t)$  y posteriormente determinar la entalpía molar de exceso  $H^E$ .



La obtención de la potencia disipada en la mezcla  $w_{mix}(t)$  se realiza mediante el siguiente filtro discreto, que resulta adecuado al uso [26]:

$$w_{mix}(i) = \frac{1}{K} \left[ y(i) + \frac{y(i+1)\tau(i+1) - y(i)\tau(i)}{\Delta t} \right] \quad (W) \quad (2.16)$$

La entalpía molar de exceso para el caso de una mezcla de dos líquidos puros, suponiendo que inyectamos el líquido 1, con un flujo  $\dot{n}_1$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ), sobre una cantidad de sustancia  $n_2$  (mol) conocida, vendrá dada por la expresión:

$$H^E(x_1) = \frac{1}{\dot{n}_1 i \Delta t + n_2} w_{mix}(i) \quad (J \text{ mol}^{-1}) \quad (2.17)$$

$$\text{Siendo } x_1 = \frac{\dot{n}_1 i \Delta t}{\dot{n}_1 i \Delta t + n_2} \quad (2.18)$$

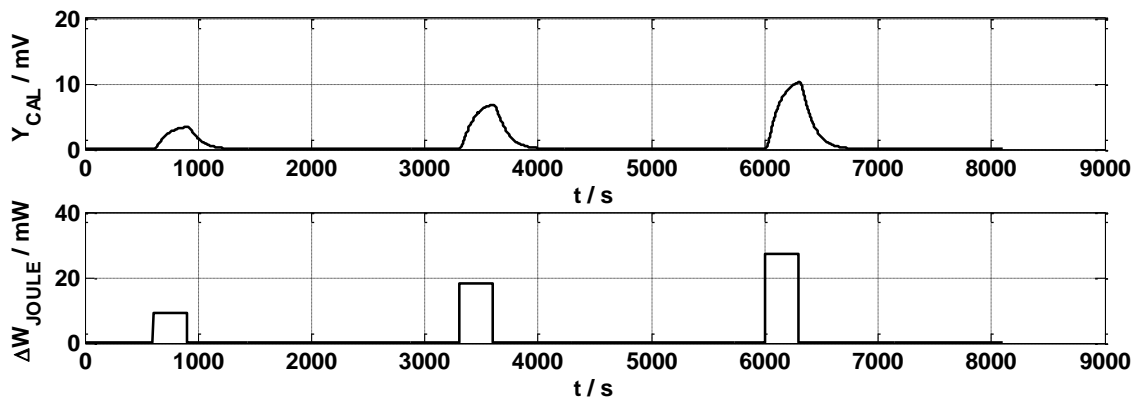
Todo el proceso descrito es válido bajo la premisa de igualdad entre las sensibilidades química y eléctrica, sin embargo las calibraciones de uno y otro tipo generalmente ofrecen resultados ligeramente diferentes debido a que la disipación química se desarrolla en el interior de la célula y la disipación eléctrica se desarrolla en la base de la célula. Por ello, y aunque este segundo método nos proporciona una buena aproximación a la termocinética de la mezcla, resulta más fiable la utilización del primero, y es pues el que se ha llevado a cabo en el tratamiento de datos en el presente trabajo. Además en este segundo método se supone que la agitación es suficiente para que la mezcla se realice instantáneamente, lo cual no ocurre experimentalmente, aunque sí se trata de una muy buena aproximación.

### 2.1.3 Calibración eléctrica y química

La calibración eléctrica y química de un calorímetro es necesaria para verificar el buen funcionamiento del mismo, debiendo tener valores parecidos ambas con ligeras diferencias por la situación donde se realiza la disipación en cada caso.

#### 2.1.3.1 Calibración eléctrica

La calibración eléctrica se ha realizado mediante una serie de tres disipaciones Joule de 10, 20 y 30 mW con una duración de 300 s en cada disipación y un periodo de muestreo de 1 s.



**Figura 2.14** Variación de la señal calorimétrica frente a la variación de la potencia de la resistencia de calibración con potencias de 10, 20 y 30 mW y  $dt = 1$  s.

Dado que no hay tiempo suficiente para que la señal calorimétrica alcance el estacionario (300 s en cada periodo de disipación) no puede realizarse el cálculo bajo dicho régimen sino mediante integración de la señal dividiendo ésta entre la energía eléctrica disipada, tal que:

$$K = \frac{1}{Pt} \int_0^{\infty} y(t) dt \quad (mV W^{-1}) \quad (2.19)$$



Siendo  $P$  es la potencia Joule disipada en cada caso (W) y  $t$  el intervalo de tiempo de cada disipación (s). Por otra hay que recalcar que el intervalo de integración se asimila sobradamente grande para alcanzar un mismo nivel en la línea de base.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**Tabla 2.2** Valores obtenidos para la sensibilidad eléctrica del ITC en disipaciones Joule de 10, 20 y 30 mW así como la sensibilidad eléctrica promedio  $K_{media}$  y la desviación típica  $\sigma$ .

$K_{elec}$ (mV W <sup>-1</sup> )		
400.61	401.11	400.68
$K_{media} = 400.80$ mV W <sup>-1</sup>		$\sigma = 0.27$ mV W <sup>-1</sup>

Los resultados de la calibración de la sensibilidad eléctrica son, como era de esperar, similares a los obtenidos para la ganancia en la identificación de la FT.

### 2.1.3.2 Calibración química

Las calibraciones químicas se realizan con sistemas de referencia cuyas entalpías molares de exceso son bien conocidas para una posterior comparación con los resultados experimentales del ITC. Para que un sistema se pueda considerar como “de referencia”, éste debería realizarse por varios autores con distintas técnicas y obteniendo los mismos resultados. Así, el trabajo de *Sabbah et al.* [2] recomienda los sistemas moleculares binarios agua + etanol y ciclohexano + hexano.

Sin embargo, consideramos en el presente trabajo, y hemos comprobado, que además de la característica anterior es necesario incluir dos más:

- 1) Que la disipación de mezcla proporciones altos valores de la señal calorimétrica, dentro del rango de funcionamiento del calorímetro, de forma que la relación señal/ruido sea suficientemente alta.

2) Que tenga una muy baja inercia química, es decir, que la mezcla se realice casi instantáneamente. Esta característica no ha sido tomada en cuenta en el trabajo citado [2] y es importante ya que la disipación de calor debe realizarse durante el intervalo de inyección para que la línea de base retorne rápidamente al estado estacionario una vez haya cesado la inyección.

En un trabajo anterior de *Rodríguez de Rivera y Socorro* [13] se ha calibrado este calorímetro con los sistemas agua + etanol y ciclohexano + benceno obteniendo una sensibilidad química de  $391 \pm 8.9 \text{ mV W}^{-1}$ . Por otra parte en otro trabajo de los mismos autores [32] se hace un estudio sobre la termocinética de algunos sistemas líquidos comparando la constante de tiempo de la mezcla  $\tau_{mix}$  de tres sistemas, agua + metanol, ciclohexano + benceno y ciclohexano + hexano. En este estudio se pudo comprobar una inercia química inferior en el sistema ciclohexano + hexano ( $\tau_{mix} \approx 30 - 15 \text{ s}$ ), pero aún así significativa en comparación a la del agua + metanol ( $\tau_{mix} \approx 60 - 30 \text{ s}$ ), que de los sistemas analizados en el trabajo es el que tiene la más elevada constante de tiempo. Si bien estos sistemas se analizaron con un microcalorímetro de flujo, nos da una clara idea de que las mezclas no se producen de forma inmediata, lo cual afecta a la sensibilidad del calorímetro, junto con los factores ya mencionados y conocidos.

Así pues, antes de realizar las mezclas objeto de este trabajo, hacemos una comprobación del dispositivo con una calibración previa. El sistema líquido escogido para esta nueva calibración es el de formamida + agua. Escogemos este sistema líquido por las siguientes razones:

- 1) Hay valores de referencia en publicaciones.
- 2) Relación señal/ruido adecuada.
- 3) Es un sistema con baja inercia química, es decir, los resultados experimentales son independientes del régimen de agitación. Además son líquidos que se utilizarán posteriormente en los sistemas objeto de estudio del presente trabajo.

El sistema formamida + agua, resulta endotérmico con elevada señal calorimétrica, para cuya calibración se han tomado una serie de medidas experimentales realizadas con el ITC y con una sensibilidad química de  $391 \pm 8.9 \text{ mV W}^{-1}$ , tomada del trabajo anteriormente citado [32]. Por otra parte se toman como referencia las entalpías molares de exceso obtenidas del trabajo de *Zaichikov y Golubinskii* [1], en el que se obtiene un ajuste de cuatro parámetros según la ecuación de Redlich - Kister [18] con una desviación típica de  $1.0 \text{ J mol}^{-1}$ . La ecuación utilizada ha sido la siguiente:

$$H^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (\text{J mol}^{-1}) \quad (2.20)$$

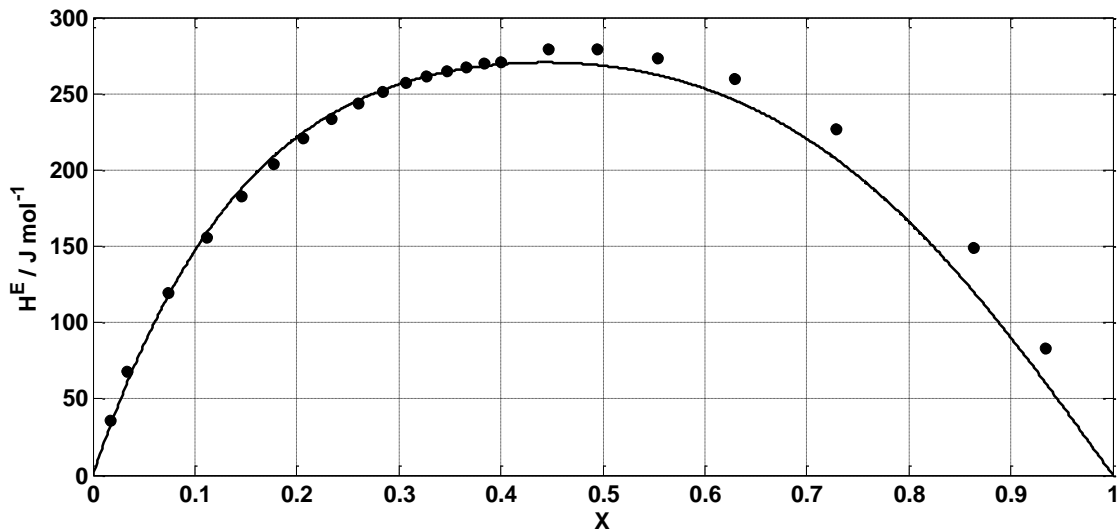
Siendo  $x_1$  y  $x_2$  las fracciones molares de formamida y agua respectivamente,  $n$  es el número de coeficientes y  $A_i$  cada coeficiente de la ecuación de Redlich - Kister.

**Tabla 2.3** Parámetros del ajuste de Redlich - Kister para el sistema formamida + agua, obtenidos del trabajo de *Zaichikov y Golubinskii* [1].

$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
1073.4	-150.1	382.9	-280.8

Los resultados obtenidos para el sistema formamida + agua con un régimen de agitación de 180 rpm, evaluando comparativamente los puntos experimentales, se muestran en la Fig. 15 respecto a las entalpías molares de exceso tomadas como referencia.





**Figura 2.15** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K del sistema binario formamida (1) + agua (2) en función de la composición  $x$  del componente (1), siendo (●) las entalpías molares de exceso calculadas experimentalmente en relación a los valores de la curva de entalpías molares de exceso tomadas como referencia (línea continua).

En la Fig. 2.15 nos encontramos una excelente coincidencia a fracciones molares bajas e intermedias de formamida y mayores errores en la parte derecha de la curva. Esta disposición se debe a la menor capacidad calorífica de la mezcla a fracciones altas de formamida, lo cual incrementa la evaporación, dando como resultado mayores valores de las entalpías molares de exceso de los esperados.

Por ello se concluye que puede darse por bueno el valor estimado de la sensibilidad química calibrada en [13], siendo para futuras medidas con el ITC de  $K = 391 \pm 8.9 \text{ mV W}^{-1}$ .



## 2.2 Flow Microcalorimeter (FM)

### 2.2.1 Principio de funcionamiento

La utilización de los microcalorímetros de flujo se ha incrementado notablemente en los últimos años debido a la sencillez en el manejo de estos instrumentos y a la rapidez en la obtención de medidas en los mismos. El principio de funcionamiento consiste en la inyección simultánea de dos líquidos en la zona de mezcla (véase Fig. 2.16). El sistema detector de termopilas provee la señal experimental (en mV), de forma que cuando alcanza el estado estacionario la mezcla es homogénea y la potencia térmica disipada en la mezcla  $W_{mix}(t)$  es proporcional a la salida experimental (señal calorimétrica). La inversa de esta constante de proporcionalidad se denomina sensibilidad (en mV W<sup>-1</sup>). En el estado estacionario, y para el caso de la mezcla molecular de dos líquidos puros, la potencia disipada por la mezcla será:

$$W_{mix}(t) = \frac{dQ}{dt} = \left( H_1 \dot{n}_1 + H_2 \dot{n}_2 \right) - \left( H_1^* \dot{n}_1 - H_2^* \dot{n}_2 \right) = \left( H_1^E \dot{n}_1 - H_2^E \dot{n}_2 \right) = H^E \left( \dot{n}_1 + \dot{n}_2 \right) \quad (W) \quad (2.21)$$

Siendo  $H_1$  y  $H_2$  (J mol<sup>-1</sup>) las entalpías molares parciales de cada componente,  $H_1^*$  y  $H_2^*$  (J mol<sup>-1</sup>) las entalpías molares de cada componente puro,  $H_1^E$  y  $H_2^E$  (J mol<sup>-1</sup>) las entalpías molares de exceso de cada componente,  $H^E$  (J mol<sup>-1</sup>) la entalpía molar de exceso de la mezcla. Por otra parte  $\dot{n}_1$  y  $\dot{n}_2$  (mol s<sup>-1</sup>) son los flujos molares de inyección.

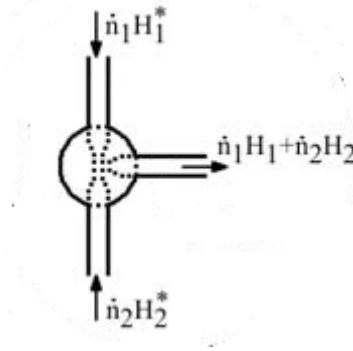
La determinación de entalpía de mezcla se calcula para una fracción molar de

$$x_1 = \frac{\dot{n}_1}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2} \text{ según la ecuación siguiente:}$$

$$H^E = \frac{1}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2} \frac{y_s}{K} \quad (J \text{ mol}^{-1}) \quad (2.22)$$



Siendo  $y_s$  (mV) el valor de la señal calorimétrica en estado estacionario y  $K$  ( $\text{mV W}^{-1}$ ) la sensibilidad química.

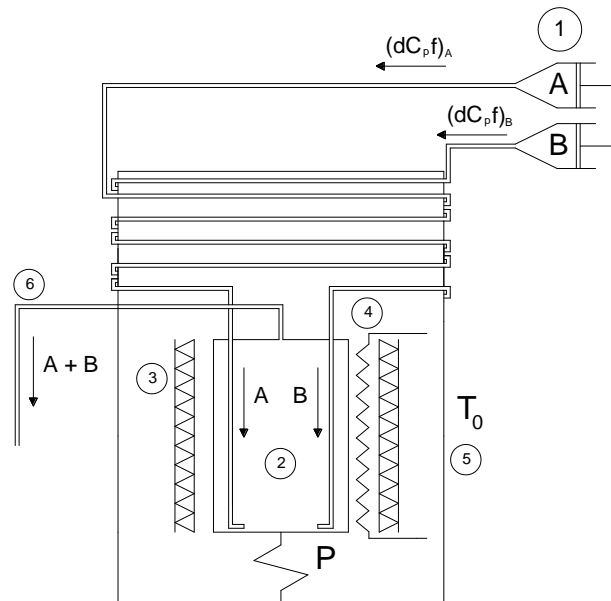


**Figura 2.16** Diagrama de los flujos de entrada y salida de los líquidos en la célula de mezcla con las potencias térmicas asociadas a los líquidos puros en la entrada y de la mezcla en la salida.

### 2.2.2 Descripción del sistema experimental

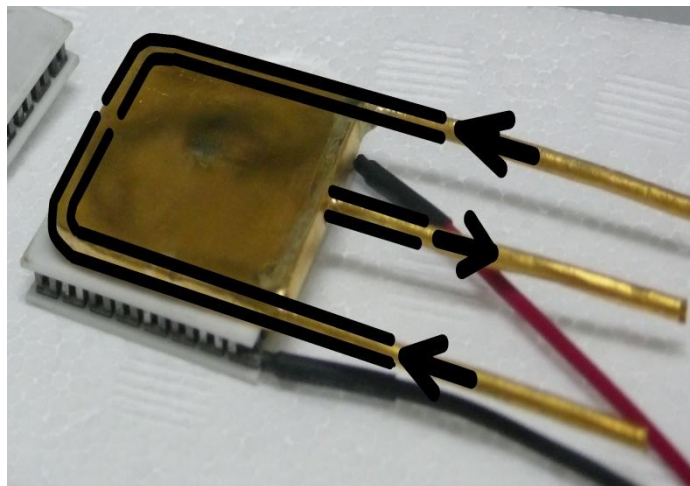
El FM es otro de los instrumentos más utilizados para las mediciones de propiedades termodinámicas de sistemas líquidos, teniendo ventajas e inconvenientes respecto al ITC. El calorímetro utilizado ha sido construido y montado en el laboratorio y sus componentes se describirán a continuación. Tal como se ha descrito en el apartado 2.2.1 y a diferencia del ITC, en el FM no se inyecta un líquido sobre otro que se encuentra en una cantidad definida dentro de la celda, sino que se inyectan simultáneamente en la célula de mezcla, a velocidades variables, e irán saliendo de la misma de forma continuada. Los diferentes flujos de inyección combinados dan lugar a las fracciones molares deseadas que se van obteniendo en la célula de mezcla. La falta de agitación en este tipo de calorímetros, lo cual no ocurría en el ITC, hace que resulte más complicada la mezcla de los líquidos y el establecimiento del régimen estacionario, el cual en teoría indica la homogeneidad de la mezcla.

De forma general, el diagrama constructivo del FM es el siguiente:



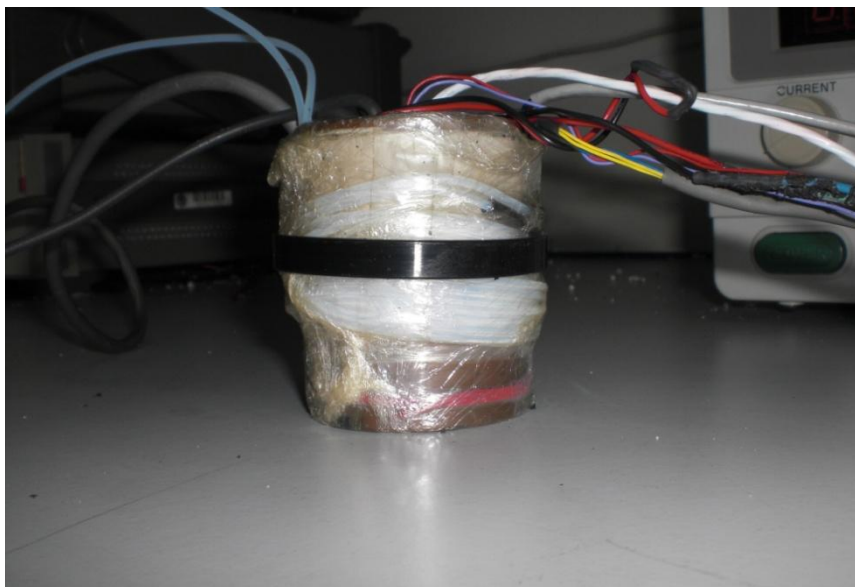
**Figura 2.17** Esquema del modelo del FM, donde (1) Sistema de inyección con los líquidos puros A y B, (2) Célula de mezcla, (3) Termopilas en serie, (4) Resistencia de calibración, (5) Bloque calorimétrico (termostato) y (6) Salida de líquidos mezclados,  $T_0$  la temperatura del termostato,  $(dC_{p,f})_A$  y  $(dC_{p,f})_B$  son las potencias térmicas añadidas en la inyección y  $P$  el acoplamiento térmico con el termostato.

La célula de mezcla es de oro de 24 quilates y tiene unas dimensiones externas de  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  y 4 mm de espesor. Los tubos para la entrada de líquido bordean la zona de mezcla con el fin de que el líquido entrante adquiera la temperatura que tiene la mezcla (véase Fig. 2.17). Esta célula tiene adosada en las caras sendas termopilas (CP08-127-06-L1-W4.5 de Melcor) conectadas en serie y que proporcionan directamente la señal calorimétrica. Para las calibraciones eléctricas se ha colocado una resistencia eléctrica de constantán ( $26 \Omega$ ) entre la célula de mezcla y una de las termopilas. Las caras frías de las termopilas están en contacto con el bloque calorimétrico que hace de termostato.



**Figura 2.18** Célula de mezcla y una termopila de medida (en la figura se indican la dirección y sentido de los flujos de entrada y salida).

El bloque calorimétrico es de cobre, cilíndrico, de 50 mm de diámetro y 62 mm de altura, y aloja la célula y las termopilas de medida. Los elementos para el control de temperatura son: una RTD para medir la temperatura (RTD-3-F3102-36-T de Omega) y una resistencia eléctrica de calentamiento que rodea el bloque.



**Figura 2.19** Bloque calorimétrico de cobre sin aislamiento donde puede observarse el serpentín de los líquidos de entrada en contacto con el mismo con el fin de que los líquidos adquieran la temperatura del termostato.

Un tubo concéntrico de Armaflex® de 19 mm de espesor aísla térmicamente el bloque calorimétrico del exterior.

40



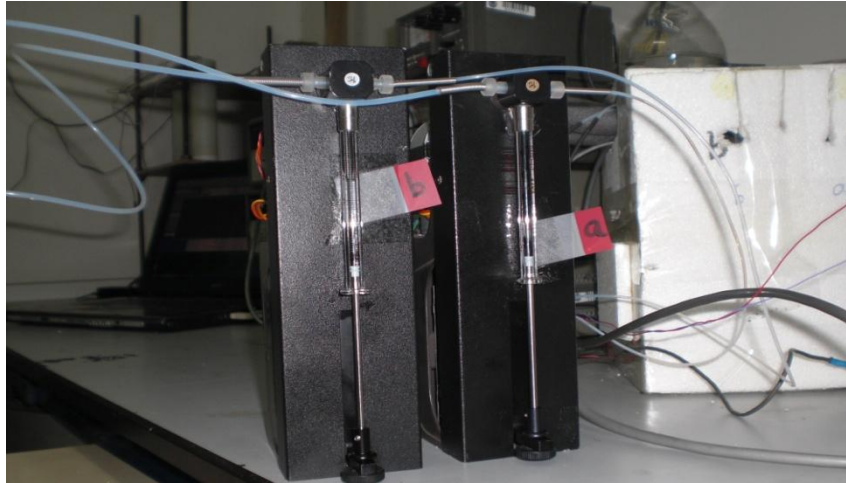
**Figura 2.20** Bloque calorimétrico con el aislamiento de Armaflex®.

A su vez se ha aislado todo el conjunto en un cajón de poliestireno expandido. Un multímetro digital (HP34401A) mide la temperatura, y una fuente de tensión programable DC (HP6633A) alimenta la resistencia de calentamiento. La interface de Agilent 82357B USB/GPIB provee una conexión directa desde un puerto USB en un ordenador de sobremesa a los instrumentos GPIB. Un control PI mantiene constante la temperatura del termostato con una oscilación de  $\pm 2$  mK en estado estacionario.



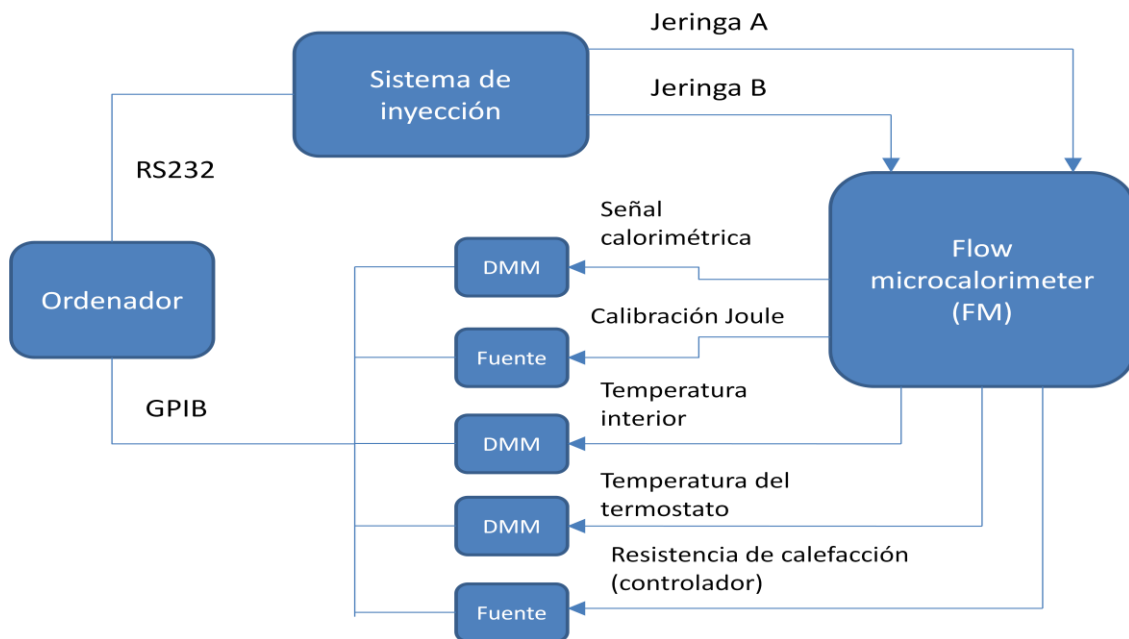
**Figura 2.21** Dispositivos de control utilizados en el FM donde: (1) Multímetro HP34401A para la lectura de la señal calorimétrica, (2) Multímetro HP3478A + fuente de alimentación E3640A para la medida y modulación de la potencia de la resistencia de calibración, (3) Multímetro HP34401A para la medida de la temperatura de la célula de mezcla, (4) Multímetro HP34401A + fuente de tensión DC HP6633A para la medida y modulación de la resistencia del control de temperatura, (5) Multímetro HP34401A para la medida de la temperatura del termostato (bloque calorimétrico) y (6) Multímetro HP para la lectura de la temperatura de la cámara en las inmediaciones del calorímetro.

El mismo ordenador encargado del control de temperatura controla el sistema de inyección, la medida de la señal calorimétrica y la calibración eléctrica. El sistema de inyección consiste en dos bombas PSD/2 de Hamilton con jeringas 1750TLLX de Hamilton conectadas al ordenador vía RS-232. Los flujos de inyección se controlan programando el número de pasos a inyectar por cada jeringa en cada periodo de muestreo. Las parejas de jeringas utilizadas tienen volúmenes de 5000 y 1000  $\mu\text{L}$  y el motor inyector tiene 2000 pasos en total, por lo que las resoluciones de cada tipo de jeringa es de 2.5  $\mu\text{L}$  paso<sup>-1</sup> y 0.5  $\mu\text{L}$  paso<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 2.22** Sistema de inyección con las jeringas etiquetadas para cada líquido. A la derecha puede observarse el cajón de poliestireno donde va aislado todo el calorímetro.

La señal calorimétrica es leída por un multímetro digital (HP34401A). Otro multímetro digital (HP3478A) y una fuente de alimentación programable (Agilent E3640A) controlan la potencia correspondiente a las calibraciones eléctricas que se realizan con una resistencia de  $14.08 \Omega$ . Esta instrumentación está conectada al ordenador mediante la interface del Agilent 82357B USB/GPIB.



**Figura 2.23** Diagrama de flujo del FM donde pueden observarse sus diferentes componentes, conexiones y funciones.





## 2.2.3 Control de temperatura

### 2.2.3.1 Esquema

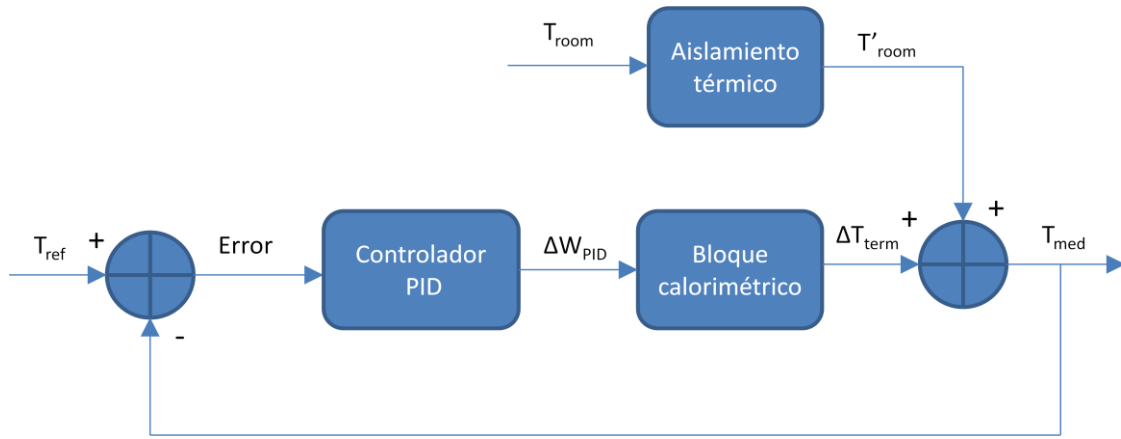
El control de temperatura seleccionado para el FM ha sido un PI [17, 33], el cual se rige según la ecuación siguiente (PID con  $k_D = 0$ ):

$$\Delta W_{pid}(t) = k_p \varepsilon + k_I \int \varepsilon dt + k_D \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (W) \quad (2.23)$$

Siendo en la Ec. 23  $\Delta W_{PID}$  la potencia de calefacción dada por el controlador,  $k_p$  ( $W K^{-1}$ ),  $k_I$  ( $W s^{-1} K^{-1}$ ) y  $k_D$  ( $W s K^{-1}$ ) los coeficientes proporcional, integral y diferencial respectivamente y  $\varepsilon$  (K) la diferencia de temperatura entre el termostato y la establecida para el control de temperatura.

En la Ec. 2.23 la señal de entrada del control es el error correspondiente  $\varepsilon$  a la diferencia de las temperaturas entre el valor de medido para la temperatura del termostato (señal de salida del bloque calorimétrico) combinada con la temperatura ambiente y el valor de referencia y la señal de salida es la potencia de calefacción  $\Delta W_{PID}(t)$ . En la Ec. 2.23 puede observarse las diferentes contribuciones de las constantes proporcional, integral y diferencial, siendo esta última cero en un PI. Esta señal de salida del control es la señal de entrada del bloque calorimétrico cuya función de transferencia será identificada posteriormente. Así pues, el proceso de control posee una retroalimentación de forma que el control de temperatura se ajusta continuamente, tal como expresa el siguiente diagrama:





**Figura 2.24** Diagrama de flujo del control PI del FM, donde la entrada de la FT del controlador es el error  $\varepsilon$  (K) correspondiente a la diferencia entre la temperatura de referencia del termostato  $T_{ref}$  (K) y la temperatura medida  $T_{med}$  (K) y la salida de la FT es la variación de potencia de calefacción  $\Delta W_{PID}$  (W) y  $\Delta T_{term}$  (K) la variación de temperatura del termostato tras el proceso de mezcla a la que se añade la temperatura de la cámara  $T_{room}$  (K), apantallada por el aislamiento  $T'_{room}$  (K).

### 2.2.3.2 Identificación

Bajo el diagrama de flujo expuesto en la Fig. 2.24, los valores de los parámetros del control PI que se han utilizado para el FM, y con los cuales se ha verificado un correcto funcionamiento del equipo son los siguientes:

**Tabla 2.4** Constantes proporcional, integral y diferencial para el control de temperatura PI del FM.

$K_p$ (W K <sup>-1</sup> )	$K_i$ (W s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$K_d$ (W s K <sup>-1</sup> )
5.000	0.005	0.000

Con los parámetros de control expuestos en la tabla 2.4, éste se efectúa en un tiempo razonable, sin sobreoscilaciones significativas y con oscilaciones en el estado estacionario inferiores a los 2 mK. Los parámetros obtenidos experimentalmente en la identificación (ganancia, polos y ceros) nos permiten una identificación de la señal de salida, lo cual a su vez, nos permite obtener la transformada de Laplace de la misma para un rango establecido de una variación de temperatura no superior a 1 K. De igual





forma, si se deseara, podría procederse a efectuar la antitransformada de Laplace de la identificación obtenida y hallar una buena aproximación de la respuesta del control de temperatura del calorímetro en el dominio del tiempo. Así pues, estas identificaciones nos dan una aproximación matemática a la respuesta experimental del control de temperatura del calorímetro.

El proceso de identificación de la respuesta del control de temperatura se efectúa para la variación de temperatura del termostato ante una disipación de la resistencia de control, realizándose por iteración mediante una convolución de la señal de entrada, escalada en impulsos, frente a la respuesta a dicha señal, tal como se describió en el apartado 2.1.2 del presente capítulo (ver fig. 2.7).

La bondad del ajuste depende de diversos factores, empezando por una correcta asignación de número y tipo de estas constantes, así como del número de puntos analizados y de los valores iniciales de éstas en el proceso de iteración. El criterio de error escogido es el del error cuadrático medio entre los valores experimentales y calculados de la señal calorimétrica, tal como se expuso en la Ec. 2.7.

Todas las variaciones de temperatura realizadas corresponden a variaciones de temperatura positivas de 1 K (de 24 a 25 °C).

Diversas pruebas de iteración indican que un ajuste óptimo para la variación de temperatura frente a la potencia del controlador tiene lugar para la elección de tres polos y un cero. La aparición del cero es una consecuencia natural de la proximidad del termómetro exterior de detección y de la disipación térmica del controlador. Así pues, la función de transferencia tendría la siguiente forma:

$$\frac{\Delta T(s)}{\Delta W(s)} = \frac{K(1 + \tau_1^*s)}{(1 + \tau_1s)(1 + \tau_2s)(1 + \tau_3s)} \quad (2.24)$$

46

Donde  $\Delta T(s)$  y  $\Delta W(s)$  representan las funciones de salida y entrada en el espacio de Laplace respectivamente, esto es, la variación de la temperatura del termostato y la variación de la potencia del controlador.

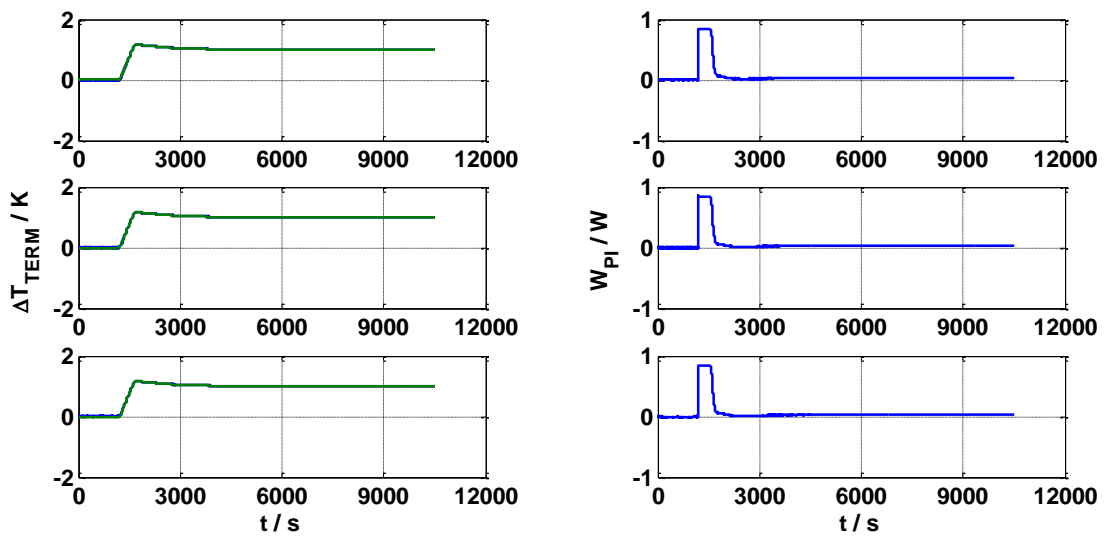
Se han analizado tres archivos diferentes en los que se han obtenido los siguientes resultados:

**Tabla 2.5** Parámetros de ganancia ( $K$ ), constantes de tiempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  y  $\tau_1^*$ ) y desviación ( $\varepsilon$ ) considerados para la iteración en la identificación de la variación en la temperatura del termostato frente a la variación de la potencia del controlador con un total de 7000 puntos y  $dt = 1.5$  s.

Archivo	$K$ ( $\text{K W}^{-1}$ )	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$\tau_1^*$ (s)	$\varepsilon$ (mK)
Archivo 1	29.75	9990	432	18	509	3.2
Archivo 2	32.94	10869	442	15	516	2.4
Archivo 3	34.32	11158	374	27	440	2.9
<b>Valores medios</b>	32.34	10672	416	20	488	2.8

En la siguiente figura puede observarse la similitud entre las parejas de curvas de salida ( $\Delta T_{term}$ ) y de entrada ( $\Delta W_{PI}$ ) y sus ajustes:





**Figura 2.25** Identificación de la variación de temperatura del termostato (azul: experimental, verde: calculada) frente a la variación de potencia del controlador (derecha color azul).

### 2.2.3.3 Simulación

En el presente subapartado se procede a efectuar una simulación del control de temperatura con los parámetros de ganancia, polos y cero obtenidos en las identificaciones, de forma que pueda comprobarse la validez de las constantes del control PI utilizadas experimentalmente bajo unas limitaciones impuestas de sobreoscilación de la señal, oscilación máxima en el estado estacionario y tiempo de establecimiento.

La simulación parte de la función de transferencia tomada como modelo para el control de temperatura del FM y, mediante un proceso de diferencias finitas aplicado a la antitransformada de Laplace de la Ec. 2.24 realiza una serie de iteraciones con objeto de simular el comportamiento del control de temperatura, conocidos los valores de ganancia, polos y cero obtenidos en las identificaciones. Así pues, tendremos lo siguiente:

$$\frac{T(s)}{W(s)} = \frac{K(1+\tau_1^*s)}{(1+\tau_1s)(1+\tau_2s)(1+\tau_3s)} = \frac{K(1+\tau_1^*s)}{\tau_1\tau_2\tau_3s^3 + [\tau_3(\tau_1+\tau_2) + \tau_1\tau_2]s^2 + (\tau_1+\tau_2+\tau_3)s + 1} \quad (2.25)$$

Multiplicando en cruz tendremos:

48

$$\tau_1\tau_2\tau_3s^3T(s) + [\tau_3(\tau_1+\tau_2) + \tau_1\tau_2]s^2 + (\tau_1+\tau_2+\tau_3)sT(s) + T(s) = KW(s) + K\tau_1^*sW(s) \quad (2.26)$$

Teniendo en cuenta que la transformada de Laplace de la derivada enésima de una función viene dada por la expresión:

$$L\left[\frac{d^n f}{dt^n}\right] = s^n F(s) - \sum_{k=1}^n s^{n-k} f^{(k-1)}(0^-) \quad (2.27)$$

Y por otra parte se asume, en el estado estacionario inicial, que los valores de la temperatura del control y la potencia del mismo junto con todas las derivadas de cualquier orden se anulan en el dominio del tiempo, tal que:

$$T(0^-) = W(0^-) = \frac{d^n T}{dt^n}(0^-) = \frac{d^n W}{dt^n}(0^-) = 0 \quad (2.28)$$

Así pues, la Ec. 2.28 queda como:

$$\tau_1\tau_2\tau_3 \frac{d^3 T(t)}{dt^3} + [\tau_3(\tau_1+\tau_2) + \tau_1\tau_2] \frac{d^2 T(t)}{dt^2} + (\tau_1+\tau_2+\tau_3) \frac{dT(t)}{dt} + T(t) = KW(t) + K\tau_1^* \frac{dW(t)}{dt} \quad (2.29)$$



Una vez obtenida la ecuación diferencial correspondiente en el dominio del tiempo, se aplica el método de las diferencias finitas para la aproximación de las derivadas de cualquier orden y poder de esta forma calcular el valor de la temperatura del control conocidos tres valores anteriores, dado que se trata de una ecuación diferencial de tercer orden.

Así pues tendremos las siguientes expresiones:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T(i) - T(i-1)}{\Delta t}$$

$$\frac{d^2T(t)}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{dT(t)}{dt} \right] = \frac{T(i) - 2T(i-1) + T(i-2)}{\Delta t^2} \quad (2.30)$$

$$\frac{d^3T(t)}{dt^3} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{d^2T(t)}{dt^2} \right] = \frac{T(i) - 3T(i-1) + 3T(i-2) - T(i-3)}{\Delta t^3}$$

Si consideramos las siguientes expresiones:

$$a_1 = \frac{\tau_1 \tau_2 \tau_3}{\Delta t^3} \quad a_2 = \frac{\tau_3(\tau_1 + \tau_2) + \tau_1 \tau_2}{\Delta t^2} \quad a_3 = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3}{\Delta t} \quad a_4 = \frac{K \tau_1^*}{\Delta t} \quad (2.31)$$

Al sustituir las expresiones (2.31) en la Ec. 2.29, podemos obtener la expresión de la temperatura del controlador PI, tal que:

$$(a_1 + a_2 + a_3)T(i) - (3a_1 + 2a_2 + a_3)T(i-1) + (3a_1 + a_2)T(i-2) - a_1T(i-3) = (K + a_4)W(i) - a_4W(i-1)$$



$$T(i) = \frac{(K + a_4)W(i) - a_4W(i-1) + (3a_1 + 2a_2 + a_3)T(i-1) - (3a_1 + a_2)T(i-2) + a_1T(i-3)}{a_1 + a_2 + a_3} \quad (2.32)$$

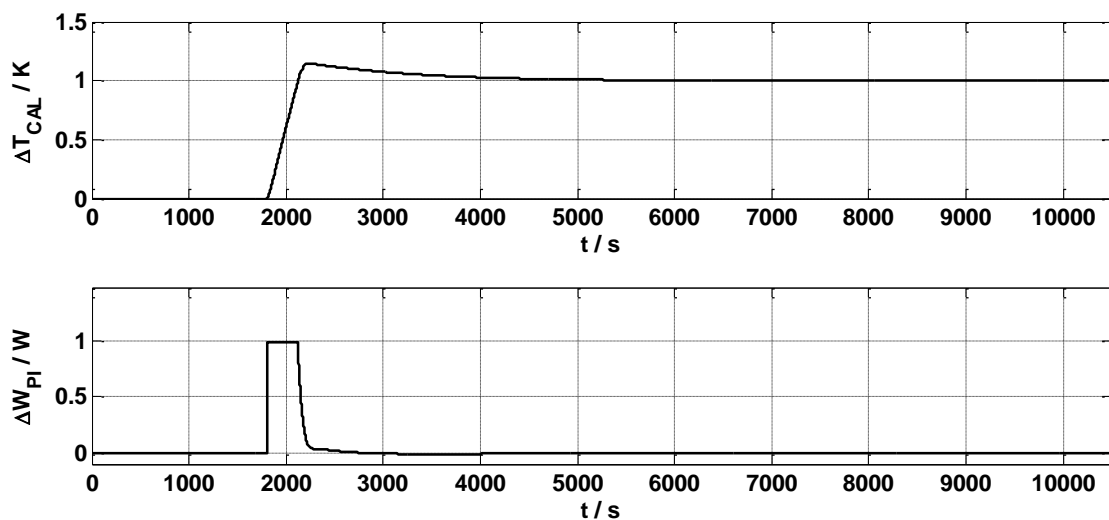
La variación de temperatura utilizada para la simulación es la misma que la utilizada para los archivos de identificación del control de temperatura e igual a 1 K así como el número de puntos de las curvas experimentales (N=7000 puntos). Por otra parte, las limitaciones impuestas para la validez del control de temperatura son las siguientes:

Sobreoscilación máxima: 0.2 K (20%)

Oscilación máximo en el estado estacionario: 2 mK

Tiempo de establecimiento máximo: 10500 s (equivale a 7000 puntos con dt =1.5 s)

Con lo expuesto anteriormente se obtiene que, para los valores medios de los parámetros de ganancia, polos y cero obtenidos en la identificación (véase tabla 2.5), la simulación del control de temperatura ofrece unos resultados dentro de los límites establecidos, dentro de los cuales se encuentran los valores de las constantes tomadas para el control.



**Figura 2.26** Variación de la temperatura del termostato y la potencia del controlador, ambas frente al tiempo, obtenidas para los valores de las constantes asignadas al control PI para la realización de las medidas en el FM.



## 2.2.4 Determinación de las entalpías de mezcla y ecuación de Tian

Las entalpías molares de exceso se hallan en el FM de la siguiente forma:

- Cálculo sobre el estado estacionario

Para el método mencionado, el modelo de la ecuación de Tian es para un solo cuerpo y similar al del ITC (Ecs. 2.8 y 2.9 del apartado 2.1.2) con la diferencia de la inyección de los dos líquidos simultáneamente, tal que tendríamos lo siguiente:

$$w_i(t) = C \frac{dT}{dt} + P(T - T_0) + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p,i} f_i (T - T_0) \quad (W) \quad (2.33)$$

$$y(t) = k_T (T - T_0) \quad (mV) \quad (2.34)$$

Donde,  $T - T_0$  es la diferencia de temperatura entre las dos caras de la termopila de medida (K), una de ellas adosada a la célula de mezcla (temperatura  $T$ ) y la otra adosada al termostato (temperatura  $T_0$ ) y tenemos en la Ec. 2.33 la capacidad calorífica del dominio de la célula de mezcla  $C$  ( $J K^{-1}$ ), el término correspondiente a las potencias térmicas añadidas en la inyección [26], en el cual  $\rho$  es la densidad molar del líquido inyectado ( $mol cm^{-3}$ ),  $c_p$  es el calor específico molar del líquido inyectado ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $f$  es el flujo volumétrico del líquido inyectado ( $cm^3 s^{-1}$ ) y la conductividad térmica del acoplamiento con el termostato es  $P$  ( $W K^{-1}$ ). Por otra parte, en la Ec. 2.34 se expresa la señal calorimétrica  $y(t)$  en función de la diferencia de temperaturas de la célula de mezcla y el termostato siendo constante de proporcionalidad  $k_T$  ( $mV K^{-1}$ ).

Para el modelado de este calorímetro la capacidad calorífica de la celda se considera constante una vez que se haya alcanzado el estado estacionario, en el que la fracción molar de ambos líquidos en la célula de mezcla no varía. Por otra parte aquí se inyectan ambos líquidos en la célula y tratándose de sistemas binarios tendríamos que  $n = 2$  en la Ec. 2.33.

Este método es de uso general en el FM, aunque no fue utilizado en el ITC debido que en este tipo de calorímetro las señales no alcanzan el estacionario normalmente. Cuando se alcanza el estado estacionario se toma un valor medio en dicho estado durante todo el periodo de inyección, tal que la entalpía molar de exceso se calcularía como:

$$H^E = \frac{1}{\dot{n}_1 + \dot{n}_2} \frac{y_s}{K} \left( J \text{ mol}^{-1} \right) \quad (2.35)$$

Donde  $y_s$  es un valor obtenido mediante media aritmética en parte del intervalo correspondiente al estado estacionario.

Por otra parte, la baja conductividad térmica de los tubos de teflón que rodean el termostato puede producir que los líquidos no adquieran completamente la temperatura del mismo a la entrada del calorímetro. También hay que tener en cuenta que la temperatura de la zona más interior del calorímetro será siempre ligeramente mayor a la del termostato. Se han evaluado pues una serie de coeficientes para evaluar la falta adquisición de esta temperatura por parte de los líquidos tomando al agua como referencia (por ser el líquido con mayor calor específico de entre los utilizados) y en diversas pruebas se ha obtenido que el agua tiene un coeficiente para un flujo de inyección de  $0.1 \mu\text{L s}^{-1}$  un coeficiente de  $k = 0.01$ , definiéndose los coeficientes para el resto de líquidos según la expresión siguiente:

$$k_i = \frac{C_i}{C_w} \frac{\rho_i}{\rho_w} \frac{M_w}{M_i} k_w$$

Siendo  $C$  ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) el calor específico molar,  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) la densidad,  $M$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) la masa molar y  $k$  el coeficiente de corrección de los líquidos constituyentes de la





mezcla. Los subíndices  $W$  e  $i$  hacen referencia al agua y al resto de líquidos utilizados respectivamente. Los valores de las densidades de los líquidos se hallaron experimentalmente en el laboratorio. Por otra parte los valores de las masas molares se tomaron de [47] y los calores específicos molares a 298.15 K de [38-40].

## 2.2.5 Calibración eléctrica y química

Las calibraciones, tanto eléctrica como química, son necesarias para verificar la correcta operación del FM, habiendo sido tratadas en diferentes trabajos con otros microcalorímetros de flujo [19, 29], teniendo en cuenta que deben resultar en valores similares.

### 2.2.5.1 Calibración eléctrica

En las diferentes medidas llevadas a cabo con el FM se ha realizado disipaciones Joule al comienzo y final de las mismas para verificar el correcto funcionamiento del sistema. Se ha realizado una iteración sobre las medidas descartando aquellas medidas cuya desviación respecto a la media superase a la desviación estándar, obteniéndose los siguientes datos:

**Tabla 2.6** Sensibilidad eléctrica  $K_{elec}$  ( $mV W^{-1}$ ) del FM obtenida en diferentes medidas con disipaciones Joule de 17.8 mW con una duración de 1200 s.

191.69	190.89	191.55	191.56	191.57	191.53	190.18
191.02	191.86	191.52	191.56	191.70	191.07	190.40
191.76	191.42	191.54	191.57	191.84	191.55	190.40
191.82	191.54	191.61	191.43	191.77	191.13	190.32
191.84	191.63	191.54	191.64	191.64	191.18	190.24
191.87	191.49	191.55	191.45	191.58	190.53	190.54
191.85	191.58	191.67	191.59	191.80	190.51	190.42
191.96	191.38	191.58	191.64	191.52	190.32	189.38
190.99	191.39	191.67	191.62	191.54	190.75	189.42
191.13	191.58	191.55	191.53	191.08	190.18	



Así pues acepta un valor para la sensibilidad eléctrica de  $K_{\text{elec}} = 191.28 \text{ mV W}^{-1}$  con una desviación típica de  $0.58 \text{ mV W}^{-1}$ .

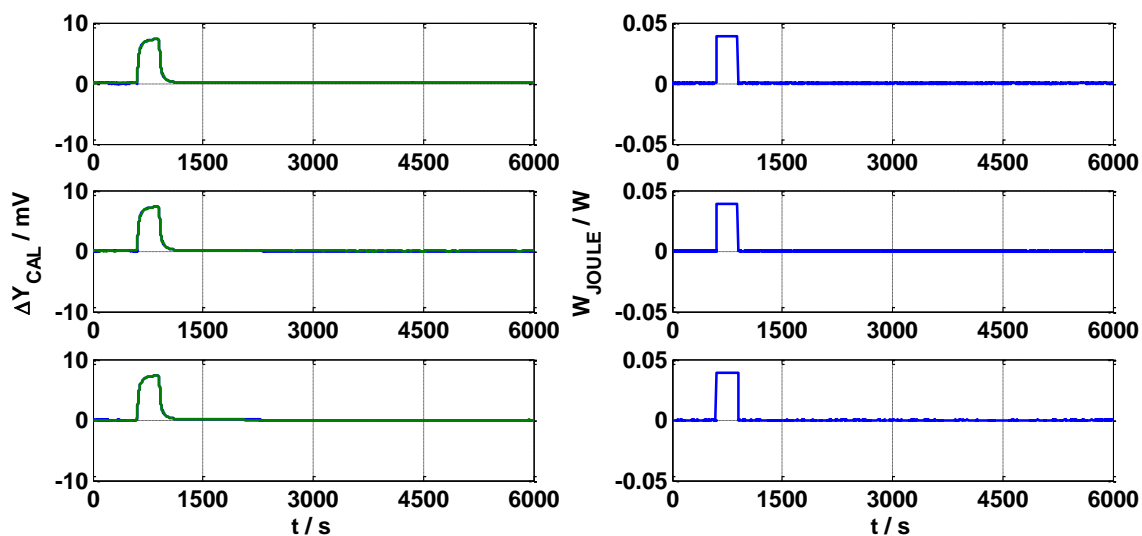
La calibración eléctrica realizada viene dada por el análisis del estado estacionario en una gran serie de archivos de medidas de mezclas, donde siempre debe realizarse una disipación Joule al principio y final de la misma para chequear el buen funcionamiento del calorímetro. Sin embargo, es importante realizar también una identificación de la señal calorimétrica frente a la disipación Joule con objeto no sólo de verificar el valor de la ganancia eléctrica del sistema, sino de hallar resto de parámetros de la función de transferencia para tener una imagen detallada del comportamiento del sistema. Debe mencionarse que las identificaciones no son tan fiables en el caso de calibraciones químicas, naturalmente debido a la gran variabilidad de factores incluidos por la diversidad de cada mezcla de líquidos. Así pues, se procede a la identificación de las disipaciones Joule realizadas (dos por archivo) en los ficheros obtenidos para evaluación del control de temperatura e identificaciones, utilizados en el apartado 2.2.3, según el método de convolución de la señal utilizado para las identificaciones anteriores. Para establecer un orden de magnitud y una media para los parámetros de ajuste se han analizado tres archivos diferentes con los resultados siguientes:

**Tabla 2.7** Parámetros de ganancia ( $K$ ), constantes de tiempo ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_1^*$ ) y desviación ( $\epsilon$ ) en la identificación de la variación de la señal calorimétrica frente a la variación de la potencia de la resistencia de calibración mediante el método de convolución de la señal de salida con  $N=4000$  puntos y  $dt = 1.5 \text{ s}$ .

Archivo	$K$ ( $\text{mV W}^{-1}$ )	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)	$\tau_1^*$ (s)	$\epsilon$ (mV)
<b>Archivo 1</b>	192.47	99	16	0	79	0.018
<b>Archivo 2</b>	192.42	98	16	0	78	0.017
<b>Archivo 3</b>	192.47	99	16	0	78	0.018
<b>Valores medios</b>	192.45	99	16	0	78	0.018



En esta figura se pueden observar las gráficas de la variación en la señal calorimétrica ajustada frente a la potencia de la resistencia de calibración, sólo para las primeras disipaciones de cada archivo analizado.



**Figura 2.27** Identificación de la variación de la señal calorimétrica (azul: experimental, verde: calculado) frente a la variación de potencia de la resistencia de calibración (derecha azul) mediante el método de convolución de la señal de salida.

Se concluye que la calibración e identificación posterior se han realizado con éxito dando resultados similares para el cálculo de la ganancia (sensibilidad eléctrica del FM) como entre las constantes de tiempo entre las diferentes medidas. Con ello, queda identificada con los valores medios obtenidos, la variación en la señal calorimétrica frente a una variación en la potencia eléctrica disipada en la resistencia de calibración.

### 2.2.5.2 Calibración química y efecto de la inyección

La calibración química de FM se ha llevado a cabo utilizando el sistema formamida + agua, resultando ésta ideal como ya se explicó en el subapartado 2.1.3.2, no sólo por las elevadas señales que ofrece sino especialmente por la eficiencia de la mezcla, factor de gran importancia en el uso de los FM, donde no se dispone de sistema de agitación. En muchos casos los usuarios de este tipo de calorímetros utilizan directamente la sensibilidad obtenida mediante las calibraciones eléctricas, a pesar de que existen variaciones experimentales según la mezcla y los flujos de inyección. Se

han propuesto algunas relaciones empíricas que tienen en cuenta tanto los flujos de inyección como las capacidades caloríficas de los líquidos [34-37] aunque no parece existir en la literatura un estudio profundo que relacione los resultados obtenidos en las calibraciones eléctricas y químicas.

En diferentes medidas llevada a cabo con el sistema formamida + agua se ha evaluado la sensibilidad química del FM tomando nuevamente como referencia los parámetros dados por *Zaichikov y Golubinskii* [1]. Al no disponer de una sensibilidad química de referencia, tal como ocurría en el caso del ITC, se establece como resultado de la Ec. 2.22 las entalpías molares de exceso resultantes de [1] y se combina con el cálculo de la señal calorimétrica en estado estacionario, que conlleva el error del efecto de inyección y muestra por tanto la variación de la sensibilidad con las perturbaciones térmicas introducidas por la inyección. En el trabajo de *Socorro et al.* [19] se realiza una calibración química del FM mediante la identificación de una función de transferencia efectuando disipaciones Joule e inyecciones a diferentes flujos con sistemas patrón diferentes al sistema formamida + agua, sin embargo, puede observarse una variación similar de la sensibilidad química con las conductividades térmicas del efecto de inyección  $\rho Cf$  ( $W K^{-1}$ ) a la obtenida en el presente trabajo. Así pues, se obtiene la tabla siguiente de resultados:

**Tabla 2.8** Variación de la sensibilidad química frente a las potencias térmicas añadidas por grado de variación de temperatura durante la inyección sobre el sistema formamida + agua, donde  $n_1$  y  $n_2$  son los pasos inyectados de formamida y agua respectivamente,  $f_1$  y  $f_2$  ( $\mu L s^{-1}$ ) son los flujos de inyección de formamida y agua respectivamente,  $H_{ref}^E$  ( $J mol^{-1}$ ) las entalpías molares de exceso tomadas como referencia,  $\rho Cf$  ( $W K^{-1}$ ) la conductividad térmica del efecto de inyección y  $K$  ( $mV W^{-1}$ ) las sensibilidades químicas obtenidas.

$n_1$	$n_2$	$f_1$	$f_2$	$H_{ref}^E$	$\rho Cf$	$K$
1	1	0.5	0.5	257.3	0.0034	181.85
1	2	0.5	1.0	209.4	0.0055	187.61
1	3	0.5	1.5	171.6	0.0076	187.16
1	4	0.5	2.0	144.2	0.0097	186.77
1	5	0.5	2.5	124.0	0.0118	185.76
1	6	0.5	3.0	108.6	0.0139	181.61



Tabla 2.8 (continuación)

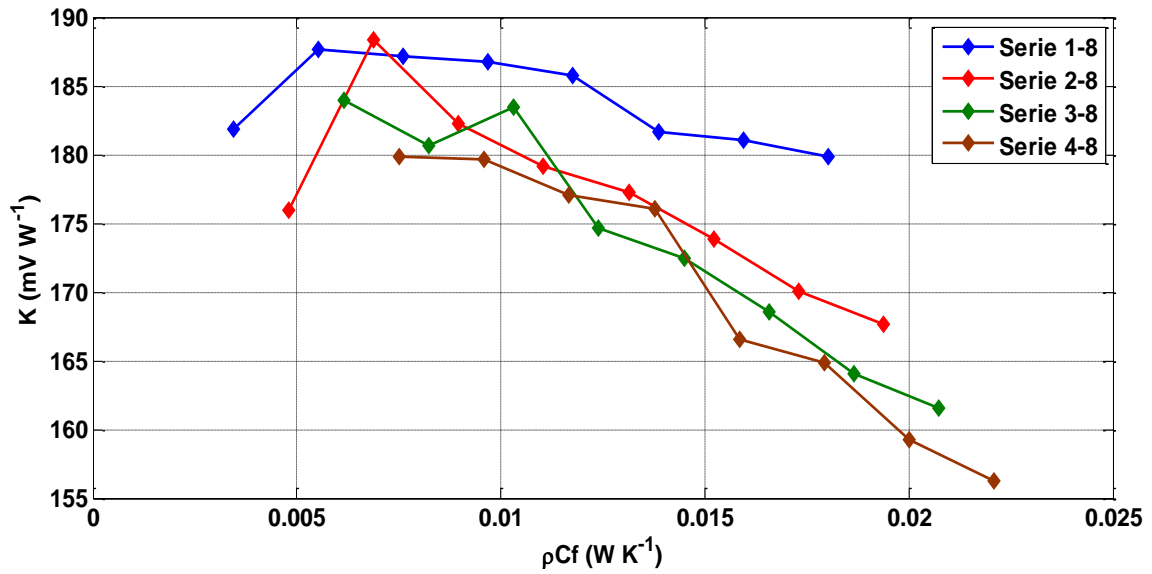
$n_1$	$n_2$	$f_1$	$f_2$	$H_{ref}^E$	$\rho C_f$	$K$
1	7	0.5	3.5	96.55	0.0159	181.10
1	8	0.5	4.0	86.86	0.0180	179.84
2	1	1.0	0.5	269.8	0.0048	175.90
2	2	1.0	1.0	257.3	0.0069	188.32
2	3	1.0	1.5	232.9	0.0090	182.29
2	4	1.0	2.0	209.4	0.0110	179.18
2	5	1.0	2.5	189.0	0.0131	177.29
2	6	1.0	3.0	171.6	0.0152	173.89
2	7	1.0	3.5	156.8	0.0173	170.07
2	8	1.0	4.0	144.2	0.0194	167.66
3	1	1.5	0.5	258.5	0.0062	183.95
3	2	1.5	1.0	269.3	0.0082	180.65
3	3	1.5	1.5	257.3	0.0103	183.50
3	4	1.5	2.0	241.2	0.0124	174.68
3	5	1.5	2.5	224.8	0.0145	172.41
3	6	1.5	3.0	209.4	0.0166	168.54
3	7	1.5	3.5	195.4	0.0187	164.08
3	8	1.5	4.0	182.8	0.0207	161.59
4	1	2.0	0.5	241.8	0.0075	179.82
4	2	2.0	1.0	269.8	0.0096	179.64
4	3	2.0	1.5	267.2	0.0117	177.06
4	4	2.0	2.0	257.3	0.0138	176.05
4	5	2.0	2.5	245.3	0.0158	166.60
4	6	2.0	3.0	232.9	0.0179	164.83
4	7	2.0	3.5	220.8	0.0200	159.27
4	8	2.0	4.0	209.4	0.0221	156.23
5	1	2.5	0.5	224.5	0.0089	182.31
5	2	2.5	1.0	265.3	0.0110	176.94
5	3	2.5	1.5	270.3	0.0130	171.56
5	4	2.5	2.0	265.5	0.0151	165.62
5	5	2.5	2.5	257.3	0.0172	167.78



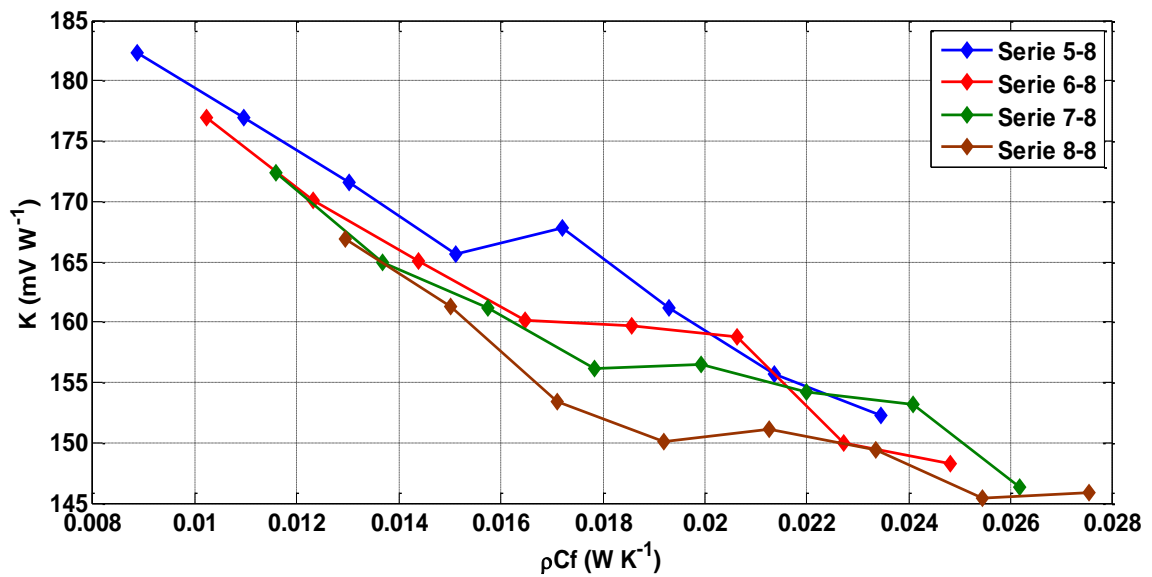
Tabla 2.8 (continuación)

$n_1$	$n_2$	$f_1$	$f_2$	$H_{ref}^E$	$\rho C_f$	$K$
5	6	2.5	3.0	247.8	0.0193	161.20
5	7	2.5	3.5	237.8	0.0214	155.66
5	8	2.5	4.0	228.0	0.0235	152.30
6	1	3.0	0.5	208.0	0.0102	176.90
6	2	3.0	1.0	258.5	0.0123	170.10
6	3	3.0	1.5	269.8	0.0144	165.03
6	4	3.0	2.0	269.3	0.0165	160.10
6	5	3.0	2.5	264.3	0.0186	159.66
6	6	3.0	3.0	257.3	0.0206	158.77
6	7	3.0	3.5	249.4	0.0227	149.93
6	8	3.0	4.0	241.2	0.0248	148.25
7	1	3.5	0.5	193.1	0.0116	172.32
7	2	3.5	1.0	250.4	0.0137	164.96
7	3	3.5	1.5	267.2	0.0158	161.14
7	4	3.5	2.0	270.4	0.0178	156.14
7	5	3.5	2.5	268.2	0.0199	156.47
7	6	3.5	3.0	263.4	0.0220	154.25
7	7	3.5	3.5	257.3	0.0241	153.11
7	8	3.5	4.0	250.6	0.0262	146.36
8	1	4.0	0.5	179.7	0.0129	166.94
8	2	4.0	1.0	241.8	0.0150	161.28
8	3	4.0	1.5	263.3	0.0171	153.37
8	4	4.0	2.0	269.8	0.0192	150.04
8	5	4.0	2.5	270.0	0.0213	151.09
8	6	4.0	3.0	267.2	0.0234	149.42
8	7	4.0	3.5	262.7	0.0254	145.39
8	8	4.0	4.0	257.3	0.0275	145.81





**Figura 2.28** Variación de los valores de la sensibilidad química ( $K$ ) en función de  $\rho C_f$ . Se observan las cuatro series que corresponden a los flujos de formamida de 1 a 4 pasos ( $0.5$  a  $2.0 \mu L s^{-1}$ ) y de agua de 1 a 8 ( $0.5$  a  $4.0 \mu L s^{-1}$ ) pasos dentro de cada uno de los anteriores con jeringas de  $5000 \mu L$ .



**Figura 2.29** Variación de los valores de la sensibilidad química ( $K$ ) en función de  $\rho C_f$ . Se observan las cuatro series que corresponden a los flujos de formamida de 5 - 8 pasos ( $2.5$  a  $4.0 \mu L s^{-1}$ ) y de agua de 1 - 8 pasos ( $0.5$  a  $4.0 \mu L s^{-1}$ ) dentro de cada uno de los anteriores con jeringas de  $5000 \mu L$ .



La tendencia observada en las Figs. 2.28 y 2.29 van acorde con el modelo establecido para el FM, que se materializará con la obtención en este subapartado de la Ec. 2.36, siendo la principal dificultad debida a los diferentes flujos de inyección que provocan que se incremente la posibilidad de que parte de la disipación no se lleve a cabo en la célula de mezcla sino fuera de ella. Así pues, para obtener un valor de la sensibilidad química válido para cualquier tipo de mezcla y sistema es necesario acotar un rango de operación para los flujos inyectados [19]. Esto se hace para una sensibilidad media de  $180 \pm 9 \text{ mV W}^{-1}$  (5 % de incertidumbre), lo cual nos permite operar con un rango de flujos de 1 a 4 pasos (0.5 a 2.0  $\mu\text{L/s}$  con jeringas de 5000  $\mu\text{L}$ ) para cada líquido en cuestión y que vendrá justificado por el posterior estudio del efecto de la inyección.

Para el modelo del FM se hace una distinción entre la temperatura de termostato de la célula de mezcla y de los líquidos inyectados. Esto es así ya que, si bien el control de temperatura se realizará sobre la temperatura del cilindro exterior, la temperatura del dominio interior será siempre un poco mayor a esta, debiéndose tener en cuenta esto para el modelo. Analizando el estado estacionario, para  $dT/dt = 0$  y la potencia disipada es constante tendremos, para la Ec. 2.33 en estado estacionario el siguiente desarrollo:

$$W = P(T - T_{in}) + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T - T_{ex})$$

$$W = P(T - T_{in}) + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T - T_{ex} + T_{in} - T_{in})$$

$$W = P(T - T_{in}) + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T - T_{in}) + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T_{in} - T_{ex})$$

$$W = \left( P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i \right) (T - T_{in}) + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T_{in} - T_{ex})$$

$$W - \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T_{in} - T_{ex}) = \left( P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i \right) (T - T_{in})$$



Ahora bien, en el estado estacionario la señal calorimétrica es proporcional al salto térmico producido (Ec. 2.34), tal que:

$$y = k(T - T_{in}) \rightarrow T - T_{in} = \frac{y}{k}$$

$$W - \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p_i} f_i (T_{in} - T_{ex}) = W' = \frac{P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p_i} f_i}{k} y$$

Por tanto, la sensibilidad química  $K$  considerada para el calorímetro debe corresponder a:

$$y = KW' \rightarrow W' = \frac{1}{K} y \rightarrow \frac{1}{K} = \frac{P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p_i} f_i}{k} \rightarrow K = \frac{k}{P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p_i} f_i} \quad (2.36)$$

Así pues se observa que para el FM sí existirá una cierta variabilidad para la sensibilidad química según el modelo y tal como se observa en las Figs. 2.28 y 2.29 del presente apartado.

Una forma importante de evaluar el efecto de la inyección sobre el funcionamiento del FM se basa en el análisis del error cometido reescribiendo la Ec. 2.36, tal que:

$$K = \frac{k}{P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p_i} f_i} \rightarrow \frac{k}{K} = P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{p_i} f_i \quad (2.37)$$



En este caso va a estudiarse, basándonos en el modelo teórico del calorímetro, qué porcentaje de error sobre el acoplamiento térmico  $P$  tiene la inyección de líquidos. Esto justificará la elección de un intervalo de sensibilidades químicas a bajos regímenes de inyección. La ganancia del calorímetro  $k$  puede calcularse mediante el análisis de las disipaciones Joule y el salto térmico producido por las mismas.

Según los datos obtenidos en las diferentes disipaciones Joule analizadas para la calibración de la sensibilidad eléctrica del FM podemos obtener los valores de la constante de proporcionalidad  $k$  entre la variación de la señal calorimétrica y la variación de temperatura interior, tal que:

**Tabla 2.9** Constante de proporcionalidad (ganancia)  $k$  de la variación de la señal calorimétrica frente a la variación de la temperatura interior, obtenidos de los archivos evaluados para el cálculo de la sensibilidad eléctrica del FM.

$k$ (mV K <sup>-1</sup> )						
63.34	66.03	63.82	64.11	62.56	62.44	64.01
63.20	65.44	66.82	67.47	65.74	66.62	65.67
65.89	66.64	65.89	66.92	66.44	66.78	65.88
66.75	67.33	66.53	65.70	66.79	66.77	66.32
66.36	66.06	65.63	66.53	66.42	67.27	66.31
65.70	66.28	65.43	66.06	66.81	66.67	66.51
65.96	66.78	66.69	66.64	66.24	66.16	67.59
66.43	67.20	66.06	65.97	66.79	67.19	65.96
65.89	66.05	66.19	65.80	66.17	66.15	66.57
68.36	67.72	67.94	68.23	67.10	67.25	

Obteniéndose un valor medio de  $k = 66.19$  mV K<sup>-1</sup> con una desviación típica de 1.15 mV K<sup>-1</sup>.



Tomando los valores obtenidos para la constante de proporcionalidad  $k$  y para la sensibilidad química calibrada  $K$  se obtiene un valor del cociente entre ambas igual a  $0.37 \text{ W K}^{-1}$ , considerado constante a la hora del cálculo del porcentaje de significación de las potencias térmicas añadidas por la inyección de los líquidos sobre el parámetro  $P$  según los distintos regímenes de inyección, cuyos resultados se muestran a continuación:

**Tabla 2.10** Evaluación del efecto de inyección sobre el sistema formamida + agua, donde  $n_1$  y  $n_2$  son los pasos inyectados de formamida y agua respectivamente,  $f_1$  y  $f_2$  ( $\mu\text{L s}^{-1}$ ) son los flujos de inyección de formamida y agua respectivamente,  $\rho Cf$  ( $\text{W K}^{-1}$ ) la conductividad térmica por efecto de la inyección y  $\varepsilon$  el porcentaje de  $\Sigma\rho Cf$  sobre la conductividad térmica  $P$  (ver Ec. 2.37).

$n_1$	$n_2$	$f_1$	$f_2$	$\rho Cf$	$\varepsilon$
1	1	0.5	0.5	0.0034	0.9
1	2	0.5	1.0	0.0055	1.5
1	3	0.5	1.5	0.0076	2.1
1	4	0.5	2.0	0.0097	2.7
1	5	0.5	2.5	0.0118	3.3
1	6	0.5	3.0	0.0139	3.9
1	7	0.5	3.5	0.0159	4.5
1	8	0.5	4.0	0.0180	5.2
2	1	1.0	0.5	0.0048	1.3
2	2	1.0	1.0	0.0069	1.9
2	3	1.0	1.5	0.0090	2.5
2	4	1.0	2.0	0.0110	3.1
2	5	1.0	2.5	0.0131	3.7
2	6	1.0	3.0	0.0152	4.3
2	7	1.0	3.5	0.0173	4.9
2	8	1.0	4.0	0.0194	5.6
3	1	1.5	0.5	0.0062	1.7
3	2	1.5	1.0	0.0082	2.3
3	3	1.5	1.5	0.0103	2.9



Tabla 2.10 (continuación)

$n_1$	$n_2$	$f_1$	$f_2$	$\rho C_f$	$\varepsilon$
3	4	1.5	2.0	0.0124	3.5
3	5	1.5	2.5	0.0145	4.1
3	6	1.5	3.0	0.0166	4.7
3	7	1.5	3.5	0.0187	5.3
3	8	1.5	4.0	0.0207	6.0
4	1	2.0	0.5	0.0075	2.1
4	2	2.0	1.0	0.0096	2.7
4	3	2.0	1.5	0.0117	3.3
4	4	2.0	2.0	0.0138	3.9
4	5	2.0	2.5	0.0158	4.5
4	6	2.0	3.0	0.0179	5.1
4	7	2.0	3.5	0.0200	5.8
4	8	2.0	4.0	0.0221	6.4
5	1	2.5	0.5	0.0089	2.5
5	2	2.5	1.0	0.0110	3.1
5	3	2.5	1.5	0.0130	3.7
5	4	2.5	2.0	0.0151	4.3
5	5	2.5	2.5	0.0172	4.9
5	6	2.5	3.0	0.0193	5.5
5	7	2.5	3.5	0.0214	6.2
5	8	2.5	4.0	0.0235	6.8
6	1	3.0	0.5	0.0102	2.9
6	2	3.0	1.0	0.0123	3.5
6	3	3.0	1.5	0.0144	4.1
6	4	3.0	2.0	0.0165	4.7
6	5	3.0	2.5	0.0186	5.3
6	6	3.0	3.0	0.0206	5.9
6	7	3.0	3.5	0.0227	6.6
6	8	3.0	4.0	0.0248	7.2
7	1	3.5	0.5	0.0116	3.3
7	2	3.5	1.0	0.0137	3.9



**Tabla 2.10** (continuación)

$n_1$	$n_2$	$f_1$	$f_2$	$\rho C_f$	$\varepsilon$
7	3	3.5	1.5	0.0158	4.5
7	4	3.5	2.0	0.0178	5.1
7	5	3.5	2.5	0.0199	5.7
7	6	3.5	3.0	0.0220	6.4
7	7	3.5	3.5	0.0241	7.0
7	8	3.5	4.0	0.0262	7.7
8	1	4.0	0.5	0.0129	3.6
8	2	4.0	1.0	0.0150	4.3
8	3	4.0	1.5	0.0171	4.9
8	4	4.0	2.0	0.0192	5.5
8	5	4.0	2.5	0.0213	6.1
8	6	4.0	3.0	0.0234	6.8
8	7	4.0	3.5	0.0254	7.4
8	8	4.0	4.0	0.0275	8.1

Estos valores resultan algo elevados en algunos casos, pero hay que tener en cuenta que se han utilizado para esta calibración jeringas de 5 mL, lo cual no será siempre de uso para las mediciones experimentales, dependiendo de la eficiencia de las mezclas, por lo que en muchos casos se usarán jeringas de 1 mL. Por tanto los flujos inyectados y las potencias térmicas añadidas se reducirían en un factor de cinco, disminuyendo notablemente la magnitud de los valores obtenidos dando errores dentro del rango de magnitud de las medidas calorimétricas. Hay que tener en cuenta igualmente que el rango de flujos de inyección está acotado al valores de 1 a 4 pasos inyectados (de 0.5 a 2.0  $\mu\text{L s}^{-1}$  en caso de jeringas de 5000  $\mu\text{L}$  de capacidad y de 0.1 a 0.4  $\mu\text{L s}^{-1}$  en jeringas de 1000  $\mu\text{L}$ ), con lo cual el valor máximo del porcentaje de calculado sería inferior al 2 %.



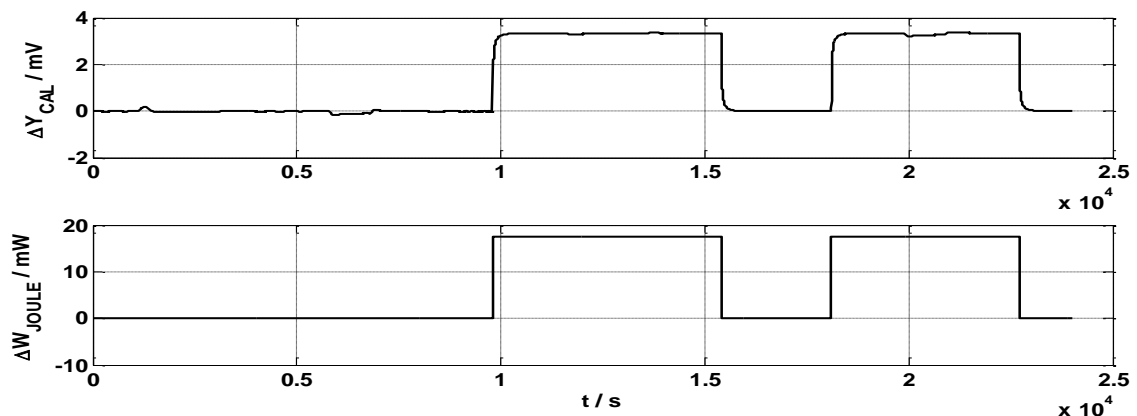
Resulta interesante sin embargo, la realización de un estudio similar utilizando una inyección de agua sobre agua. La realización de esta mezcla de un solo tipo de líquido tiene la ventaja de que no se produce una disipación de energía neta debido a la mezcla, lo cual elimina casi por completo el factor de la potencia química disipada. Además el hecho de que se trate de agua, que es la sustancia pura con mayor calor específico por unidad de masa, maximiza los efectos de inyección de manera que estos pueden ser observados con mayor claridad. Dado que se puede despreciar la cantidad de energía disipada debida a la mezcla entre líquidos, se realizarán disipaciones eléctricas en algunas medidas para cuantificar sus efectos globales junto a los de inyección.

Según la Ec. 2.35, anteriormente utilizada:

$$W - \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i (T_{in} - T_{ex}) = \frac{P + \sum_{i=1}^n \rho_i c_{Pi} f_i}{k} y = \frac{1}{K} y$$

Se han analizado dos archivos de medidas, uno con dos inyecciones sin disipación eléctrica y otro con dos inyecciones de agua durante la disipación Joule.

Pueden observarse los resultados conjuntos de ambos archivos en la siguiente figura.



**Figura 2.30** Variaciones de las señales calorimétricas y variaciones de potencias de la resistencia de calibración que muestran las dos inyecciones de agua sin disipación Joule y las inyecciones durante sendas disipaciones, en ambos casos inyecciones de flujos 0.25 y 0.50  $\mu\text{L s}^{-1}$  respectivamente.



Seguidamente comprobamos la poca variación de la sensibilidad del calorímetro frente al flujo de inyección, tal que:

**Tabla 2.11** Sensibilidades obtenidas con, y sin disipación Joule, siendo  $f$  ( $\mu\text{L s}^{-1}$ ) el flujo de inyección de agua,  $\Delta W$  (mW) la variación de potencia disipada por la resistencia de calibración,  $\Delta Y_{CAL}$  (mV) la variación de la señal calorimétrica,  $\rho C_p f \Delta T$  la potencia térmica añadida y  $K$  ( $\text{mV W}^{-1}$ ) la sensibilidad química calculada.

$f$	$\Delta W$	$\Delta Y_{CAL}$	$\rho C_p f \Delta T$	$K$
0.25	0.00	-0.0386	0.21	184.82
0.50	0.00	-0.1039	0.57	181.26
0.00	17.46	3.3480	0.00	191.75
0.25	17.46	3.3028	0.24	191.77
0.50	17.46	3.2107	0.58	190.20

Una menor sensibilidad en las inyecciones sin disipación concuerda con el modelo del calorímetro ya que la perturbación térmica se produce en el interior de la célula de mezcla, siendo equivalente a una disipación química. Se demuestra pues una vez más, para el caso del líquido más desfavorable como es el agua por poseer una de las capacidades específicas más elevadas, que el efecto de la inyección puede despreciarse en lo que a nuestros rangos de inyección respecta, siendo la sensibilidad química prácticamente constante.







# **CAPÍTULO 3**

## **DETERMINACIONES EXPERIMENTALES. RESULTADOS Y CORRELACIONES**

### 3. DETERMINACIONES EXPERIMENTALES. RESULTADOS Y

#### CORRELACIONES

##### 3.1 Elección de los sistemas binarios. Criterios

Una de las dificultades más frecuentes en el uso de los calorímetros para determinar la entalpía de mezclado de sistemas binarios es la diferencia de viscosidad entre los componentes dado que, para homogeneizar la mezcla, se requiere cierta agitación. La agitación puede suponer un ligero aumento de la temperatura (susceptible de control) en el seno de la mezcla que se está produciendo en la célula de mezcla. Sin embargo, la no agitación puede conducir a la no homogeneidad de la mezcla y por ende a valores poco fiables de la entalpía molar de exceso. Cabe destacar que de los calorímetros usados para este trabajo, el ITC permite agitación, mientras que el FM no permite agitación alguna.

En este trabajo, se han elegido los sistemas binarios siguiendo los criterios siguientes:

- a) La diferencia entre la viscosidad de los componentes es bastante significativa, lo cual supone una prueba para evaluar el grado de bondad de los calorímetros, considerados aquí, para este tipo de sistemas.
- b) Que presenten elevado interés desde el punto de vista teórico (interacciones específicas y no específicas) y práctico (en procesos industriales).
- c) Que hayan sido poco o no estudiados con anterioridad, por otros autores, con cualquier tipo de calorímetro, pero que existan datos para parte de estos sistemas, para su comparación.



Con las características anteriores los sistemas seleccionados para obtener las entalpías molares de exceso a 298.15 K, usando el ITC y el FM, fueron las siguientes:

**Tabla 3.1** Sistemas binarios estudiados en el ITC.

<b>AMIDAS LINEALES</b>		agua* (W)
formamida (FOR)	+	1,2-etanodiol (EG) 1,2-propanodiol (PG) 1,2-butanodiol (BG)
N,N-dimetilformamida (DMF)	+	1,2-etanodiol (EG) 1,2-propanodiol (PG) 1,2-butanodiol (BG)
<b>AMIDAS CÍCLICAS (LACTAMAS)</b>		
2-pirrolidona (PYR)	+	1,2-etanodiol (EG) 1,2-propanodiol (PG) 1,2-butanodiol (BG)
1-metil-2-pirrolidona (1M2P)	+	1,2-etanodiol (EG) 1,2-propanodiol (PG) 1,2-butanodiol (BG)
<b>AGUA</b>		
agua (W)	+	1,2-etanodiol (EG) 1,2-propanodiol (PG) 1,2-butanodiol (BG)

(\*) El sistema FOR + W ha sido usada en este trabajo para realizar la calibración química del ITC.



**Tabla 3.2** Sistemas binarios estudiados en el FM.

---

<b>AMIDAS LINEALES</b>	
formamida (FOR)	+ agua* (W)
	1,2-etanodiol (EG)
	1,2-propanodiol (PG)
	1,2-butanodiol (BG)
<b>AGUA</b>	
agua (W)	+ 1,2-etanodiol (EG)
	1,2-propanodiol (PG)
	1,2-butanodiol (BG)

---

(\*) El sistema FOR + W ha sido usada en este trabajo para realizar la calibración química del FM.

### 3.2 Componentes puros

#### 3.2.1 Características de los productos puros

Todos los productos usados en las determinaciones experimentales, fueron utilizados tal como se recibieron, si bien aquellos que intervienen en las medidas, con la excepción del agua, fueron parcialmente desgasificados usando un baño ultrasónico de la firma SELECTA y posteriormente fueron almacenados en lugar oscuro y sobre un tamiz molecular tipo 3A, a fin de eliminar posibles trazas de agua. Antes de su utilización fueron, de nuevo, desgasificados. La tabla 3.3 recoge propiedades relevantes e identificativas de los mismos.

**Tabla 3.3** Características de los líquidos puros utilizados en esta investigación.

Compuesto	Fórmula química	Fabricante, pureza	CAS
Formamida	CH <sub>3</sub> NO	Sigma-Aldrich, ≥ 99.5 %	75-12-7
N,N-dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Fluka, > 99.8 %	68-12-2
2-pirrolidona	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO	Fluka, > 99.0 %	616-45-5
1-metil-2-pirrolidona	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	Riedel de Häen, ≥ 99.5 %	872-50-4
1,2-etanodiol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Fluka, ≥ 99.5 %	107-21-1
1,2-propanodiol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Fluka, ≥ 99.5 %	57-55-6
1,2-butanodiol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Fluka, > 98 %	594-03-2
Agua	H <sub>2</sub> O	Fluka (puriss p.a. ACS) (*)	7732-18-5

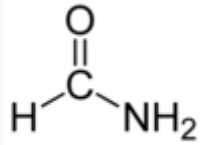
(\*) Residuo evaporación: 0.0001%; conductividad: < 2 μS cm<sup>-1</sup>.

Como sustancia encargada de limpiar todas las conducciones del calorímetro en contacto con los líquidos de mezcla se ha utilizado, por su alta capacidad de arrastre de una gran variedad de sustancias y por su alta volatilidad para el proceso de secado en las conducciones, la acetona.

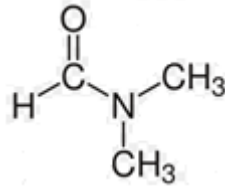
Acetona seca (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) – PANREAC 481007.1611 1 L, pureza > 99 %

Las estructuras de las moléculas intervinientes en las medidas calorimétricas son las siguientes:

**AMIDAS LINEALES**

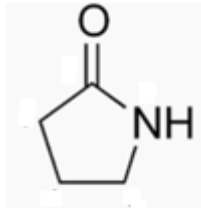


Formamida (FOR)

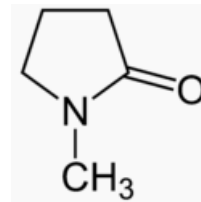


N,N-dimetilformamida (DMF)

**AMIDAS CÍCLICAS (LACTAMAS)**

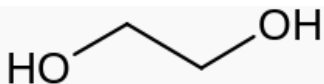


2-pirrolidona (PYR)

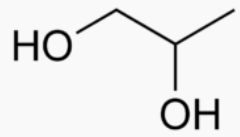


1-metil-2-pirrolidona (1M2P)

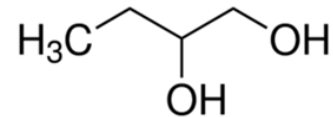
**1,2-DIOLES**



1,2-etanodiol (EG)



1,2-propanodiol (PG)



1,2-butanodiol (BG)



### 3.2.2 Determinación de la densidad

Las densidades de los componentes puros son usadas para identificar a los productos, a la vez que intervienen en el cálculo de las fracciones molares en las mezclas binarias. Estas fueron medidas haciendo uso de un densímetro digital de tubo vibrante de Antón Paar, modelo DMA 5000 (Graz, Austria). La estabilidad de la temperatura proporcionada por el instrumento (termostato incorporado en el instrumento) es de  $\pm 0.005$  K. El densímetro es capaz de medir la densidad ( $\rho$ ) de cualquier líquido entre  $650$  y  $1650$   $\text{kg m}^{-3}$  y de viscosidad dinámica ( $\eta$ ) comprendida entre  $0$  y  $600$   $\text{mPa s}$ , con una incertidumbre máxima de  $\pm 0.03$   $\text{kg m}^{-3}$ .

Si bien la temperatura es mostrada en la pantalla del instrumento, se llevó a cabo un control externo. En nuestro caso el control de la temperatura se llevó a cabo haciendo uso de un termómetro CKT-100 (resolución:  $\pm 0.001$  K; incertidumbre:  $\pm 0.01$  K), previamente calibrado.

La muestra, cuya densidad se desea medir, es introducida en un tubo en forma de U (dispuesto en la célula de muestra) dispuesto horizontalmente, el cual es excitado electrónicamente. El periodo de oscilación  $\tau$  (medido por el instrumento) está relacionado con la densidad de muestra según:

$$\rho = A + B \tau^2 \quad (3.1)$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes intrínsecas del aparato que se determinan, previamente, a partir de las densidades de dos fluidos (frecuentemente agua y aire) cuyas densidades sean perfectamente conocidas. En este trabajo, se utilizaron las densidades del agua ( $\rho(298.15 \text{ K}) = 0.997045$   $\text{g cm}^{-3}$ ) reportados por *Kell* [43], *Kell* y *Whalley* [44] y refrendados recientemente por *Jones* y *Harris* [45] y n-heptano (Fluka puriss p.a.  $> 99.5\%$ ;  $\rho(298.15 \text{ K}) = 0.67953$   $\text{g cm}^{-3}$ ). El uso de n-heptano se debe a que

es un líquido cuyas propiedades son muy estables y que ha sido recomendado [46] como fluido de referencia. El uso del aire como fluido de referencia presenta el inconveniente de que sus densidades están muy relacionadas con la composición del mismo.

Una vez obtenida la densidad de una muestra dada, el tubo porta-muestras debe ser cuidadosamente limpiado con acetona seca (Panreac, > 99 %; Máximo 0.01% de agua) y aire seco, al objeto de ser reutilizado sin trazas de la muestra anterior.



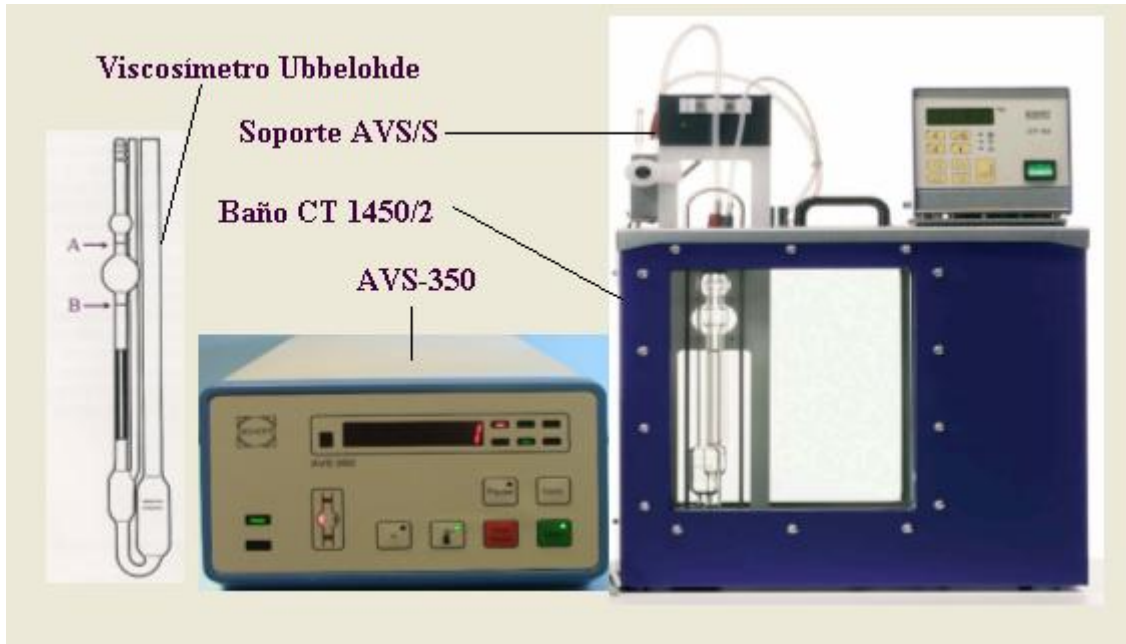
Figura 3.1 Densímetro Antón Paar DMA-5000.

### 3.2.3 Determinación de la viscosidad dinámica

Por otro lado, para la determinación de la viscosidad dinámica de los compuestos puros se utilizó un sistema automatizado de la firma SCHOTT-GERÄTE GMBH (Alemania) mostrado en la figura. Consta fundamentalmente de un baño termostático transparente (CT 1450/2) con un control de la temperatura de  $\pm 0.01$  K, unido a una unidad de refrigeración (CK-100), un soporte (AVS/S) para sujetar el viscosímetro (tipo Ubbelohde) de vidrio que contiene la muestra y asegurar la verticalidad del mismo y, la unidad de control AVS-350. El control de la temperatura fue realizado mediante el uso de un termómetro CKT 100, descrito anteriormente.







**Figura 3.2** Viscosímetro automático AVS 350 de Schott-Geräte.

El dispositivo AVS-350 es la unidad de control del sistema y mide el tiempo que tarda el menisco del líquido en desplazarse entre dos marcas (*A* y *B*, ver Fig.), usando dos sensores ópticos emplazados en el soporte AVS/S. Además, permite programar la atemperación de la muestra usando un sistema de bombeo.

El AVS 350 mide el tiempo anteriormente citado cuantas veces programe el operario. En este trabajo se han tomado siete valores del tiempo de flujo. La media aritmética ( $t$ ) permitirá calcular la viscosidad cinemática ( $\nu$ ) del líquido, según la ecuación:

$$\nu = k(t - \upsilon) \quad (3.2)$$

Siendo  $k$  la denominada constante del viscosímetro, suministrada y certificada por el fabricante y  $\upsilon$  es una corrección de tiempo determinada por Hagenbach, la cual

depende del tiempo de flujo del líquido por el capilar. Los valores de esta corrección son también suministrados por el fabricante.

Una vez realizada la medida para una muestra dada, el viscosímetro es lavado, después de verter su contenido, con acetona seca (bombeando) y seguidamente secado usando una bomba de vacío de la firma Telstar.

Finalmente, la viscosidad absoluta (dinámica) de la muestra es obtenida como  $\eta = \rho v$  con una incertidumbre máxima inferior al 0.2%.

### 3.2.4 Propiedades físicas de los compuestos puros

**Tabla 3.3** Densidades ( $\rho$ ) y viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), a 298.15 K y a presión atmosférica, de los líquidos puros y comparación con resultados de otros autores.

Compuesto	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )		$\eta$ (mPa s)	
	presente trabajo	literatura	presente trabajo	literatura
formamida	1.12964	1.12915 [46]	3.315	3.302 [46]
		1.12975 [49]		3.34 [49]
				3.3220 [54]
N,N-dimetilformamida	0.94399	0.94387 [46]	0.807	0.802 [46]
		0.94406 [49]		0.805 [49]
		0.94385 [50]		
2-pirrolidona	1.10750	1.107 [46]	13.39	13.3 [46]
		1.10747 [49]		13.1 [49]
1-metil, 2-pirrolidona	1.02793	1.0259 [46]	1.670	1.666 [46]
		1.02932 [49]		1.66 [49]

Tabla 3.3 (continuación)

Compuesto	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )		$\eta$ (mPa s)	
	presente trabajo	literatura	presente trabajo	literatura
1,2-etanodiol	1.10993	1.1100 [46]	16.87	17.1356 [54]
		1.10989 [51]		14.820 [55]
1,2-propanodiol	1.03269	1.0328 [46]	43.10	40.0874 [54]
		1.03259 [51]		43.434 [55]
		1.03286 [52]		36.49 [59]
1,2-butanodiol	0.99858	0.9984 [46]	51.34	52.80 [56]
		0.99886 [53]		52.99 [57]
agua	0.997043	0.99704 [53]	0.891	0.89025 [46]
		0.997047[46]		0.8902 [58]

77

### 3.3 Mezclas binarias. Entalpías molares de exceso

Los instrumentos y el método utilizados en la determinación de las entalpías molares de exceso a 298.15 K de las mezclas binarias seleccionadas en este trabajo (véase punto 3.1) han sido descritos en los apartados 2.1.2 y 2.2.4 del anterior capítulo.

Las composiciones (fracciones molares) de las mezclas fueron determinadas a partir de la masa (balanza Mettler AE200; incertidumbre:  $\pm 0.1$  mg) del componente situado en la celda inicialmente, los volúmenes inyectados del otro componente y las densidades mostradas en la tabla 3.3.

Las masas molares fueron determinadas a partir de la tabla IUPAC 1991 [47]. La incertidumbre máxima en las fracciones molares fue siempre inferior a 0.00007.



### 3.3.1 Determinación de las entalpías molares de exceso

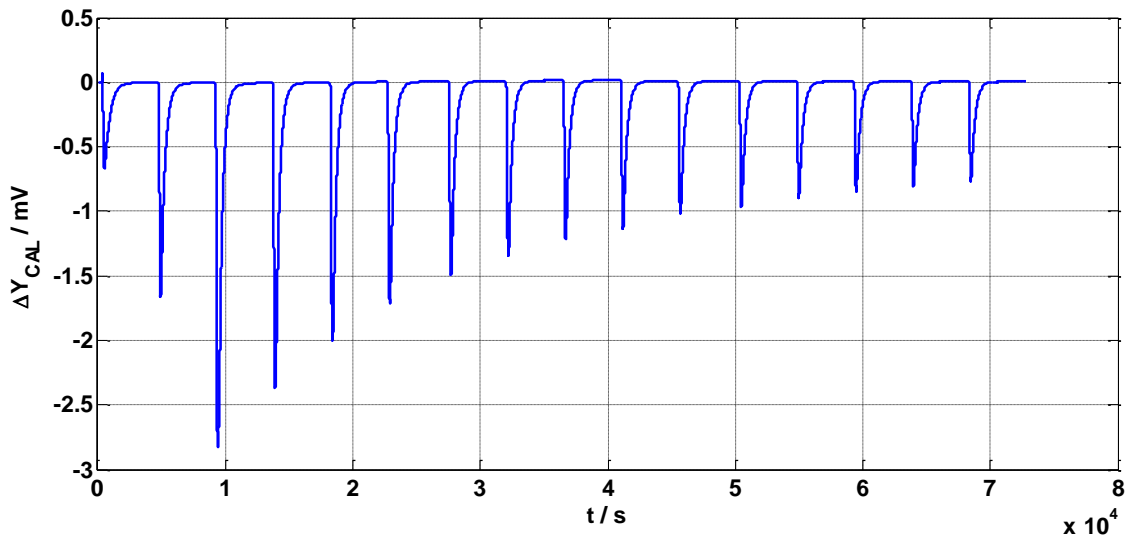
#### 3.3.1.1 Resultados experimentales con el ITC

Los cálculos experimentales para las entalpías molares de exceso de estas mediciones se han llevado a cabo mediante el método de integración de la señal calorimétrica (véase apartado 2.1.2), dividiendo posteriormente entre la sensibilidad química calibrada del calorímetro y los moles totales existentes en la mezcla.

##### 3.3.1.1.1 Sistema formamida (1) + agua (2)

Este sistema posee las características que lo convierten en el escogido para la calibración química del ITC, tal como se expuso en el subapartado 2.2.3.2 del presente trabajo.

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los regímenes de agitación de 60 y 180 rpm.



**Figura 3.3** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + agua, inyectando formamida sobre agua con un régimen de agitación de 60 rpm.



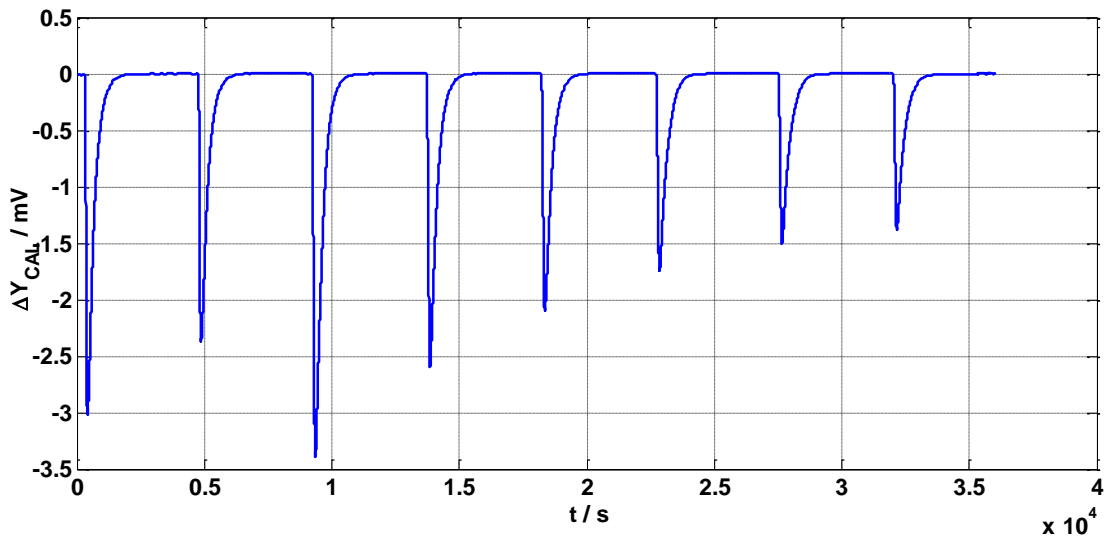


Figura 3.4 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + agua, inyectando agua sobre formamida con un régimen de agitación de 60 rpm.

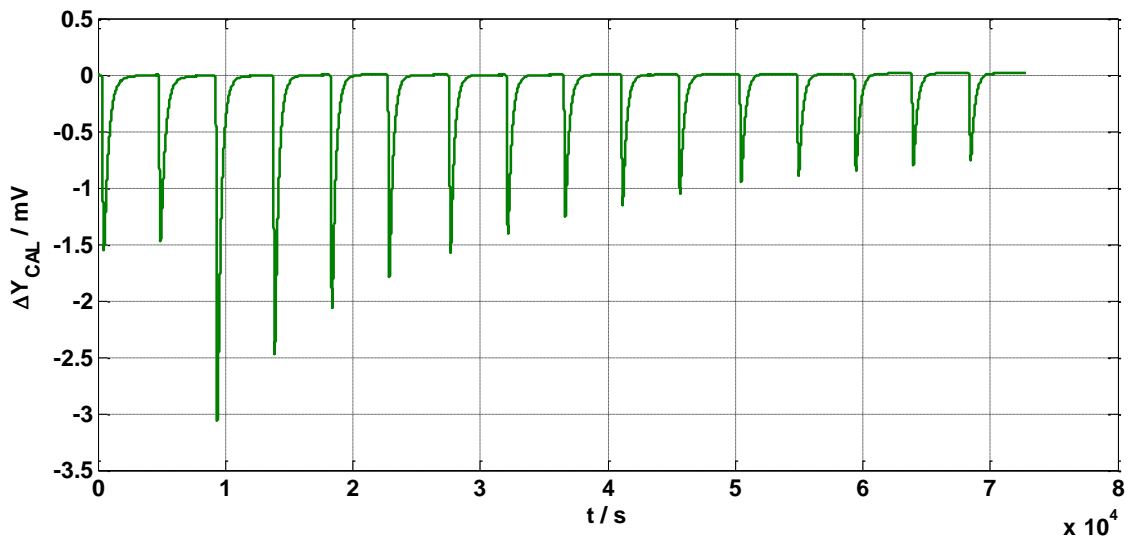
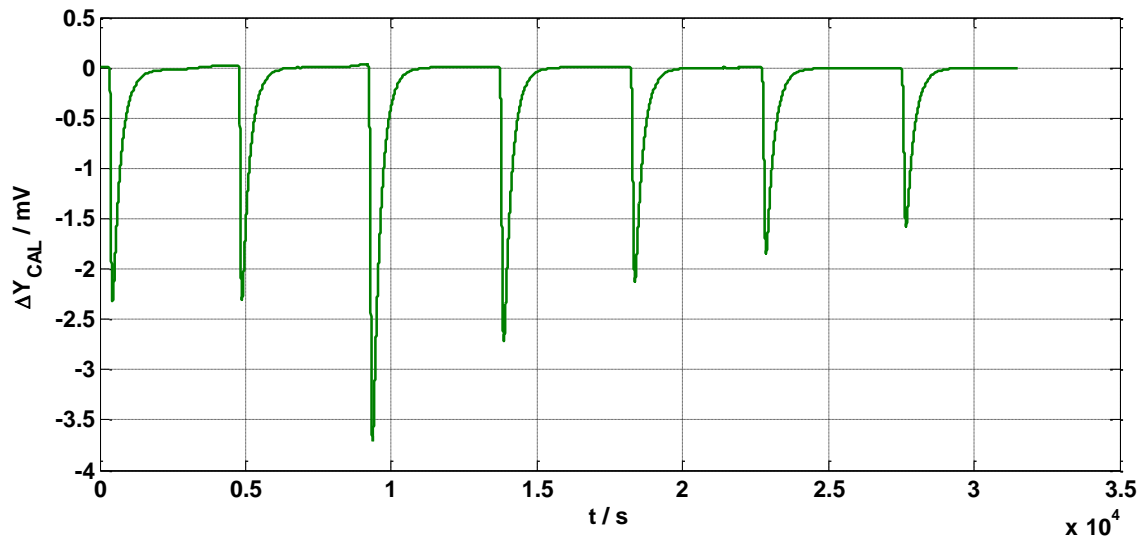


Figura 3.5 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + agua, inyectando formamida sobre agua con un régimen de agitación de 180 rpm.





**Figura 3.6** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + agua, inyectando agua sobre formamida con un régimen de agitación de 180 rpm.

**Tabla 3.4** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $J mol^{-1}$ ) a 298.15 K del sistema binario (1) formamida + (2) agua en función de la composición  $x$  del componente (1). Los resultados fueron obtenidos con el TAM utilizando distintas velocidades de agitación (60 y 180 rpm)

60 rpm		180 rpm	
$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.0107	18.02	0.0164	35.78
0.0262	51.73	0.0332	68.36
0.0671	106.4	0.0737	119.7
0.1046	146.1	0.1109	156.3
0.1392	175.2	0.1452	183.3
0.1712	197.5	0.1770	204.3
0.2010	214.5	0.2065	220.9
0.2287	227.9	0.2340	233.7
0.2545	238.6	0.2596	243.5
0.2787	247.6	0.2836	251.3
0.3013	254.4	0.3061	257.2
0.3226	259.5	0.3272	261.6
0.3426	263.6	0.3470	264.9

Tabla 3.4 (continuación)

$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.3614	266.8	0.3657	267.7
0.3792	269.2	0.3834	269.6
0.3961	271.1	0.4001	271.1
0.3979	277.6	0.4471	278.9
0.4363	279.9	0.4948	279.0
0.4829	279.9	0.5540	273.5
0.5407	275.1	0.6292	260.1
0.6141	262.2	0.7281	226.7
0.7107	232.2	0.8639	149.2
0.8433	162.9	0.9335	83.40
0.9206	97.56		

### 3.3.1.1.2 Sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2)

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los diferentes sistemas formamida + 1,2-dioles.

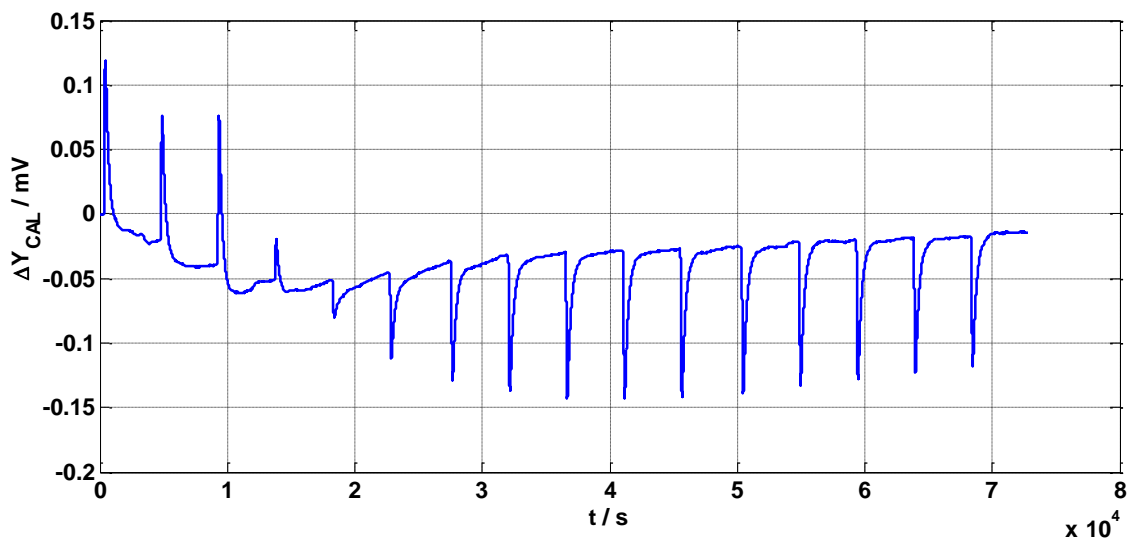
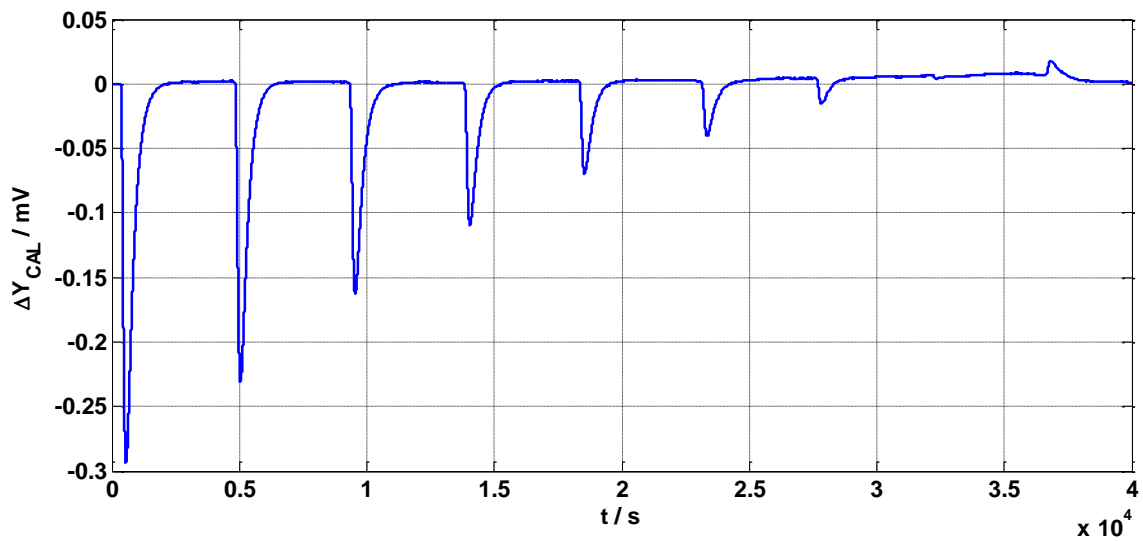
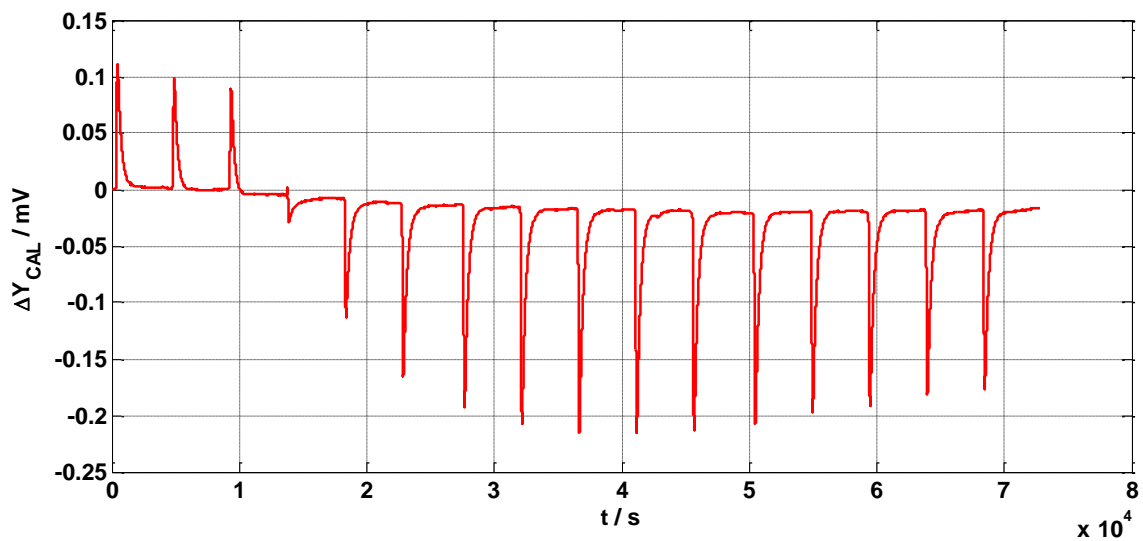


Figura 3.7 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + 1,2-etanodiol, inyectando formamida sobre 1,2-etanodiol con un régimen de agitación de 120 rpm.





**Figura 3.8** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + 1,2-etanodiol, inyectando 1,2-etanodiol sobre formamida con un régimen de agitación de 120 rpm.



**Figura 3.9** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + 1,2-propanodiol, inyectando formamida sobre 1,2-propanodiol con un régimen de agitación de 180 rpm.





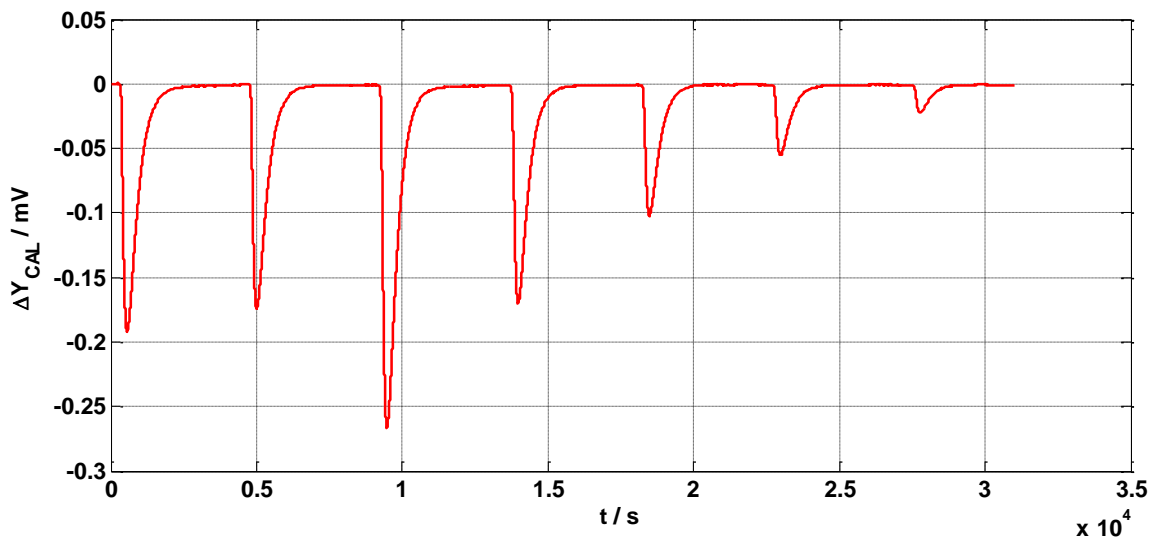


Figura 3.10 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + 1,2-propanodiol, inyectando 1,2-propanodiol sobre formamida con un régimen de agitación de 60 rpm.

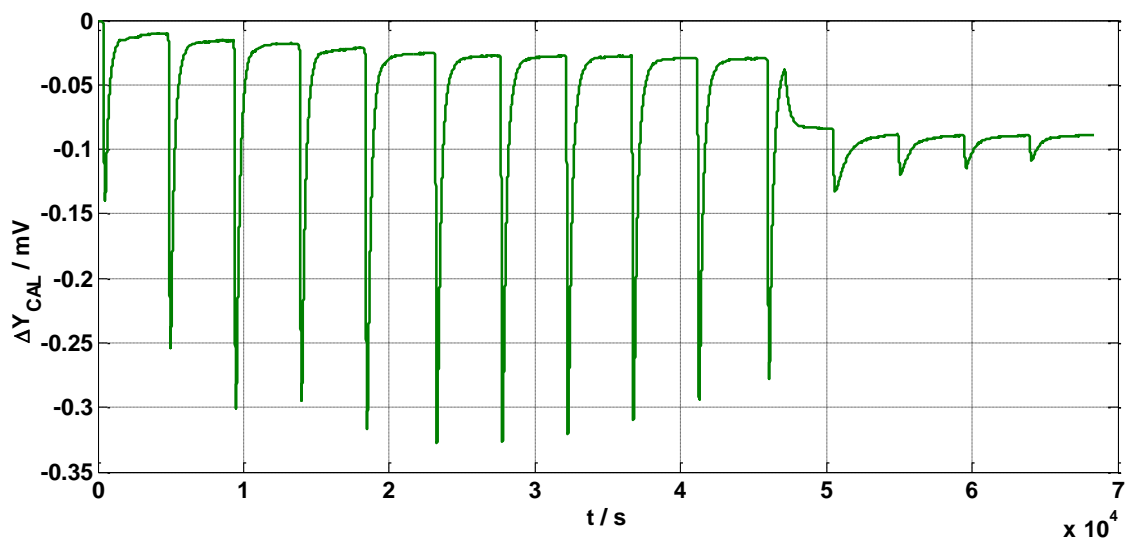
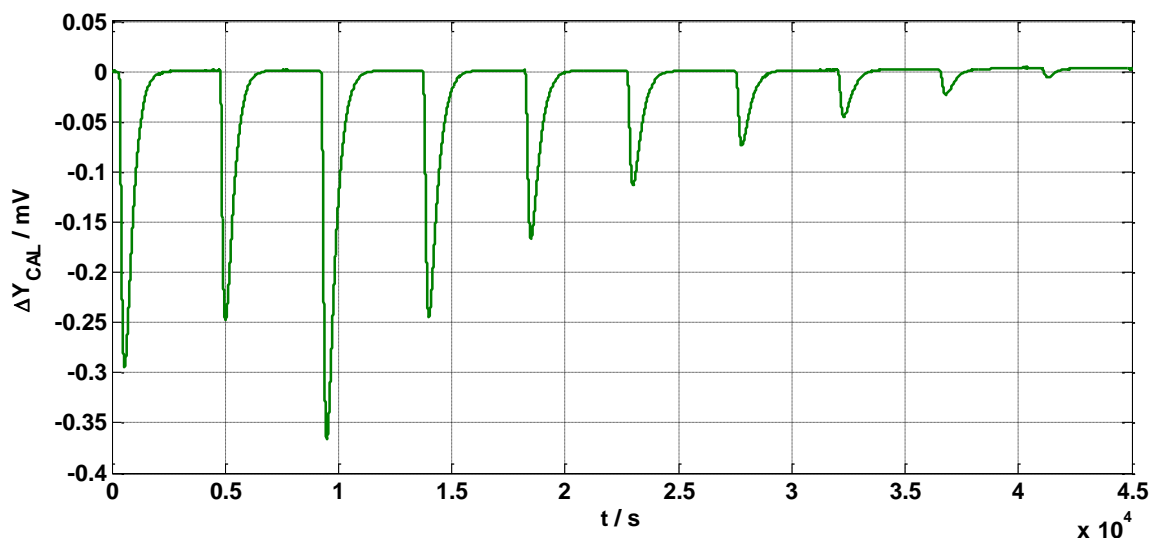


Figura 3.11 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + 1,2-butanodiol, inyectando formamida sobre 1,2-butanodiol con un régimen de agitación de 180 rpm.





**Figura 3.12** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida + 1,2-butanodiol, inyectando 1,2-butanodiol sobre formamida con un régimen de agitación de 60 rpm.

**Tabla 3.5** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios formamida (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). Los resultados fueron obtenidos con el TAM, utilizando distintas velocidades de agitación.

formamida + 1,2-etanodiol (120 rpm)		formamida + 1,2-propanodiol (180/60 rpm)		formamida + 1,2-butanodiol (180/60 rpm)	
$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.0457	-2.94	0.0783	-7.73	0.1319	11.48
0.1042	-4.29	0.1480	-11.92	0.2421	24.85
0.2020	-3.50	0.2638	-13.36	0.3257	37.00
0.2805	-1.78	0.3520	-9.39	0.3948	46.58
0.3450	1.33	0.4213	-3.09	0.4504	55.51
0.3988	4.80	0.4772	3.79	0.4977	62.69
0.4445	8.41	0.5232	10.18	0.5371	68.40
0.4838	11.46	0.5618	15.97	0.5714	73.14
0.5178	14.06	0.5946	21.09	0.6029	76.53
0.5476	16.28	0.6229	25.46	0.6297	79.09

Tabla 3.5 (continuación)

$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.5740	18.38	0.6474	28.98	0.7446	83.38
0.5975	20.34	0.6690	31.77	0.7728	82.96
0.6185	21.74	0.6881	34.01	0.8033	81.23
0.7018	23.78	0.7051	36.01	0.8362	75.59
0.7290	24.71	0.7470	38.86	0.8719	68.82
0.7583	25.08	0.7778	40.72	0.9108	56.35
0.7902	24.82	0.8112	40.08	0.9533	34.61
0.8248	23.86	0.8477	39.23	0.9761	19.11
0.8626	21.53	0.8876	32.61		
0.9040	17.11	0.9314	24.10		
0.9496	10.01	0.9647	11.12		

### 3.3.1.1.3 Sistemas 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2)

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los sistemas 2-pirrolidona + 1,2-dioles.

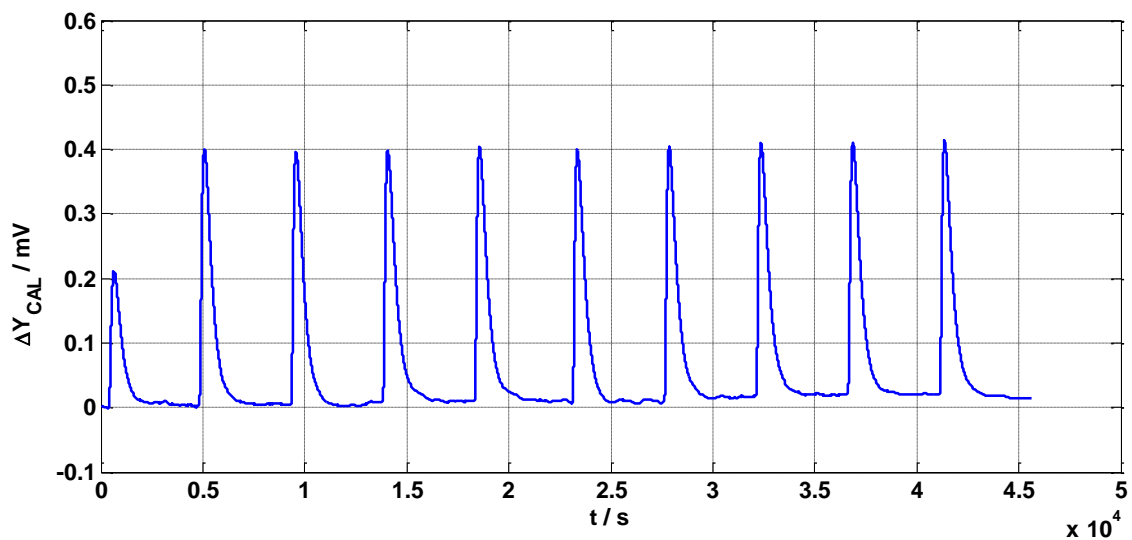
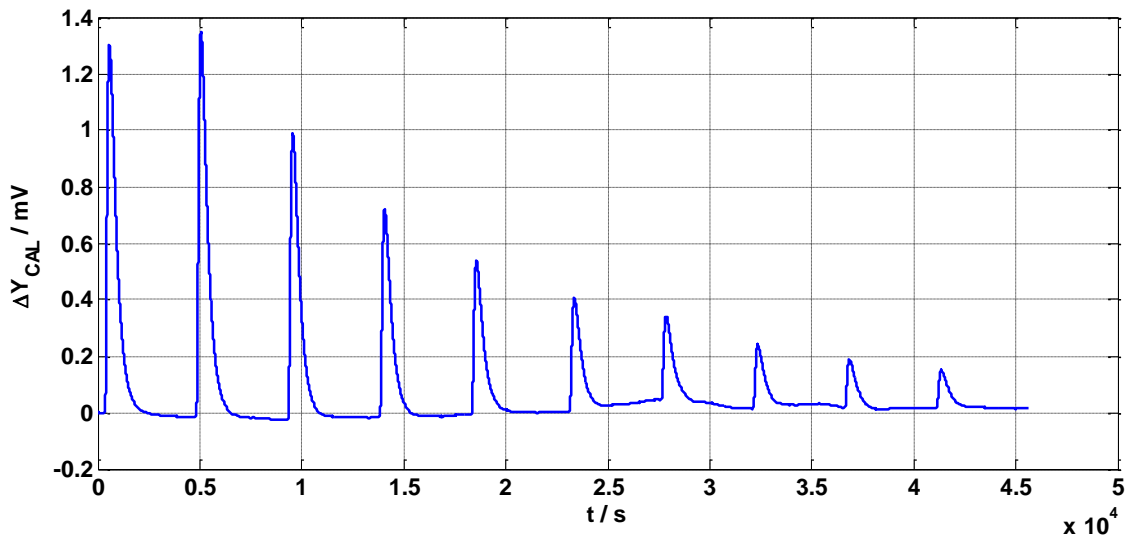
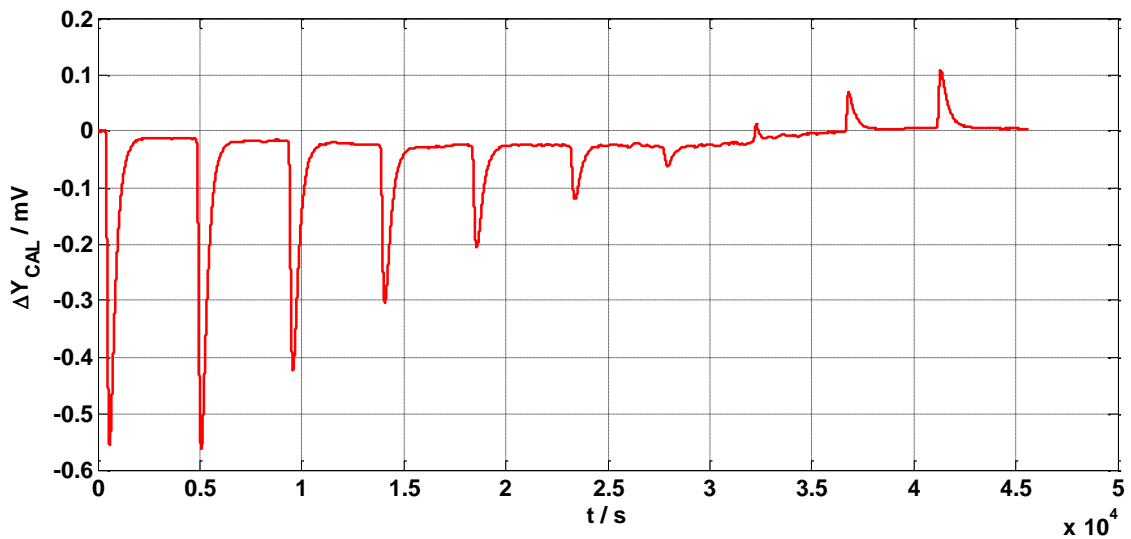


Figura 3.13 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 2-pirrolidona + 1,2-etanodiol, inyectando 2-pirrolidona sobre 1,2-etanodiol con un régimen de agitación de 120 rpm.





**Figura 3.14** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 2-pirrolidona + 1,2-etanodiol, inyectando 1,2-etanodiol sobre 2-pirrolidona con un régimen de agitación de 120 rpm.



**Figura 3.15** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 2-pirrolidona + 1,2-propanodiol, inyectando 2-pirrolidona sobre 1,2-propanodiol con un régimen de agitación de 60 rpm.



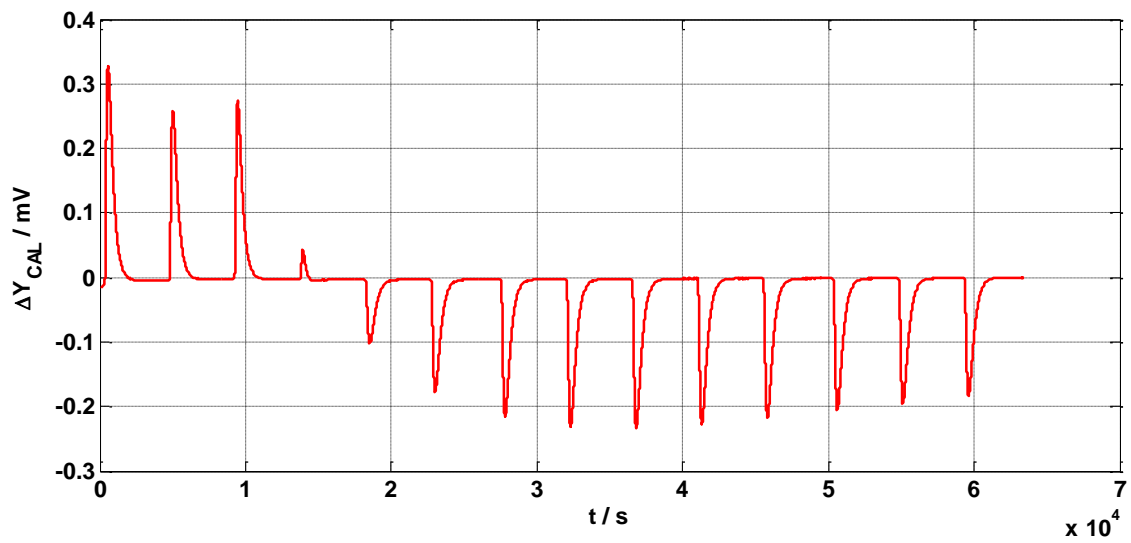


Figura 3.16 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 2-pirrolidona + 1,2-propanodiol, inyectando 1,2-propanodiol sobre 2-pirrolidona con un régimen de agitación de 60 rpm.

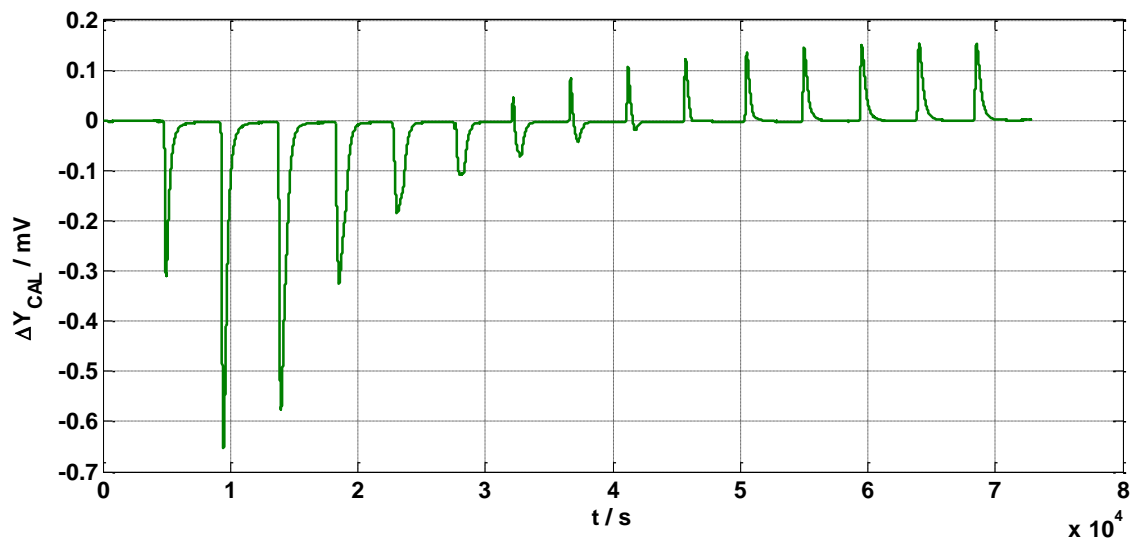
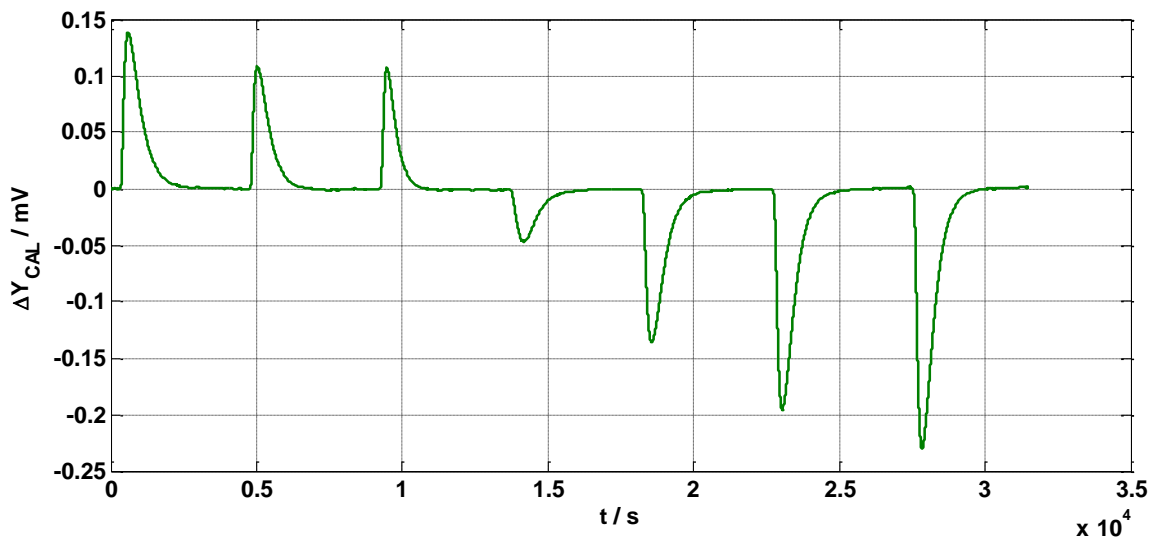


Figura 3.17 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 2-pirrolidona + 1,2-butanodiol, inyectando 2-pirrolidona sobre 1,2-butanodiol con un régimen de agitación de 60 rpm.





**Figura 3.18** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 2-pirrolidona + 1,2-butanodiol, inyectando 1,2-butanodiol sobre 2-pirrolidona con un régimen de agitación de 60 rpm.

**Tabla 3.6** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $J mol^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). Los resultados fueron obtenidos con el TAM, utilizando distintas velocidades de agitación

2-pirrolidona + 1,2-etanodiol (120 rpm)		2-pirrolidona + 1,2-propanodiol (60 rpm)		2-pirrolidona + 1,2-butanodiol (60 rpm)	
$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.0485	-13.23	0.0579	31.49	0.0546	23.99
0.0924	-35.17	0.1095	59.79	0.1477	86.36
0.1325	-53.36	0.1557	77.31	0.2240	139.1
0.1692	-71.91	0.1974	88.27	0.2879	166.5
0.2029	-88.43	0.2352	92.82	0.3420	169.4
0.2340	-102.4	0.2695	92.61	0.3885	161.0
0.2628	-116.6	0.3009	89.91	0.4145	149.7
0.2894	-129.5	0.3297	84.40	0.4314	142.7
0.3143	-141.2	0.3563	78.24	0.4496	134.7



Determinación de entalpías de mezcla de sistemas muy viscosos usando un ITC y un microcalorímetro de flujo de construcción propia

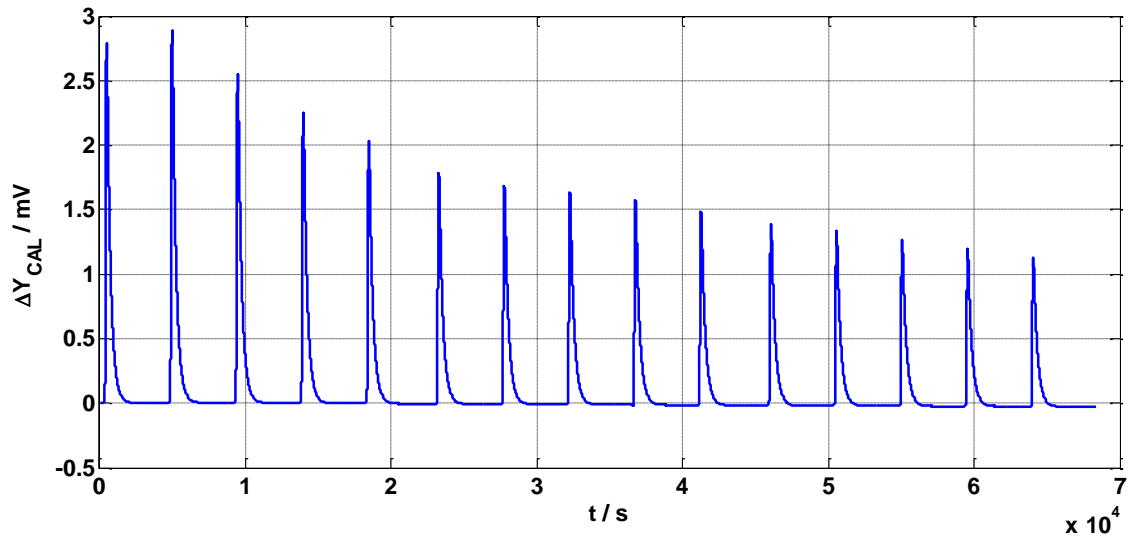
**Tabla 3.6** (continuación)

$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.3374	-152.5	0.3808	71.48	0.4695	125.3
0.5278	-232.6	0.4030	61.42	0.4912	114.1
0.5539	-238.4	0.4224	54.51	0.5151	101.2
0.5828	-244.9	0.4438	45.69	0.5413	86.58
0.6149	-246.3	0.4674	35.38	0.5704	69.58
0.6507	-246.0	0.4937	23.13	0.6027	50.75
0.6909	-242.3	0.5231	9.04	0.6390	30.16
0.7364	-228.8	0.5563	-7.27	0.6799	8.43
0.7884	-204.6	0.5939	-25.70	0.7264	-13.13
0.8482	-159.7	0.6371	-45.38	0.7797	-31.16
0.9179	-84.84	0.6869	-64.87	0.8415	-40.53
		0.7453	-80.75	0.9139	-33.27
		0.8144	-85.98	0.9550	-20.56
		0.8977	-67.07		
		0.9461	-40.91		

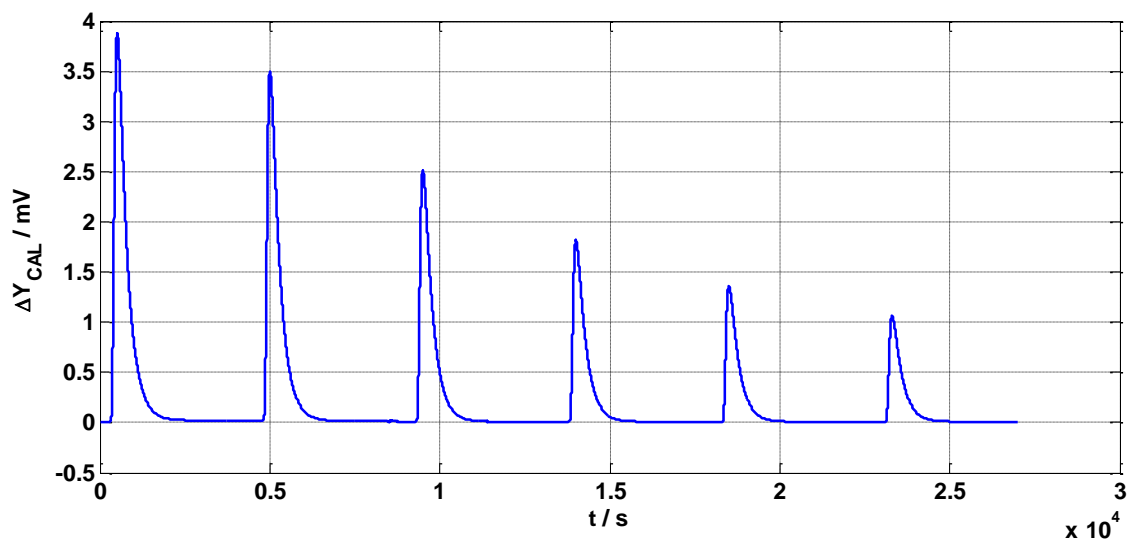


### 3.3.1.1.4 Sistemas 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2)

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los sistemas de 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-dioles.



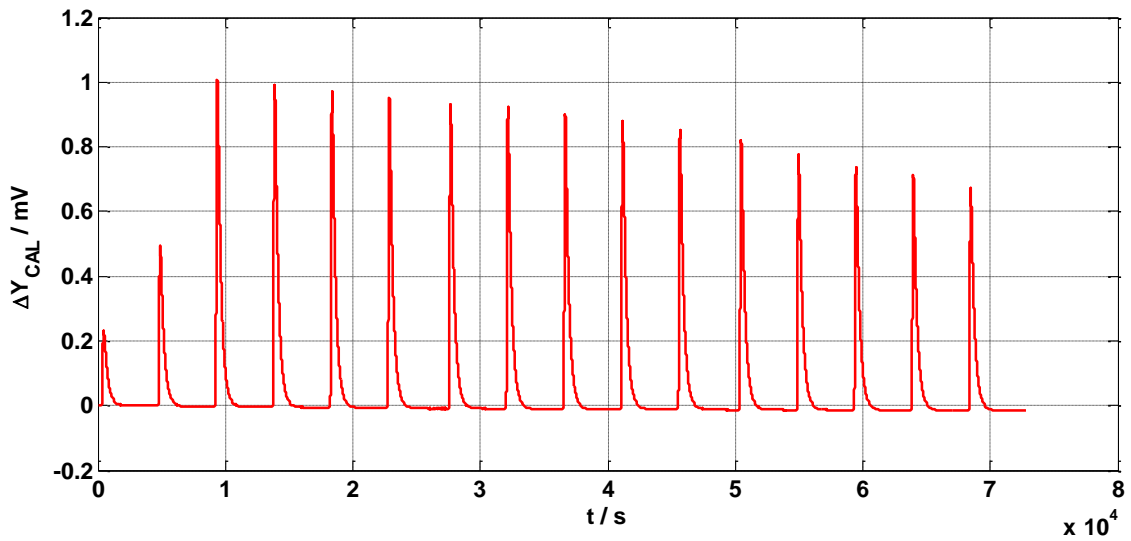
**Figura 3.19** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-etanodiol, inyectando 1-metil-2-pirrolidona sobre 1,2-etanodiol con un régimen de agitación de 180 rpm.



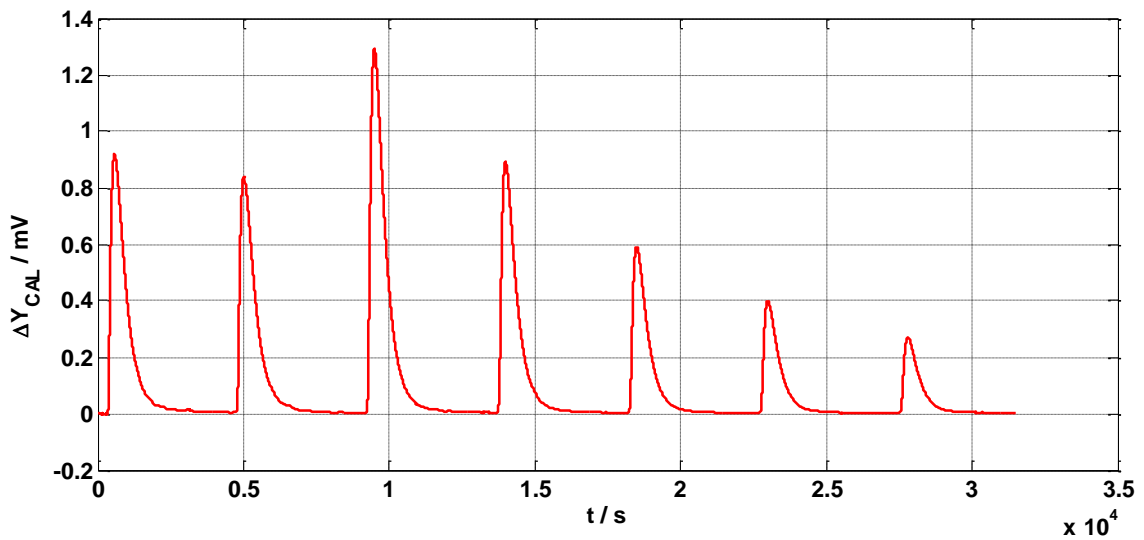
**Figura 3.20** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-etanodiol, inyectando 1,2-etanodiol sobre 1-metil-2-pirrolidona con un régimen de agitación de 180 rpm.





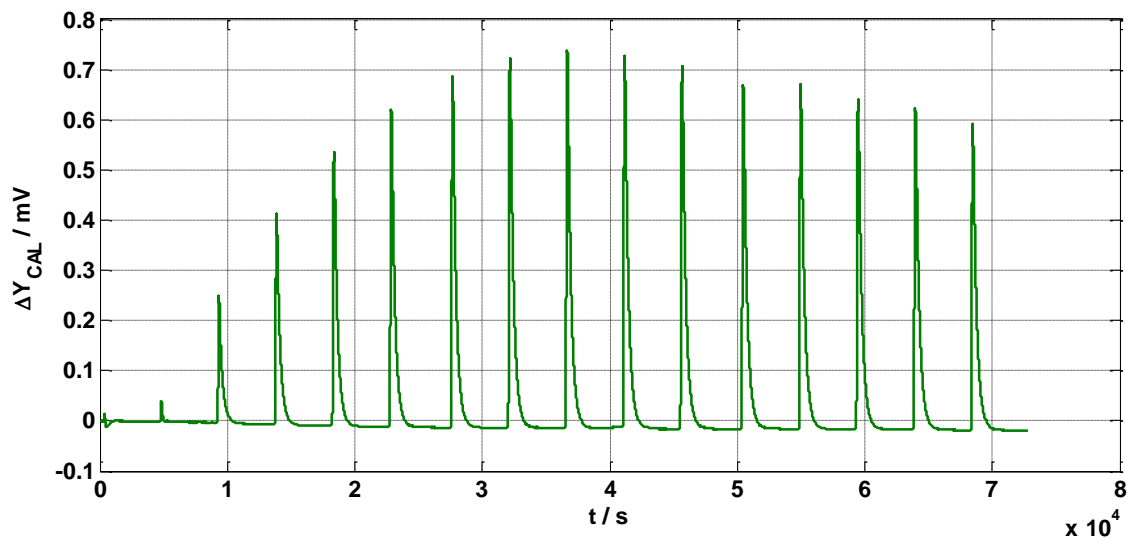


**Figura 3.21** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-propanodiol, inyectando 1-metil-2-pirrolidona sobre 1,2-propanodiol con un régimen de agitación de 120 rpm.

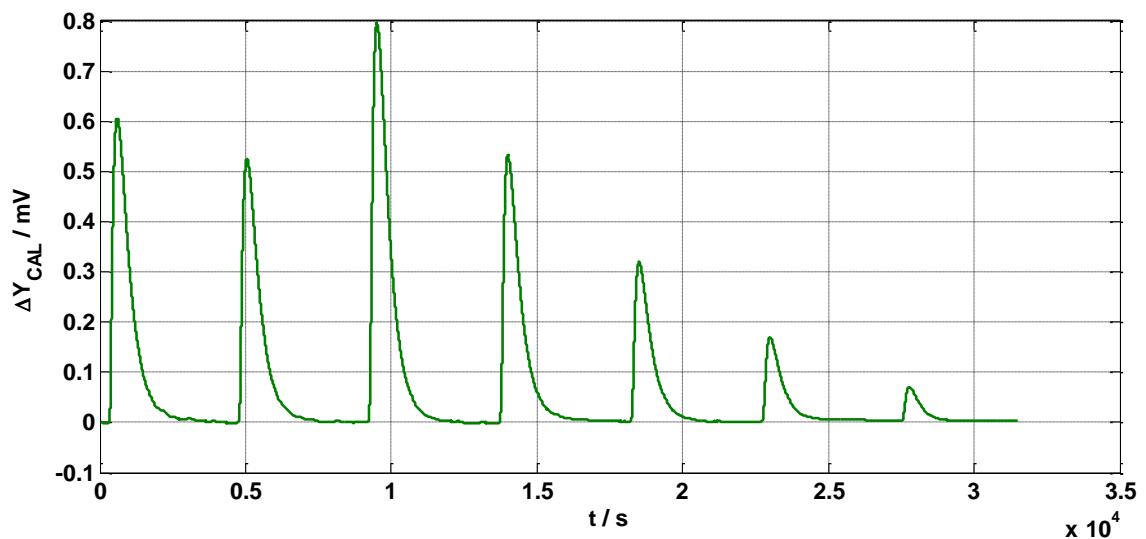


**Figura 3.22** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-propanodiol, inyectando 1,2-propanodiol sobre 1-metil-2-pirrolidona con un régimen de agitación de 120 rpm.





**Figura 3.23** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-butanodiol, inyectando 1-metil-2-pirrolidona sobre 1,2-butanodiol con un régimen de agitación de 180 rpm.



**Figura 3.24** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-butanodiol, inyectando 1,2-butanodiol sobre 1-metil-2-pirrolidona con un régimen de agitación de 180 rpm.



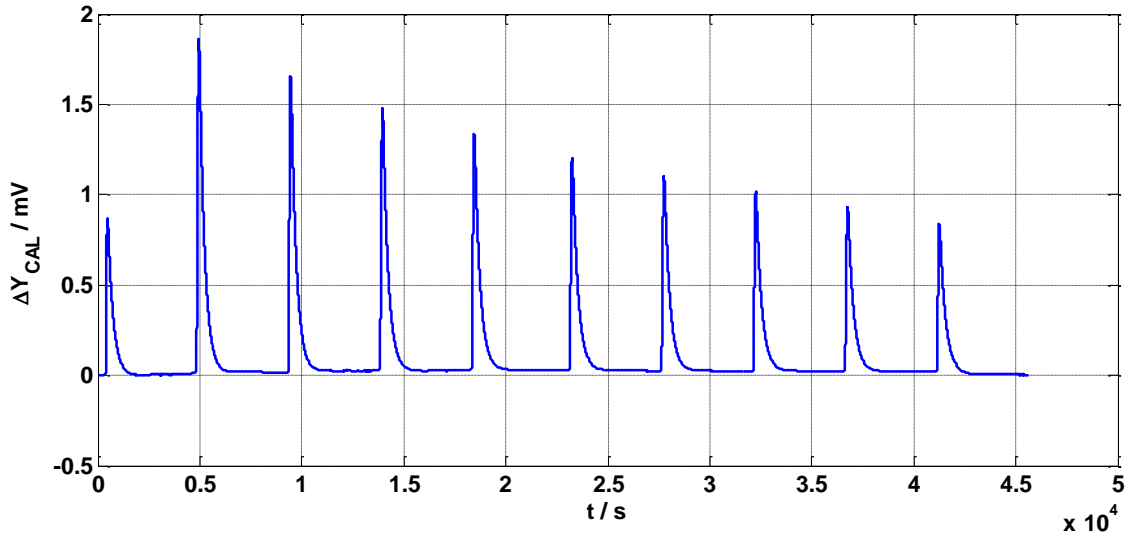
**Tabla 3.7.** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). Los resultados fueron obtenidos con el TAM, utilizando distintas velocidades de agitación.

1-metil-2-pirrolidona + 1,2-etanodiol (180 rpm)		1-metil-2-pirrolidona + 1,2-propanodiol (120 rpm)		1-metil-2-pirrolidona + 1,2-butanodiol (180 rpm)	
$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.0543	-129.9	0.0380	-18.12	0.0441	0.51
0.1030	-253.3	0.0733	-52.03	0.0844	-0.60
0.1470	-348.4	0.1365	-115.4	0.1557	-15.95
0.1868	-424.0	0.1917	-168.5	0.2167	-41.51
0.2231	-483.1	0.2403	-214.1	0.2694	-72.24
0.2563	-529.7	0.2833	-253.3	0.3156	-104.7
0.2868	-569.3	0.3218	-287.4	0.3562	-137.3
0.3149	-603.8	0.3563	-317.4	0.3923	-168.4
0.3408	-635.3	0.3875	-343.5	0.4245	-196.5
0.3648	-661.4	0.4157	-367.2	0.4535	-221.6
0.3872	-683.2	0.4415	-387.9	0.4797	-244.7
0.4080	-701.9	0.4652	-405.6	0.5035	-264.1
0.4275	-717.0	0.4869	-420.3	0.5253	-281.9
0.4457	-729.4	0.5069	-432.6	0.5452	-296.9
0.4628	-738.8	0.5254	-442.6	0.5635	-310.2
0.4985	-742.3	0.5425	-450.9	0.5804	-321.6
0.5440	-738.0	0.5556	-453.9	0.6475	-335.2
0.5986	-717.0	0.6000	-464.8	0.6966	-339.7
0.6654	-673.0	0.6522	-464.2	0.7538	-326.7
0.7489	-568.0	0.7143	-442.3	0.8212	-279.3
0.8564	-347.1	0.7895	-380.2	0.9018	-183.7
		0.8824	-248.2	0.9484	-104.9
		0.9375	-138.1		

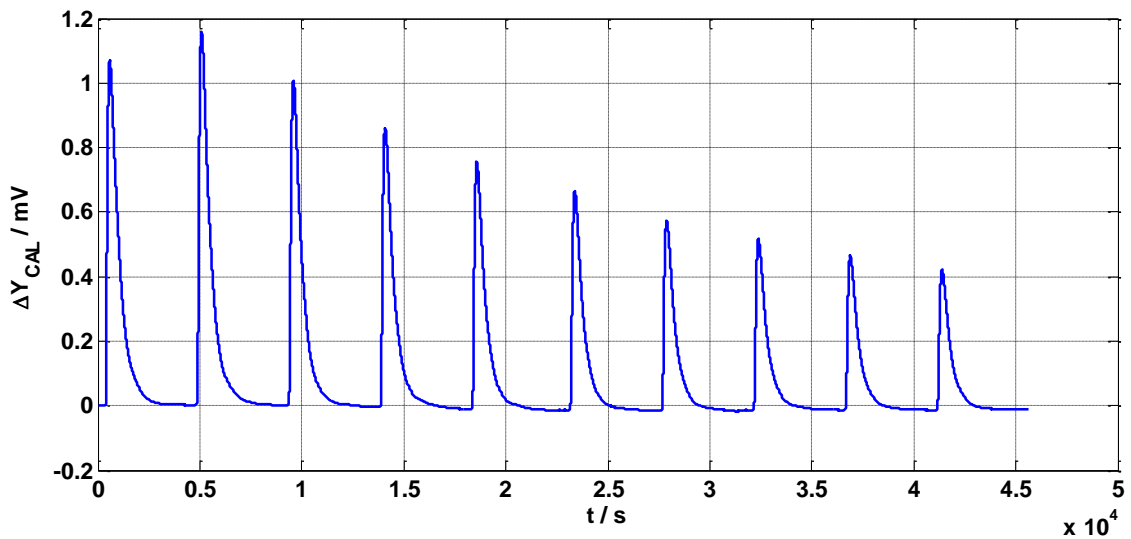


### 3.3.1.1.5 Sistemas N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2)

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los sistemas de N.N-dimetilformamida + 1,2-dioles.

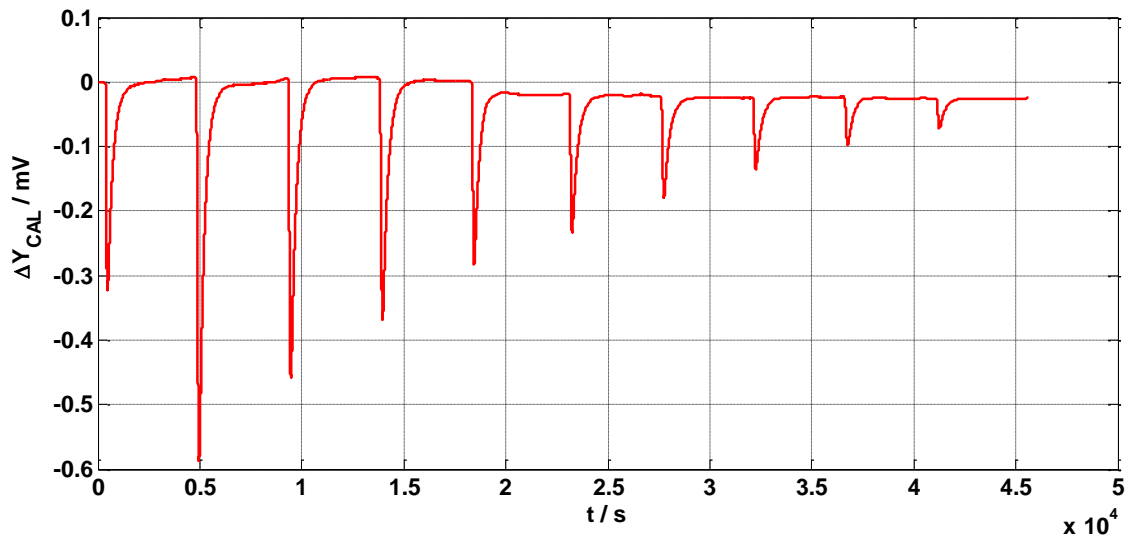


**Figura 3.25** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-etanodiol, inyectando N,N-dimetilformamida sobre 1,2-etanodiol con un régimen de agitación de 120 rpm.

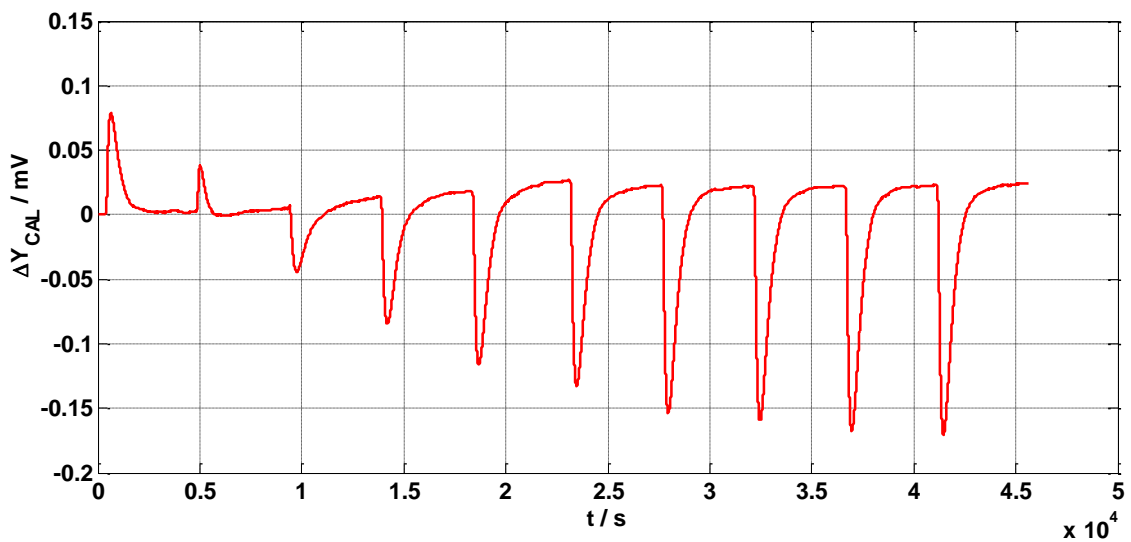


**Figura 3.26** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-etanodiol, inyectando 1,2-etanodiol sobre N,N-dimetilformamida con un régimen de agitación de 120 rpm.



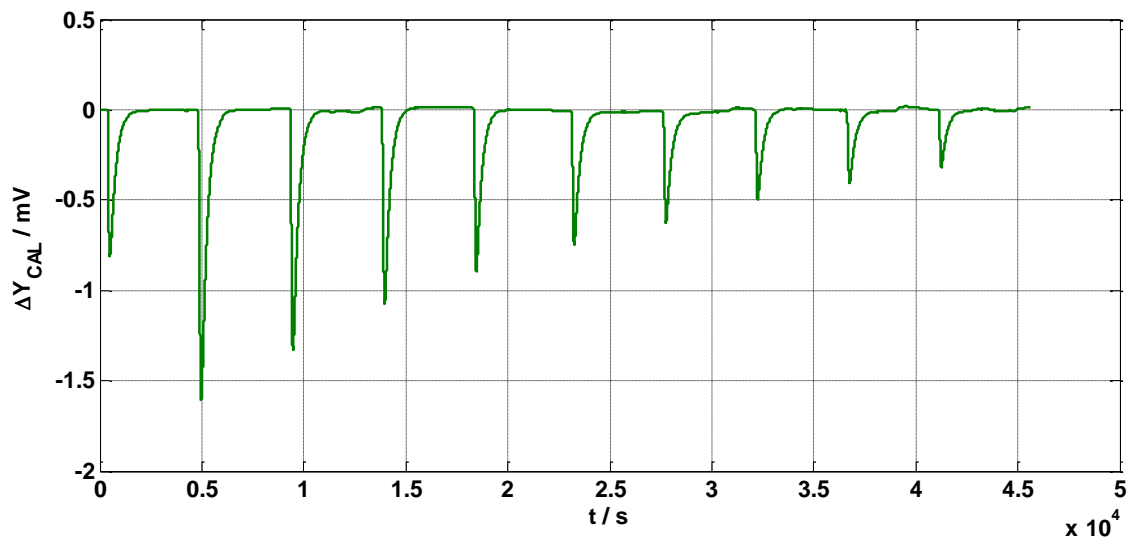


**Figura 3.27** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol, inyectando N,N-dimetilformamida sobre 1,2-propanodiol con un régimen de agitación de 120 rpm.

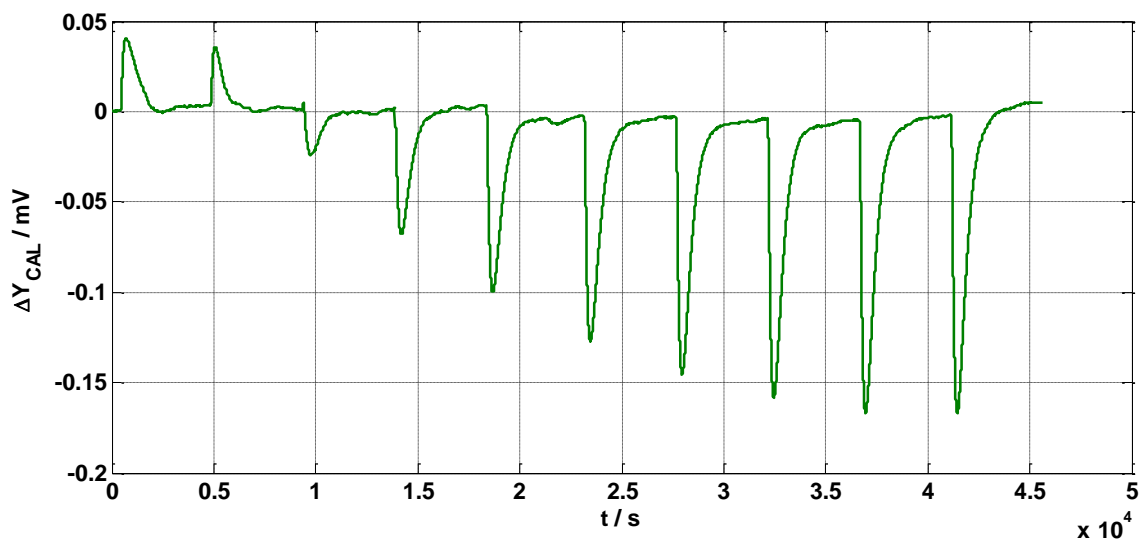


**Figura 3.28** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol, inyectando 1,2-propanodiol sobre N,N-dimetilformamida con un régimen de agitación de 120 rpm.





**Figura 3.29** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-butanodiol, inyectando N,N-dimetilformamida sobre 1,2-butanodiol con un régimen de agitación de 120 rpm.



**Figura 3.30** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-butanodiol, inyectando 1,2-butanodiol sobre N,N-dimetilformamida con un régimen de agitación de 120 rpm.



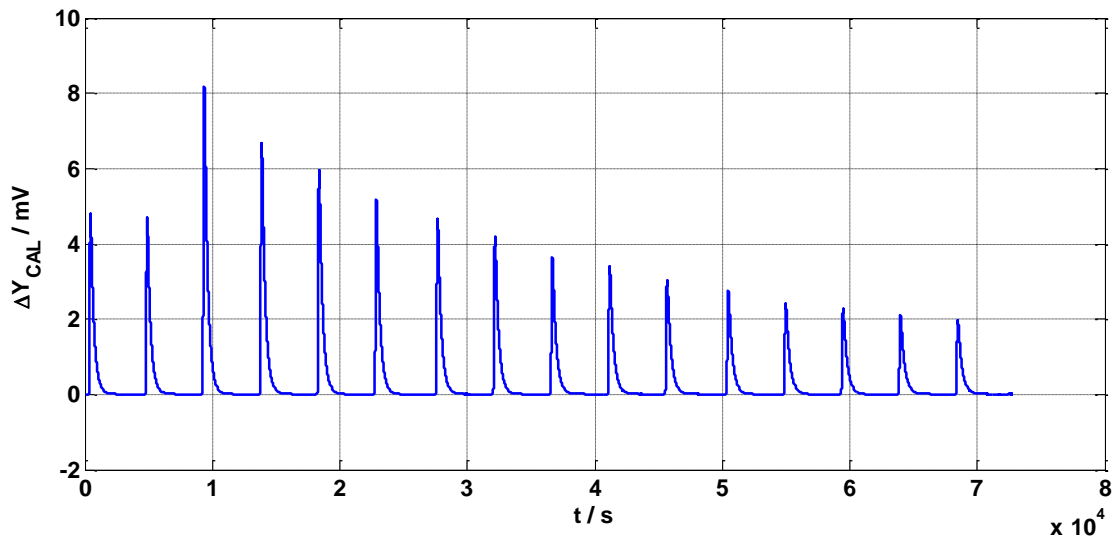
**Tabla 3.8** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). Los resultados fueron obtenidos con el TAM, utilizando distintas velocidades de agitación.

N,N-dimetilformamida + 1,2-etanodiol (120 rpm)		N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol (120 rpm)		N,N-dimetilformamida + 1,2-butanodiol (120 rpm)	
$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.0480	-40.80	0.0585	22.48	0.0645	51.16
0.0917	-90.60	0.1106	40.84	0.1212	116.2
0.1315	-134.2	0.1571	56.59	0.1714	163.3
0.1680	-171.3	0.1991	68.29	0.2161	207.3
0.2015	-202.6	0.2371	75.42	0.2563	241.8
0.2324	-227.8	0.2716	79.05	0.2926	258.3
0.2611	-248.5	0.3031	82.87	0.3255	265.4
0.2876	-265.4	0.3321	84.66	0.3554	268.8
0.3124	-279.1	0.3587	85.61	0.3829	264.4
0.3354	-289.1	0.3833	85.72	0.4081	255.1
0.5484	-313.2	0.6141	60.80	0.6589	77.13
0.5743	-309.1	0.6387	54.97	0.6822	58.76
0.6028	-302.8	0.6654	48.69	0.7072	42.74
0.6343	-293.1	0.6945	38.91	0.7340	30.39
0.6693	-280.3	0.7262	28.56	0.7630	21.03
0.7083	-261.4	0.7609	19.50	0.7944	12.16
0.7522	-235.3	0.7991	7.83	0.8285	3.56
0.8019	-198.2	0.8414	-0.50	0.8656	-2.25
0.8586	-147.5	0.8883	-5.91	0.9062	-5.17
0.9239	-77.13	0.9409	-8.70	0.9508	-3.40

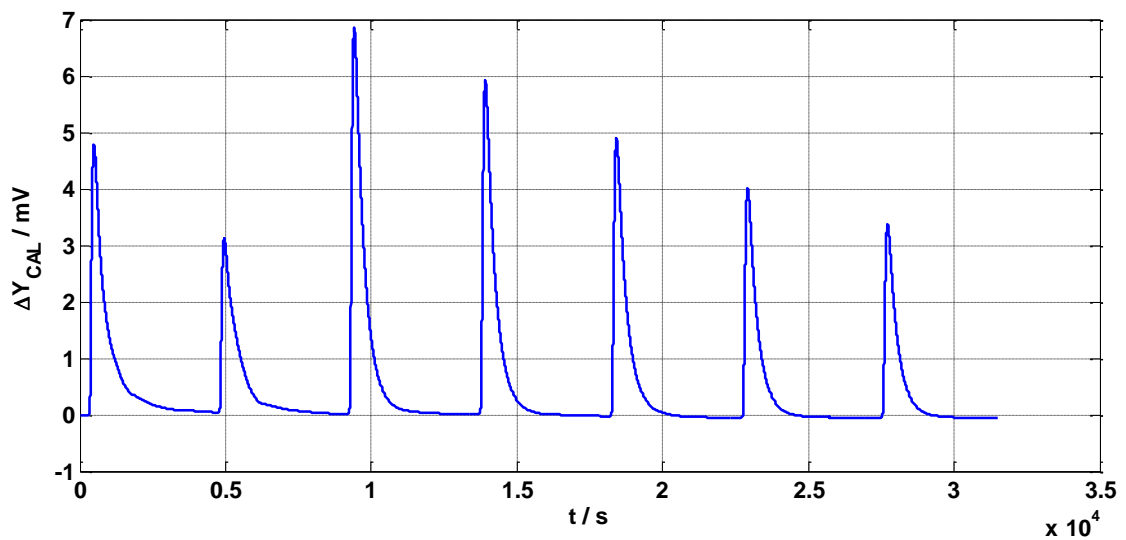


### 3.3.1.1.6 Sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2)

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los sistemas agua + 1,2-dioles.



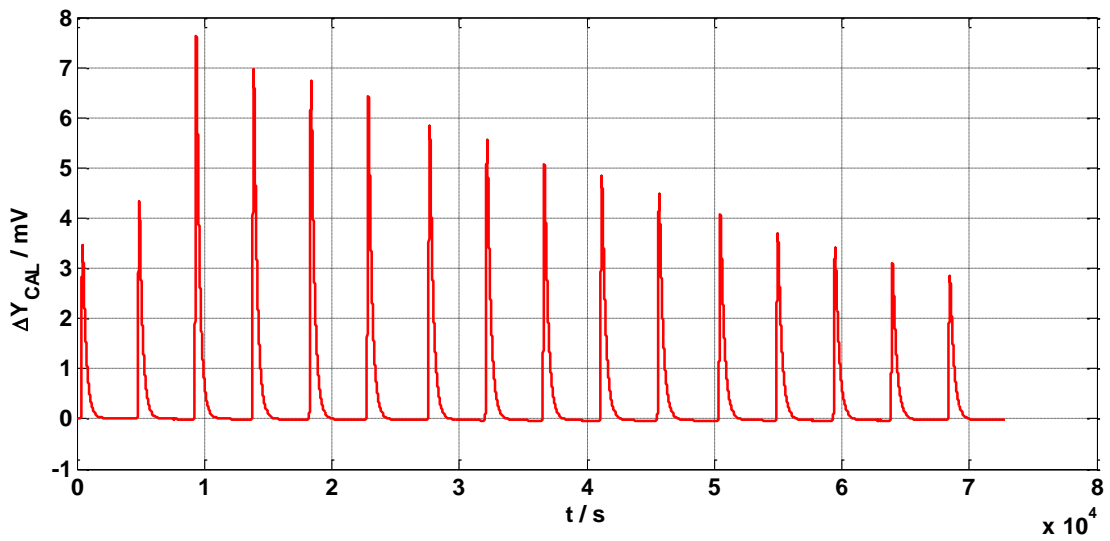
**Figura 3.31** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua + 1,2-etanodiol, inyectando agua sobre 1,2-etanodiol con un régimen de agitación de 180 rpm.



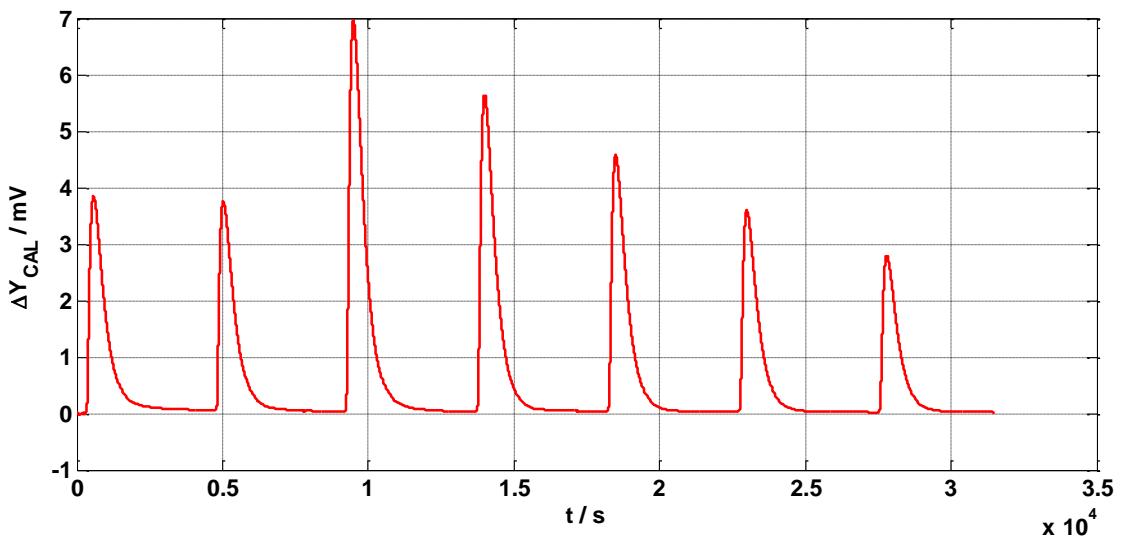
**Figura 3.32** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua + 1,2-etanodiol, inyectando 1,2-etanodiol sobre agua con un régimen de agitación de 180 rpm.





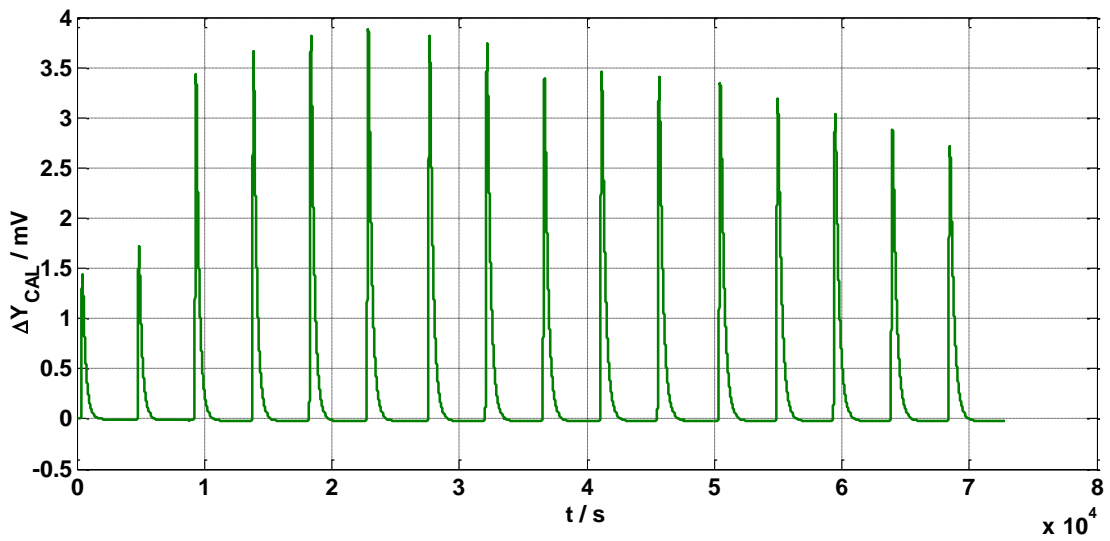


**Figura 3.33** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua + 1,2-propanodiol, inyectando agua sobre 1,2-propanodiol con un régimen de agitación de 180 rpm.

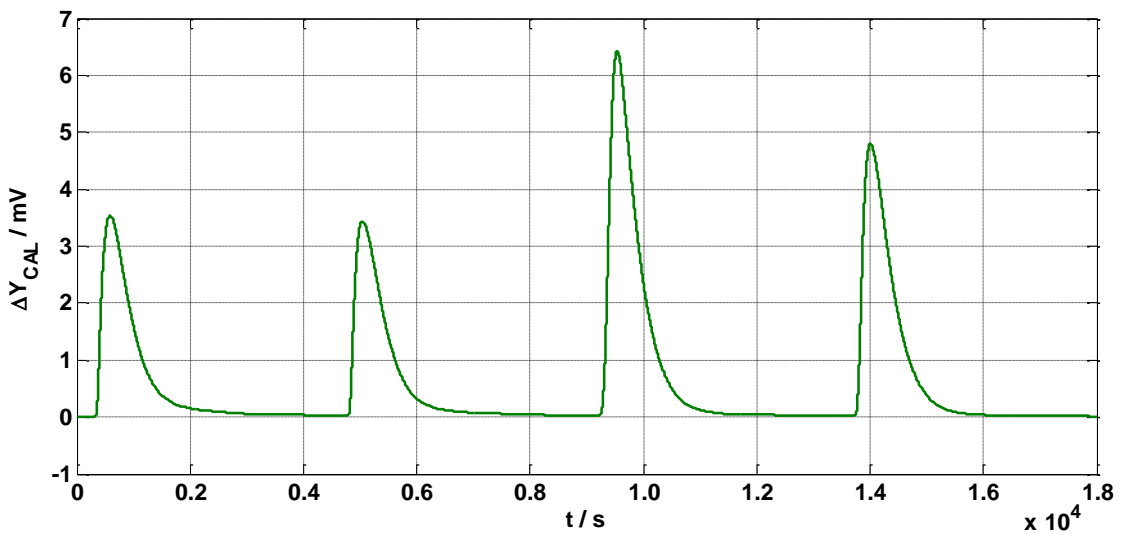


**Figura 3.34** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua + 1,2-propanodiol, inyectando 1,2-propanodiol sobre agua con un régimen de agitación de 180 rpm.





**Figura 3.35** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua + 1,2-butanodiol, inyectando agua sobre 1,2-butanodiol con un régimen de agitación de 60 rpm.



**Figura 3.36** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua + 1,2-butanodiol, inyectando 1,2-butanodiol sobre agua con un régimen de agitación de 60 rpm.



**Tabla 3.9** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios agua (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). Los resultados fueron obtenidos con el TAM, utilizando distintas velocidades de agitación.

agua + 1,2-etanodiol (180 rpm)		agua + 1,2-propanodiol (180 rpm)		agua + 1,2-butanodiol (60 rpm)	
$x$	$H^E$	$x$	$H^E$	$x$	$H^E$
0.1450	-226.9	0.1715	-206.8	0.2039	-92.37
0.2532	-390.4	0.2928	-387.1	0.3387	-165.6
0.4041	-587.5	0.4529	-590.6	0.5060	-260.5
0.5043	-680.1	0.5540	-703.1	0.6058	-330.3
0.5756	-728.7	0.6235	-776.1	0.6720	-383.6
0.6290	-749.9	0.6743	-823.7	0.7192	-425.6
0.6704	-757.7	0.7130	-851.2	0.7545	-457.1
0.7036	-756.3	0.7434	-868.6	0.7819	-481.5
0.7306	-747.6	0.7681	-875.1	0.8038	-495.5
0.7532	-736.9	0.7884	-877.7	0.8217	-508.7
0.7722	-723.6	0.8054	-875.5	0.8367	-520.1
0.7886	-708.6	0.8199	-869.0	0.8493	-529.3
0.8027	-691.5	0.8324	-858.8	0.8601	-535.6
0.8151	-675.2	0.8433	-846.5	0.8694	-539.9
0.8260	-659.6	0.8528	-832.8	0.8776	-541.9
0.8357	-644.0	0.8613	-817.8	0.8848	-542.2
0.8415	-626.3	0.8723	-771.3	0.9431	-489.2
0.8643	-579.8	0.8913	-717.3	0.9613	-367.7
0.8884	-518.6	0.9111	-640.9	0.9803	-203.5
0.9139	-437.2	0.9318	-536.3	0.9900	-106.2
0.9409	-332.2	0.9535	-397.7		
0.9696	-200.2	0.9762	-214.5		
0.9845	-122.6	0.9879	-113.8		



### 3.3.1.2 Resultados experimentales con el FM

En este apartado se exponen los resultados experimentales correspondientes a los sistemas amida + 1,2-dioles y agua + 1,2-dioles realizadas con el FM. Este tipo de calorímetros son de amplia utilización para la determinación de propiedades termodinámicas de líquidos puros y sistemas constituidos por estos [41, 42] y, al contrario que en un ITC, los líquidos se mezclan sin agitación, lo cual dificulta la mezcla de los mismos dentro de la célula. Éste es el mayor problema al cual nos enfrentamos con este tipo de calorímetros, y cuya solución pasa por un incremento del flujo de inyección para aumentar la turbulencia dentro de la célula de mezcla. Sin embargo, este incremento de flujo trae consigo algunas consecuencias indeseables colaterales, tal como son la variación de la sensibilidad química del calorímetro (véase el subapartado 2.2.5.2), así como una menos fiable adquisición de la temperatura del termostato por parte de los líquidos inyectados debido al aumento del flujo y de incrementar la posibilidad de que la mezcla no tenga lugar en sus totalidad en la zona de detección. Es por ello que se ha asumido la falta de agitación como un problema inherente a este tipo de calorímetros, combinando la utilización de jeringas de 1000  $\mu\text{L}$  y 5000  $\mu\text{L}$  y periodos de muestreo de 5 s, considerado suficiente para que el proceso de difusión molecular y mezcla entre los líquidos, tenga lugar de forma adecuada.

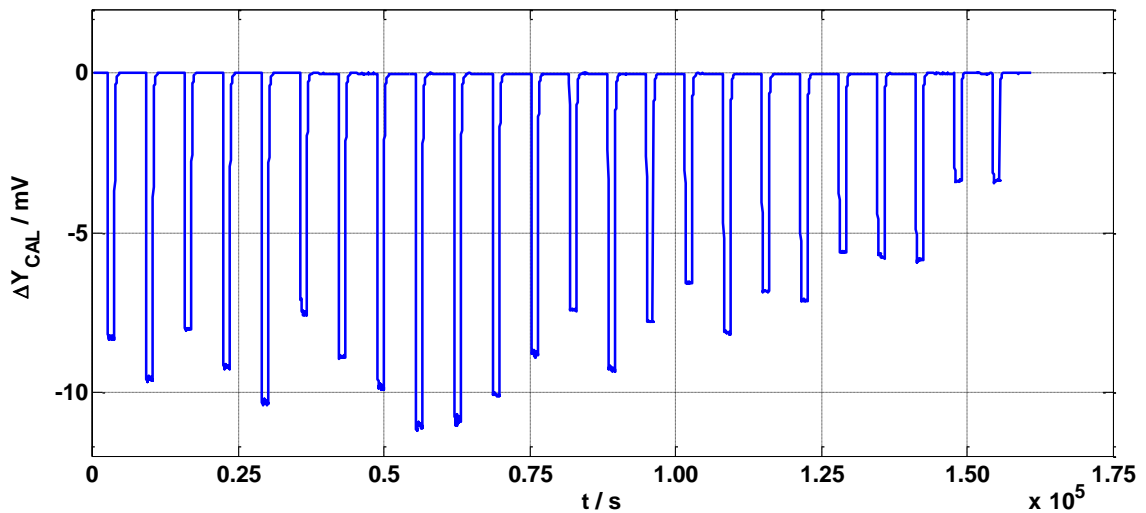
En la exposición de resultados para este calorímetro se pretende constatar la puesta en marcha y el correcto funcionamiento del mismo para cierto tipo de sistemas binarios en cierto rango de fracciones molares para uno de los líquidos. Este rango es variable dependiendo de múltiples factores como la viscosidad y las fuerzas intermoleculares que en conjunto determinan la eficiencia de la mezcla en sí misma. Así pues, para este trabajo se reflejan las curvas de ajuste de los resultados obtenidos con el ITC en referencia a los valores de las entalpías molares de exceso obtenidos con el FM, todo ello con un error absoluto máximo definido del 3 % para el sistema patrón de formamida + agua y del 5 % para el resto de sistemas, que se encuentra en los límites de los errores aceptables para las medidas térmicas, especialmente dadas las limitaciones técnicas de un calorímetro construido in situ, como es este el caso.

### 3.3.1.2.1 Sistema formamida (1) + agua (2)

Tal como se expuso para el caso de las medidas realizadas con el ITC, el sistema formamida (1) + agua (2) da valores próximos a los obtenidos en el trabajo de *Zaichikov* y *Golubinskii* [1] y en un amplio rango de fracciones molares de formamida.

103

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso del sistema formamida (1) + agua (2).



**Figura 3.37.** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida (1) + agua (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 3 %.



**Tabla 3.10** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) a 298.15 K del sistema binario formamida (1) + agua (2) en función de la composición  $x$  del componente (1) con la desviación porcentual  $\epsilon$  ( $< 3 \%$ ) respecto a los valores obtenidos con los parámetros dados en el trabajo de *Zaichikov y Golubinskii* [1].

$x$	$H^E$	$\epsilon$	$x$	$H^E$	$\epsilon$
0.2057	226.6	1.1	0.3616	267.1	0.8
0.2207	228.4	2.5	0.3881	264.0	1.1
0.2320	239.1	0.7	0.4046	264.9	2.2
0.2445	236.5	2.6	0.4302	275.1	2.6
0.2536	238.7	1.4	0.4422	262.7	0.1
0.2660	251.4	0.7	0.4754	270.2	0.6
0.2741	248.2	2.5	0.5139	265.8	2.5
0.2797	243.8	0.6	0.5761	265.3	0.7
0.2839	246.0	2.2	0.6133	255.5	2.2
0.3118	256.3	1.2	0.6444	243.8	1.1
0.3458	259.3	0.5	0.7311	212.7	2.4
0.3522	262.6	0.9	0.7603	198.3	2.0

### 3.3.1.2.2 Sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2)

Estos sistemas dan lugar a valores de entalpías molares de exceso bastante pequeños, lo cual dificulta las mediciones en el FM, especialmente para el sistema formamida + 1,2-etanodiol. Puede observarse la mayor cantidad de puntos experimentales que dan un error dentro del margen aceptable a medida que aumenta el valor de la entalpía de mezcla y la cadena carbonada del diol.

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2).



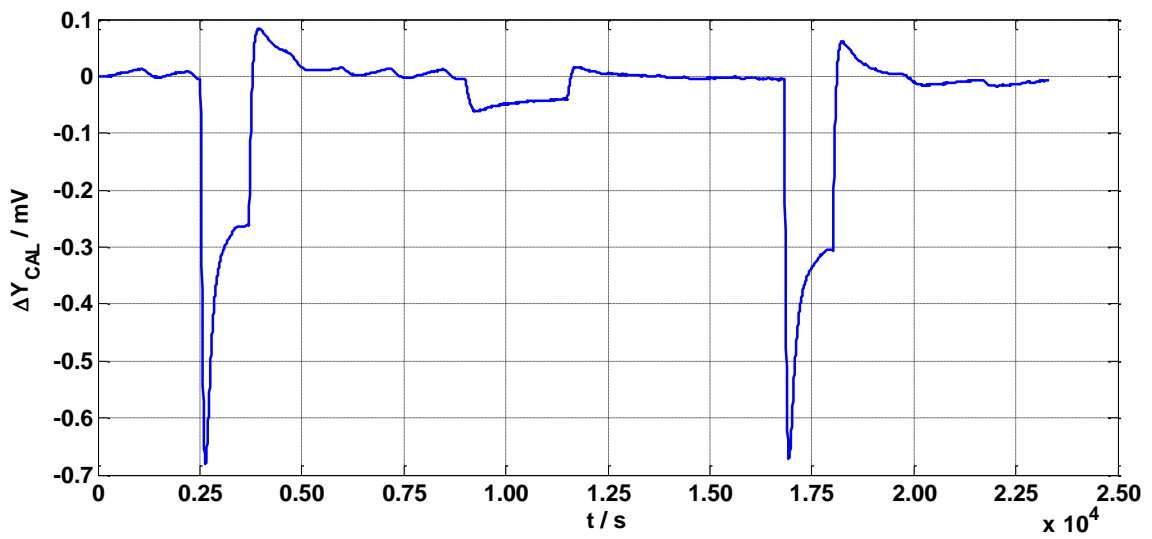


Figura 3.38 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida (1) + 1,2-etanodiol (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 5 %.

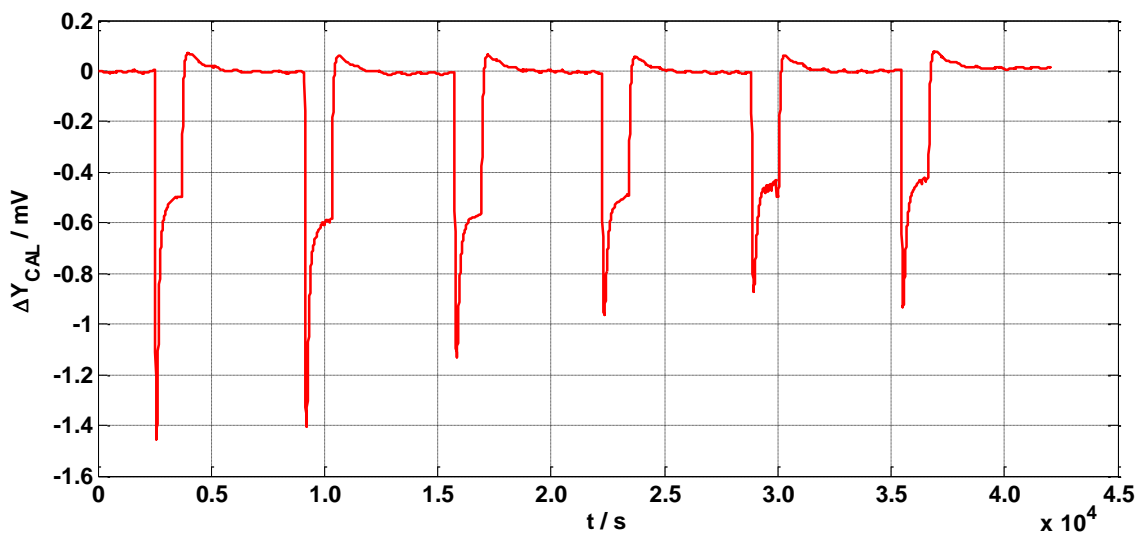
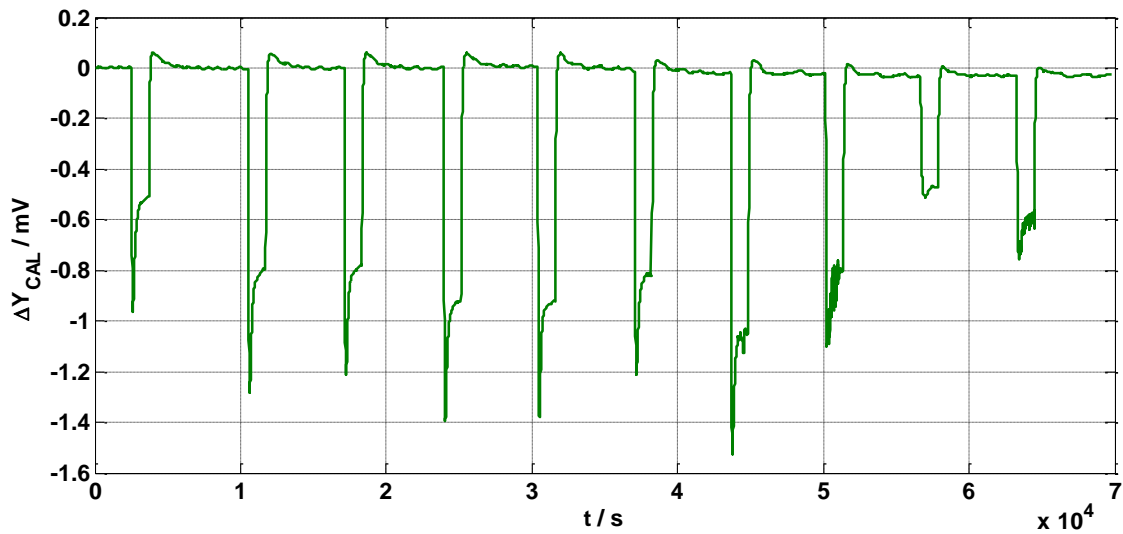


Figura 3.39 Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida (1) + 1,2-propanodiol (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 5%.





**Figura 3.40** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema formamida (1) + 1,2-butanodiol (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 5%.

**Tabla 3.11** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $J mol^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios formamida (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1) con la desviación porcentual  $\epsilon$  ( $< 5\%$ ) respecto a los valores obtenidos con el ITC.

formamida +1,2-etanodiol			formamida +1,2-propanodiol			formamida +1,2-butanodiol		
$x$	$H^E$	$\epsilon$	$x$	$H^E$	$\epsilon$	$x$	$H^E$	$\epsilon$
0.6777	24.52	3.0	0.5915	21.39	2.6	0.4287	54.09	2.8
0.8079	24.63	1.1	0.6697	32.22	2.3	0.4616	59.38	3.0
0.8486	21.75	2.2	0.7379	39.62	3.8	0.5715	71.78	1.2
			0.8086	41.34	2.8	0.6001	78.50	3.5
			0.9102	29.20	0.8	0.6668	82.34	0.9
			0.9220	26.09	2.5	0.7274	87.08	3.7
						0.7501	85.30	1.7
						0.8001	80.76	0.5
						0.8572	72.71	0.6
						0.8889	64.14	0.8



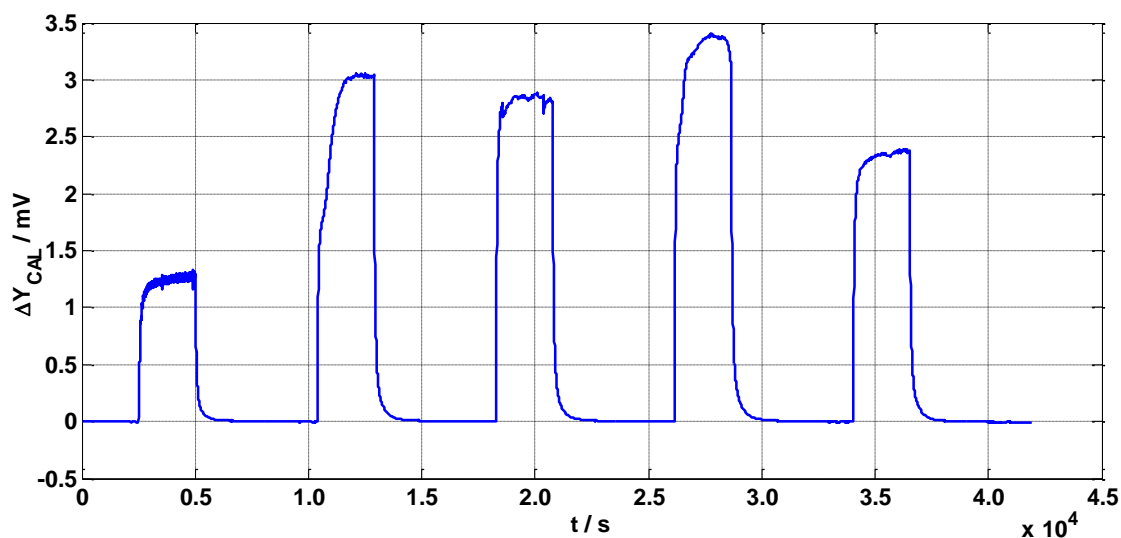


### 3.3.1.2.3 Sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2)

Los sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2) dan señales altas con entalpías molares de exceso exotérmicas y sus mezclas se producen con una aceptable eficiencia, lo cual nos permite incluirlas en este apartado. Se observa, a excepción de la mezcla con 1,2-etanodiol, que los resultados con error aceptable tienen lugar a altas fracciones molares de agua, que es mucho menos viscosa que los 1,2-dioles, haciendo que la mezcla se produzca mejor.

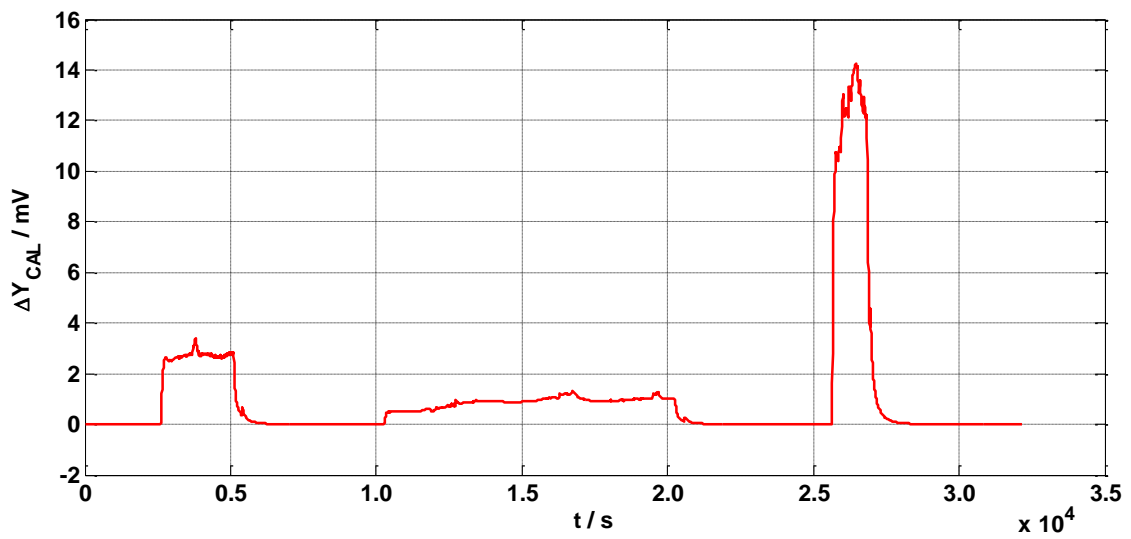
107

Se exponen a continuación los resultados obtenidos para las variaciones en las señales calorimétricas y la tabla de resultados para las entalpías molares de exceso de los sistemas agua + 1,2-dioles.

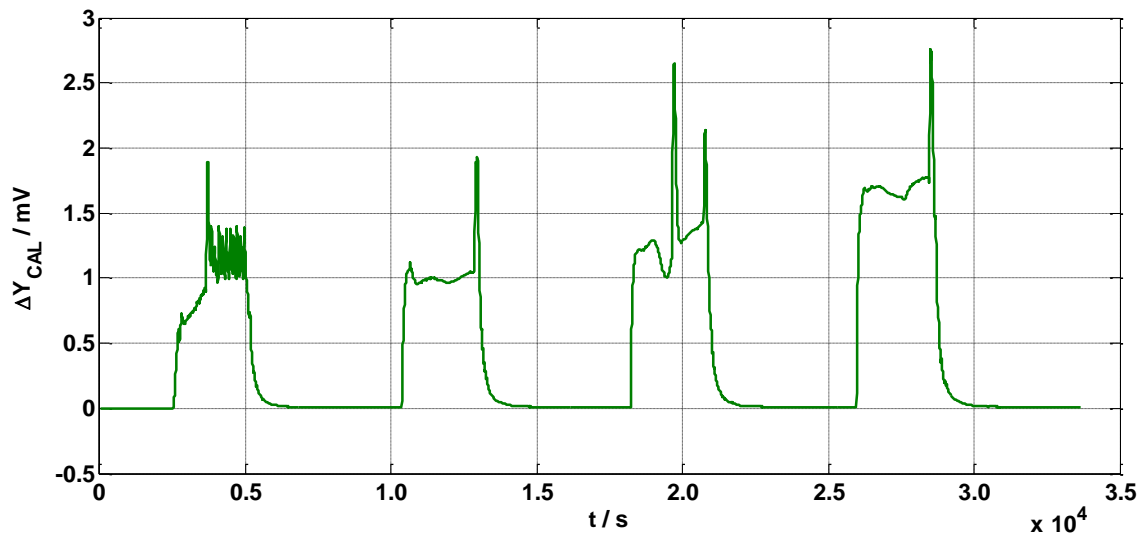


**Figura 3.41** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua (1) + 1,2-etanodiol (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 5 %.





**Figura 3.42** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua (1) + 1,2-propanodiol (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 5 %.



**Figura 3.43** Variación de la señal calorimétrica correspondiente al sistema agua (1) + 1,2-butanodiol (2) obtenida de diferentes archivos para un error menor del 5 %.



**Tabla 3.12** Entalpías molares de exceso  $H^E$  ( $J mol^{-1}$ ) a 298.15 K de los sistemas binarios agua (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1) con la desviación porcentual  $\epsilon$  ( $< 5\%$ ) respecto a los valores obtenidos con el ITC.

agua +			agua +			agua +		
1,2-etanodiol			1,2-propanodiol			1,2-butanodiol		
$x$	$H^E$	$\epsilon$	$x$	$H^E$	$\epsilon$	$x$	$H^E$	$\epsilon$
0.5345	-671.0	4.6	0.7600	-876.0	0.8	0.7143	-429.9	3.6
0.7209	-724.1	3.7	0.8085	-832.5	4.8	0.7693	-448.2	4.2
0.7750	-730.0	1.5	0.8941	-686.1	3.3	0.7895	-488.2	0.1
0.8212	-667.4	0.5				0.8696	-519.6	4.1
0.8378	-655.5	2.9						

### 3.3.2 Correlaciones entre datos ( $X, H^E$ ) y representación

#### 3.3.2.1 Resultados experimentales con el ITC

Los datos composición-entalpía molar de exceso de los sistemas amida (1) + (agua, 1,2-dioles) (2), fueron correlacionados a través de la ecuación 2.20 propuesta por Redlich y Kister [18], usando el método de mínimos cuadrados en combinación con un criterio estadístico, el F-TEST [48], el cual es una prueba de bondad de ajuste que permite obtener el grado adecuado del polinomio, rechazándose los parámetros no significativos. Los resultados del ajuste son mostrados en la tabla 3.13 junto con la desviación estándar ( $\sigma$ ) del ajuste, evaluada según:

$$\sigma(H^E) = \sqrt{\frac{\sum_i^N (H_{\text{exp},i}^E - H_{\text{calc},i}^E)^2}{N - P}} \quad (J mol^{-1}) \quad (3.3)$$

Siendo  $N$  es el número de puntos  $(x_i, H^E)$  y  $P$  es el número de parámetros de ajuste.

Para el caso de los sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2), otra ecuación de ajuste más flexible fue utilizada al objeto de no tener que usar demasiados parámetros, como en el caso del sistema agua (1) + 1,2-butanodiol (2). La ecuación usada fue la siguiente:

$$H^E = x_1 x_2 \frac{\sum_{i=0}^P A_i (x_1 - x_2)^i}{1 + k(x_1 - x_2)} \quad (J \text{ mol}^{-1}) \quad (3.4)$$

Si hacemos en todos los sistemas  $x_1 = x$ , la Ec. 3.4 quedaría tal que:

$$H^E = x(1-x) \frac{\sum_{i=0}^P A_i (2x-1)^i}{1 + k(2x-1)} \quad (J \text{ mol}^{-1}) \quad (3.5)$$

Los resultados del ajuste, para estos sistemas, están mostrados también en la tabla 3.13. Asimismo, en las figuras 3.44 a la 3.49 se exponen las curvas y puntos experimentales para los sistemas formamida (1) + agua (2), formamida (1) + 1,2 dioles, N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2), 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2), 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) y agua (1) + 1,2-dioles (2). De igual forma, en las Figs. 3.50 a la 3.52 se muestran los datos experimentales obtenidos usando el FM.



**Tabla 3.13** Coeficientes  $A_i$  ( $J mol^{-1}$ ) de las ecuaciones 2.20 y 3.4, coeficiente  $k$  y desviaciones estándar y  $\sigma$  ( $J mol^{-1}$ ) para los sistemas estudiados en el presente trabajo.

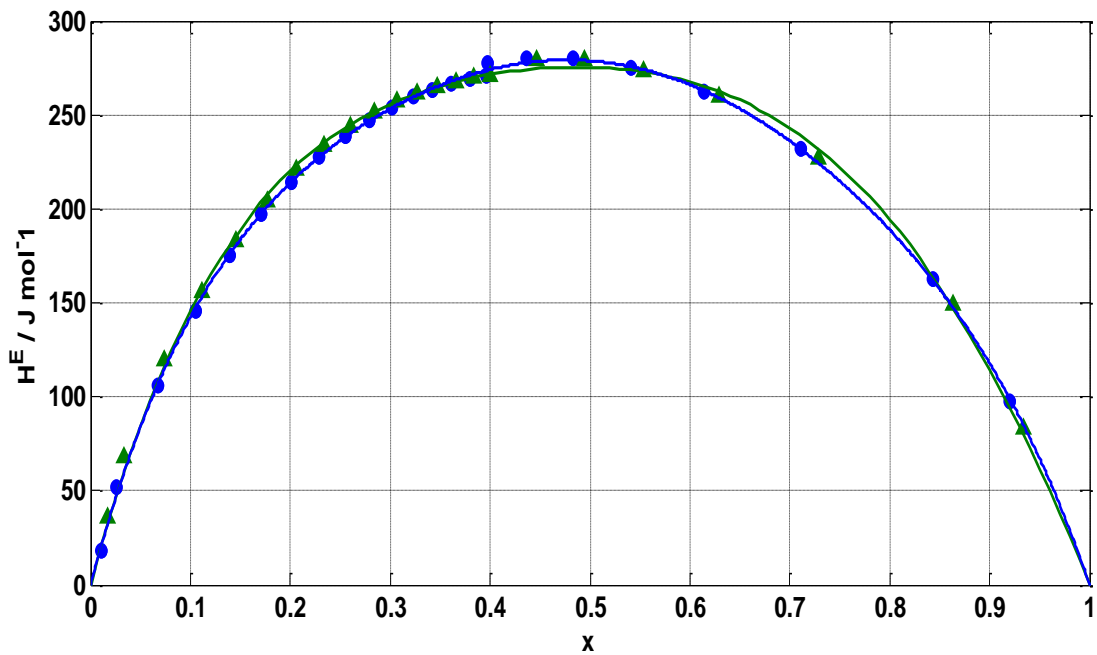
Ecuación	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$k$	$\sigma$ ( $H^E$ )
formamida (1) + agua (2)							
2.20 (60 rpm)	1115	-78.3	246.3	-145.0	422.3		1.8
2.20 (180 rpm)	1113	-57.8	295.6	-240.0	432.2		2.1
formamida (1) + 1,2-etanodiol (2)							
2.20	51.02	150.7	34.9				0.4
formamida (1) + 1,2-propanodiol (2)							
2.20	29.6	282.9	146.0				0.9
formamida (1) + 1,2-butanodiol (2)							
2.20	253.2	284.5	122.4	108.1	123.6		0.5
2-pirrolidona (1) + 1,2-etanodiol (2)							
2.20	-886.5	-684.3	-126.8	322.2	408.1		1.7
2-pirrolidona (1) + 1,2-propanodiol (2)							
2.20	79.39	-980.7	-169.3	217.3	-81.26		0.9
2-pirrolidona (1) + 1,2-butanodiol (2)							
2.20	442.0	-1121	-263.8	784.5	-443.0		2.1
1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-etanodiol (2)							
2.20	-2968	-322.3	342.2	477.6			5.5
1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-propanodiol (2)							
2.20	-1713	-1156	47.49	423.5			1.7
1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-butanodiol (2)							
2.20	-1051	-1572	173.5	535.7	-334.8		2.6
N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-etanodiol (2)							
2.20	-1268	60.8	-197.0	-147.6	656.9		0.7
N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-propanodiol (2)							
2.20	323.8	-249.1	-241.2	-127.1			1.5
N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-butanodiol (2)							
2.20	821.2	-1450	-527.5	1279			3.1



Tabla 3.13 (continuación)

Ecuación	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$k$	$\sigma (H^E)$
agua (1) + 1,2-etanodiol (2)							
3.4	-2704	10.95				-0.6287	5.2
agua (1) + 1,2-propanodiol (2)							
3.4	-2552	-2031	-2579	-3039		-0.0427	8.5
agua (1) + 1,2-butanodiol (2)							
3.4	-1048	-275.8	-419.6	-1153		-0.8017	14.5

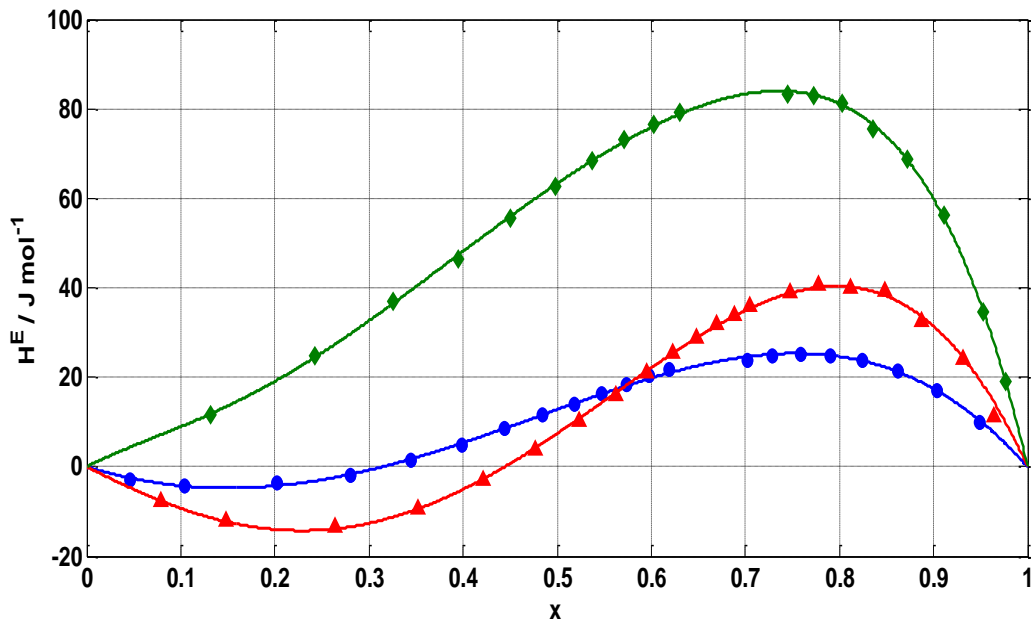
### 3.3.2.1.1 Sistema formamida (1) + agua (2)



**Figura 3.44** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K del sistema binario formamida (1) + agua (2). En el gráfico,  $x$  es la fracción molar del componente (1). (●) 60 rpm (azul); (▲) 180 rpm (verde). Los datos numéricos son mostrados en la tabla 3.4 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de los datos a la Ec. 2.20.



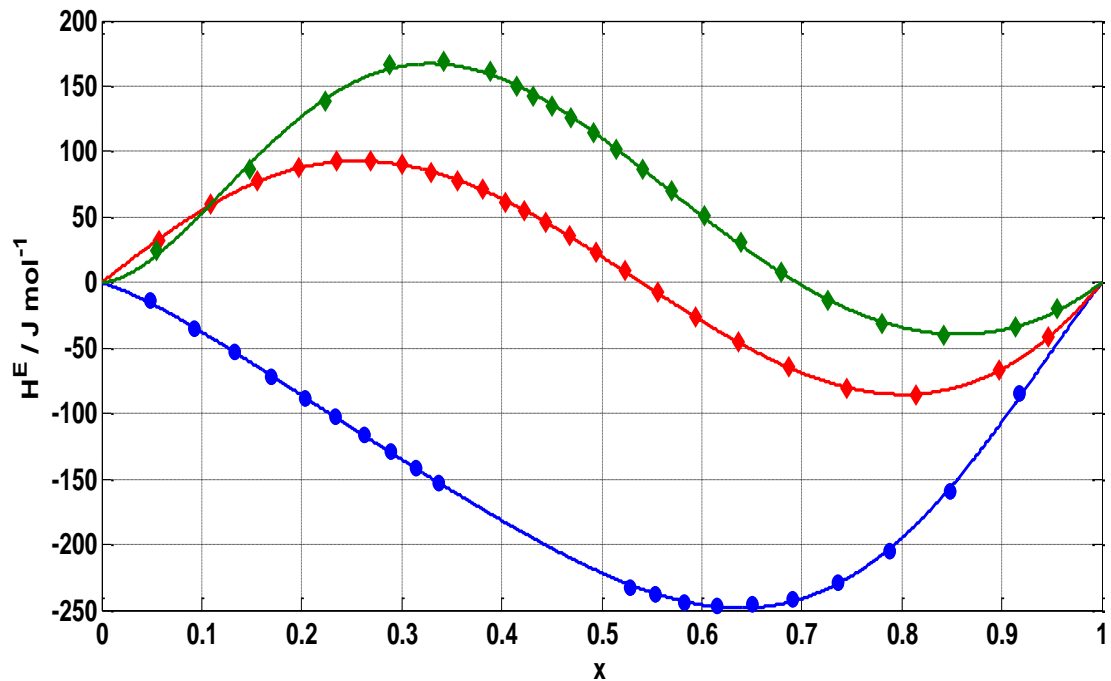
### 3.3.2.1.2 Sistema formamida (1) + 1,2-dioles (2)



**Figura 3.45** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios (1) formamida + (2) 1,2-dioles en función de la composición  $x$  del componente (1). (●) formamida + 1,2-etanodiol (azul), (◆) formamida + 1,2-propanodiol (rojo), (▲) formamida + 1,2-butanodiol (verde). Los datos numéricos son mostrados en la tabla 3.5 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de los datos a la Ec. 2.20.



### 3.3.2.1.3 Sistema 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2)



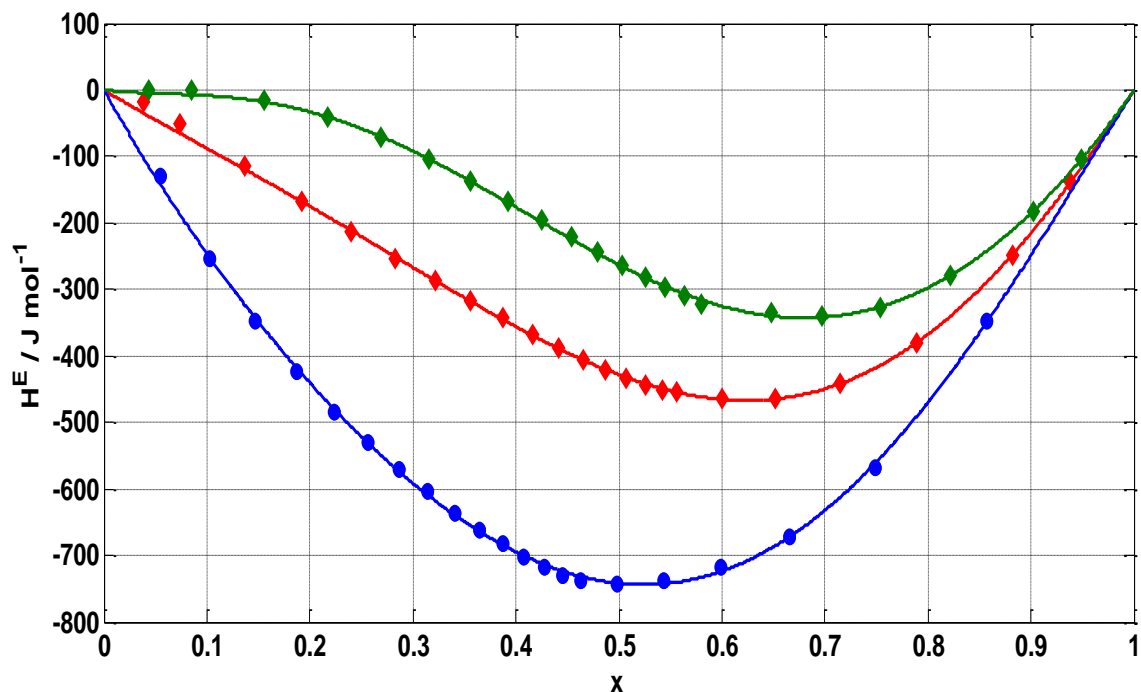
**Figura 3.46** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios 2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). (●) 2-pirrolidona + 1,2-etanodiol (azul), (◆) 2-pirrolidona + 1,2-propanodiol (rojo), (▲) 2-pirrolidona + 1,2-butanodiol (verde). Los datos numéricos son mostrados en la tabla 3.6 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de los datos a la Ec. 2.20.





### 3.3.2.1.4 Sistema 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2)

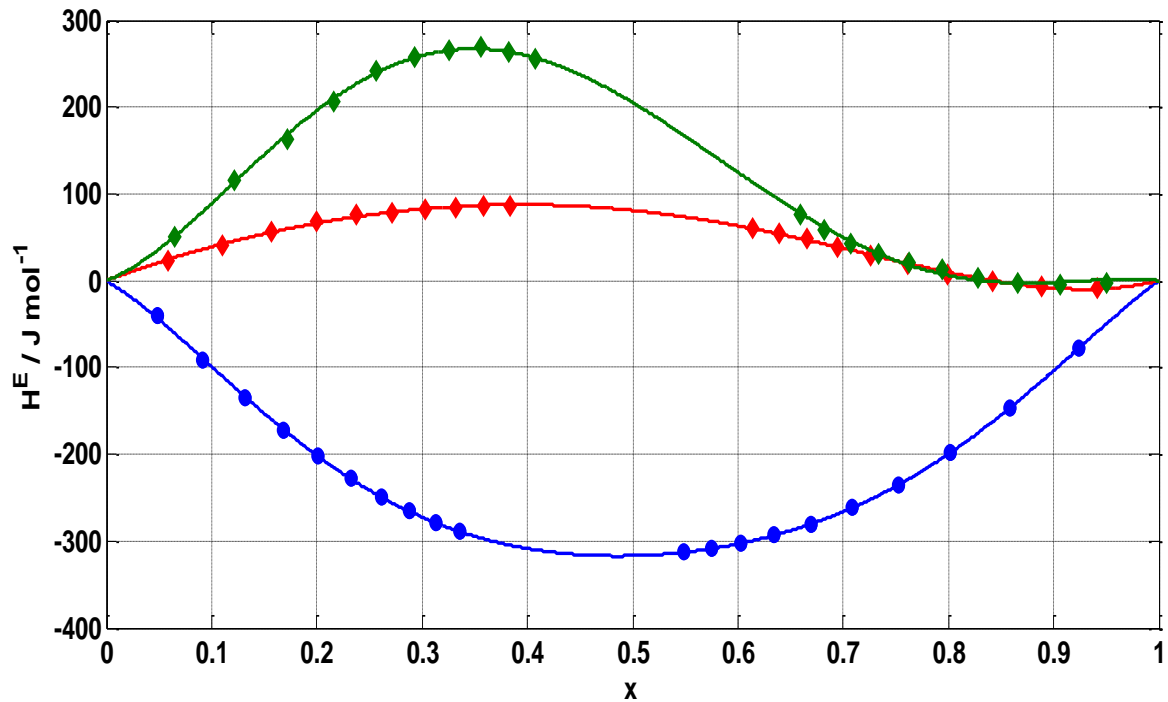
115



**Figura 3.47** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios 1-metil-2-pirrolidona (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). (●) 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-etanodiol (azul), (◆) 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-propanodiol (rojo), (▲) 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-butanodiol (verde). Los datos numéricos son mostrados en la tabla 3.7 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de los datos a la Ec. 2.20.



### 3.3.2.1.5 Sistema N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2)

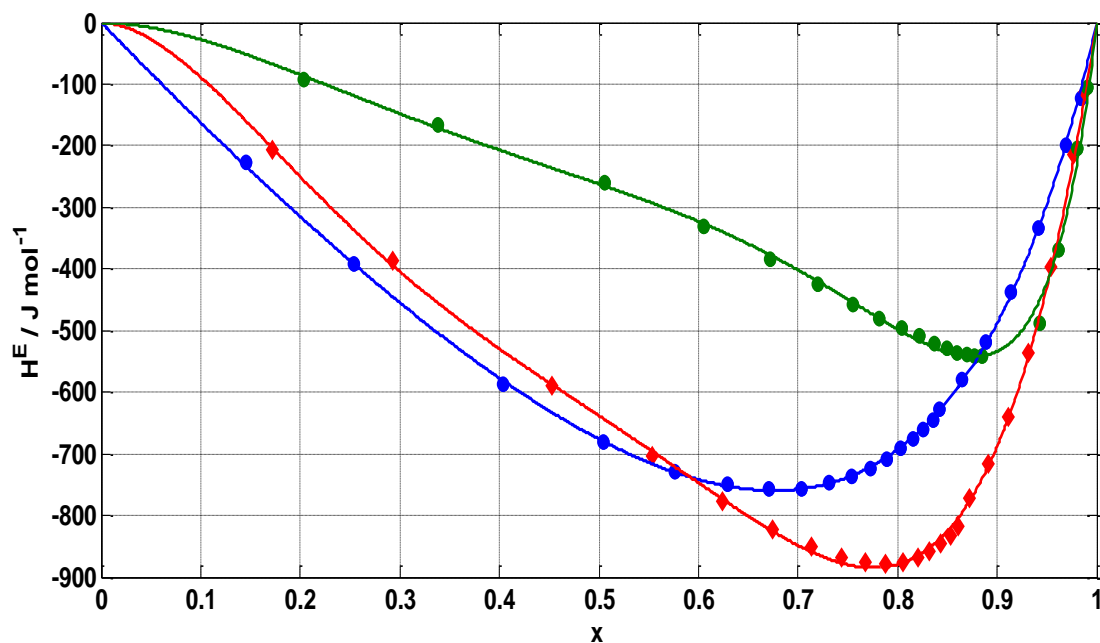


**Figura 3.48** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios N,N-dimetilformamida (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). (●) N,N-dimetilformamida + 1,2-etanodiol (azul), (◆) N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol (rojo), (▲) N,N-dimetilformamida + 1,2-butanodiol (verde). Los datos numéricos son mostrados en la tabla 3.8 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de los datos a la Ec. 2.20.



### 3.3.2.1.6 Sistema agua (1) + 1,2-dioles (2)

117

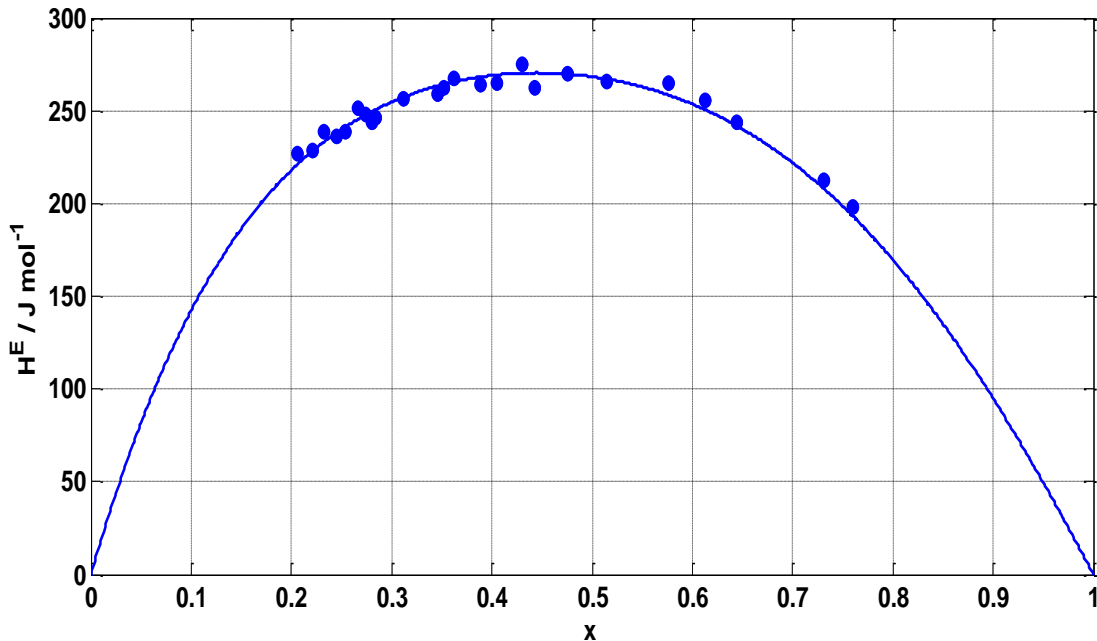


**Figura 3.49** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios agua (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). (●) agua + 1,2-etanodiol (azul), (◆) agua + 1,2-propanodiol (rojo), (▲) agua + 1,2-butanodiol (verde). Los datos numéricos son mostrados en la tabla 3.9 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de los datos a la Ec.2.20.



### 3.3.2.2 Resultados experimentales con el FM

#### 3.3.2.2.1 Sistema formamida (1) + agua (2)

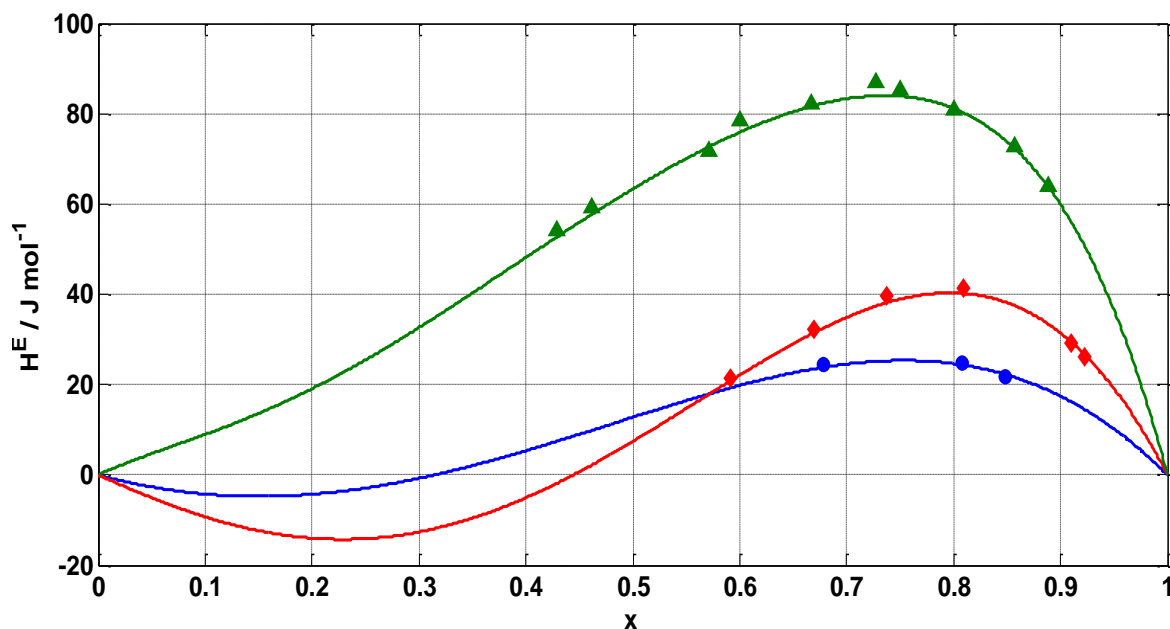


**Figura 3.50** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K del sistema binario formamida (1) + agua (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). Los datos numéricos son mostrados en la Tabla 3.10 (● obtenidas con el FM) y la línea de trazo continuo es la obtenida con el ajuste de la Ec. 2.20 de los parámetros dados en el trabajo de *Zaichikov y Golubinskii*. [1]. Los errores entre los datos numéricos y los de ajuste son inferiores al 3 %.



### 3.3.2.2.2 Sistemas formamida (1) + 1,2-dioles (2)

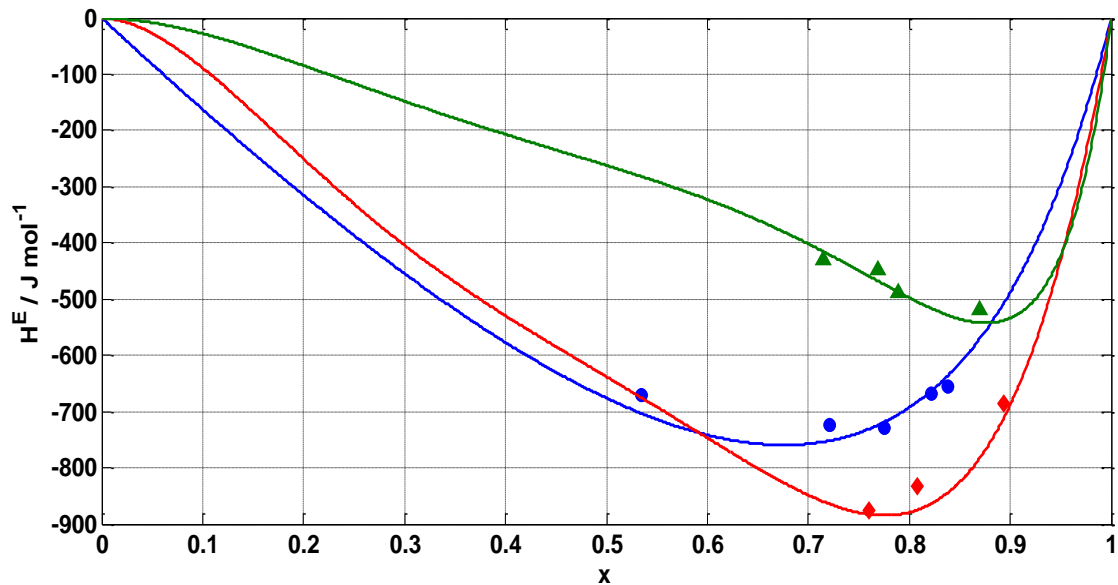
119



**Figura 3.51** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios formamida (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). (● FM) formamida + 1,2-etanodiol (azul-120 rpm), (◆ FM) formamida + 1,2-propanodiol (rojo-180/60 rpm), (▲ FM) formamida + 1,2-butanodiol (verde-180/60 rpm). Los datos numéricos son mostrados en la Tabla 3.11 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas con el ajuste de la Ec.1 de los resultados obtenidos con el ITC. Los errores entre los datos numéricos y los de ajuste son inferiores al 5 %.



### 3.3.2.2.3 Sistemas agua (1) + 1,2-dioles (2)



**Figura 3.52** Entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K de los sistemas binarios agua (1) + 1,2-dioles (2) en función de la composición  $x$  del componente (1). (● FM) agua + 1,2-etanodiol (azul-180 rpm), (◆ FM) agua + 1,2-propanodiol (rojo-180 rpm), (▲ FM) agua + 1,2-butanodiol (verde-60 rpm). Los datos numéricos son mostrados en la Tabla 3.12 y las líneas de trazo continuo son las obtenidas por ajuste de la Ec. 3.4 de los datos obtenidos con el ITC. Los errores entre los datos numéricos y los de ajuste son inferiores al 5 %.



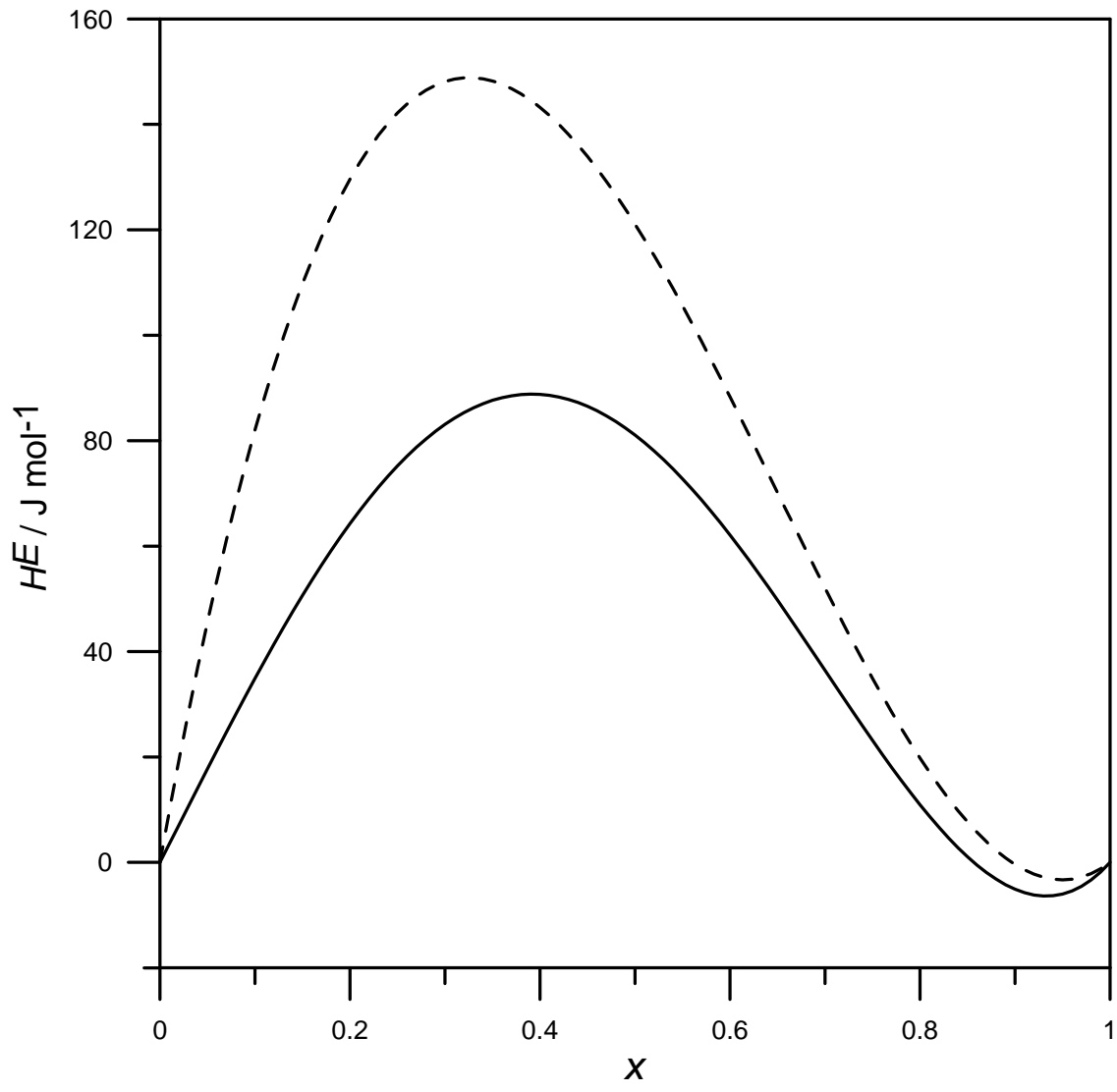
### 3.4. Comparación entre los datos entalpías de exceso – composición de este trabajo y los debidos a otros autores

121

La revisiones bibliográficas realizadas sobre los sistemas binarios involucrados en la presente memoria, revela que existen diversos trabajos relativos a propiedades volumétricas, viscométricas, constantes dieléctricas, tensión superficial, presión interna, entalpías de vaporización y de disolución, etc., los cuales se han llevado a cabo a  $T = 298.15$  K y temperaturas superiores, a presión atmosférica. Sin embargo, para los sistemas y la temperatura contemplados en esta investigación, las mediciones de entalpías molares de exceso son prácticamente inexistentes para los sistemas amida + 1,2-dioles (excepción hecha de las entalpías molares de exceso del sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol reportados por *Zaichikov* [60] para  $T = 308.15$  K. En trabajos anteriores, nosotros hemos reportado resultados de los ajustes ( $x, H^E$ ) para el sistema 1-metil-2-pirrolidona + 1,2-etanodiol. Estos resultados han sido modificados en este trabajo, por mejoras introducidas en el cálculo de las entalpías molares de exceso. A modo comparativo se pueden observar los coeficientes calculados en un trabajo anterior de *Rodríguez de Rivera et al.* [25] y los expuestos en la tabla 3.13 del presente capítulo.

Para los sistemas agua + 1,2-dioles, sin embargo, se han encontrado varios juegos de datos composición- $H^E$  a 298.15 K y presión atmosférica. Estos últimos datos son comparados, gráficamente, en las figuras 3.53 a 3.56.

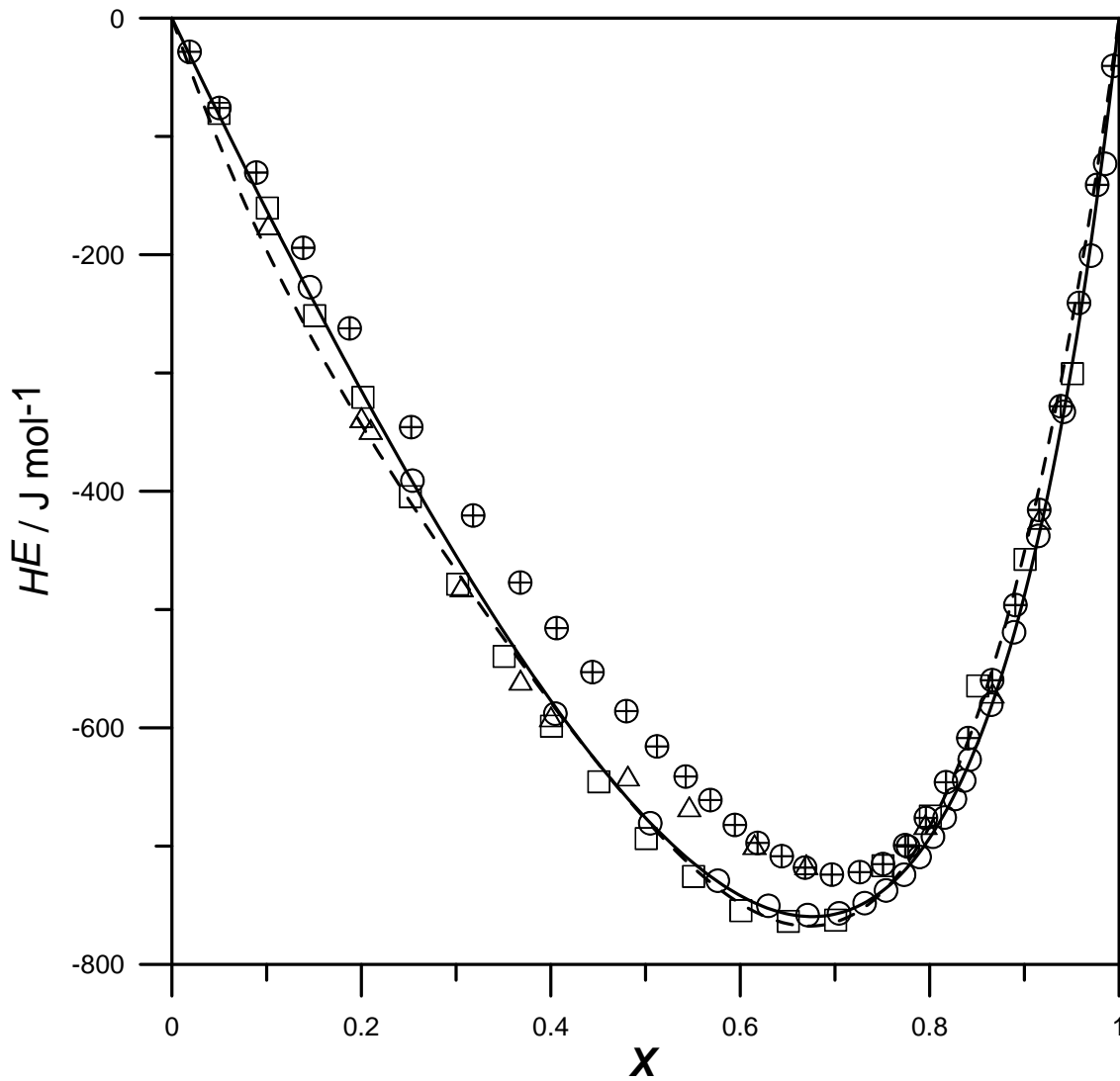




**Figura 3.53** Entalpías molares de exceso  $H^E$  del sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol. (—) obtenida en éste trabajo, a 298.15 K; (-----) referencia [60], a 308.15 K. En la figura,  $x$ , es la fracción molar de la amida.

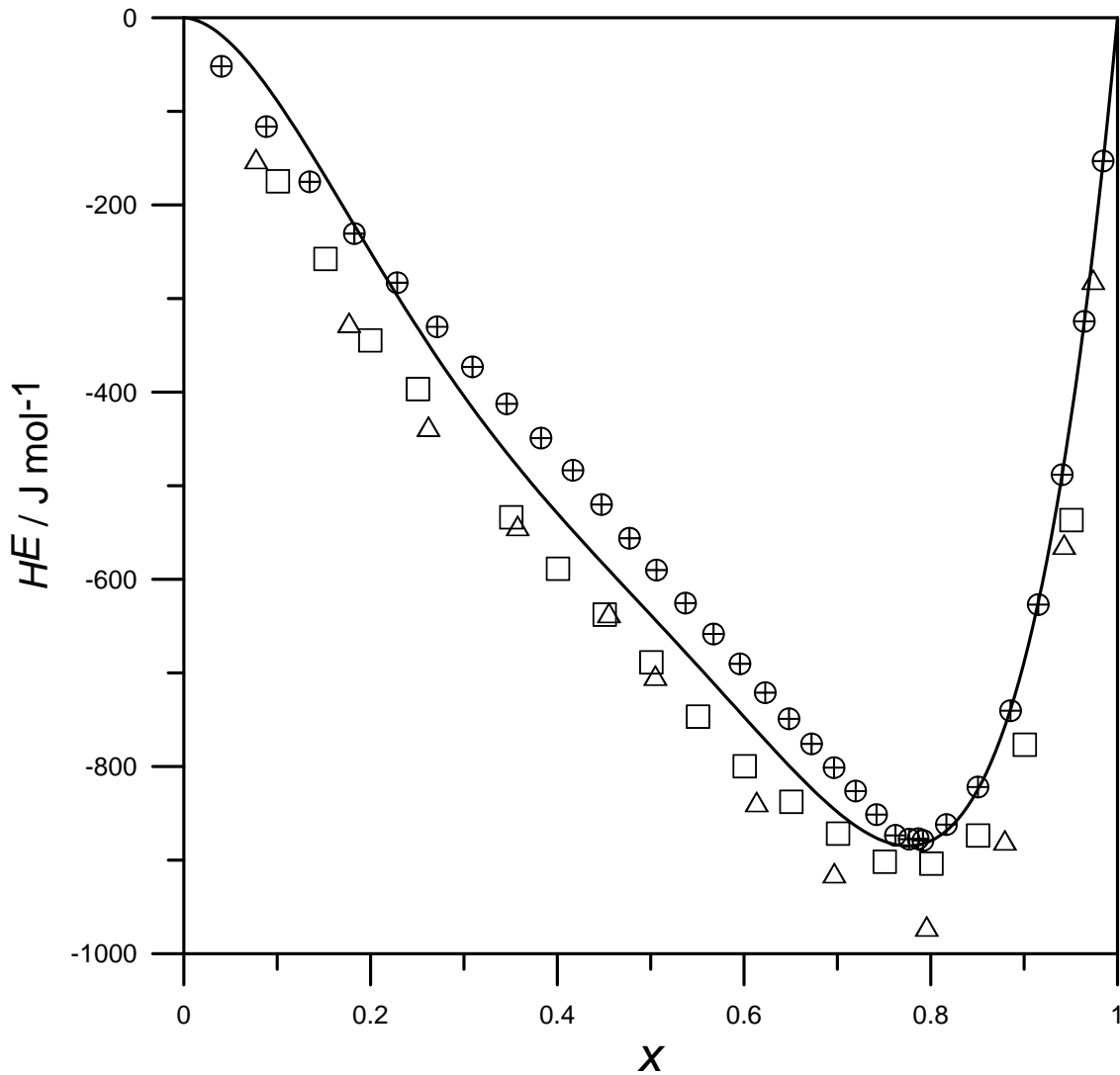






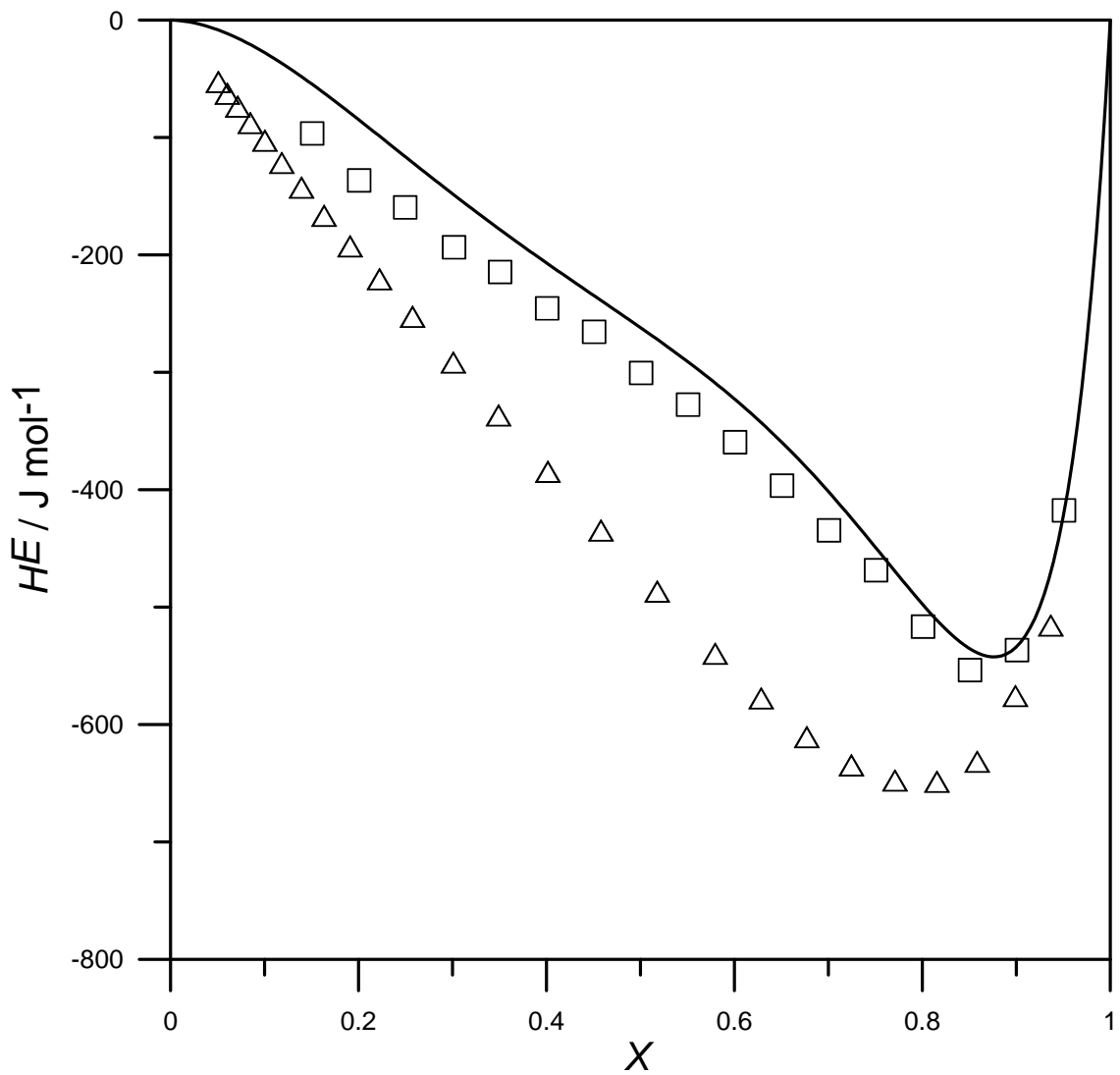
**Figura 3.54** Comparación entre las entalpías molares de exceso  $H^E$  del sistema agua + 1,2-etanodiol con otros datos de la bibliografía. (—) curva experimental obtenida en éste trabajo; ( $\Delta$ ) [61]; ( $\square$ ) [3]; ( $\oplus$ ) [51]. En la figura,  $x$ , es la fracción molar del agua.





**Figura 3.55** Comparación entre las entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K del sistema agua + 1,2-propanodiol con otros datos de la bibliografía. (—) curva experimental obtenida en éste trabajo; ( $\Delta$ ) [5]; ( $\square$ ) [3]; ( $\oplus$ ) [5]. En la figura,  $x$ , es la fracción molar del agua.





**Figura 3.56** Comparación entre las entalpías molares de exceso  $H^E$  a 298.15 K del sistema agua + 1,2-butanodiol con otros datos de la bibliografía. (—) curva experimental obtenida en éste trabajo; ( $\square$ ) [3]; ( $\Delta$ ) [4]. En la figura,  $x$ , es la fracción molar del agua.



Cuantitativamente, se evalúan las diferencias a través de dos parámetros: desviación absoluta media (MAD) y el desviación porcentual absoluto medio (MAPD), expresados en las Ecs. 3.6 y 3.7 respectivamente

$$MAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |H_{\text{exp},i}^E - H_{\text{cal},i}^E| \quad (3.6)$$

$$MAPD = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{H_{\text{exp},i}^E - H_{\text{cal},i}^E}{H_{\text{exp},i}^E} \right| \quad (3.7)$$

**Tabla 3.14** Resultados de la comparación entre los datos publicados y los del presente trabajo para los sistemas binarios agua + 1,2-dioles.

Sistema	MAD (J mol <sup>-1</sup> )	MAPD (%)	Referencias
W + EG	23.48	4.5	[61]
	15.28	3.0	[3]
	36.34	7.8	[51]
	15.55	6.4	[62]
W + PG	59.34	18.7	[3]
	31.45	12.9	[51]
	76.81	28.5	[5]
W + BG	31.07	19.2	[3]
	129.04	148.4	[4]



**CAPÍTULO 4**  
**CONCLUSIONES**



#### 4. CONCLUSIONES

1. Se han determinado las entalpías molares de exceso ( $H^E$ ) de una serie de sistemas líquidos altamente viscosos, al objeto de valorar la capacidad de dos calorímetros para con este tipo de sistemas. Los dispositivos fueron: un ITC (*Isothermal Titration Calorimeter*) y un microcalorímetro de flujo FM (*Flow Microcalorimeter*) construido en nuestro laboratorio. Las  $H^E$  obtenidas usando el ITC son satisfactorias. Sin embargo, existen limitaciones de carácter técnico del FM que no permitieron la determinación de  $H^E$  en todo el intervalo de fracciones molares y en todos los sistemas aunque los valores de  $H^E$  obtenidos con el FM, cuando fue posible su determinación experimental, son coherentes con los obtenidos usando el ITC.

##### • Conclusiones relativas a las medidas con el ITC

2. Se han determinado, a 298.15 K y a la presión atmosférica normal, las entalpías molares de exceso de los sistemas binarios formados por dos amidas lineales (formamida y N,N-dimetilformamida) y dos amidas cíclicas (2-pirrolidona y 1-metil-2-pirrolidona) con tres 1,2-dioles (1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol y 1,2-butanodiol). En las bases de datos consultadas, no hemos encontrado datos de  $H^E$  de estos sistemas a las condiciones de trabajo expresadas anteriormente.

3. Se han determinado a 298.15 K y a la presión atmosférica normal, las entalpías molares de exceso de los sistemas binarios agua + 1,2-dioles (1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol y 1,2-butanodiol). Estas medidas fueron realizadas porque el orden de magnitud de las viscosidades de las mezclas involucradas son similares a las de las mezclas descritas en la conclusión 2 y, además, en la literatura existían datos de  $H^E$  de estos sistemas que, aun no siendo coincidentes (ver Figs. 3.54 a 3.56), nos permitió disponer de un marco de referencia para verificar, por comparación, la bondad del método usado por nosotros para la determinación de la  $H^E$  de sistemas tan viscosos.

4. La comparación entre las entalpías molares de exceso del sistema binario formamida + agua y agua + 1,2-dioles, disponibles en la literatura, y las obtenidas en este trabajo para los sistemas indicados, revelan que la metodología y los dispositivos utilizados son adecuados para la obtención de las entalpías molares de exceso de estos sistemas viscosos. Además, valores de  $H^E$  a 308.15 K para el sistema N,N-dimetilformamida + 1,2-propanodiol debidos a *Zaichikov* [60], son coherentes con los valores obtenidos aquí a 298.15 K, como se aprecia en la figura 3.53.

5. La ecuación de Redlich-Kister, en combinación con el test-F, resultó ser adecuada para la correlación de los datos  $(x, H^E)$  correspondientes a cada sistema, excepto para el sistema agua + 1,2-butanodiol donde la curva  $H^E(x)$  presenta un mínimo muy pronunciado a fracciones molares altas de agua. Por esta razón, los tres sistemas agua + 1,2-dioles fueron ajustados a una variante de la citada ecuación que contiene un factor tipo Pade, que reduce eficazmente el número de parámetros derivados del ajuste.

6. La determinación de las  $H^E$  con el ITC presenta su mayor problemática en el hecho de que la celda de mezclado presenta una cámara de vapor. Cuando el componente 1 es inyectado sobre el 2, se obtiene el tramo izquierdo de la curva  $H^E(x)$ . El otro tramo se obtiene inyectando el componente 2 sobre el 1. Cuando la afinidad para el mezclado de los componentes es alta (caso del sistema formamida + agua), se produce la convergencia entre los dos tramos de la curva  $H^E(x)$ , incluso usando la misma velocidad de agitación para la obtención de los dos tramos y ello a pesar de la diferencia entre las viscosidades de los componentes. Sin embargo, si la afinidad es baja, distintas velocidades de agitación conducen a tramos de curva ligeramente diferentes. Por tal motivo, fue necesario obtener varios juegos de datos (para tres velocidades de agitación diferentes: 60, 120 y 180 rpm) por ambos lados de la curva, escogiendo finalmente como curva experimental, aquella en la que los tramos presentan la mayor convergencia.



7. Un segundo inconveniente, es relativo al proceso de inyección. El proceso de inyección en el ITC presenta problemas asociados al diámetro del capilar y la viscosidad de los líquidos. Esto es debido a que, si bien el sistema de inyección se trata de una jeringa cuyo émbolo es empujado por un tornillo micrométrico que inyecta con gran precisión, el rozamiento del líquido, debido a su viscosidad, a través del capilar de teflón provoca la expansión de este último de forma que no se inyecta líquido en la celda a la misma velocidad con la que la jeringa lo inyecta. A este problema se suma un retraso en el tiempo de inyección, debido a que el líquido tiene que recorrer una pequeña parte del capilar antes de ingresar en la célula de mezcla. El problema del retraso de tiempo de inyección se ha solventado eficazmente mediante la utilización de un filtro derivativo de dos constantes de tiempo  $\tau_1 = 150$  s y  $\tau_2 = 30$  s, apropiado para la inercia del instrumento y la inercia química de las mezclas utilizadas en general. En el análisis de la señal calorimétrica filtrada puede observarse con mayor claridad el instante en que comienza la disipación en el proceso de mezcla de los líquidos. Es cierto igualmente que este filtro debe incluir un suavizado que debe ser regulado para analizar las señales de menor intensidad, en donde la derivada de la misma provoca un ruido importante en la salida del mismo, dificultando su utilización en el análisis de medidas de relación señal-ruido muy baja. Por otra parte el problema de la expansión del capilar ha provocado simplemente que la mezcla tarde más tiempo en llevarse a cabo, aparentando que se inyecta más líquido del que realmente ingresa en la célula. Dado que los tiempos dados para la mezcla son suficientemente altos, todo el líquido inyectado termina por ingresar en la célula y los resultados no se ven, por tanto afectados.

## • Conclusiones relativas a las medidas con el FM

8. Se ha diseñado, construido y puesto en funcionamiento un microcalorímetro de flujo (FM). Las mayores dificultades que se presentaron en su construcción fueron el escrupuloso ensamblaje de las piezas y componentes electrónicos para un adecuado funcionamiento. Por otra parte, resultó algo tedioso conseguir un calorímetro isoterma en el que se pretende que las oscilaciones de temperatura en el régimen estacionario no superen los 2 mK de amplitud. Sin embargo, estas dificultades, fueron resueltas satisfactoriamente.

La elección de los materiales para la construcción del FM ha tenido un claro sentido la optimización de las funciones del calorímetro: la elección del teflón (polímero inerte químicamente con las sustancias utilizadas) al igual que el oro para la fabricación de la célula de mezcla.

En lo referente a las calibraciones eléctricas hay que recalcar que el resultado obtenido para la sensibilidad eléctrica es estable en las diferentes medidas y va acorde con lo esperado según la teoría (ligeramente superior a la sensibilidad química calibrada) y, además, estos resultados ofrecen una baja dispersión entre ellos.

9. Una vez construido y calibrado el FM, se han realizado medidas similares a las analizadas usando el ITC con objeto de comprobar su buen funcionamiento y rango de aplicación, el cual ha resultado ser escueto pese a que su funcionamiento es correcto. Si bien es cierto que el FM presenta, al contrario que el ITC, la ventaja de no tener cámara de vapor en el interior de la célula de mezcla, sí presenta tres desventajas respecto a este último:

9.1 Falta de agitación en la célula de mezcla, de forma que ésta se realiza de forma menos eficiente.

9.2 Desplazamiento espacial de la región de disipación de la mezcla cuando se aumenta la velocidad de inyección.



### 9.3 Perturbaciones térmicas por efecto de la inyección.

Las medidas adoptadas al objeto de paliar en lo posible estas dificultades, están desarrolladas en el capítulo 2 de este trabajo.

10. En relación con las mediciones realizadas en el FM cabe destacar que para el caso del sistema formamida + agua, su rapidez y elevada señal ofrece resultados similares a los obtenidos en el trabajo de *Zaichikov y Golubinskii* [1], con una baja dispersión de los puntos y errores no superiores al 3 % (véase Fig. 3.50 y tabla 3.10) respecto de la curva obtenida con el ITC. Esto demuestra la correcta construcción y calibración del calorímetro en todos sus aspectos.

11. Los sistemas formamida + 1,2-dioles ofrecen resultados aceptables en un rango de errores inferiores al 5 % pero con una menor cantidad de puntos (véase Fig. 3.51 y tabla 3.11). Un detalle importante a resaltar es el hecho de que las entalpías molares de exceso para los sistemas formamida + 1,2-dioles son bastante pequeñas en relación a las obtenidas en otros sistemas como formamida + agua o agua + 1,2-dioles. Esto hace que los errores relativos se incrementen drásticamente con pequeñas dispersiones respecto a los resultados de referencia obtenidos en el ITC. Ello explica, parcialmente, la muy baja cantidad de puntos con un error relativo aceptable así como el hecho de que, en la mayor parte de las medidas, los resultados estén contenidos en un rango centrado de fracciones molares en la curva. Además, pese a haber diferencias importantes de viscosidad entre la formamida así como del resto de amidas con los 1,2-dioles (especialmente el 1,2-butanodiol), se produce una mezcla adecuada entre las sustancias en el interior de la célula debido a sus propiedades químicas.

Los sistemas agua + 1,2-dioles se abordan no sólo por tener una viscosidad similar a la de los sistemas amida + 1,2-dioles y tener una mayor cobertura en las publicaciones que permita su posterior comparación, sino también para verificar la corrección realizada sobre las perturbaciones térmicas sobre la temperatura del termostato ya que el agua es la sustancia pura con mayor calor específico.

12. El resto de sistemas que se analizaron en el ITC no han dado resultados aceptables en el FM, incluso variando el flujo de inyección, los errores superan el 5 % en prácticamente la totalidad de los puntos analizados. Por tanto, se concluye que este calorímetro no es apto para el análisis de este tipo de sistemas, donde se requeriría una agitación continua para ofrecer resultados fiables.

### • Consideraciones finales

1. De forma global se puede decir que las mediciones realizadas con ambos calorímetros han sido satisfactorias en el rango de operación que cada uno permite. Las curvas de entalpías molares de exceso, obtenidas con el ITC, que se han tomado como referencia para compararse con los resultados del FM (excepto en el caso del sistema patrón formamida + agua), indican el correcto funcionamiento de este último sólo para un reducido número de mezclas, dadas sus características.

2. Para mejorar de manera significativa el rango de mezclas con el que puede operar el FM serían necesarios estudios particularizados mediante modelos de mecánica de fluidos en el interior de la célula de mezcla y estudios de difusión molecular y afinidad química entre las sustancias. Aún así, con los resultados obtenidos, tanto de calibraciones, control de temperatura y termodinámicos, se concluye una correcta puesta en marcha y funcionamiento del mismo y se señala la dirección de las correcciones a tomar en estudios futuros al presente trabajo, referentes al diseño de la célula de mezcla y sistema de inyección así como de la disposición del sistema de detección, con el objeto de optimizar la mezcla de los líquidos dentro de la zona de operación del mismo.



**CAPÍTULO 5**  
**BIBLIOGRAFÍA**



## 5. BIBLIOGRAFÍA

[1] A.M. Zaichikov, O.E. Golubinskii, Enthalpies of mixing of water with some primary and secondary amides, *Zh. Fiz. Khim.* 70(7) (1996) 1175-1179.

[2] R. Sabbah, An. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitao, M.V. Roux, L.A. Torres, Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis, *Thermochim. Acta* 331 (1999) 93-204.

[3] C. Kratcht, P. Ulbig, S. Schulz, Measurement and correlation of excess molar enthalpies for (ethanediol or 1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (285.65, 298.15, 308.15, 323.15, and 338.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 1113–1127.

[4] R.F. Checoni, A.Z. Francesconi, Experimental study of the excess molar enthalpy of ternary mixtures containing water + (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,2-butanediol, or 1,3-butanediol, or 1,4-butanediol, or 2,3-butanediol) + electrolytes at 298.15 K and atmospheric pressure, *J. Sol. Chem.* 38 (2009), 1055-1070.

[5] M.Y. Nagamachi, A.Z. Francesconi, Measurement and correlation of excess molar enthalpy  $H_m^E$  for (1,2-propanediol or 1,3-propanediol, or 1,4-butanediol + water) at the temperatures (298.15, 323.15 and 343.15) K, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 461–466.

[6] M. Villamañán, C. Gonzales, H. Van Ness, Excess thermodynamic properties for water/ethylene glycol, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 427-429.

[7] W. Hemminger, F.W. Wilburn, P.C. Gravelle, B.O. Haglund, P.J. Hianes, G. Hakvoort, M. Odlyha, J. Simon, S.M. Sarge, Recommendations for names and definitions in thermal analysis and calorimetry, ICTAC News, 107-122, December 1998.

[8] Thermal Analysis by W.W. Wendlandt, Ed. John Wiley & sons, Inc, Chemical Analysis, 19 (1986).

[9] G. Liptay, Thermal analysis from a numerical aspect, J. Therm. Anal. 25 (1982) 235.

[10] W.W. Wendlandt, Thermal Analysis techniques. A survey. Thermochim. Acta 36 (1980), 393.

[11] Análisis Térmico por R. Rojas, Ed. J.M. Albella, A.M. Cintas, Miranda, J.M. Serratos "Introducción a la ciencia de los materiales" - CSIC Cap. 15.3, 639 (1993).

[12] L.D. Hansen, Toward a standard nomenclature for calorimetry, Thermochim. Acta, 371 (2001) 19-22.

[13] M. Rodríguez de Rivera, F. Socorro, Signal processing and uncertainty in an isothermal titration calorimeter, J. Therm. Anal. Calorim. 88 (2007) 745-750.

[14] Guide to the expression of the uncertainty in measurements. International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 1995.



[15] M. Rodríguez de Rivera, F. Socorro, J.S. Matos, Modelling of the thermal effects involved in the determination of heat of mixing, using an ITC operating in continuous mode, *J. Therm. Anal. Calorim.* 99 (2010) 791-797.

[16] F. Socorro, M. Rodríguez de Rivera, Micro-effects on continuous-injection heat conduction calorimetry, *J. Thermal Anal.* 52 (1998), 729-737.

135

[17] K. Ogata, Ingeniería de control moderna, 3<sup>rd</sup> Edition Prentice-Hall Internacional, 1982.

[18] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.

[19] F. Socorro, I. De la Nuez, M. Rodríguez de Rivera, Calibration of isothermal heat conduction calorimeters: case of FM, *Measurement*, 33 (2003) 241-250.

[20] W. Zielenkiewicz, Towards classification of calorimeters, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91(2), (2008) 663-671.

[21] S. Rodino, M. Butu, D. Golea, A. Butu, Fundamentals of isothermal titration calorimetry and some applications, *Banat's J. Biotechnol.* 5 (2012) 18-21.

[22] John E. Ladbury, Babur Z. Chowdhry, Sensing the heat: the application of isothermal titration to thermodynamic studies of biomolecular interactions, *Chem. Biol.* 3(10) (1996).



[23] M. Rodríguez de Rivera, F. Socorro, J.S. Matos, Heats of mixing using an isothermal titration calorimeter: associated thermal effects, *Int. J. Mol. Sci.* 10 (2009) 2911-2920.

[24] F. Socorro, I. De la Nuez, L. Álvarez, M. Rodríguez de Rivera, Effect of a stirring process in an isothermal titration calorimeter. *Thermochim. Acta*, 420 (2004) 163-167.

[25] M. Rodríguez de Rivera, F. Socorro, J.S. Matos, Study of the stirring effect in a TAM2277-205 isothermal titration calorimeter, *J. Therm. Anal. Calorim.* 92(1) (2008) 79-82.

[26] M. Rodríguez de Rivera, F. Socorro, Ch. Jesús, New approach to Tian's equation applied to heat conduction and liquid injection calorimeters, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 1523-1532.

[27] A. Isalgue, J. Ortin, V. Torra, J. Viñals, Heat flux calorimeters: dynamical model by localized time constants, *An. Fis.* 76 (1980).

[28] M. Rodriguez de Rivera, F. Socorro, JP Dubes, H. Tachoire, V. Torra, Microcalorimetrie: Identification et deconvolution automatique à l'aide de modèles physiques, *Thermochim. Acta* 150 (1989) 11-25.

[29] F. Socorro, M. Rodríguez de Rivera, Ch. Jesús, A thermal model of a flow calorimeter, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 357-366.

[30] The MathWorks, Inc. Optimization Toolbox, version 3.0 (1994).

[31] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions, *SIAM J. Optim.* 9(1) (1998) 112 – 147.

[32] M. Rodríguez de Rivera, F. Socorro, Flow microcalorimetry and thermokinetics of liquid mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007) 591-594.

137

[33] G.C. Goodwin, S.F. Graebe, M.E. Salgado, Control system design, Addison Wesley Pub Co. Inc., Valparaíso, 2000.

[34] P. Monk, I. Wadsö, A flow micro reaction calorimeter, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1842-1852.

[35] B.S. Harsted, E.S. Thomsem, Excess enthalpies from flow microcalorimetry 1. Experimental method and excess enthalpies for carbon tetrachloride + cyclohexane, + benzene, and + octamethylcyclotetrasiloxane, and of n-hexane + cyclohexane, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 549-555.

[36] R. Tanaka, P.J. D'Arcy, G.C. Benson, Application of a flow microcalorimeter to determine the excess enthalpies of binary mixtures of non-electrolytes. *Thermochim. Acta* 11 (1975) 163-175.

[37] L. Álvarez, F. Socorro, I. De la Nuez, M. Rodríguez de Rivera, Sensitivity changes with injection rate in heat-conduction calorimeters. *Thermochim. Acta*, 344 (2000), 61-65.



[38] R.H. Perry, D.W. Green, Perry's chemical engineers' handbook, 7<sup>th</sup> Edition McGraw-Hill, 1999.

[39] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 75<sup>th</sup> Edition CRC, 2005.

[40] J.A. Dean, Lange's handbook of Chemistry, 15<sup>th</sup> Edition McGraw-Hill, 1999.

[41] Z. Wang, Y. Horikawa, G.C. Benson, B.C.-Y. Lu, Excess molar enthalpies of the ternary mixtures: dibutyl ether + 2,2,4-trimethylpentane + (n-decane or n-dodecane), *Thermochim. Acta*, 371 2001 33-40.

[42] F. Comelli, R. Francesconi, C. Castellari, Excess molar enthalpies of diethyl carbonate plus four butanol isomers in the range (288.15-318.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 44(4) (1999) 739-743.

[43] G.S. Kell, Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150 °C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 97-105.

[44] G.S. Kell, E. Whalley, Reanalysis of the density of liquid water in the range 0-150 °C and 0.1 kbar, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3496-3503.

[45] F.E. Jones, G.L. Harris, ITS-90 Density of water formulation for volumetric standards calibration, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 97 (1992) 335-340.



[46] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano, *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*, Willey-Interscience, 4<sup>th</sup> ed., New York, 1986.

[47] IUPAC Commission on atomic weights and isotopic abundances. Atomic weights of the elements 1991. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 1571-1584.

139

[48] Ph.R. Bevington, D.K. Robinson, *Data Reduction and error analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 3<sup>a</sup> ed., 2003.

[49] B. García, R. Alcalde, J.M. Leal, J.S. Matos, Solute-solvent interactions in amide-water mixed solvents, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7991-7997.

[50] B. Chen, W. Liu, Densities and volumetric properties of binary mixtures of xylene with N,N-dimethylformamide at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 192-201.

[51] Y. Matsumoto, H. Touhara, K. Nakanishi, N. Watanabe, Molar excess enthalpies for water + ethanediol, + 1,2-propanediol, and + 1,3-propanediol at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 801-805.

[52] Q-S Li, Y-M Tian, Sh Wang, Densities and excess molar volume for binary mixtures of 1,4-butanediol + 1,2-propanediol, + 1,3-propanediol and ethane-1,2-diol from (293.15 to 328.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 271-274.



[53] Jh. George, V.V. Sastry, Densities, dynamic viscosities, speeds of sound, and relative permittivities for water + alkanediols (propane-1,2- and -1,3 diol and butane-1,2, -1,3- - 1,4- and -2,3-diol) at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1529-1539.

[54] A.K. Nain, Ultrasonic and viscometric studies of molecular interactions in binary mixtures of formamide with ethanol, 1-propanol, 1,2-ethanediol and 1,3-propanediol at different temperatures, *J. Mol. Liq.* 140 (2008) 108-116.

[55] N.V. Sastry, M.C. Patel, Densities, excess molar volumes, viscosities, speeds of sound, excess isentropic compressibilities, and relative permittivities for alkyl (methyl, ethyl, butyl, and isoamyl) acetates + glycols at different temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 1019-1027.

[56] B. Hawrylak, S. Andreczyk, C-H. Gabriel, K. Gracie, R. Palepu, Viscosity, surface tension and refractive index measurements of mixtures of isomeric butanediols with water, *J. Sol. Chem.* 27 (1998) 827-841.

[57] H. Piekarski, M. Jozwiak, J. Woznicka, A. Bald, A. Szejgis, Some physicochemical properties of aqueous-solutions of isomeric butanediols, *Phys. Chem. Liquids* 30 (1995) 195-207.

[58] J. Kestin, M. Sokolov, W.A. Wakeham, Viscosity of liquid water in the range  $-8^{\circ}\text{C}$  to  $150^{\circ}\text{C}$ , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7 (1978) 941-948.

[59] J. Jadzyn, G. Czechowski, T. Stefaniak, Viscosity of a series of 1,2-alkanediols, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 978-979.

[60] A.M. Zaichikov, The enthalpies of mixing N,N-disubstituted amides of formic and acetic acids with 1,2-diols, *Russ. J. Phys. Chem.* 77 (2003) 543-547.

[61] R. Zehioua, C. Coquelet, C.-B. Soo, D. Richon, A.-H. Meniai, Experimental and predicted excess molar enthalpies of some working pairs for absorption cycles, *Thermochim. Acta* 495 (2009) 72-80.

[62] K. Rehm, H.-J. Bittrich, Mischungswärmen binärer flüssiger Systeme mittels thermometrischer Titration, *Z. Phys. Chemie, Leipzig* 251 (1972), 109.







**ANEXO**

**PROGRAMAS**

**UTILIZADOS**

## ANEXO: PROGRAMAS UTILIZADOS

### A.1 Programa de medidas ITC

```
/* versión junio 2008 2 voltímetros para medir Joule
   versión diciembre 2007 (nuevo ordenador y fuente dev4)
   versión mayo 2007 (agitador con fuente programable)
   versión Noviembre (agitador on-off)*/
/*dt múltiplo de 1 segundo
   time(&told); t0=told; tnew=told;
   while (difftime(time(&tnew),told) < fil[i].dt); { };
   told=tnew; n=n+1; */

#include <bios.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <dos.h>
#include <time.h>
#include <math.h>
#include <string.h>
#include "decl.h"

int main() {
int dev1,dev2,dev3,dev4,dev5,dev6,inye,n,nfiles,i,j,k,iv4;
char rd1[16],rd2[16],rd3[16],rd4[16],rd5[16],rd6[16];
char comen0[256],comen[256],comen6[256];
char names[256],name0[256],fichero[256],rdi[32];
float med1,med2,med5,v4,volt;
long t0,told,tnew;
struct bloque { char name[256]; int nblo,np[30],iny[30]; long dt;
float pot[30],v6[30]; }; struct bloque fil[20];
FILE *fdta, *fres;
time_t time0;

/*----- Lectura de la estructura de datos -----*/

fdta=fopen("t2008.dta","r"); fscanf(fdta,"%s",comen0);
fscanf(fdta,"%s",names); stpcpy(name0,names); strcat(name0,"_00.dat");
fscanf(fdta,"%d%s",&nfiles,comen);
if (nfiles>20) {printf("Nfiles(%d) >20 \n",nfiles); return(1); }
for (i=0; i<=nfiles-1; i++){
fscanf(fdta,"%d%ld%s",&fil[i].nblo,&fil[i].dt,comen);
if(fil[i].nblo>30) {printf("file %d Nbloq(%d) >20 \n",i+1,fil[i].nblo); return(2); }
stpcpy(fil[i].name,names); strcat(fil[i].name,"_");
itoa(i+1,comen,10); if(i+1<10) strcat(fil[i].name,"0");
strcat(fil[i].name,comen);
printf("%s ",fil[i].name);
```



```
printf("dt=%ld (%d bloques)\n",fil[i].dt,fil[i].nblo);

n=0; for(j=0; j<=fil[i].nblo-1; j++){
    fscanf(fdta,"%d%d%f%f%s",&fil[i].np[j],&fil[i].iny[j],
        &fil[i].pot[j],&fil[i].v6[j],comen); n=n+fil[i].np[j];
    printf("Nptos=%4d Pasosiny=%4d Pot= %fmW Agitacion= %fV\n",
        fil[i].np[j], fil[i].iny[j], fil[i].pot[j], fil[i].v6[j]);
} }fclose(fdta);

/* ----- Crear el fichero name_00.dat ----- */

printf("Entrar 0 para continuar "); scanf("%d",&n); if(n!=0) return(4);
fres=fopen(name0,"a"); time(&time0);
fprintf(fres,"%s\nFecha y hora: %s",name0,ctime(&time0));
fprintf(fres,"%s\n",comen0);
fprintf(fres,"fichero de resultados en dos columnas: mV mW\n");

for (i=0; i<=nfiles-1; i++){
    fprintf(fres,"%s ",fil[i].name);
    fprintf(fres,"dt=%ld(s) (%d bloq)\n",fil[i].dt,fil[i].nblo);
    for(j=0; j<=fil[i].nblo-1; j++){
        fprintf(fres,"Nptos=%4d Pasosiny=%4d Pot= %fmW Agita_Volt=%fV\n",
            fil[i].np[j], fil[i].iny[j], fil[i].pot[j], fil[i].v6[j]);
    } } fclose(fres);

/* ----- Iniciar los dispositivos ----- */

printf("Inicializando dev1 HP3457A DMM\n");
dev1=ibdev(0,1,0,T10s,1,0); ibclr(dev1);
ibwrt(dev1,"PRESET",6L);    ibwrt(dev1,"F10",3L);
ibwrt(dev1,"TRIG SGL",8L);    ibwrt(dev1,"NPLC 1",6L);
ibwrt(dev1,"MFORMAT ASCII",13L); ibwrt(dev1,"MATH FILTER",11L);
delay(500);
printf("Inicializando dev2 HP3478A DMM\n");
dev2=ibdev(0,2,0,T10s,1,0); ibclr(dev2);
ibwrt(dev2,"H1",2L);
delay(500);
printf("Inicializando dev5 HP3478A DMM\n");
dev5=ibdev(0,5,0,T10s,1,0); ibclr(dev5);
ibwrt(dev5,"H1",2L);
delay(500);
printf("Inicializando dev3 microcontrole\n");
dev3=ibdev(0,3,0,T10s,1,0); ibclr(dev3);
ibwrt(dev3,"1VA0.01\r",9L); /*velocidad 1000 pasos/s = 0.1mm/s */
delay(500);
printf("Inicializando dev4 fuente de calibracion\n");
dev4=ibdev(0,4,0,T10s,1,0); ibclr(dev4); ibwrt(dev4,"2000",4L);
printf("Inicializando dev6 Fuente del agitador\n");
```



```
dev6=ibdev(0,6,0,T10s,1,0); ibclr(dev6);
ibwrt(dev6,"*RST",4L); ibwrt(dev6,"Output on",9L);
ibwrt(dev6,"INIT:IMM",8L); ibwrt(dev6,"SOUR:VOLT MAX",13L);
ibwrt(dev6,"volt 0.",7L);
delay(500);
```

```
/* ----- Comienza la lectura ----- */
```

```
for (i=0; i<=nfiles-1; i++) {
  stpcpy(fichero,fil[i].name); strcat(fichero,".dat");
  printf("Fichero %s\n",fichero); fres=fopen(fichero,"a");
  ibwrt(dev3,"1DH\r",5L); /*poner a cero el contador*/
  n=0; time(&told); t0=told; tnew=told;
  for (j=0; j<=fil[i].nblo-1; j++) }
```

```
/* ----- Instrucciones inyector ----- */
```

```
inye=fil[i].iny[j];
if (abs(inye)<10) strcpy(rd3,"1PR "); else strcpy(rd3,"1PR");
if (inye<0) strcat(rd3,"-"); else strcat(rd3,"+");
if (abs(inye)>99) inye=99;
itoa(abs(inye),comen,10);
strcat(rd3,comen); strcat(rd3,"e-4\r");
```

```
/* ----- Instrucciones para la fuente de calibración dev4*/
```

```
v4=sqrt(fil[i].pot[j]*0.360/5);
if (v4<0.) v4=0.;
iv4=2000+floor(v4/.01 +0.5);
if (iv4>2999) iv4=2999;
itoa(iv4,rd4,10); ibwrt(dev4,rd4,4L);
```

```
/* ----- Instrucciones para la fuente3 dev6 (agitador)*/
```

```
volt=fil[i].v6[j];
if (volt > 20.) volt=20.;
if (volt < 0.0) volt= 0.;
volt=volt*1000; ltoa(floorl(volt),comen6,10);
stpcpy(rd6,"Volt "); while (strlen(rd6)+strlen(comen6)<10) strcat(rd6," ");
strcat(rd6,comen6); strcat(rd6,"E-3"); ibwrt(dev6,rd6,13L);
```

```
for (k=1; k<=fil[i].np[j]; k++) {
  n=n+1; while (difftime(time(&tnew),told) < fil[i].dt); { };
  told=tnew;
  ibwrt(dev3,rd3,11L);
  ibtrg(dev1); ibrd(dev1,rd1,16L); med1=atof(rd1)*1.e3;
  ibtrg(dev2); ibrd(dev2,rd2,16L); med2=atof(rd2)/10;
```



```
ibtrg(dev5); ibrd(dev5,rd5,16L); med5=atof(rd5);
  printf("%1d %3d %6ld %12.5f(mV) %12.5f(mW) %ld\n",i+1,n,told-
t0,med1,med2*med5*1e3,fil[i].dt);
  fprintf(fres," %12.5f %12.5f \n",med1,med2*med5*1e3);
} } /*endfor k(np) j(nbloq) */
```

```
fclose(fres);
```

```
stpcpy(fichero,fil[i].name); strcat(fichero,".iny");
printf("Fichero %s\n",fichero); fres=fopen(fichero,"a");
ibwrt(dev3,"tp\r",4L); ibrd(dev3,rdi,32L);
printf(" pasos inyectados %s \r",rdi);
fprintf(fres," pasos inyectados %s \r",rdi);
fclose(fres); } /*endfor i(file)*/
```

```
/* ----- Cerrar dispositivos ----- */
```

```
ibwrt(dev1,"TRIG AUTO",9L); ibonl(dev1,0);
ibwrt(dev4,"2000",4L);
ibloc(dev2); ibloc(dev5);
ibwrt(dev6,"Volt 0.0",8L); ibloc(dev6);
printf("Fin del programa\n");
return (0); } /*end main*/
```



## A.2 Programa de medidas FM

### % Identificación y asignación de direcciones a los equipos de medida

```
g1 = visa('agilent', 'GPIB0::1::0::INSTR'); fopen(g1);  
fprintf(g1, '*IDN?'); disp(fscanf(g1)); fprintf(g1, '*CLS');  
fprintf(g1, ':CONF:VOLT:DC 30E-3,.1E-6');
```

```
g2 = visa('agilent', 'GPIB0::2::0::INSTR'); fopen(g2);  
fprintf(g2, '*RST'); fprintf(g2, '*IDN?'); disp(fscanf(g2)); fprintf(g2, '*CLS');  
fprintf(g2, 'VOLT:RANG LOW');  
fprintf(g2, 'Output on'); fprintf(g2, 'INIT:IMM');
```

```
g3 = visa('agilent', 'GPIB0::3::0::INSTR'); fopen(g3);  
fprintf(g3, '*RST'); fprintf(g3, '*IDN?'); disp(fscanf(g3)); fprintf(g3, '*CLS');  
fprintf(g3, ':CONF:FRES 100,0.0001');
```

```
g4 = visa('agilent', 'GPIB0::4::0::INSTR'); fopen(g4);  
fprintf(g4, '*RST'); fprintf(g4, '*IDN?'); disp(fscanf(g4)); fprintf(g4, '*CLS');  
fprintf(g4, 'VOLT:RANG LOW');  
fprintf(g4, 'Output on'); fprintf(g4, 'INIT:IMM');
```

```
g5 = visa('agilent', 'GPIB0::5::0::INSTR'); fopen(g5);  
fprintf(g5, '*RST'); fprintf(g5, '*IDN?'); disp(fscanf(g5)); fprintf(g5, '*CLS');  
fprintf(g5, ':CONF:FRES 100,0.0001');
```

```
g6 = visa('agilent', 'GPIB0::6::0::INSTR'); fopen(g6);  
fprintf(g6, 'F4R2N5T1');
```

```
s1=serial('COM1','BaudRate',9600,'DataBits',7,'Parity','odd','StopBits', 1);  
fopen(s1); pause(1); tic; disp(toc);  
fprintf(s1, '%s\r\n', '1a'); fscanf(s1); pause(1); disp(toc);
```

### % Programación de la medida

```
file0='J04agosto2014';  
Texto1='Termómetro de contacto Troom=20-21°C/ Control con Pt100 exterior';  
Texto2='Inyección de 1-metil-2-pirrolidona y propilenglicol a varias velocidades con  
Joule al principio y final de la inyección y jeringas de 1 mL con dt = 5 s - Flujos de  
inyección adaptados a la sensibilidad calibrada.';
```

```
kp=[5]; imax=max(size(kp));  
ki=[0.005]; jmax=max(size(ki));  
kd=[0]; kmax=max(size(kd));
```



```
T0=25.0; R=14.08; dt=5.;  
b=[4320 240 1080]; Inya=[0 0 0]; Inyb=Inya;
```

```
for i=1:max(size(pasos));  
b=[b 400 1 1079];  
Inya=[Inya pasos(i,1) -400*pasos(i,1) 0];  
Inyb=[Inyb pasos(i,2) -400*pasos(i,2) 0];  
end;
```

```
b=[b 240 1080]; Inya=[Inya 0 0]; Inyb=[Inyb 0 0];
```

```
sizeb=size(b); nf=sizeb(1); nb=sizeb(2);
```

```
Voltaje=[0 0.5 zeros(1,3*max(size(pasos))+1) 0.5 0];
```

```
Tref=T0+zeros(1,nb); Vpid=zeros(1,nb);
```

### **% Fichero de datos del control**

```
file=[file0 '_00.dat']; fid=fopen(file,'wt');  
fprintf(fid,' %s \n %s\n %s\n',Texto1, Texto2);  
ijk=0;
```

```
for i=1:imax; for j=1:jmax; for k=1:kmax;  
ijk=ijk+1; fprintf(fid,'ijk= %4d kp %5.4f ki %5.4f kd %5.4f\n ',ijk,kp(i),ki(j),kd(k));  
end; end; end;
```

```
fprintf(fid,'Programacion de cada fichero %s\n',file);  
fprintf(fid,'bloques\n'); for i=1:nf; for j=1:nb; fprintf(fid,'%f ',b(i,j)); end;  
fprintf(fid,'\n'); end  
fprintf(fid,'Vjoule\n'); for i=1:nf; for j=1:nb; fprintf(fid,'%f ',Voltaje(i,j)); end;  
fprintf(fid,'\n'); end
```

```
fprintf(fid,'Vpid\n'); for i=1:nf; for j=1:nb; fprintf(fid,'%f ',Vpid(i,j)); end;  
fprintf(fid,'\n'); end  
fprintf(fid,'Inya\n'); for i=1:nf; for j=1:nb; fprintf(fid,'%f ',Inya(i,j)); end;  
fprintf(fid,'\n'); end  
fprintf(fid,'Inyb\n'); for i=1:nf; for j=1:nb; fprintf(fid,'%f ',Inyb(i,j)); end;  
fprintf(fid,'\n'); end  
fprintf(fid,'Tref\n'); for i=1:nf; for j=1:nb; fprintf(fid,'%f ',Tref(i,j)); end;  
fprintf(fid,'\n'); end  
fclose(fid);
```

### **% Comienzo de la medida**

```
Rpid=12.87; vmax=2.6; % Control PI  
e=0.; eold=0.; se=0.; tem1old=Tref(1); tem2old=tem1old;
```

```
for ifi=1:nf;
ijk=0;

for ii=1:imax,
for jj=1:jmax,
for kk=1:kmax,
ijk=ijk+1; se=e;

if ijk<9, file=[file0 num2str(ifi) '_' num2str(ijk) '.dat']; fid=fopen(file,'wt'); end;
if ijk>9, file=[file0 num2str(ifi) '_' num2str(ijk) '.dat']; fid=fopen(file,'wt'); end;

format1='%2d %2d %6d %10.3f s %10.3f mV %10.3f mW %10.3f mW %8.3f°C
%8.3f°C %8.3f°C\n';
tic; k=0; told=toc; ik=0;

for i=1:nb;
for j=1:b(ifi,i);
k=k+1; ik=ik+1;
while (toc-k*dt< 0); end;

told=toc; if toc>(k+1)*dt, k=k+1; end; % Reajuste de tiempos

fprintf(g3,':READ?'); tg3=str2num(fscanf(g3)); tem1=(tg3-100)/.385;
fprintf(g5,':READ?'); tg5=str2num(fscanf(g5)); tem2=(tg5-100)/.385;
tg6=str2num(fscanf(g6)); tem3=(tg6-100)/.385;

% Limitador de temperatura exterior (termostato)
if(tem2>1000), tem2=tem2old; end; tem2old=tem2;

% Limitador de temperatura interior (célula de mezcla)
if(tem1>1000), tem1=tem1old; end; tem1old=tem1;

if (Tref(ifi,i)>0);
e=Tref(ifi,i)-tem2; % Control con Pt100 exterior
e=round(e*1e3)/1e3;
pid= kp(ii)*e + ki(jj)*se*dt + kd(kk)*(e-eold)/dt; % Ecuación del controlador PI
eold=e; se=se+e; % Errores
if pid < 0.; vol=0.0; pid=0; end % Limitador de potencia mínima
vol=sqrt(pid*Rpid);
if vol>vmax; vol=vmax; end % Limitador de potencia máxima
end

if (Tref(ifi,i)<0); vol=Vpid(ifi,i); end

vol=0.01*round(vol*100); % Limitación a dos decimales en el voltaje
pid=vol*vol/Rpid;
```





### **% Instrucciones para las bombas de las jeringas de inyección**

```
if Inya(ifi,i) >0, fprintf(s1,'%s\r\n',['aOD' num2str(Inya(ifi,i)) 'R']); end;
if Inya(ifi,i) <0, fprintf(s1,'%s\r\n',['aIP' num2str(abs(Inya(ifi,i))) 'R']); end;
if Inyb(ifi,i) >0, fprintf(s1,'%s\r\n',['bOD' num2str(Inyb(ifi,i)) 'R']); end;
if Inyb(ifi,i) <0, fprintf(s1,'%s\r\n',['bIP' num2str(abs(Inyb(ifi,i))) 'R']); end;
```

149

### **% Instrucciones para los equipos de medida y escritura de datos en archivos**

```
fprintf(g1,':READ?'); med=str2num(fscanf(g1));
fprintf(g2,['Volt ' num2str(Voltaje(ifi,i)) ' \n']);
fprintf(g4,['Volt ' num2str(vol) ' \n']);
fprintf(g2,'MEAS:CURR?'); Cur=str2num(fscanf(g2));
fprintf(g2,'MEAS:VOLT?'); V2=str2num(fscanf(g2)); Pot=Cur*V2;
fprintf(g4,'MEAS:CURR?'); Cur4=str2num(fscanf(g4));
fprintf(g4,'MEAS:VOLT?'); V4=str2num(fscanf(g4)); pid=Cur4*V4;
fprintf(format1,ijk, ifi,k, told, med*1e3, Pot*1e3, pid*1e3, tem1, tem2, tem3);
```

```
format2='% 10.3f % 12.5f % 12.5f % 12.5f % 8.4f % 8.4f % 8.4f\n';
fprintf(fid,format2,told, med*1e3, Pot*1e3, pid*1e3, tem1, tem2, tem3);
end; end; end;
```

```
fclose(fid);
end
end
end
```

```
fprintf(g2,['Volt 0.0\n']);
fprintf(g4,['Volt 0.5\n']);
```

```
fclose(g1); fclose(g2); fclose(g3); fclose(g4); fclose(g5); fclose(g6); fclose(s1);
```



### A.3 Programa de análisis de medidas ITC

```
clc; global j;
```

```
fprintf('1: Formamida - FOR\t\t');  
fprintf('2: Agua - H2O\t\t');  
fprintf('3: 1,2-etanodiol - EG\n\n');  
fprintf('4: Propilendiol - PG\t\t');  
fprintf('5: 1-metil-2-pirrolidona - 1M2P\t\t');  
fprintf('6: 2-pirrolidona - 2PYR\n\n');  
fprintf('7: 1,2-butanodiol - BG\t\t');  
fprintf('8: N,N-dimetilformamida - DMF\t\t');  
fprintf('9: N-metilformamida - MF\n\n');  
fprintf('10: Etanol - ET\n\n');
```

150

#### **% Carga de datos de densidades y masas molares**

```
load('density');  
load('molarmass');
```

```
K=391; % Sensibilidad química del calorímetro  
dt=1.0; % Periodo de muestreo
```

#### **% ---- Especificación de variables ----**

```
file='M023.dat';
```

```
for i=1:2,  
fprintf('Seleccione el líquido %d: ',i); v(i)=input('..');  
end;
```

```
iny=input('\nIntroduzca el número de inyecciones:..');
```

```
su=10*ones(1,iny);
```

```
MatTaus=[]; for w=1:iny, MatTaus=[MatTaus; [150 30]]; end; clear w;
```

#### **% ---- Comienzo del análisis ----**

```
for j=1:iny,  
fid=fopen(file); dato=fscanf(fid,'%f%f',[2 inf]); fclose(fid); yexp=dato(:,1);  
yexp=lbase(yexp); plot(yexp); grid;  
z=suaviza(derv(derv(yexp(Grafica(j,1):1:Grafica(j,2))),MatTaus(j,1),1,1),MatTaus(j,2),1  
,1),su(j));
```



```
n2=1e-3*round(1e3*((lleno-vacio)/A(1,v(2))))*A(1,v(2))/A(2,v(2));
n1(j)=0.0832*12*1e-3*A(1,v(1))/A(2,v(1))*Inyec(j);
H(j)=sum(z(Integ(j,1)-Grafica(j,1)+1:Integ(j,2)-Grafica(j,1)+1))/K*dt;
H(j)=-H(j);
Joule(j)=sum(H(1:j)); mol1(j)=sum(n1(1:j)); X1(j)=mol1(j)/(mol1(j)+n2); X2(j)=1-
X1(j); Hm(j)=Joule(j)/(mol1(j)+n2);
fprintf('\nH(molar) = %.2f J/mol\n',Hm(j));
clear dato yexp z;
end;
```



#### A.4 Programa de análisis de medidas FM

```
clc;
```

```
fprintf('1: Formamida - FOR\t\t');  
fprintf('2: Agua - H2O\t\t');  
fprintf('3: 1,2-etanodiol - EG\n\n');  
fprintf('4: Propilendiol - PG\t\t');  
fprintf('5: 1-metil-2-pirrolidona - 1M2P\t\t');  
fprintf('6: 2-pirrolidona - 2PYR\n\n');  
fprintf('7: 1,2-Butanodiol - BG\t\t');  
fprintf('8: N,N-dimetilformamida - DMF\t\t');  
fprintf('9: N-metilformamida - MF\n\n');  
fprintf('10: Etanol - ET\n\n');
```

```
global j
```

```
% Carga de datos de densidades, masas molares y calores específicos
```

```
load('density');  
load('molarmass');  
load('specheat');
```

```
% Matriz de distintos volúmenes (en microlitros) para las jeringas
```

```
vol=[1 1; 5 5]*1e3;
```

```
K=180.0; % Sensibilidad química calibrada del calorímetro
```

```
dt=5.0; % Periodo de muestreo
```

```
kref = 0.01;
```

```
% ---- Especificación de variables ----
```

```
file='J03agosto20131_01.dat';
```

```
for i=1:2,
```

```
    fprintf('Seleccione el líquido %d:.',i); v(i)=input('..');  
end;
```

```
iny=input('\nIntroduzca el número de inyecciones:...');
```

```
fprintf('\n\n1 - 1 mL\t\t'); fprintf('2 - 5 mL\n\n');
```

```
jer=input('\nSeleccione el volumen de las jeringas:...');
```

```
coef=[Ce(v(1)/A(2,v(1))*A(1,v(1)))/(Ce(2)/A(2,2)*A(1,2))*kref  
Ce(v(2)/A(2,v(2))*A(1,v(2)))/(Ce(2)/A(2,2)*A(1,2))*kref ];
```



**% ---- Comienzo del análisis ----**

for j=1:iny,

fid=fopen(file); dato=fscanf(fid,'%f%f%f%f%f%f%f',[7 inf]'); fclose(fid);

yexp=dato(:,2);

a=Integ(j,1); b=Integ(j,2);

yexp=lbase(yexp); tem1=dato(:,5); tem2=dato(:,6); tem3=dato(:,7);

Tcell=tem1(Inyec(j,1):1:Inyec(j,2)); Tterm=tem2(Inyec(j,1):1:Inyec(j,2));

Troom=tem3(Inyec(j,1):1:Inyec(j,2));

n1(j)=vol(jer,1)/(2000\*dt)\*1e-3\*pasos(j,1)\*A(1,v(1))/A(2,v(1))\*(Inyec(j,2)-  
Inyec(j,1))\*dt;

n2(j)=vol(jer,2)/(2000\*dt)\*1e-3\*pasos(j,2)\*A(1,v(2))/A(2,v(2))\*(Inyec(j,2)-  
Inyec(j,1))\*dt;

z=yexp(Estac(j,1):1:Estac(j,2));

H(j)=mean(z)/K\*(Inyec(j,2)-Inyec(j,1))\*dt;

pot(j)=vol(jer,1)/2000\*1e-3\*A(1,v(1))/A(2,v(1))\*Ce(v(1))\*pasos(j,1)\*sum(Tcell-  
(Tterm-coef(1,1)\*pasos(j,1)\*(Tterm-Troom)))+vol(jer,2)/2000\*1e-3\*  
A(1,v(2))/A(2,v(2))\*Ce(v(2))\*pasos(j,2)\*sum(Tcell-(Tterm-  
coef(1,2)\*pasos(j,2)\*(Tterm-Troom)));

H(j)=-H(j);

X1(j)=n1(j)/(n1(j)+n2(j)); X2(j)=1-X1(j); Hm(j)=(H(j)+pot(j))/(n1(j)+n2(j));

clear dato yexp z;

end;



### A.5 Programa de corrección de línea de base

```
function yexp=lbase(yexp,a,b);
    np=max(size(yexp));
    xx=[a-10 b-10]';
    yy=[yexp(a-10) yexp(b-10)];

    ne=1; nn=2; S=ones(nn,1);
    for i=1:ne, S=[S xx.^i]; end;
    P=(S'*S)\(S'*yy');

    x1=1:np;
    lineabase=P(1) + P(i+1)*x1.^1;
    yexp=yexp-lineabase';
    return
```



## A.6 Programa de identificación de funciones de transferencia

```
clear; clc;
global wexp yexp ycal dt np f1 K taus zer tiempo idib ntaus nzer iny N c p kT;
dt=1.5; % Periodo de muestreo
idib=1;
```

155

```
% Puntos inicial y final en la identificación
```

```
n1=1.4e4; n2=1.8e4;
```

```
% ---- Especificación de variables ----
```

```
file='Control_27ene2015_01.dat';
fid=fopen(file); dato=fscanf(fid,'%f%f%f%f%f%f', [7 inf]); fclose(fid);
wexp=1e-3*dato(:,3); yexp=dato(:,2);
yexp=yexp(n1:n2-1); wexp=wexp(n1:n2-1);
```

```
% Corrección simple de la línea de base
```

```
yexp=yexp-yexp(1); wexp=wexp-wexp(1);
```

```
np=length(yexp);
```

```
% Inicialización de variables
```

```
taus=[100 20]; ntaus=max(size(taus));
zer=[200]; nzer=max(size(zer));
K=200;
tiempo=2;
x0=[K taus zer tiempo];
```

```
% Llamamiento al algoritmo de iteración
```

```
options=optimset('LargeScale','on');
[x,fval,exitflag,output]=fminsearch(@ft,x0);
```

```
% Disposición de resultados en pantalla
```

```
plot([ycal yexp], 'linewidth', 2); title(['Resultado final' file]); grid
[yd,i]=max(abs(yexp)); yd=yexp(i); xd=max(size(yexp))*2/3;
text(xd,0.9*yd,['K=' num2str(K) 'mV/W']);
text(xd,0.8*yd,['taus=' num2str(taus) 's']);
text(xd,0.7*yd,['zer=' num2str(zer) 's']);
text(xd,0.6*yd,['Error ' num2str(f1) 'mV']);
```

```
disp(['K=' num2str(K) 'mV/W']);
disp(['taus=' num2str(taus) 's']);
disp(['zer=' num2str(zer) 's']);
disp(['tiempo=' num2str(tiempo) 's']);
```



```
disp(['Error ' num2str(f1) ' mV']);
clearvars -except dt f1 K n1 n2 np wexp ycal yexp zer
break
```

### A.6.1 Algoritmo de iteración para la identificación

```
function [f] = ft(x);

global wexp yexp ycal dt np f1 K taus zer tiempo idib ntaus nzer iny;

% Asignación de ganancia, polos y ceros y obtención de la FT
for i=1:length(x), if x(i)<0, x(i)=0; end end
i=1; K=x(i); i=i+1;
if (ntaus>0), taus(1:ntaus)=x(i:i+ntaus-1); i=i+ntaus; end
if (nzer>0), zer(1:nzer)=x(i:i+nzer-1); i=i+nzer; end
tiempo=x(i);

if nzer==0 sys=zpk([],-1./taus, K/prod(taus), 'ioDelay',tiempo);
else
sys=zpk(-1./zer, -1./taus, K*prod(zer)/prod(taus), 'ioDelay',tiempo);
end

t=[dt:dt:np*dt]; h=diff(step(sys,[0:dt:np*dt]));
ycal=conv(h,wexp); ycal=ycal(1:np);
f=sum((ycal-yexp).*(ycal-yexp)); f1=sqrt(f/np);

% Graficación del resultado
if idib==1,
plot([ycal yexp],'linewidth',2); grid; title(['iterando ... ' num2str(iny)]);

[yd,i]=max(abs(yexp));yd=yexp(i);xd=max(size(yexp))*2/3;
text(xd,0.9*yd,['K=' num2str(K) ' mV/W']);
text(xd,0.8*yd,['taus=' num2str(taus) ' s']);
text(xd,0.7*yd,['zer=' num2str(zer) ' s']);

text(xd,0.6*yd,['Error' num2str(f1) ' mV' ]);
pause(0.05)
end
```





## A.7 Programa de simulación del control de temperatura

```
clc; clf
```

### % Especificaciones de la simulación

```
dt=1.5; t0=800*1.5; tmax=6200*1.5+t0; t=dt:dt:tmax; n=max(size(t));  
tau1=10672.1; tau2=416.1; tau3=19.8; zer=488.3; K=32.3; % (K en K/W y taus en s)  
a1=tau1*tau2*tau3/dt^3; a2=(tau3*(tau1+tau2)+tau1*tau2)/dt^2;  
a3=(tau1+tau2+tau3)/dt; a4=K*zer/dt;
```

```
Treff=1.0; tsmax=tmax;  
pmax=0.98; pmin=-0.1;
```

### % Parámetros experimentales del control PI y comienzo de la simulación

```
kp=5.0; ki=0.005; kd=0;  
imax=max(size(kp)); jmax=max(size(ki)); kmax=max(size(kd));
```

```
disp('Comienza la simulación...')  
disp(['PI para los cuales el tiempo de estabilización ts < ' num2str(tsmax) ' s'])  
Tref=zeros(1,n); Tref(t0:n)=Treff;
```

```
for i=1:imax,
```

```
    for j=1:jmax,
```

```
        for k=1:kmax,
```

```
            e=0.0; eold=e; se=e;
```

```
            marcasup=0; marcainf=0;
```

```
            Tcal(1:3)=0.0; P(1:3)=0.0;
```

```
            for ii=4:n
```

```
                P(ii)= kp(i)*e + ki(j)*se*dt + kd(k)*(e-eold)/dt; % Potencia del PI en W
```

```
                eold=e; se=se+e; % Errores
```

### % Limitador de potencia mínima

```
if P(ii) < pmin; P(ii)=pmin; marcainf=1; end
```

### % Limitador de potencia máxima

```
if P(ii) > pmax; P(ii)=pmax; marcasup=1; end
```

```
Tcal(ii)=((K+a4)*P(ii)-a4*P(ii-1)+(3*a1+2*a2+a3)*Tcal(ii-1)-(3*a1+a2)*Tcal(ii-2)+a1*Tcal(ii-3))/(a1+a2+a3);
```

```
e=Tref(ii)-Tcal(ii); % Error  
end;
```

```
kk=n; ts=tmax; % Tiempo de establecimiento (ts)
```

```
while kk>1 && abs(Tcal(kk)-Tref(kk))<2e-3,
```

```
    ts=t(kk); kk=kk-1; end;
```



```
if (ts<tsmax) && max(Tcal)<1.2, % Imprime resultados con una especificación
    subplot(211); plot(t,Tcal); ylabel('Tcal (K)'); grid;
    axis([0 tmax 0 Treff*1.5]);
    title([' kp=' num2str(kp(i)) ' ki=' num2str(ki(j)) ' kd=' num2str(kd(k)) ' ts='
num2str(ts) ' Tmax=' num2str(max(Tcal))]);
    subplot(212); plot(t,P); ylabel('Potencia (W)'); grid; axis([0 tmax pmin 1.5*pmax]);
    format='kp ki kd %3.1f %6.4f %6.1f ts= %5d Tmax= %6.4f Saturacion sup %1d
inf %1d \n';
    fprintf(format, kp(i),ki(j),kd(k),ts, max(Tcal), marcasup ,marcainf);
    end

pause(0.1);
    end
    end
end
```

