

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
-- GRANADA --
Sala B
Folios 138
Número 113

R-49.927

6/79

APLICACION DE LA TERMODINAMICA DEL NO-EQUILIBRIO AL ESTUDIO DE
LOS FENOMENOS ELECTROKINETICOS EN SISTEMAS DE DIFERENTE CONFOR
MACION

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias ,
Sección de Físicas

por

ROQUE HIDALGO ALVAREZ

Realizada bajo la dirección del Prof. Dr. D. Fernando González Caballero, en la Sección de Físicas de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, y juzgada el 1 de Octubre de 1979, en dicha Facultad, por el siguiente tribunal.

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. Gerardo Pardo Sánchez
Catedrático de Termología. Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada

VOCALES: Prof. Dr. D. José Aguilar Peris.
Catedrático de Termología. Facultad de Ciencias.
Universidad Complutense de Madrid

Prof. Dr. D. A. Fernando Tejerina García.
Catedrático de Termología. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Barcelona

Prof. Dr. D. Cristobal Fernandez Pineda.
Agregado de Mecánica y Termología. Facultad de
Ciencias. Universidad de Málaga

SECRETARIO: Prof. Dr. D. Fernando González Caballero.
Agregado de Mecánica y Termología. Facultad de
Ciencias. Universidad de Granada.

Obteniendo la calificación de
SOBRESALIENTE " CUM LAUDE "



APLICACION DE LA TERMODINAMICA DEL NO-EQUILIBRIO AL ESTUDIO
DE LOS FENOMENOS ELECTROKINETICOS EN SISTEMAS DE DIFERENTE
CONFORMACION.

Visado en Granada a 1
de Septiembre de 1979.

DIRECTOR DE LA TESIS

Fernando González Caballero

Fdo. Prof. Dr. D. Fernando
González Caballero.
Profesor Agregado de
Mecánica y Termología.
Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada.

Memoria presentada para aspirar
al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS
(SECCION FISICAS).

Granada, 1 de Septiembre de
1979.

Roque Hidalgo Alvarez

Fdo. Roque Hidalgo Alvarez.
Licenciado en Ciencias.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	<u>613592890</u>
Nº Copia	<u>15617476</u>

A mis padres y a mis
hermanos Maria del Carmen
y Carlos.

La presente Memoria ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Física Fundamental (Termología) de la Facultad de Ciencias.

Deseo expresar mi gratitud y aprecio al Prof. Pardo Sánchez, por el valioso apoyo que me ha prestado en todo el periodo de realización de este trabajo de investigación.

Con especial interés quiero manifestar mi agradecimiento al Prof. González Caballero por sus desvelos e interés, que van más allá de lo puramente académico o científico, demostrados ampliamente durante todo el periodo de mi formación universitaria.

Quiero hacer público mi reconocimiento y cariño al Prof. Morales Bruque por su desinteresada colaboración, sin la cual no habría sido posible la realización de esta Memoria. Sus valiosas aportaciones en cuestiones de vital importancia relacionadas con el programa de cálculo, y el diseño de los dispositivos experimentales, son prueba de su capacidad científica y humana.

A mis compañeros Rafael Perea Carpio y Antonio Molina Cuevas, por el clima de colaboración y profunda amistad en que, gracias

a ellos, se ha desenvuelto mi trabajo en estos años, condiciones estas, no sólo valorables, sino imprescindibles para superar las muchas dificultades personales con que se desarrolla el trabajo en la actual coyuntura universitaria.

Doy las gracias a los Dres. Miguel Ortega y José Gordillo por la realización de los análisis de difracción de Rayos X y adsorción atómica de las muestras de cuarzo y fluorita.

Por último, quiero poner de manifiesto mi gratitud a D. Miguel Cabrerizo por su participación en el diseño y construcción de la célula de medida.

INDICE

I. INTRODUCCION.

I.1. Justificación.

I.2. Objeto.

I.3. Orientación del trabajo.

II. CONSIDERACIONES TEORICAS.

II.1. Introducción.

II.2. Definición de los procesos electrocinéticos.

II.3. Ecuaciones fenomenológicas lineales de la electroósmosis y el potencial de flujo.

II.4. Breve interpretación microscópica de los procesos electrocinéticos.

II.5. Relación entre los coeficientes fenomenológicos y los coeficientes clásicos.

II.6. Ecuaciones fenomenológicas no-lineales de la electroósmosis y el potencial de flujo.

II.7. Modelo de Rastogi y Shabd para una interpretación microscópica del coeficiente no-lineal L_{122} .

II.8. Variación del coeficiente electrocinético con el radio del poro. Modelo de Anderson y Koh.

II.9. Conversión de energía en los procesos electrocinéticos.

II.10. Estimación del radio del poro y número de capilares de un diafragma poroso.

II.11. Ecuaciones fenomenológicas características del potencial de sedimentación.

II.12. Algunas consideraciones sobre los modelos propuestos para el estudio del potencial de sedimentación.

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

III.1. Materiales.

III.1.1. Minerales.

III.1.2. Líquidos utilizados y características.

III.1.3. Instrumentos de medida.

III.2. Métodos experimentales.

III.2.1. Consideraciones sobre el diseño de una célula de medida con electrodos móviles (diafragma poroso de espesor variable).

III.2.2. Determinación de potenciales de flujo.

III.2.2.1. Dispositivo experimental.

III.2.2.2. Método operativo.

III.2.3. Determinación del flujo y presión electroosmóticos.

III.2.3.1. Dispositivo experimental.

III.2.3.2. Método operativo.

III.2.4. Determinación del flujo hidrodinámico.

III.2.4.1. Dispositivo experimental.

III.2.4.2. Método operativo.

III.2.5. Determinación del potencial de sedimentación.

III.2.5.1. Dispositivo de medida del potencial de sedimentación.

III.2.5.2. Método operativo.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

IV. Introducción.

IV.1. Determinación de los coeficientes fenomenológicos L_{21} y L_{22} . Medidas de potencial del flujo.

IV.1.1. Sistema Pirex-Agua.

IV.1.2. Sistema Fluorita-Agua.

IV.1.3. Sistema Pirex-Metanol.

IV.1.4. Influencia de la composición de mezclas binarias metanol-agua.

IV.1.5. Sistema Pirex-Etanol.

IV.1.6. Influencia de la composición de mezclas binarias Etanol-Agua.

IV.1.7. Sistema Pirex-Alcohol isopropílico.

IV.1.8. Influencia de la composición de mezclas binarias Alcohol isopropílico-Agua.

IV.1.9. Sistema Fluorita-Metanol.

IV.1.10. Sistema Fluorita-Acetona.

IV.2. Medidas de flujo hidrodinámico. Determinación de los coeficientes fenomenológicos L_{11} y L_{111} en diafragmas porosos de espesor y radio de poro variables.

IV.2.1. Sistema Pírex-Agua.

IV.2.2. Sistema Fluorita-Agua.

IV.2.3. Sistema Pírex-Metanol.

IV.2.4. Influencia de la composición de mezclas binarias.
Metanol-Agua.

IV.2.5. Sistema Pírex-Etanol.

IV.2.6. Influencia de la composición de mezclas binarias
etanol-agua.

IV.2.7. Sistema Pírex-Alcohol isopropílico.

IV.2.8. Influencia de la composición de mezclas binarias
Alcohol isopropílico-Agua.

IV.2.9. Sistema Fluorita-Metanol.

IV.2.10. Sistema Fluorita-Acetona.

IV.3. Medidas del flujo electroosmótico en diafragmas porosos
de espesor y radio de poro variables. Determinación de los
coeficientes electrocinéticos L_{12} , L_{112} y L_{122} .

IV.3.1. Sistema Pírex-Agua.

IV.3.2. Sistema Fluorita-Agua.

IV.3.3. Sistema Pírex-Metanol.

IV.3.4. Sistema Pírex-Mezclas Metanol/agua.

IV.3.5. Sistema Pírex-Etanol. Resultados obtenidos mediante me-
didas de presión electroosmótica.

IV.3.6. Sistema Pírex-Mezclas Etanol/agua.

IV.3.7. Sistema Pirex-Alcohol isopropílico.

IV.3.8. Sistema Pirex-Mezclas Alcohol isopropílico/agua.

IV.3.9. Sistema Fluorita-Acetona.

IV.4. Medidas de potencial de sedimentación. Determinación de los coeficientes fenomenológicos L_{12} y L_{11} .

IV.4.1. Introducción.

IV.4.2. Sistema Pirex-Agua.

IV.4.3. Sistema Cuarzo-Agua.

IV.4.4. Sistema Fluorita-Agua.

V. DISCUSION DE RESULTADOS.

V.1. INTRODUCCION.

V.2. Análisis de los coeficientes fenomenológicos obtenidos mediante los métodos de medida de potencial de flujo y flujo electroosmótico.

V.2.1. Algunas cuestiones de interés general relacionadas con la determinación del potencial de flujo.

V.2.2. Análisis de la reproducibilidad obtenida en las experiencias de medida de potencial de flujo.

V.2.3. Análisis sobre la isotropía del diafragma poroso.

V.2.4. Análisis de la influencia que ejerce la conformación del diafragma sobre el valor del coeficiente fenomenológico L_{22} .

V.2.5. Análisis sobre la influencia de la composición de mezclas binarias en el coeficiente fenomenológico L_{22} .

V.2.6. Algunas cuestiones de interés relacionadas con las experiencias de medida del flujo de volumen, hidrodinámico y electroosmótico, y de la presión electroosmótica.

V.2.7. Análisis de la reproducibilidad en las medidas de $J_{\Delta\phi=0}$. Influencia en el coeficiente L_{11} .

V.2.8. Análisis sobre la isotropía del diafragma poroso en relación a la permeabilidad hidrodinámica, L_{11} .

- V.2.9. Influencia de la conformación del diafragma poroso sobre el coeficiente L_{11} .
- V.2.10. Influencia de la viscosidad del medio líquido sobre el coeficiente fenomenológico L_{11} .
- V.2.11. Análisis del coeficiente L_{11} para mezclas binarias de composición variable.
- V.2.12. Influencia de la conformación del diafragma sobre los coeficientes electrocinéticos L_{12} y L_{21} .
- V.2.13. Relación entre las propiedades del medio líquido y los coeficientes electrocinéticos. Influencia de la constante dieléctrica del medio sobre el límite de linealidad del flujo electroosmótico.
- V.2.14. Influencia de la composición de mezclas binarias sobre los coeficientes electrocinéticos L_{12} y L_{21} .
- V.2.15. Análisis de la influencia que ejerce la conformación del diafragma y las características del medio líquido en los valores y signos de los coeficientes fenomenológicos no-lineales L_{112} y L_{122} .
- V.2.16. Cálculo del rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos -potencial de flujo y electroosmosis.

V.3. Discusión de los resultados obtenidos a partir de medidas de potencial de sedimentación. Determinación de L_{12} y L_{12}/M .

V.3.1. Introducción.

V.3.2. Dependencia del potencial de sedimentación con la cantidad de material existente entre los electrodos de medida.

V.3.3. Obtención del coeficiente electrocinético L_{12} . Introducción de un nuevo coeficiente electrocinético L_{12}/M .

V.3.4. Influencia del tamaño de las partículas sobre el coeficiente L_{12}/M .

V.3.5. Dependencia del coeficiente electrocinético L_{12}/M con la temperatura.

V.3.6. Dependencia de L_{12}/M con la concentración de electrolitos.

VI.- CONCLUSIONES

VII.- BIBLIOGRAFIA

APENDICE

I. INTRODUCCION.

1.1.-JUSTIFICACION.

El trabajo que se presenta en esta Memoria inicia en el Departamento de Física Fundamental una línea de investigación en Termodinámica de Procesos Irreversibles. Se trata de aplicar la Termodinámica del No-Equilibrio al estudio de los procesos electrocinéticos, en especial de aquellos aspectos o efectos que, o bien no han sido analizados, o lo han sido de forma insuficiente. En este sentido, hemos elegido el potencial de sedimentación ya que, a pesar de que es uno de los procesos físicos más elementales, su estudio desde el punto de vista termodinámico, como fenómeno de transporte, sólo está resuelto al nivel de planteamiento formal, y ello desde hace sólo algo más de dos décadas (DE GROOT y col., 1952). Las aplicaciones prácticas son escasísimas, pudiéndose afirmar que hasta la fecha, sólo RASTOGI y MISRA (1967) han obtenido los coeficientes fenomenológicos de este proceso electrocinético para unos pocos sistemas, pero en unas condiciones experimentales que son presumiblemente, muy susceptibles de ser mejoradas. Cuestiones tales como la relación que existe entre la densidad de partículas y el potencial eléctrico generado en la sedimentación de estas partículas, la dependencia que existe entre el coeficiente electrocinético y la cantidad de partículas que sedimentan, la posible influencia del tamaño de estas partí-



culas, de la temperatura y de la presencia de electrolitos inorgánicos sobre el potencial de sedimentación y por tanto en el valor del coeficiente electrocinético, son aspectos que no han sido estudiados convenientemente por ningún investigador.

Otro aspecto que justifica el estudio de los potenciales de sedimentación, es que la determinación del coeficiente electrocinético que caracteriza este fenómeno nos suministra información sobre las características eléctricas de la interfase sólido-líquido, teniendo además en cuenta que en este caso esa caracterización eléctrica no se ve afectada por efectos perturbadores, como pueden ser la conductancia superficial, o el solapamiento de las atmósferas difusas de las dobles capas. La única razón que puede explicar la escasez de trabajos relacionados con este proceso, es, como ya indicaba BIKERMAN en 1970, la dificultad de establecer una técnica adecuada que permita la obtención de resultados reproducibles. El trabajo que se describe en la presente Memoria ha utilizado, para la medida de los potenciales de sedimentación, una técnica puesta a punto en este Departamento (GONZALEZ CABALLERO, 1974), que ha permitido, por su versatilidad, la realización, en condiciones de gran reproducibilidad, de todos los experimentos planificados en esta investigación.

Los otros dos procesos estudiados en esta Memoria son, el potencial de flujo y la electroósmosis. Ambos, y en especial la electroósmosis, han sido hasta ahora objeto de un amplio estudio (LORENZ, 1952), (RASTOGI y col., 1966), (BLOKHRA y col., 1967), (GARRIDO ARILLA, 1975), llegandose incluso a analizar las relaciones fenomenológicas no-lineales; sin embargo, todos estos trabajos estan sometidos a una cierta limitación, derivada del hecho de que utilizan únicamente como elemento poroso discos de vidrio sinterizado, no planteándose el hecho de que otros sistemas, tales como los mineral-disolución o los formados con membranas biológicas, ambos sede de fenómenos de transporte de tan extraordinario interés para la Física Química de interfases, han de ser objeto de estudio riguroso por parte de los investigadores de esta rama de la Física.

Por otra parte, y desde un punto de vista fundamental, la utilización de los discos de vidrio sinterizado impide analizar la influencia de parámetros que, como el radio del poro y el espesor de diafragma poroso, pudieran ser determinantes del valor del potencial eléctrico generado cuando un líquido fluye a través de él (potencial de flujo), o del valor del flujo de volumen provocado por la aplicación de un gradiente de potencial

eléctrico (flujo electroósmótico) o un gradiente de presión (flujo hidrodinámico).

Es importante resaltar, además, que los líquidos permeantes utilizados en este tipo de investigaciones por otros autores, poseen una elevada constante dieléctrica, lo cual facilita la medida del potencial de flujo o del flujo electroosmótico; sin embargo, el uso de líquidos de baja constante dieléctrica permite ampliar el campo de conocimientos sobre la naturaleza y origen de los procesos electrocinéticos. Por esta razón se han escogido, además del alcohol metílico, el etanol y el isopropílico, cuyas constantes dieléctricas son sensiblemente inferiores.

Rellenar este importante vacío en la investigación termodinámica irreversible del potencial de flujo y el flujo electroosmótico, pensamos que justifica ampliamente esta parte del trabajo que se presenta en esta Memoria.

Por último, digamos que los procesos electrocinéticos constituyen un campo muy apropiado para la aplicación de la Termodinámica del No-Equilibrio ya que, por una parte, se pueden lograr fácilmente estados estacionarios de equilibrio (de mínima pro-

ducción de entropía), y por otra, cuando se eleva convenientemente el valor de la fuerza termodinámica, se consiguen relaciones fenomenológicas no-lineales, lo cual constituye un tema de estudio que ha despertado recientemente un gran interés, y que está dentro de la Termodinámica no-lineal, cuyo formalismo conceptual está aún desarrollándose (LAVENDA , 1978).

1.2.-OBJETO.

El objetivo general del trabajo que se presenta en esta Memoria es la determinación de los coeficientes fenomenológicos que caracterizan a los procesos electrocinéticos siguientes: potencial de sedimentación, potencial de flujo y electroósmosis. De acuerdo con este planteamiento de base, se ha introducido un nuevo coeficiente electrocinético que caracteriza, como magnitud intensiva, al fenómeno de la sedimentación de partículas sólidas en un medio líquido. Sólo mediante este coeficiente es posible establecer comparaciones entre los resultados obtenidos por diferentes investigadores. Se ha analizado la influencia que, sobre este coeficiente, ejerce la temperatura, por una parte, y la introducción de determinados electrolitos inorgánicos por otra, buscando la razón última de esta influencia en los parámetros que, a nivel microscópico, configuran la doble capa eléctrica. Otro aspecto importante relacionado con el potencial

de sedimentación y que hasta ahora había sido analizado muy deficientemente es: ¿depende el potencial de sedimentación y, consecuentemente, el coeficiente electrocinético, del tamaño de las partículas que sedimentan?. Este ha sido, evidentemente, otro de los objetivos cuyo estudio nos hemos propuesto en este trabajo.

Los objetivos que se marcaron en relación con los procesos electrocinéticos del potencial de flujo y la electroósmosis pasaban, necesariamente, por el diseño y construcción de un dispositivo que garantizase una buena reproducibilidad de las medidas, y permitiera modificar las variables más características del diafragma poroso utilizado, como son su espesor y el tamaño del poro, así como componer diafragmas de distintos minerales. Conseguido este objetivo mediante la construcción de una célula de electrodos móviles, se planteó un detallado plan de trabajo que tenía como fin fundamental la obtención de los coeficientes fenomenológicos lineales y no-lineales que caracterizan a estos procesos electrocinéticos. De esta forma, se puede analizar la isotropía del diafragma ya que este factor determina el carácter tensorial de los coeficientes fenomenológicos. Al estudiar la influencia que ejerce la conformación del diafragma sobre el valor de los coeficientes electrocinéticos, se observó que la variación de estos coefi-

cientes

con el radio del poro entraba en contradicción con lo que cabía esperar según indica la teoría clásica de la electroósmosis o del flujo de cargas. Esta anomalía ya fue apuntada por SCHAAD (1957) , pero la explicación que dió no es completa, puesto que la resolvía incluyendo en la ecuación de transporte clásica la producción de iones debida a la electrolisis del agua. Sin embargo, la anomalía se mantiene en medios dieléctricos en los que no se da apreciablemente esa producción de iones.

Resolver este problema, tratando de encontrar las razones que lo explican ha sido otra de las cuestiones fundamentales que animan a este trabajo.

La existencia de resultados contradictorios existentes en la bibliografía (SRIVASTAVA y col., 1976) y (RASTOGI y col, 1977) cuando se trata de explicar la influencia que sobre los coeficientes fenomenológicos ejerce la composición de una mezcla binaria, nos hizo pensar que debían de ser otras las causas que determinasen esa variación. Encontrar esas causas constituye otro de los objetivos de este trabajo.

Otro aspecto de gran importancia es poder relacionar el valor

de los coeficientes fenomenológicos con los factores estructurales característicos de cada medio permeante, es decir, con su viscosidad y su constante dieléctrica.

Un último objetivo de gran interés es analizar la influencia que sobre el rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos, ejercen la conformación del diafragma y las características propias del medio permeante, sin olvidar que los términos no-lineales se ven afectados también por esos mismos factores.

Tiene una gran importancia la verificación de las relaciones de reciprocidad de ONSAGER , así como la discusión de aquellos casos en que aparentemente esta relación no se cumple.

1.3.-ORIENTACION DEL TRABAJO.

La primera parte del trabajo está dedicada a exponer de modo breve, pero lo más completo posible, todos los fundamentos teóricos que sirven, tanto para obtener las ecuaciones fenomenológicas como para disponer de una base sobre la que fundamentar la discusión e interpretación de los resultados experimentales obtenidos. A la vez que hemos considerado el tratamiento termodi-

námico irreversible de los procesos electrocinéticos, hemos introducido las ideas o modelos fundamentales sobre los que se asienta el tratamiento cinético o microscópico de estos procesos, ya que estos modelos son muy útiles a la hora de interpretar el significado de los coeficientes fenomenológicos. Se ha prestado especial atención a los coeficientes que aparecen en las relaciones fenomenológicas no-lineales.

En el capítulo III se detallan los métodos de medida y los materiales utilizados. El planteamiento general sobre el que se ha desarrollado la puesta a punto de los distintos métodos de medida, ha sido conseguir el máximo de información con el mínimo de dispositivos experimentales, buscando en cada caso la mayor versatilidad operativa posible.

Otro de los pilares sobre los que pensamos deben basarse los métodos de medida es conseguir una buena reproducibilidad operativa, y a ello hemos dedicado especial atención.

Los materiales que se han empleado son vidrio Pyrex, cuarzo de Sierra Albarrana (Córdoba) y fluorita de Sierra Nevada (Granada). El motivo que justifica la elección del vidrio Pyrex es doble; por una parte se necesita un material cuyas características superficiales sean poco alterables por la acción

de los líquidos utilizados, por otra constituye en algunas fases de nuestro trabajo, un buen elemento de comprobación y de contraste de nuestros resultados experimentales.

El cuarzo y la fluorita son dos minerales que, aunque sus características superficiales son muy distintas, tiene un interés común su estudio, ya que el conocimiento de las características electrocinéticas de estos minerales es de un gran interés práctico por encontrarse frecuentemente asociados.

En el capítulo IV. presentamos los resultados obtenidos mediante los métodos de medida del potencial de flujo, la electroósmosis y el potencial de sedimentación. Se han ordenado convenientemente los resultados, agrupándolos en Tablas y presentando algunas gráficas de los aspectos más sobresalientes. El tratamiento de datos se ha realizado utilizando un programa en Basic, mediante el cual, y con el método de los mínimos cuadrados hemos obtenido información sobre los parámetros de ajuste, así como dos test, uno de significación de aquellos parámetros y otro de bondad del ajuste, que nos han permitido establecer en cada caso si la relación fenomenológica era lineal o no-lineal (ver Apéndice).

La discusión y análisis de cada uno de los aspectos estudiados en este trabajo se realiza en el Capítulo V., en donde, tras establecer el nivel de reproducibilidad de los resultados obtenidos y caracterizar convenientemente las propiedades de simetría de cada uno de los diafragmas porosos utilizados en la electroósmosis y potencial de flujo, así como la determinación de la dependencia que existe entre el potencial de sedimentación y la cantidad de material que sedimenta, se pasa a analizar específicamente los resultados obtenidos. Destacamos como aspectos más interesantes, la variación de los coeficientes electrocinéticos característicos de la electroósmosis y del potencial de flujo con el radio del poro, así como con la composición de diversas mezclas binarias. En lo referente al potencial de sedimentación, la introducción del nuevo coeficiente electrocinético, y su variación con la temperatura, el tamaño de las partículas y, con la adición de electrolitos inorgánicos son elementos nuevos dentro de la experimentación en este tema.

II. CONSIDERACIONES TEORICAS

CAPITULO II - CONSIDERACIONES TEORICAS

II.1. INTRODUCCION.

Los antecedentes de la Termodinámica del No-Equilibrio se encuentran en el s.XIX. Se suele citar a W. THOMSON (1854) como el primero que aplicó consideraciones termodinámicas en el tratamiento de los procesos irreversibles. Concretamente, analizó los fenómenos termoelectrónicos y estableció, mediante un procedimiento no muy riguroso, las dos famosas relaciones que hoy llevan su nombre. El desarrollo de esta importante parte de la Termodinámica está, por razones evidentes, íntimamente ligado a las distintas formulaciones de la segunda ley de la Termodinámica que la hacían aplicable al análisis de las situaciones de no-equilibrio. Así, en 1850, CLAUSIUS introdujo el concepto de "calor no-compensado", como una medida de la irreversibilidad, en sistemas que no necesitaban estar térmicamente aislados. Otros autores trataron de obtener expresiones válidas para la velocidad de cambio de la entropía local en sistemas no-uniformes, combinando la segunda Ley de la Termodinámica con las leyes macroscópicas de conservación de la masa, momento y energía. De esta

manera se consiguan fórmulas que relacionaban la irreversibilidad con la no-uniformidad del sistema.

De DONDER, en 1927, relacionaba de forma satisfactoria el "calor no-compensado" en una reacción química con la afinidad, consiguiendo de esta manera una variable termodinámica, que caracterizaba el estado del sistema.

Pero hasta que en 1931, ONSAGER no establece sus famosas "relaciones de reciprocidad", que como sabemos relacionan los coeficientes que aparecen en las leyes fenomenológicas lineales y describen a los procesos irreversibles, la Termodinámica del No-Equilibrio no recibe su definitivo empujón hacia la consolidación de una teoría macroscópica consistente. En 1945 CASIMIR reformula la relaciones de reciprocidad ampliando el campo de aplicabilidad de esta teoría a una mayor cantidad de procesos irreversibles. Estas relaciones reflejan, a un nivel macroscópico, la invarianza temporal de las ecuaciones microscópicas del movimiento.

En 1941 MEIXNER, y unos pocos años después PRIGOGINE, desarrollan ya, incorporando ambos el teorema de

reciprocidad de ONSAGER, una Teoría fenomenológica consistente de los procesos irreversibles.

A partir de esta teoría, numerosos investigadores siguieron prestando especial atención al análisis de la validez, por una parte, de las relaciones termodinámicas fuera del equilibrio, y por otra, a la verificación de las relaciones de reciprocidad de ONSAGER (De GROOT y MAZUR, 1962).

La aplicación de la Termodinámica del No-Equilibrio a los sistemas fluidos ha hecho afirmar a FITTS (1962) que el interés que supone estudiar esta disciplina es poder extender la Termodinámica Clásica a los sistemas en que tienen lugar los procesos de transporte.

Historicamente, a esta disciplina se le ha denominado de muy variadas maneras. (vease FITTS, 1962); así, p.e.: Termodinámica del No-Equilibrio, Termodinámica de los Procesos Irreversibles, Termodinámica de los Procesos de Transporte, Termodinámica de Sistemas con Flujo, Termodinámica de Onsager, Teoría Fenomenológica de los procesos de transporte, etc. En esta Memoria se emplearán,

Indistintamente los dos primeros.

El campo de la Termodinámica del No-Equilibrio nos proporciona una estructura general para la descripción de los procesos irreversibles. Las ecuaciones básicas de la teoría se sustentan sobre una formulación local, es decir, contienen sólo magnitudes referidas a un solo punto en el espacio y tiempo; suponemos que existe equilibrio local, independientemente de que los gradientes de las variables termodinámicas sean las causas de la irreversibilidad. Esta suposición permite aplicar todos los resultados de la Termodinámica Clásica a un sistema dado, y es válida siempre que las perturbaciones desde la posición de equilibrio no sean demasiado grandes, es decir, que estemos dentro de la aproximación lineal.

La sistemática en que se basa la Termodinámica del No-Equilibrio, que LAVENDA (1978) denomina "clásica", es decir, la desarrollada en las obras de De GROOT y MAZUR (1962) y de KATCHALSKY y CURRAN (1965), es la siguiente:

1°) Definición de las leyes macroscópicas de conservación de la masa, momento y energía en forma local, es decir,

en forma diferencial. Estas leyes contienen un cierto número de magnitudes tales como los flujos difusivos, el flujo de calor, y el tensor de presiones, que están relacionados con el transporte de masa, energía y momento, respectivamente.

2°) Introducción de la relación termodinámica de GIBBS que conecta (siempre que el sistema no esté muy alejado del equilibrio, es decir, en la aproximación lineal), en un fluido isotropo y multi-componente, p.e. la velocidad de cambio de la entropía en cada elemento de masa con el cambio de energía, y las velocidades de cambio en la composición.

3°) Obtención de las ecuaciones de balance para la entropía. Mediante estas ecuaciones se expresa el hecho de que la entropía de un elemento de volumen cambia con el tiempo por dos razones. Primero, se produce un cambio porque existen flujos de entropía con el medio exterior; y segundo, como consecuencia de los procesos irreversibles que se producen dentro del elemento de volumen, hay un incremento de entropía, que llamaremos entropía producida. Esta producción de entropía debida a las irreversibilidades

del sistema es siempre positiva.

4°) El término de producción de entropía se puede expresar como la suma de una serie de términos, cada uno de los cuales es el producto de un flujo que caracteriza al proceso irreversible y una magnitud, que denominamos fuerza termodinámica o generalizada, que está relacionada con la no-uniformidad del sistema (el gradiente de temperaturas, por ejemplo) o la desviación de alguna variable interna de estado desde su valor de equilibrio (la afinidad química, p.e.).

5°) Las ecuaciones que relacionan los flujos con las fuerzas generalizadas, son las ecuaciones fenomenológicas de ese proceso irreversible y sus coeficientes de acoplamiento tienen que verificar las relaciones de reciprocidad de ONSAGER.

La aplicación primera de la Termodinámica del No-Equilibrio al estudio de los Procesos Electrocinéticos se debe a MAZUR y OVERBEEK (1951), los cuales obtuvieron las relaciones cuantitativas generales entre la electroósmosis y el potencial de flujo en un diafragma; casi simultáneamente

LORENZ (1952) obtuvo las ecuaciones fenomenológicas de la electroósmosis y potencial de flujo, haciendo especial énfasis en el efecto electroviscoso y en el fenómeno de la conductancia superficial; STAVERMAN, también en 1952, aplicó la Termodinámica del No-Equilibrio a los procesos que se producen en membranas sometidas a fuerzas eléctricas, de presión y químicas. Posteriormente GYARMATY y SANDOR (1966) analizaron los procesos electrocinéticos potencial de flujo y electroósmosis en capilares. El análisis termodinámico irreversible del potencial de sedimentación y la electroforesis se debe fundamentalmente a De GROOT y col. (1952) los cuales obtuvieron las ecuaciones fenomenológicas para estos efectos electrocinéticos; en 1971 JHA y col. han desarrollado una nueva ecuación para la producción de entropía en la electroforesis y el potencial de sedimentación.

Los procesos electrocinéticos pueden clasificarse según un doble criterio, atendiendo a la fase en movimiento o bien considerando las causas de estos procesos. A continuación damos un esquema en el que se incluyen los cuatro procesos electrocinéticos.

Fuerza Mecánica
Líquido Móvil
Superficie Inmóvil

POTENCIAL DE
FLUJO



Fuerza Mecánica
Líquido Inmóvil
Superficie Móvil

POTENCIAL DE
SEDIMENTACION

Fuerza Eléctrica
Líquido Móvil
Superficie Inmóvil

ELECTROOSMOSIS



Fuerza Eléctrica
Líquido Inmóvil
Superficie Móvil

ELECTROFORESIS

11.2. DEFINICION DE LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS.

Los procesos electrocinéticos se ponen de manifiesto cuando hay fases que están en movimiento relativo y existen un potencial eléctrico en la interfase, o cuando se produce un movimiento mecánico originado por la aplicación de un potencial eléctrico. La teoría de estos procesos basada en la Termodinámica de Los Procesos Irreversibles, los interpreta como efectos cruzados debidos a la interacción entre los flujos de materia y electricidad, y a la vez determina la relación existente entre ellos. De acuerdo con la definición de los procesos electrocinéticos dada por GYARMATI y SANDOR (1966): 1- la ELECTROOSMOSIS es el flujo, o el cambio en la velocidad del flujo, de un líquido debido a la aplicación de un campo eléctrico exterior, produciéndose este flujo a través de un capilar o un sistema de capilares.

2- la ELECTROFORESIS es el movimiento de partículas coloidales hacia los electrodos como resultado de la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico.

3- Cuando un líquido fluye a través de un capilar o de

un sistema de capilares se produce una diferencia de potencial eléctrico que se denomina POTENCIAL DE FLUJO. Algunos autores, como De GROOT y MAZUR (1962), lo denominan también EFECTO MECANO-ELECTRICO.

4- Durante el movimiento de partículas sólidas que sedimentan en un medio líquido, bajo la acción de la gravedad, se genera una diferencia de potencial eléctrico que se denomina POTENCIAL ELECTROFORETICO O DE SEDIMENTACION (Efecto DORN).

A continuación vamos a obtener las ecuaciones fenomenológicas lineales de estos efectos; comenzaremos por la Electroósmosis y el Potencial de Flujo, por una parte, y por otra la Electroforesis y el Potencial de Sedimentación. Por último, analizaremos las ecuaciones fenomenológicas no-lineales, que requieren un tratamiento bien diferente.

11.3. ECUACIONES FENOMENOLOGICAS LINEALES DE LA ELECTROOSMOSIS Y EL POTENCIAL DE FLUJO.

Como afirma VINK (1970), existen varias teorías termodinámicas alternativas para estudiar los procesos de transporte en membranas, y que difieren fundamentalmente según sea el modelo de membrana que utilicen. Las primeras teorías (STAVERMAN-1952, MAZUR y OVERBEEK-1951) se inclinaban por un modelo de membrana discontinuo, analizando más los efectos globales que las condiciones locales dentro de la membrana. Un modelo de membrana continuo supone conocer las condiciones locales dentro de la membrana; VINK desarrolla este tipo de modelo para los procesos de ósmosis y ultrafiltración a través de membranas, considerando a la vez el carácter de campo de las ecuaciones del flujo de la Termodinámica del No-Equilibrio.

Sin embargo, para los procesos electrocinéticos siguen siendo válidos los modelos discontinuos de membrana, ya que no debe haber gradientes de concentración entre ambos lados de la membrana.

El sistema que vamos a considerar está formado por dos

subsistemas (I, II) separadas por una delgada membrana, la cual se puede considerar como una estructura bien definida de capilares. Suponemos que cada uno de estos subsistemas contiene un número K-de componentes, los cuales tienen una carga eléctrica e_k por unidad de masa. La temperatura y la distribución de concentraciones se supone que es homogénea para todo el sistema, pero las presiones y potenciales eléctricos son homogéneos sólo dentro de cada subsistema. En la superficie límite de los subsistemas I y II existen diferencias de presión y potencial eléctrico: $p^I - p^{II}$ y $\phi^{II} - \phi^I$. No tienen lugar reacciones químicas entre los K componentes, con lo cual las leyes de conservación de la masa, carga y energía se pueden expresar de la siguiente manera;

LEYES DE CONSERVACION

a - Conservación de la masa:

$$dM_k^I + dM_k^{II} = 0 \quad (k=1, 2, \dots, K) \quad (1)$$

En donde dM_k^I y dM_k^{II} son los cambios de masa en los subsistemas I y II. La ecuación (1) representa la conservación de la masa para todo el sistema.

b- Conservación de la carga:

$$\sum e_k dM_k^I + \sum e_k dM_k^{II} = 0 \quad (k=1 \dots K) \quad (2)$$

Donde e_k es la carga específica del componente k.

c- Conservación de la energía:

Las magnitudes que se refieren al subsistema I, llevan el supraíndice I, y II para el subsistema II. Considerando el primer principio:

$$dU^i = \delta Q^i - p^i dV^i + \phi^i \sum e_k dM_k^i \quad (i=I, II) \quad (3)$$

El cambio de energía interna vendrá dado por la suma de las dos ecuaciones:

$$dU = \delta Q - p^I dV^I - p^{II} dV^{II} + (\phi^I - \phi^{II}) \sum e_k dM_k^I \quad (4)$$

donde $\delta Q = \delta Q^I + \delta Q^{II}$ es el calor intercambiado por el sistema con el medio exterior.

d- Relación de Gibbs:

$$dU^i = T ds^i - p^i dV^i + \sum \mu_k^i dM_k^i \quad (i=I, II) \quad (5)$$

donde μ_k^i es el potencial químico del componente k en el subsistema I o II.

e- Balance de entropía

Teniendo en cuenta la ecuación (5)

$$T dS = dU^I + dU^{II} + p^I dV^I + p^{II} dV^{II} - \sum \mu_k^I dM_k^I - \sum \mu_k^{II} dM_k^{II} \quad (6)$$

donde $dS = dS^I + dS^{II}$ representa el cambio de entropía del sistema.

Sustituyendo dU^I y dU^{II} de acuerdo con la ecuación (3), se obtiene la expresión del cambio de entropía del sistema

$$dS = (\delta Q + \phi^I \sum e_k dM_k^I + \phi^{II} \sum e_k dM_k^{II} - \sum M_k^I d\phi_k^I - \sum M_k^{II} d\phi_k^{II}) \cdot T^{-1} \quad (7)$$

Transformado esta ecuación, teniendo en cuenta las ecuaciones (1) y (2), se tiene que:

$$dS = \delta Q/T - 1/T \sum (e_k (\phi_k^{II} - \phi_k^I) + (\mu_k^I - \mu_k^{II})) dM_k^I \quad (8)$$

La ecuación (8) representa el balance de entropía, porque

$$d_r S = \delta Q/T \quad (9)$$

es el cambio reversible de entropía entre el sistema y el medio exterior, el segundo término representa el aumento de entropía debida a los procesos irreversibles;

$$d_i S = -1/T \sum (e_k (\phi^{II} - \phi^I) + (\mu_k^I - \mu_k^{II})) dM_k^I \quad (10)$$

la diferencia entre los dos potenciales químicos de los subsistemas es:

$$\Delta \mu_k = \mu_k^I - \mu_k^{II} \quad (11)$$

y la diferencia de potencial eléctrico:

$$\Delta \phi = \phi^{II} - \phi^I \quad (12)$$

suponemos que la distribución de temperaturas y concentraciones es homogénea para el sistema, es decir, $\Delta T = 0$ y $\Delta C_i = 0$. Entonces:

$$\Delta \mu_k = v_k \Delta p \quad (k=1, 2, \dots, K) \quad (13)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (11), (12) y (13), obtenemos la expresión para el aumento de entropía del sistema:

$$d_i S = -1/T (\sum e_k dM_k^I \Delta \phi + \sum v_k dM_k^I \Delta p) \quad (14)$$

La obtención de la función de producción de entropía

(σ) es fácil teniendo presente que:

$$\sigma = d_i S / dt = -1/T (\sum e_k dM_k^I / dt \Delta\phi + \sum v_k dM_k^I / dt \Delta p) \quad (15)$$

El primer término que aparece entre paréntesis es el flujo de cargas:

$$I = - \sum e_k dM_k^I / dt \quad (16)$$

y el segundo es el flujo de volumen, o de materia:

$$J_V = - \sum v_k dM_k^I / dt \quad (17)$$

Para los procesos electrocinéticos que se producen a temperatura constante, es especialmente útil definir la función de disipación de energía:

$$\psi = T\sigma = I\Delta\phi + J_V \Delta p \quad (18)$$

en donde $\Delta\phi$ e Δp juegan el papel de fuerzas termodinámicas o generalizadas.

Para la obtención de la función de producción de entropía hemos supuesto que la membrana tenía un espesor infinitamente pequeño; sin embargo, esta es una situación que

no es real, ya que las membranas o diafragmas porosos tienen un espesor finito Δx . KATCHALSKY y CURRAN (1965) han estudiado este caso de sistemas discontinuos, aunque su análisis tiene una especial aplicabilidad en los sistemas biológicos. Por razones de simetría, los flujos J_i que atraviesan la membrana serán perpendiculares a su superficie y, para una membrana homogénea, tendrá el mismo valor en todos los puntos de la superficie.

En el estado estacionario, $\text{div } J_i = 0$ y, para el caso unidimensional, que consideran KATCHALSKY y CURRAN resulta que $J_i = \text{constante}$.

Se aísla dentro de la membrana un elemento de volumen de área unidad y de espesor dx , calculando ahora la función de disipación dentro del elemento. De esta forma:

$$\psi = \sum J_i \text{ grad } (-\mu_i) \quad (19)$$

Puesto que en el estado estacionario los flujos son constantes, se puede integrar la ecuación (19) a lo largo de la membrana desde la superficie 0 a la de Δx , y evaluando la disipación por unidad de área de la membrana en todo su conjunto:

$$\begin{aligned} \psi dx = \Psi = - \sum J_i \text{ grad } (\mu_i) &= \sum J_i (-d\mu_i/dx) \cdot dx = \\ &= \sum J_i (\mu_i^0 - \mu_i^{\Delta x}) \end{aligned}$$

$$\text{o} \quad \Psi = \sum J_i \Delta \mu_i \quad (20)$$

donde Ψ representa *la función de disipación para la membrana*.

En la integración se han sustituido las fuerzas locales no-conocidas en la membrana, $\text{grad } (-\mu_i)$ por nuevas "fuerzas", es decir, las diferencias de potencial químico, $\Delta \mu_i$. Aunque estas fuerzas tienen diferentes dimensiones de los gradientes son, como dicen los referidos autores, pertenecientes a la "familia de las afinidades termodinámicas". La única dificultad que conlleva la utilización de los $\Delta \mu_i$, es que estas cantidades representan una diferencia entre los potenciales químicos de los componentes i en la membrana en el punto 0 e Δx ; estos valores de μ_i no se conocen, y no es posible su determinación experimental. Sin embargo, se puede hacer la suposición de que los potenciales químicos en la superficie son los mismos potenciales que tiene la disolución. Así μ_i^0 (membrana) = μ_i^0 (disolución) y $\mu_i^{\Delta x}$ (membrana) = $\mu_i^{\Delta x}$ (disolución).

Aunque el formalismo entre un sistema continuo y uno discontinuo es diferente, lo importante es que se pueden encontrar unos flujos y fuerzas mediante los cuales se llega a la expresión (18), que, como ya sabemos, es la función de disipación de energía en estos procesos.

Las ecuaciones fenomenológicas que relacionan a los flujos y fuerzas que aparecen en la función de disipación son:

$$J_V = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \phi \quad (21)$$

$$I = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \phi \quad (22)$$

En el planteamiento de estas ecuaciones se ha supuesto que el sistema no se encuentra muy alejado del equilibrio y que, por tanto, la relación entre los flujos con las fuerzas es lineal.

Entre los coeficientes fenomenológicos que aparecen en las ecuaciones (21) y (22) existen las siguientes relaciones:

$$1^\circ) \quad L_{12} = L_{21} \quad (\text{relación de reciprocidad de ONSAGER}) \quad (23)$$

2°) Como consecuencia del carácter definido positivo de la función de producción de entropía (σ) resulta que: $L_{11} \cdot L_{22} > L_{12} \cdot L_{21}$ (24).

Los coeficientes propios L_{11} y L_{22} siempre tienen que ser positivos, mientras que los de acoplamiento L_{12} y L_{21} pueden ser positivos o negativos.

A partir de las ecuaciones fenomenológicas (21) y (22) se pueden obtener las siguientes relaciones que definen a varios estados estacionarios:

1- Flujo electroosmótico:

$$(J_V / \Delta\phi)_{\Delta P=0} = L_{12} \quad (25)$$

o bien $(J_V / I)_{\Delta P=0} = L_{12} / L_{22}$ (26)

2- Potencial de flujo:

$$(\Delta\phi / \Delta P)_{I=0} = -L_{21} / L_{22} \quad (27)$$

o bien $(\Delta\phi / J_V)_{I=0} = -L_{21} / L_{11} L_{22} - L_{12} L_{21}$ (28)

3- Flujo de cargas:

$$(I / \Delta P)_{\Delta\phi=0} = L_{21} \quad (29)$$

o bien
$$(1/J_V)_{\Delta\phi=0} = L_{21}/L_{11} \quad (30)$$

4- Presión electroosmótica:

$$(\Delta P/\Delta\phi)_{J_V=0} = -L_{12}/L_{11} \quad (31)$$

o bien
$$(\Delta P/I)_{J_V=0} = -L_{12}/L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} \quad (32)$$

Los fenómenos anteriores se encuentran interrelacionados, si tenemos en cuenta las relaciones de ONSAGER y SAXEN:

$$(\Delta P/\Delta\phi)_{J_V=0} = -(1/J_V)_{\Delta\phi=0} \quad (33)$$

$$(\Delta\phi/\Delta P)_{I=0} = -(J_V/I)_{\Delta P=0} \quad (34)$$

$$(1/\Delta P)_{\Delta\phi=0} = (J_V/\Delta\phi)_{\Delta P=0} \quad (35)$$

$$(\Delta\phi/J_V)_{I=0} = (\Delta P/I)_{J_V=0} \quad (36)$$

Es interesante comparar el valor de ψ para cada uno de los estados estacionarios. Si sustituimos las ecuaciones (21) y (22) en (18), encontramos que:

$$\psi = L_{11}(\Delta P)^2 + (L_{12} + L_{21})\Delta P \cdot \Delta\phi + L_{22}(\Delta\phi)^2 \quad (37)$$

Si representamos ψ en función de ΔP e $\Delta\phi$ en un diagrama tridimensional, resulta un paraboloides elíptico, cuyo vértice a $\sigma=0$ se corresponde con el estado de equilibrio.

Para un estado estacionario, cuando $J_V=0$ y $\Delta\phi = \text{constante}$, la función de disipación (ψ) vendría representada por una sección del paraboloides, que sería una parábola con coordenadas del vértice dadas por:

$$\sigma = (\Delta\phi)^2 (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} / L_{11}) ; \Delta P = -(L_{12}/L_{11}) \Delta\phi \quad (38)$$

VALORES DE ψ PARA VARIOS ESTADOS ESTACIONARIOS

Estado estacionario :

$$\text{Potencial de flujo : } (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} / L_{22})(\Delta P)^2 \quad (39)$$

$$\text{Presión electroosmótica : } (L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} / L_{11})(\Delta\phi)^2 \quad (40)$$

Electroósmosis

$$\left\{ [L_{21}^2 + L_{11}L_{22} - L_{21}(L_{12} + L_{21})] / L_{22}(L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}) \right\} \cdot J^2 \sim L_{22} (\Delta\phi)^2 \quad (41)$$

cuando $L_{11}L_{22} \gg L_{12}L_{21}$

Flujo de carga

$$\left\{ [L_{21}^2 + L_{11}L_{22} - L_{21}(L_{12} + L_{21})] / L_{11}(L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}) \right\} \cdot J^2 \sim L_{11} (\Delta P)^2 \quad (42)$$

cuando $L_{11}L_{22} \gg L_{12}L_{21}$

Estos valores de ψ corresponderían a los valores del estado estacionario que, como sabemos por el teorema de Prigogine,

son estados de mínima producción de entropía cuando la relación fenomenológica es lineal, y por lo tanto también lo son de mínima disipación de energía.

Puede observarse que los valores de la función de disipación ψ para varios estados estacionarios no son los mismos. El valor de ψ para el potencial de flujo y la presión electroosmótica serán los mismos únicamente cuando $(\Delta P)^2/L_{22} = (\Delta \phi)^2/L_{11}$.

Como puede observarse, el tratamiento termodinámico irreversible no necesita de modelos cinéticos en su tratamiento teórico de los procesos electrocinéticos; sin embargo, la interpretación de los coeficientes fenomenológicos sí que necesita de estos modelos.

11.4. BREVE INTERPRETACION MICROSCOPICA DE LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS.

El concepto básico en la interpretación microscópica de los procesos electrocinéticos es el de "doble capa eléctrica"; por esta razón, es conveniente comenzar por definirla.

Cuando dos fases conductoras se ponen en contacto, se establece entre ellas una diferencia de potencial eléctrico. La creación de este potencial está íntimamente ligada a la formación de una "doble capa eléctrica" en la superficie, es decir, una distribución asimétrica de partículas cargadas en la interfase, con un exceso de cargas positivas hacia la fase de potencial positivo y de cargas negativas hacia la de potencial negativo.

GRAHAME (1947) definía la doble capa eléctrica (d.c.e.) como "el conjunto de partículas cargadas y dipolos orientados que se supone existen en cada interfase".

El concepto de d.c.e. se debe a QUINCKE (1861), aunque él no usó el término. En su interpretación, la doble capa estaba formada por dos planos o capas de cargas, uno positivo y otro negativo, situados en la interfase. Hoy día los conceptos que se emplean son mucho más complicados, y cada uno de ellos supone una interpretación diferente de la d.c.e. En la actualidad, el modelo más aceptado considera dividida a la doble capa en dos partes o regiones: la llamada interna y la externa, o difusa.

Los primeros estudios sobre el reparto de cargas en las proximidades de la interfase sólido-líquido fueron hechos por HELMHOLTZ (1879) y posteriormente por GOUY (1917) y CHAPMAN (1913), quienes sólo tuvieron en cuenta las fuerzas eléctricas que se ejercen sobre las partículas cargadas, sometidas a un campo eléctrico. STERN (1924) reformó los cálculos precedentes, teniendo en cuenta las fuerzas de absorción de origen químico y GRAHAME (1946) definió, de forma rigurosa, los diferentes planos de absorción. Veamos a continuación, de una forma breve, cada uno de estos modelos.

a) Teoría de HELMHOLTZ o de los condensadores moleculares.

Helmholtz consideró que la diferencia de potencial entre el sólido y la disolución debería estudiarse como la de un condensador molecular. La hipótesis fundamental de esta teoría es que el potencial de la d.c.e. es asimilable al de un condensador de placas paralelas y planas, con un espesor d , aproximadamente igual al del diámetro del ion. Si llamamos ψ_0 y σ_0 , a la d.d.p. y la densidad de carga eléctrica, respectivamente, de una de las armaduras, resulta:

$$\sigma_0 = \epsilon / 4\pi d \psi_0 \quad (43)$$

siendo ϵ la constante dieléctrica absoluta del medio.
La capacidad de la doble capa es

$$C = \epsilon / 4\pi d \quad (44)$$

b) Teoría de GOUY-CHAPMAN de la capa difusa.

GOUY y CHAPMAN pensaron que, debido a la agitación térmica, la segunda armadura del condensador molecular no podía asimilarse a un plano, sino que era más bien una capa difusa, donde los iones positivos y negativos estaban en equilibrio bajo la acción del campo eléctrico por una parte y de la agitación térmica por otra.

Esta teoría se basa en tres ecuaciones fundamentales; la ecuación de POISSON, la de BOLTZMANN y la ecuación que expresa el trabajo necesario para transportar un ión desde el seno de la disolución a un punto de potencial dado.

c) Teoría de STERN, modificada por GRAHAME.

La teoría anterior consideraba que los iones eran cargas

puntuales y además despreciaba algunos aspectos específicos de la interacción ion-superficie los cuales, si/ no son reversibles, deben aparecer en la teoría.

STERN, en 1924, propuso algunas modificaciones que mejoran la teoría de la capa difusa:

- 1.-Se considera que la distancia más pequeña a la cual se puede acercar un ion a la superficie, viene determinada por el radio iónico. Como consecuencia, existe en la superficie una capa de espesor d en la que el potencial eléctrico varía linealmente desde ψ_0 (potencial en la superficie) hasta un valor ψ_d llamado "potencial de STERN".
- 2.-Con el fin de considerar las interacciones específicas se introduce un "potencial de adsorción específica" que se añade al término $e\psi$ de la ecuación de Boltzmann.

Cuando la temperatura es suficientemente elevada como para que una parte de los iones de signo contrario a la superficie, se desorban de la interfase y, de acuerdo con la teoría de la capa difusa, se repartan en la disolución; entonces se hacen las siguientes hipótesis:

- 1.-La carga superficial de densidad σ_0 , se reparte homogéneamente por la superficie.



2.-La carga de la disolución se encuentra repartida de la siguiente forma:

- a) En un plano paralelo a la superficie, situado a una distancia r de ésta: *es el plano interior Helmholtz*, lugar geométrico de los iones químicamente absorbidos, bien por enlace covalente o de van der Waals, y desolvatados, de densidad de carga σ_s .
- b) En la capa difusa, cuyo plano interior, o *plano exterior de Helmholtz* es el lugar geométrico de los iones hidratados en contacto con la superficie, siendo el potencial de este plano ψ_d y la densidad de carga σ_d .
- c) En el seno de la disolución $\sigma_o=0$, pudiendo escribirse:

$$\sigma_o = \sigma_s + \sigma_d \quad (45)$$

- d) Potencial zeta de FREUNDLICH o potencial electrocinético. Si por un proceso cualquiera se desplaza la fase líquida, con relación a la fase sólida o viceversa, la capa molecular directamente en contacto con la superficie se mantendrá unida a ella. El potencial del plano que separa la (o las) capas fijas con relación a la capa móvil se llama potencial zeta de FREUNDLICH.

11.5.-RELACION ENTRE LOS COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS Y LOS COEFICIENTES CLASICOS.

A continuación vamos a relacionar los coeficientes fenomenológicos propios y de acoplamiento con los parámetros que resultan después de realizar un tratamiento cinético de los procesos electroosmóticos y del potencial de flujo.

El coeficiente L_{11} se define mediante la ecuación:

$$L_{11} = (J_V / \Delta P) \Delta \phi = 0 \quad (46)$$

es decir, es igual al cociente del flujo de volumen por la diferencia de presión aplicada, cuando la d.d.p es igual a cero; se denomina "permeabilidad hidrodinámica", ya que caracteriza hidrodinamicamente al diafragma poroso. Para una estructura de n capilares circulares, resulta por la Ley de Poiseuille que:

$$J_V = (n \pi r^4 / 8 \eta l) \Delta P \quad (47)$$

siendo r y l el radio y la longitud del capilar, respectivamente y η la viscosidad del líquido permeante. Comparando las ecuaciones (46) y (47) resulta que;

$$L_{11} = n\pi r^4 / 8 \eta l \quad (48)$$

El otro coeficiente propio es L_{22} que se define mediante la ecuación:

$$L_{22} = (1/\Delta \phi)_{\Delta P=0} \quad (49)$$

es decir, es la conductancia del diafragma poroso cuando no se aplica ninguna diferencia de presión. La relación de este coeficiente con los parámetros clásicos viene dada por la Ley de Ohm, aunque GYARMATI y SANDOR (1961) indican que el coeficiente L_{22} es la conductividad del líquido en el capilar a d.d. presión nula y lo relacionan con la conductividad λ del líquido, de manera que:

$$L_{22} = n\pi r^2 \lambda / l \quad (50)$$

Según este tratamiento, la conductividad del líquido no se ve afectada por encontrarse éste en el interior del capilar o de una estructura capilar, es decir, no se considera que en medios de baja conductividad hay que añadir un término correctivo que tenga en cuenta la conductividad superficial (diferencia entre la conductividad real del líquido en el interior del capilar, en el cual existe una cierta carga superficial que puede polarizar al medio líquido, y la conductividad en

el seno del líquido), pues de lo contrario, se subestima el valor de la conductancia del capilar o del diafragma poroso. RASTOGI (1969) introduce la conductividad superficial como término que hay que añadir a λ , para que así, la relación entre L_{22} y estos parámetros sea correcta; resultando entonces que :

$$L_{22} = n\pi r^2 (\lambda + 2\lambda_s / r) / l \quad (51)$$

siendo λ_s la conductividad superficial (o conductancia superficial del diafragma poroso de n capilares).

Consideremos ahora un capilar de radio r y longitud l , por el que pasa un fluido. Suponemos que la doble capa eléctrica que se origina en la interfase sólido (pared del capilar)-líquido se puede asimilar a un condensador de placas planas y paralelas (modelo de Helmholtz). El radio del capilar se supone que es mucho más pequeño que el grosor de la doble capa eléctrica (condición básica de la teoría de Smoluchowski) de manera que cuando $x=r$ esto implique que $\phi = 0$ y $d\phi/dx=0$.

La aplicación de un gradiente de potencial eléctrico causa el movimiento del fluido. En el estado estacionario, la fuerza eléctrica será contrarrestada por la fuerza viscosa. A una

distancia dx de la pared,

$$\text{Fuerza eléctrica} = \Delta \phi / l \quad \rho dx \quad (52)$$

$$\text{Fuerza viscosa} = \eta (dv/dx)_{x+dx} - \eta (dv/dx)_x = \eta (d^2x/dx^2) dx \quad (53)$$

donde η es la viscosidad, dv/dx es el gradiente de velocidad (caso monodimensional), y ρ la densidad de carga.

Teniendo en cuenta la ecuación de Poisson:

$$\rho = -\epsilon / 4\pi \quad d^2\phi / dx^2 \quad (54)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica. Igualando las ecuaciones (52) y (53) y sustituyendo ρ según (54), resulta que:

$$d^2v/dx^2 = -\Delta \phi / l \quad \epsilon / 4\pi \eta \quad d^2\phi / dx^2 \quad (55)$$

cuya integración nos da:

$$dv/dx = -\Delta \phi / l \quad \epsilon / 4\pi \eta \quad (d\phi/dx) + \text{cte.} \quad (56)$$

Como el gradiente de la velocidad es cero a lo largo del eje del capilar:

$$dv/dx = 0 \quad \text{cuando} \quad x = r \quad (57)$$

Utilizando esta condición límite se encuentra que la primera constante de integración es cero; de manera que, volviendo a integrar, resulta que:

$$v = -(\Delta \phi / l) (\epsilon / 4\pi \eta) \psi + \text{cte.} \quad (58)$$

En el "plano de cizalladura", tenemos que $\psi = \zeta$. Puesto que en este plano no hay movimiento de deslizamiento resulta $v = 0$. Utilizando esta nueva condición de contorno :

$$v = -\Delta \phi / 1 \quad \epsilon \zeta / 4 \eta \eta \quad (59)$$

y como $J_V = \pi r^2 v = -r^2 \epsilon \zeta / 4 \eta \eta \Delta \phi$ (60)

Como resulta que el coeficiente electrocinético o de acoplamiento L_{12} , se define como:

$$L_{12} = (J_V / \Delta \phi)_{\Delta P = 0} \quad (61)$$

Comparando las dos últimas ecuaciones resulta:

$$L_{12} = r^2 \epsilon \zeta / 4 \eta \eta \quad (62)$$

es decir, de acuerdo con esta ecuación deducida mediante la teoría cinética clásica de Helmholtz, el coeficiente electrocinético depende directamente del cuadrado del radio capilar e inversamente de la longitud de aquel.

Es interesante, llegado a este punto, hacer algunas observaciones sobre la forma en que se ha obtenido la ecuación (62);

1°.-En la integración de la ecuación (55) se ha supuesto que tanto η como ϵ eran independientes de $d\psi/dx$; sin embargo la intensidad local del campo en cualquier punto de la doble capa, es tan elevado (10^5 V cm^{-1}) que tendería a reducir la constante dieléctrica. De forma más rigurosa sería necesario poner que:

$$L_{12} = r^2/4l \int_0^{\psi_0} (\epsilon/\eta) d\psi \quad (63)$$

2°.-Se ha supuesto que la distribución radial del campo eléctrico es uniforme lo cual sólo es cierto cuando r es mucho mayor que κ^{-1} .

3°.-Se ha supuesto, de acuerdo con el modelo de Helmholtz, que la distribución de potencial en la doble capa es lineal; esto, como ya hemos visto en los otros modelos no es cierto.

4°.-Para la aplicación de la ecuación (62) a una estructura capilar de n capilares, suele decirse (RASTOGI, 1969) que basta con multiplicar por n ; esto es demasiado simplista, ya que se desprecian efectos que pueden tener su importancia, como son: el solapamiento de las capas difusas (DERJAGUIN y DURKHIN, 1974), el efecto electroviscoso (aparente aumento de la viscosidad de un líquido iónico debido a la resistencia que ofrece la doble capa al deslizamiento -ELTON, 1948),

y el hecho evidente de que el perfil de las velocidades del flujo electroosmótico que se produce en las paredes de los capilares del diafragma poroso es muy diferente del previsto por esta teoría (SCHAAD, 1957).

Parece por tanto claro que el estudio del flujo electroosmótico en un diafragma poroso es una cuestión aún abierta.

Veamos a continuación la relación que existe entre el coeficiente L_{21} , definido mediante la ecuación:

$$L_{21} = (I/\Delta P)_{\Delta \phi = 0} \quad (64)$$

y los parámetros resultantes de un tratamiento microscópico del flujo de cargas.

Un fluido sometido a una cierta diferencia de presión ΔP , fluye a través de un capilar. Consideramos la región entre el capilar y el plano de deslizamiento. El exceso de carga, q , dentro de esta distancia (δ) será transportado a lo largo de la pared del capilar como consecuencia del movimiento del fluido. La velocidad del transporte de cargas será igual a la velocidad del fluido u_0 . El flujo de cargas I vendrá dado entonces por:

$$I = 2\pi r u_{\delta} e \quad (65)$$

La ecuación clásica para el flujo laminar para un capilar cilíndrico es:

$$u_{\delta} = 1/4\eta \Delta P/l (r^2 - (r-\delta)^2) \approx 1/2\eta \Delta P/l r\delta$$

ya que $\delta \ll r$ (66)

según el modelo de Helmholtz, $\delta = \epsilon\zeta/4\pi e$, y sustituyendo:

$$I = (r^2 \epsilon\zeta/4\eta l) \Delta P \quad (67)$$

que comparada con la ecuación (64) resulta:

$$L_{21} = r^2 \epsilon\zeta/4\eta l \quad (68)$$

Si observamos las ecuaciones (62) y (68) comprobamos que se cumple la relación de reciprocidad de ONSAGER.

MAZUR Y OVERBEEK (1951) analizando el flujo electroosmótico y el flujo de cargas mediante un tratamiento cinético similar al expuesto aquí, encuentran que:

$$J_V = -\epsilon\zeta/4\pi\eta C \phi \quad (69)$$

$$I = -\epsilon\zeta/4\pi\eta C P \quad (70)$$

donde C es una constante que depende de las dimensiones del capilar, ϕ es el gradiente de potencial eléctrico, y P el gradiente de presión aplicada. Estos mismos autores analizan la distribución de la corriente eléctrica y el flujo de líquido en una determinada estructura de capilares, que consideran constituye un buen modelo para un diafragma poroso. La estructura consiste en unos puentes de unión, numerados desde uno hasta n , y que conectan a los capilares. Al capilar que conecta los puntos i y j se le asigna el índice ij . La presión y el potencial en el punto de unión i son P_i y ϕ_i . El capilar ij transporta una corriente eléctrica:

$$I_{ij} = L_{ij}(\phi_i - \phi_j) + Z_{ij}C_{ij}(P_i - P_j) \quad (71)$$

y un flujo de líquido:

$$J_{ij} = F_{ij}(P_i - P_j) + Z_{ij}C_{ij}(\phi_i - \phi_j) \quad (72)$$

donde L_{ij} es la conductividad eléctrica, F_{ij} es la permeabilidad hidrodinámica del capilar y $Z = -\epsilon\zeta/4\pi\eta$.

Como no puede existir acumulación de cargas o de líquido en las uniones entre capilares, esta condición viene expresada por $2n-2$ ecuaciones independientes del tipo de las ecuaciones (71) y (72); resultando finalmente que:

$$\phi = AI + BJ \quad (73)$$

$$P = BI + DJ \quad (74)$$

donde A, B y D son, según MAZUR Y OVERBEEK (1951), coeficientes que vienen determinados por la estructura del diafragma y las propiedades de las interfases, aunque lamentablemente no especifican más claramente esa dependencia.

Existe, una relación entre las ecuaciones fenomenológicas (21) y (22) con las obtenidas por los anteriores autores para una estructura determinada de capilares, ya que las ecuaciones recíprocas de aquellas son:

$$\Delta P = R_{11} J_V + R_{12} I \quad (75)$$

$$\Delta \phi = R_{21} J_V + R_{22} I \quad (76)$$

es decir, las que relacionan las fuerzas generalizadas con sus flujos.

Como ya dijimos anteriormente, la aportación más interesante de LORENZ (1952) consiste en relacionar los coeficientes fenomenológicos con dos posibles efectos: el electro-viscoso y la conductancia superficial.

Existen dos posibles formas de definir la permeabilidad hidrodinámica, una viene dada por la ecuación (46) es decir, que:

$L_{11} = (J_V / \Delta P)_{\Delta \phi = 0}$, L_{11} es el cociente entre el flujo de volumen y la presión aplicada cuando la d.d.p. es cero; la otra viene dada por la ecuación:

$$L_{11} = (J_V / \Delta P)_{I=0} = L_{11} (1 - L_{12} L_{21} / L_{22} L_{11}) \quad (77)$$

Al término $L_{12} L_{21} / L_{22} L_{11}$ LORENZ lo denomina Q , y como puede observarse en la ecuación (77), es un término que disminuye la permeabilidad hidrodinámica, ya que como consecuencia del potencial de flujo creado se produce un flujo electroosmótico de sentido contrario al originado por la diferencia de presión aplicada. Por tanto, el flujo de volumen que se produce al aplicar un cierto ΔP es menor que el que cabía esperar según la Ley de Poiseuille, de manera que si determinamos la viscosidad del líquido encontramos un valor mayor que el previsto por aquella Ley. Esta disminución en la permeabilidad hidrodinámica del capilar o diafragma poroso ha sido interpretada por ELTON (1948) como consecuencia del aumento aparente de la viscosidad del líquido, y LORENZ (1952) encuentra que $Q = L_{12} L_{21} / L_{11} L_{22}$ es una expresión exacta, indicativa del peso relativo del efecto electroviscoso.

El otro efecto analizado por LORENZ en relación con los coefi-

cientes fenomenológicos es el de la conductancia superficial y la conductancia electroosmótica.

Como ya vimos, la ecuación (49) define al coeficiente propio L_{22} , pero también se puede obtener de forma alternativa la conductancia del capilar (o diafragma) como:

$$L_{22}^i = (1/\Delta\phi) J_{V=0} = L_{22} (1 - L_{12}L_{21}/L_{22}L_{11}) \quad (78)$$

Ninguna de las dos conductancias electrocinéticas dadas por las ecuaciones (49) y (78) es igual a la conductancia normal (en el seno del líquido), L_0 , medida en ausencia de todos los efectos electrocinéticos. La diferencia de $L_{22} - L_0$ es la conductancia superficial, mientras que, según LORENZ, $L_{22} - L_{22}^i$ implica un efecto de conductancia electroosmótica análogo al efecto electroviscoso. Este efecto sería observado si midiéramos la conductancia cuando existe un flujo a presión constante y, cuando este flujo no existe. En términos relativos,

$$L_{22} - L_{22}^i / L_{22} = Q = L_{12}L_{21} / L_{22}L_{11} \quad (79)$$

La conductancia superficial en valor relativo es:

$$(L_{22} - L_0) / L_0 = Q_0 (r/8\delta) \quad (80)$$

siendo $Q_0 = L_{12}^2 / L_{11}L_0 \quad (81)$

Comparando las ecuaciones (79) y (80) se observa que la diferencia entre los términos de conductancia electroosmótica y superficial, es un factor que depende de la estructura de la doble capa.

11.6.-ECUACIONES FENOMENOLOGICAS NO-LINEALES, DE LA ELECTRO-OSMOSIS Y DEL POTENCIAL DE FLUJO.

Para sistemas markoffianos, los flujos en un instante **dado** dependen sólo del valor de la afinidad (o fuerza generalizada) en esa instante. Por otra parte, para un sistema no-markoffiano los flujos pueden depender de los valores de las afinidades tanto de ese instante como de tiempos anteriores. Por ejemplo, una resistencia pura es un sistema markoffiano, mientras que un circuito con capacidades o inductancias es no-markoffiano. RASTOGI y col. (1969) han demostrado que para un sistema markoffiano los flujos J_V y I , se pueden escribir como funciones de las fuerzas $X_1, X_2 \dots$, y del factor estructural G , es decir:

$$J_V = f(X_1, X_2 \dots G) \quad (82)$$

$$I = f(X_1, X_2 \dots G) \quad (83)$$

Si el factor estructural G se mantiene constante, se puede

escribir para un sistema en donde sólo actúan dos fuerzas

X_1, X_2 :

$$J_V = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{111} X_1^2 + L_{112} X_1 X_2 + L_{122} X_2^2 + \dots \quad (84)$$

$$I = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 + L_{211} X_1^2 + L_{212} X_1 X_2 + L_{222} X_2^2 + \dots \quad (85)$$

Según estas ecuaciones, el flujo de volumen y de cargas eléctricas, si la geometría del poro permanece invariable depende sólo del gradiente de presión y de potencial eléctrico aplicados.

BEARMAN y KIKWOOD (1958), analizando los procesos de transporte desde el punto de vista mecano-estadístico, en sistemas multicomponentes y con el fin de obtener las ecuaciones macroscópicas del transporte a partir de las ecuaciones de la dinámica molecular y expresar esas cantidades macroscópicas, como el tensor de tensiones y los flujos de calor y materia, como promedios sobre la función de distribución molecular, demuestran que la ecuación que relaciona los flujos con las fuerzas es lineal si se desprecian los términos inerciales, coincidiendo con las relaciones lineales de la Termodinámica Irreversible, entre los flujos de calor y materia con los gradientes de temperatura y potencial químico.

Si tenemos en cuenta que las fuerzas X_1 y X_2 de las ecuaciones (84) y (85) son, en el caso que estudiamos, el gradiente de presión (ΔP) y el de potencial eléctrico ($\Delta \phi$), resulta:

$$J_V = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \phi + L_{111} (\Delta P)^2 + L_{112} (\Delta P \Delta \phi) + L_{122} (\Delta \phi)^2 \dots (86)$$

$$I = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \phi + L_{211} (\Delta P)^2 + L_{212} \Delta P \Delta \phi + L_{222} (\Delta \phi)^2 \dots (87)$$

Si tenemos en cuenta que experimentalmente se encuentra que $L_{111} = 0$ (ver Capítulo IV), la expresión (86) para el flujo electroosmótico, quedándonos en la aproximación de segundo orden, queda en la forma:

$$J_V = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \phi + L_{112} \Delta P \Delta \phi + L_{122} (\Delta \phi)^2 (88)$$

de donde:

$$J_{\Delta \phi = 0} = L_{11} \Delta P (89)$$

otras veces se utiliza la expresión:

$$(J_V - J_{\Delta \phi = 0}) / \Delta \phi = (L_{12} + L_{122} \Delta \phi) + L_{112} \Delta P (90)$$

La validez de estas ecuaciones ha sido comprobada por numerosos autores, no sólo para el transporte de materia por medio de la electroosmosis (RASTOGI y col., 1970), (GARRIDO ARILLA, 1975) sino en la termoosmosis de gases (RASTOGI y col. 1967) y

en el caso de las reacciones químicas (RASTOGI Y col., 1965). La no-linealidad de los procesos electrocinéticos, y especialmente del flujo o presión electroosmóticos ha sido puesto en duda por algunos investigadores. Así, por ejemplo, LORENZ (1953) estudiando experimentalmente las relaciones electrocinéticas en el sistema cuarzo-acetona, observó que, cuando el potencial eléctrico aplicado al diafragma poroso sobrepasaba un determinado valor el flujo electroosmótico dejaba de ser lineal, pero según este autor "probablemente este comportamiento no es debido a un efecto electrocinético, pues ocurre en los electrodos, de manera que la resistencia eléctrica del tapón y la permeabilidad muestran una gran variación a tensiones más grandes" (la tensión más alta aplicada fue de 5 V!). Queda claro entonces que LORENZ achacaba esa falta de linealidad a efectos de polarización en los electrodos. Lamentablemente en este trabajo no se cita qué tipo de fuente de alimentación se empleó, por lo que no podemos saber qué intensidad de corriente máxima podía circular a través del diafragma.

HADERMAN y col. en 1974 estudiaron el sistema γ -Alúmina-2 Propanol con trazas en partes por millón de agua; la tensión aplicada llegaba incluso a $50 \cdot 10^3$ voltios, y las no-linealidades que se producían fueron interpretadas por estos autores como debidas al efecto disociador del campo eléctrico, lo cual condu-

cía a un incremento en el grado de disociación del agua en el 2-Propanol. La teoría de la disociación del campo eléctrico se debe a ONSAGER (1934), quien analizó el efecto de un campo eléctrico externo sobre la disociación electrolítica, obteniendo como resultado que la constante de disociación se incrementa según un factor $K(X)/K(0)=F(b)=1+b+b^2/3+\dots$, en donde el parámetro b es proporcional al valor absoluto de la intensidad del campo, e inversamente proporcional a la constante dieléctrica. En agua a 25°C, $F(b)=2.395$ para un campo de 725 KV/cm, mientras que en benceno, el mismo incremento de la constante de disociación se obtiene sólo para un campo de 25 KV/cm. Esta teoría tiene su confirmación cualitativa en las desviaciones de la Ley de Ohm que se han observado en las disoluciones de electrolitos débiles en agua y en benceno.

Teniendo en cuenta este efecto, HADERMANN y col. obtienen, para la presión electroosmótica, una expresión no-lineal que relaciona la presión originada por el potencial eléctrico aplicado.

De forma similar, y para el flujo electroosmótico se obtiene que, si la relación entre el grado de disociación del electrolito débil en el campo eléctrico es α , y en ausencia de él es α_0 , resulta :

$$\alpha/\alpha_0 = 1 + \bar{b}/2 + \bar{b}^2/24 + \dots \quad (91)$$

para α y α_0 mucho más pequeño que la unidad, y donde

$$\bar{b} = 9.636 (\Delta\phi / D l T)^2 \quad (92)$$

donde $\Delta\phi$ es la diferencia de potencial eléctrico aplicado, l la distancia entre electrodos, D la constante dieléctrica del líquido y T la temperatura absoluta.

El término cuadrático según afirman HADERMANN y col. es más pequeño que \bar{b} para valores típicos de D , T y $E = \Delta\phi / l$, p.e. $D=18.3$, $T=298$ K y $E=50$ kV/cm.

Teniendo en cuenta que, según la ecuación (60), el flujo electroosmótico es

$$J_V = (r^2 D \zeta / 4 \eta l) \Delta\phi$$

y según el modelo de Helmholtz el potencial zeta es:

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma}{D\kappa} \quad (93)$$

donde σ es la densidad de carga en el plano de cizalladura, y κ^{-1} el grosor de la doble capa, igual a

$$\kappa^{-1} = (D k T / \pi N_0 C)^{1/2} \quad 1/2e \quad (94)$$

para un electrolito 1:1

Sustituyendo la ecuación (94) en (93), y ésta en la (60).
resulta

$$J_V = \left[r^2 f (N_0 k T D \pi \alpha_0 c_0)^{1/2} / 2 \eta l e \right] \Delta \phi + \left[r^2 f (N_0 k T \pi \alpha_0 c_0)^{1/2} / 2 \eta l^2 e T^{1/2} D^{1/2} \right] \Delta \phi^2 \quad (95)$$

donde k es la constante de Boltzmann, e la carga iónica, N_0 el número de Avogadro y c_0 la concentración del electrolito débil en el fluido, y f una constante de proporcionalidad.

Es evidente que esta ecuación sólo será útil cuando los campos eléctricos aplicados al diafragma poroso sean de la magnitud de los aplicados por HADERMANN, es decir, 20-50 KV/cm. En los casos presentes en esta Memoria los campos eléctricos no superan nunca los 900 voltios/cm, y se ha tenido especial cuidado en que la resistencia del diafragma no sufriera nunca variaciones apreciables como consecuencia del efecto disociador del campo sobre los líquidos utilizados. *Se puede asegurar, por tanto, que las no-linealidades observadas en nuestras experiencias sobre flujo electroosmótico obedecen a unas causas fundamentalmente electrocinéticas.*

En la bibliografía existente sobre este tema se encuentran diversas justificaciones de la no-linealidad encontrada en el estudio de los fenómenos electrocinéticos. Así, RUTGERS y De SMET (1952), trabajando con líquidos orgánicos de muy baja constante dieléctrica (dioxano, benceno) que fluyen a través de capilares de radio y longitud conocida, encontraron que la relación flujo electroosmótico-campo eléctrico era un polinomio de segundo orden, es decir, esta relación era no-lineal. El hecho de que el flujo fuera turbulento era, según los mismos autores, la causa que explicaba esta no-linealidad.

Sin embargo, como puntualizan RAVINA y ZASLAVSKY (1968), si la única razón para que el flujo fuera no-lineal es de tipo hidrodinámico o mecánico, entonces esto no ocurriría en un capilar uniforme y recto hasta que el número de Reynolds fuera mayor de 2.000, es decir, mayores de los que obtienen RUTGERS y De SMET. Es más, la introducción de términos inerciales cuando la velocidad del flujo es más alta, haría disminuir el coeficiente de acoplamiento, mientras que los resultados experimentales indican justamente lo contrario.

Las razones que indican RAVINA y ZASLAVSKI para explicar la

no-linealidad de los procesos electrocinéticos son:

1°.-Para capilares finos se encuentra que la ecuación no-homogénea del flujo o los efectos no-lineales son probablemente un resultado de la variación de la viscosidad del líquido (efecto electroviscoso).

2°.-Observaciones experimentales indican que los acoplamientos entre capilares, en un diafragma poroso, en serie y en paralelo o el valor promediado del flujo sobre un medio no-uniforme no puede ser la única razón para explicar los efectos no-lineales, ya que, un capilar recto y uniforme muestra también efectos no-lineales, y ninguna de las anteriores explicaciones justifican este comportamiento.

3°.-Un tercer tipo de efectos no-lineales se pueden justificar considerando la no-uniformidad de las fuerzas termodinámicas.

4°.-Por último, la no-uniformidad de la constante dieléctrica D , puede también ser causa de no-linealidades.

En el capítulo V, cuando discutamos la no-linealidad encontrada en el flujo electroosmótico, la cual se provoca mediante la aplicación de elevados gradientes de potencial eléctrico, se analizarán las distintas explicaciones termodinámicas que se han dado a este efecto, el cual se justifica

en base a la no-constancia de la permeabilidad hidrodinámica (L_{11}) o del coeficiente electrocinético (L_{12}).

El hecho de que las relaciones fenomenológicas sean no-lineales tienen una gran influencia en el formalismo termodinámico de esos procesos. La primera cuestión importante que supone la no-linealidad de las ecuaciones fenomenológicas es la imposibilidad de utilizar la ecuación de Gibbs en su forma clásica; NICOLIS y col. (1969) han analizado la validez de esta ecuación en sistemas fuertemente acoplados, utilizando la definición mecano-estadística introducida por PRIGOGINE (1966) para sistemas débilmente acoplados, obtienen la ecuación de balance para la entropía en sistemas arbitrarios no-uniformes, demostrando que en el intervalo lineal de los procesos irreversibles la ecuación de Gibbs se verifica plenamente mientras que, para los sistemas fuertemente acoplados aparecen términos residuales en las ecuaciones de balance, que son proporcionales a la velocidad de propagación de una cantidad mecánica en el fluido, es decir, que están más relacionadas con efectos de tipo ondulatorio que con efectos puramente disipativos o de difusión.

Por otra parte la teoría de ONSAGER no puede aplicarse a fenómenos que representan grandes desviaciones desde sus estados de

equilibrio; EDELEN (1972) ha desarrollado una teoría de la irreversibilidad no-lineal con el fin de intentar ampliar las relaciones de reciprocidad de ONSAGER para los coeficientes no-lineales.

Per tal vez, el aspecto más interesane que implica la no-linealidad de las ecuaciones fenomenológicas es la existencia de estados estacionarios de no-equilibrio, es decir, estados en los que no es mínima la producción de entropía y parecen entrar en contradicción con el Teorema de Prigogine .Es bien sabido (LAVENDA , 1978) que la formulación de PRIGOGINE del principio de mínima producción de entropía es válida sólo para pequeños desplazamientos del equilibrio, cuando las relaciones fenomenológicas son lineales.La existencia de estados estacionarios de no-equilibrio supone unos estados de organización espacio0temporales, que PRIGOGINE ha llamado recientemente "estructuras disipativas".Para estos estados el principio que predomina es el de "orden por fluctuaciones" Como han analizado LURIE y WAGENSBERG (1979) la formación de una estructura disipativa, auténticos nuevos estados físicos de la materia, requiere tres elementos fundamentales: 1) la función fundamental debe ser descrita por ecuaciones no-lineales, 2) estructuración espacio-temporal de dicha función y 3) fluctuaciones.

Según los mencionados autores, la diferencia que existe entre los estados próximos al equilibrio y los que están muy alejados de él es, que mientras que el estado que está próximo al equilibrio se ajusta a las ligaduras impuestas, con la "obsesión de acomodarse en un estado lo más próximo al equilibrio", lejos del equilibrio un sistema se reorganiza mediante la amplificación y posterior estabilización de fluctuaciones en presencia de los intensos flujos de materia y energía que el medio impone.

11.7.-MODELO DE RASTOGI Y SHABD PARA UNA INTERPRETACION MICROSCOPICA DEL COEFICIENTE NO-LINEAL L_{122} .

RASTOGI y SHABD han propuesto en 1977, un modelo que proporciona una interpretación microscópica del coeficiente no-lineal L_{122} para el transporte electrosmótico. Se considera una membrana y un líquido permeante dipolar (p.e. agua). Los dipolos en las proximidades de la interfase se encuentran fuertemente orientados, de manera que se produce la saturación dieléctrica y la densidad de carga sobre el sólido es σ_0 , siendo σ_1 y σ_2 los valores correspondientes a las capas fijas y difusas, respectivamente.

Si suponemos que la superficie de la membrana tiene una carga

fija negativa, los dipolos se orientan adecuadamente para contrarrestar esa carga, y a su vez se encuentran en la capa difusa rodeando a los iones hidroxilo e hidronio.

El potencial zeta efectivo tiene dos contribuciones, una se debe a la carga fija $\Delta\psi$ y la otra al potencial dipolar $\Delta\chi$, de manera que:

$$\zeta_{ef} = \Delta\psi + \Delta\chi \quad (96)$$

El potencial en un punto debido al dipolo es:

$$\chi = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (97)$$

donde θ es el ángulo entre el radio vector y el momento dipolar μ , y ϵ_0 es la constante dieléctrica del medio. La diferencia de potencial en el campo de dipolos viene dada por

$$\Delta\chi = \chi(\uparrow) - \chi(\downarrow) \quad (98)$$

donde $\chi(\uparrow)$ es el potencial dipolar de los dipolos orientados hacia arriba y $\chi(\downarrow)$ es el potencial debido a los dipolos orientados hacia abajo. Como el $\cos \theta = 1$ en las proximidades de la interfase, se obtiene de la ecuación (97) que la diferencia de potencial entre la capa de dipolos en las proximidades de la interfase es:

$$\Delta\chi = \mu N / 4\pi\epsilon_0 r^2 \quad (99)$$

donde N es el número total de dipolos por unidad de área en la interfase, y se define como:

$$N = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \quad (100)$$

A su vez resulta que:

$$N_{\uparrow} = N_{||} (e^{-\Delta G_c^{\circ\uparrow}/RT}) e^{-x} \quad (101)$$

$$N_{\downarrow} = N_{||} (e^{-\Delta G_c^{\circ\downarrow}/RT}) e^{-x} \quad (102)$$

donde $N_{||}$ son los lugares libres por unidad de área en la interfase, $\Delta G_c^{\circ\uparrow}$ e $\Delta G_c^{\circ\downarrow}$ son los cambios en el potencial de Gibbs asociados a la absorción de agua en los dos posibles estados de orientación. Por otra parte, x viene dada por:

$$x = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{X}}{kT} - (U_c/kT)(\theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow}) \quad (103)$$

donde U es la energía de interacción entre los dipolos, \vec{X} es la intensidad del campo eléctrico, c es el número de dipolos que interaccionarían con uno en particular, y k es la constante de Boltzmann. Debe tenerse en cuenta que no todos los dipolos c tienen la misma orientación. Una fracción θ_{\uparrow}

están hacia arriba y otra θ_{\downarrow} hacia abajo, siendo

$$\theta_{\uparrow} = N_{\uparrow}/N_T \quad \text{y} \quad \theta_{\downarrow} = N_{\downarrow}/N_T \quad (104)$$

Como resulta que

$$(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/N_T = \tanh x \quad (105)$$

$$\text{y } \tanh x = (e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x}) = x \quad \text{cuando } x \ll 1 \quad (106)$$

resulta que

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = N_T x \quad (107)$$

Considerando las ecuaciones (99) y (107) obtenemos que:

$$\Delta\chi = \mu N_T / 4\pi\epsilon_0 r^2 \left(\vec{\mu} \cdot \vec{X} / kT - \vec{\mu} \cdot \vec{X} \theta_{\uparrow} / kT - \vec{\mu} \cdot \vec{X} \theta_{\downarrow} / kT \right) \quad (108)$$

$$\text{o bien,} \quad \Delta\chi = (\mu N_T / 4\pi\epsilon_0 r^2) (\vec{\mu} \cdot \vec{X} (1-c) / kT) \quad (109)$$

ya que $\theta_{\uparrow} + \theta_{\downarrow} = 1$

Introduciendo la ecuación anterior en la (96), se obtiene que:

$$\zeta_{ef} = \Delta \psi + N_T \mu \vec{X} (1-c) / 4\pi \epsilon_0 r^2 kT \quad (110)$$

Con lo cual, podemos concluir que el campo resultante en la doble capa se debe a las cargas de la doble capa y a los dipolos absorbidos en la interfase. Teniendo en cuenta la componente y del campo eléctrico resultante, se puede escribir la ecuación de Poisson como:

$$dE_y / dy = 4\pi \rho / \epsilon_0 \quad (111)$$

siendo ρ la densidad de carga. La ecuación anterior se puede escribir como:

$$d^2 \phi / dy^2 = -4\pi \rho / \epsilon_0 \quad (112)$$

donde ϕ es el potencial en la doble capa. Cuando se aplica el campo eléctrico X , se produce la electroosmosis y la fuerza eléctrica se ve contrarrestada por la fuerza viscosa.

En el estado estacionario:

$$X \cdot \rho dy = \eta (d^2 v / dt^2) dy \quad (113)$$

donde v es la velocidad electroosmótica y η la viscosidad del medio. Introduciendo la ecuación (112) en la (113) se obtiene:

$$-\left(\vec{X}\epsilon_0/4\pi\right) d^2\vec{\phi}/dy^2 = \eta d^2\vec{v}/dy^2 \quad (114)$$

Integrando la ecuación (114) entre $y=a$ e $y=l$ la distancia del plano de deslizamiento se obtiene:

$$\vec{v} = (\epsilon_0 \vec{X}/4\pi\eta) \zeta_{ef} \quad (115)$$

Por lo tanto, el flujo de volumen a través de un capilar de radio a y longitud l será:

$$\vec{J}_V = \pi a^2 \vec{v} = (a^2 \epsilon_0 \vec{X}/4\eta) \zeta_{ef} \quad (116)$$

Sustituyendo el valor de ζ_{ef} de la ecuación (110) en (116):

$$\begin{aligned} \vec{J}_V &= a^2 \epsilon_0 / 4\eta \vec{X} (\Delta\psi + N_T \mu \cdot \vec{X} (1-c) / 4\pi \epsilon_0 r^2 kT) = \\ &= (a^2 \epsilon_0 \Delta\psi / 4\eta) \vec{X} + a^2 N_T \mu (1-c) \vec{X} (\vec{\mu} \cdot \vec{X}) / 16\pi \eta r^2 kT \end{aligned}$$

$$\vec{J}_V = (a^2 \epsilon_0 \Delta\psi / 4\eta) \vec{X} + (a^2 N_T \mu (1-c) \vec{\mu} / 16\pi r^2 \eta k) \vec{X} \cdot \vec{X} / T \quad (117)$$

Comparando esta ecuación con:

$$\vec{J}_V = L_{12} \vec{\Delta\phi} + \vec{L}_{122} (\vec{\Delta\phi} \cdot \vec{\Delta\phi}) \quad (118)$$

Resulta que:

$$L_{12} = a^2 \epsilon_0 / 4\eta l \quad (119)$$

$$\vec{L}_{122} = a^2 N_T \mu (1-c) \mu \sqrt{16 T \pi \eta r^2} k l^2 \quad (120)$$

De estas últimas expresiones se deduce, pues, que en la región lineal las propiedades electrocinéticas vienen determinadas por el potencial zeta y la contribución dipolar no es significativa. Cuando se incrementa $\Delta \phi$ la contribución dipolar al potencial zeta se hace cada vez más importante. De esta forma, la estructura de la doble capa es un factor importante en la región no-lineal.

Lo que si parece más discutible de este modelo es la afirmación de sus autores acerca de que, aún en las condiciones de fuerte acoplamiento el equilibrio local no se ve afectado, y que por lo tanto la producción de entropía obtenida a partir de la ecuación de Gibbs sigue siendo válida en un rango más amplio de lo que cabía esperar.

11.8.-VARIACION DEL COEFICIENTE ELECTROKINETICO CON EL RADIO DEL PORO. MODELO DE ANDERSON Y KOH.

La construcción de modelos microscópicos que tengan por objeto

el estudio de los coeficientes electrocinéticos en función del radio del poro, es muy reciente. Como se deduce de nuestros resultados experimentales (ver Capítulos IV y V), existe una clara contradicción entre lo que prevee la teoría clásica en relación con la dependencia anteriormente expuesta y lo que se obtiene experimentalmente. Por esta razón hemos realizado una intensa labor bibliográfica con el fin de recoger información sobre los modelos cuyo objetivo era analizar la variación de los coeficientes electrocinéticos con el radio del poro. En este sentido, pensamos que los trabajos más interesantes se deben a DRESNER (1963), RICE y WHITEHEAD (1965), ANDERSON y KOH (1967) y, relacionado con el potencial de flujo, el de CHURAYEV y DERJAGUIN (1966).

DRESNER analiza los fenómenos electrocinéticos en microcapilares de pequeña capa superficial. Para describir el flujo de fluido se utiliza la ecuación de Navier-Stokes y para los fenómenos de difusión se utilizan ecuaciones de acoplamiento lineales con los potenciales electroquímicos, por último la ecuación de Poisson sirve para obtener el campo eléctrico.

Los resultados de mayor interés que obtiene DRESNER son :
1°.-Las magnitudes electroosmóticas y el potencial de flujo aumentan cuando el radio del capilar aumenta.

2°.-El efecto electroviscoso tiene un máximo cuando el radio del capilar es de 10 Å, disminuyendo este efecto cuando el radio es mayor del valor anterior.

RICE y WHITEHEAD en 1965 estudiaron el flujo electrocinético en un capilar cilíndrico y delgado. Los resultados sólo son válidos para valores pequeños del potencial superficial, ya que se empleó la aproximación de Debye-Hückel ($\psi < 25$ mV). Sus conclusiones más interesantes son;

1.-El flujo electroosmótico aumenta cuando lo hace el $\log kr$ (siendo r el radio del poro y κ la inversa de la distancia de Debye-Hückel).

2°.-Aparece un máximo cuando kr es 2¹/₅, que supone un aumento de hasta 6 veces la viscosidad real del líquido.

ANDERSON y KOH han desarrollado un modelo que permite obtener los parámetros electrocinéticos para capilares de diferentes geometrías (circular, elíptica y cuadrada). Después de escribir las ecuaciones del transporte de momento (flujo estacionario de volumen) y de transporte iónico (corriente eléctrica estacionaria) en función de la presión aplicada y la diferencia de potencial eléctrico, se definen los coeficientes fenomenológicos, destacando fundamentalmente, el electroosmótico y otro

que multiplica a la conductividad eléctrica en el seno de la disolución, y que denominan "proporción en el aumento de la conductividad por encontrarse el líquido dentro del poro".

La sistemática utilizada por ANDERSON y KOH es la siguiente: con el fin de relacionar los parámetros electrocinéticos con las propiedades de la membrana y el líquido permeante, lo primero que se hace es postular un modelo geométrico para la membrana y a continuación resolver convenientemente las ecuaciones estáticas y dinámicas que describen el transporte en la doble capa. Generalmente se considera una estructura en paralelo de capilares circulares, y se considera el modelo de la doble capa de GOUY-CHAPMAN (capa difusa) para obtener las distribuciones de carga estática dentro de cada capilar. El perfil iónico que se obtiene así se utiliza en las expresiones clásicas para el transporte axial dentro de los capilares (de forma similar a como lo hacen los autores anteriores). Después de promediar las velocidades de transporte para toda la sección transversal de cada capilar, se pueden obtener los parámetros macroscópicos electrocinéticos. Sin embargo, y como indican sus autores, este método presenta una cierta dificultad matemática debido a las no-linealidades que se consideran en las correspondientes ecuaciones diferenciales, ya que se resuelve la

ecuación de Poisson-Boltzmann numéricamente para su intervalo no-lineal con el fin de obtener los perfiles del potencial eléctrico dentro del poro.

En resumen, se puede decir que el modelo de Gouy-Chapman para la doble capa se utiliza con el fin de obtener las variaciones espaciales en la densidad de carga, mientras que para obtener el flujo de volumen e iones dentro del poro se emplean las formas estacionarias de las ecuaciones de NAVIER-Stokes y de la conducción.

Únicamente se han considerado por parte de ANDERSON y KOH tres parámetros independientes: la dimensión del poro, la longitud de Debye-Huckel, y la densidad de carga fija en la pared del poro.

Las conclusiones más importantes que se extraen de este trabajo son las siguientes:

- 1.-Si suponemos que el poro es circular, se observa que al sobrepasar $r \cdot \kappa$ un valor de aproximadamente 4, el valor absoluto del coeficiente electroosmótico disminuye sensiblemente.
- 2.-Para valores razonables de la densidad superficial de carga, la conductividad en el poro se incrementa en un valor próximo

a cien veces la conductividad eléctrica en el seno del líquido, cuando $r \cdot \kappa \rightarrow 1$.

Sin embargo para valores de $r \cdot \kappa > 10$, prácticamente no hay aumento de la conductividad en el interior del poro (téngase en cuenta que se está hablando de un solo capilar).

3. Para un valor dado de la densidad superficial de carga se observa que el efecto electroviscoso es más grande cuando $r \cdot \kappa \rightarrow 0$ y su máximo valor es un 28%.

11.9 CONVERSION DE ENERGIA EN LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS
OSTERLE, en 1963, desarrolló una teoría termodinámica unificada del estado estacionario con el propósito de estudiar la conversión de energía en estas condiciones. La única condición que se impone a esos estados estacionarios es que no estén muy alejados del equilibrio, de forma que puedan utilizarse relaciones fenomenológicas lineales.

Para obtener el rendimiento en la conversión de energía únicamente es necesario el 1º y 2º Principio de la Termodinámica y el Teorema de Onsager.

De esta forma, se define el rendimiento de la conversión de energía como :

$$\eta = J_o X_o / J_i X_i \quad (121)$$

donde el subíndice "o" se refiere a los flujos y fuerzas de salida, es decir, generados, y el "i" a los flujos y fuerzas de entrada, es decir, aplicados.

Por otra parte, el rendimiento máximo se define como:

$$\eta_{\max.} = \left[\frac{(1+\beta)^{1/2} - 1}{(1+\beta)^{1/2} + 1} \right] \quad (122)$$

donde el parámetro β está relacionado con los coeficientes fenomenológicos de la siguiente forma:

$$\beta_f = (L_{11}L_{22}/L_{21}^2 - 1)^2 \quad (123)$$

$$\beta_e = (L_{11}L_{22}/L_{12}^2 - 1)^2 \quad (124)$$

y donde el subíndice f se refiere al potencial de flujo y el e a la electroosmosis.

Teniendo en cuenta que, $L_{11} \cdot L_{22} \gg L_{12}L_{21}$ se encuentra que:

$$\eta_{\max.} \approx \beta/4 \quad (125)$$

OSTERLE, en 1964, estimó de forma teórica el rendimiento máximo

en la conversión de energía electrocinética, obteniendo que, utilizando agua como líquido permeante y un diafragma de características conocidas, el rendimiento máximo era un 0'392 por ciento.

11.10.-ESTIMACION DEL RADIO DEL PORO Y NUMERO DE CAPILARES DE UN DIAFRAGMA POROSO.

El flujo que puede pasar a través de una membrana viene determinado en gran parte, por las propias características de la membrana. Desde este punto de vista, el radio del poro, el número y la longitud de los capilares son parámetros importantes. El tipo de estructura capilar, serie o paralelo, es también un factor importante.

Los primeros métodos que se utilizaron para estimar el radio de un poro se basaban en la medida de los flujos difusivos e hidrodinámicos. De acuerdo con la Ley de Fick, el flujo difusivo es:

$$J_{dif} = -Dn\pi r^2 \Delta C/l \quad (126)$$

donde D es el coeficiente de difusión, n el número de capilares de la membrana ; r y l son el radio medio y la longitud del capilar y ΔC es la diferencia de concentración a los dos

lados de la membrana. El flujo hidrodinámico J , de acuerdo con la Ley de Poiseuille, viene dado por:

$$J = (\pi r^4 / 8\eta l) \Delta P \quad (127)$$

donde η es la viscosidad y ΔP es la diferencia de presión entre los dos lados de la membrana.

Combinando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$r^2 = (8J / J_{dif}) (\Delta C / \Delta P) \eta D \quad (128)$$

Las magnitudes que aparecen en el segundo miembro de la ecuación (128) se pueden determinar experimentalmente y, de esta forma, se puede estimar r . KEDEM y KATCHALSKY (1961) han utilizado el flujo osmótico en lugar del hidrodinámico.

BASTOGI y col. (1968) han propuesto un método diferente para la estimación de las características geométricas de una membrana. La base de este método se encuentra en la determinación de los flujos hidrodinámicos y electroosmótico, de forma que:

$$J_{\Delta P=0} = L_{12} \Delta \phi = (\eta D \zeta r^2 / 4\eta l) \Delta \phi \quad (129)$$

en donde D es la constante dieléctrica y ζ es el potencial zeta.

$$J_{\Delta\phi=0} = L_{11}\Delta P = (n\pi r^4/8\eta l)\Delta P \quad (130)$$

dividiendo entre sí las ecuaciones (129) y (130), y despejando el radio del poro r , se obtiene que:

$$r = (2D\zeta L_{11}/\pi L_{12})^{1/2} \quad (131)$$

Los parámetros que aparecen en el radicando de la ecuación (131) se pueden determinar experimentalmente.

De acuerdo con la relación de ONSAGER, $L_{12} = L_{21}$, y se pueden utilizar las medidas de potencial de flujo para determinar el coeficiente L_{21} y de esta forma, junto con los demás parámetros de la ecuación (131), estimar el radio del poro.

Por otra parte, teniendo en cuenta la ecuación (130), se obtiene que:

$$n = (8\eta l/\pi r^4) L_{11} \quad (132)$$

de esta forma, mediante medidas de flujo hidrodinámico en

función de la presión aplicada, y conocidos los demás parámetros de la ecuación (132), se puede estimar el número de capilares de una membrana o diafragma poroso.

11.11.- ECUACIONES FENOMENOLÓGICAS CARACTERÍSTICAS DEL POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

La aplicación de la Termodinámica del no-equilibrio se debe a De GROOT y col. (1952), así como a GYARMATY y SANDOR (1966), y más recientemente a JHA y col. (1974).

Es sabido que ^{si} un sólido se mueve en el seno de un fluido por la acción de un campo gravitatorio, el potencial eléctrico que se genera entre dos puntos cualesquiera del sistema, situados a distinta altura, se denomina potencial de sedimentación.

En este caso consideramos como sistema el formado por un componente fluido y partículas sólidas que sedimentan por la acción de un campo gravitatorio de intensidad g . La conservación de la masa exige que, para todo cambio de concentración c_k del componente k , se cumpla:

$$\rho \, dc_k/dt = - \operatorname{div} \vec{J}_k \quad (133)$$

con $k=1,2,\dots$, donde $c_k = \rho_k / \rho$, siendo ρ_k la densidad del componente k y ρ la densidad total; la densidad de flujo de materia, \vec{J}_k , se suele definir respecto a la velocidad de movimiento del centro de masas, \vec{V} , es decir,

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{V}_k - \vec{V}) \quad (134)$$

siendo V_k la velocidad del componente k .

La densidad de flujo absoluto de materia, \vec{J}_k^0 , se define como

$$\vec{J}_k^0 = \rho_k \vec{V}_k \quad (135)$$

El término de producción de entropía, σ , viene dado, según De GROOT y col. por:

$$T\sigma = \sum J_k^0 X_k \quad (136)$$

expresión en la cual, las fuerzas generalizadas \vec{X}_k , cuando el sistema está bajo la influencia de un campo eléctrico y otro gravitatorio vienen dadas por,

$$\vec{X}_k = \vec{F}_k - \vec{\text{grad}} \mu_k \quad (137)$$

siendo \vec{F}_k la fuerza exterior aplicada por unidad de masa de

sustancia k y μ_k el potencial químico de dicha especie. Se tiene además que:

$$\vec{F}_k = e_k \vec{E} + \vec{g} \quad (138)$$

donde e_k es la carga de k por unidad de masa, \vec{E} es la intensidad de campo eléctrico y \vec{g} la del gravitatorio.

A temperatura y concentración constante se verifica que $(\text{grad} \mu_k)_T = v_k \text{ grad } P$, donde v_k es el volumen específico parcial del componente k . Con ello,

$$\vec{X}_k = e_k \vec{E} + \vec{g} - v_k \text{ grad } P \quad (139)$$

Finalmente, puesto que la densidad de flujo de volumen total a través de una sección dada es cero,

$$\sum v_k \vec{J}_k^0 = 0 \quad (140)$$

se tiene que, para un sistema con dos componentes, la expresión que se obtiene para el término de producción de entropía es,

$$T \sigma = \vec{J}_1^0 \cdot (e_1 \vec{E} + (1 - v_1/v_2) \vec{g}) \quad (141)$$

donde el subíndice 1 se refiere a las partículas sólidas y el 2 al medio fluido.

Con esta expresión, se pueden definir la densidad de corriente eléctrica, I y de flujo de materia, J como,

$$I = e_1 J_1^0 \quad (142)$$

$$J = J_1^0 (1 - v_1/v_2) \quad (143)$$

siendo las correspondientes fuerzas generalizadas, \vec{E} y \vec{g} , respectivamente.

Así pues, las ecuaciones fenomenológicas lineales para este proceso pueden escribirse así:

$$I = L_{11} E + L_{12} g \quad (144)$$

$$J = L_{21} E + L_{22} g \quad (145)$$

El coeficiente L_{11} representa la conductividad eléctrica del sistema, el L_{22} la velocidad de sedimentación en cortocircuito. A partir de (144) se tiene que:

$$L_{11} = (I/E)_{g=0} \quad (146)$$

$$L_{22} = (J/g)_{E=0} \quad (147)$$

El potencial de sedimentación se define como el campo eléctrico por unidad de fuerza gravitatoria en el estado estacionario en el que I es cero; según esta definición, se tiene, de (144)

$$(E/g)_{I=0} = -L_{12}/L_{11} \quad (148)$$

expresión que permite obtener el coeficiente L_{12} , conectado con la sedimentación. Por otra parte, el campo eléctrico creado durante la sedimentación, E , está relacionado con el potencial de sedimentación, $\Delta \phi$ por

$$E = \Delta \phi / l \quad (149)$$

siendo l la distancia entre los electrodos; así pues,

$$L_{12} = - (\Delta \phi / l \cdot g)_{I=0} L_{11} \quad (150)$$

Por otra parte, de acuerdo con la teoría clásica de los procesos electrocinéticos, el coeficiente L_{12} está relacionado con el potencial ζ por la expresión:

$$L_{12} = D\zeta n / 4\pi\eta V \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1 (1 - \rho_2 / \rho_1) \quad (151)$$

donde D es la constante dieléctrica del medio, η su viscosidad, r el radio de la partícula, n el número de partículas entre los electrodos, V el volumen entre electrodos, ρ_1 la densidad de las partículas sólidas y ρ_2 la densidad del medio. La importancia de esta expresión estriba en relacionar parámetros del tipo termodinámico, como L_{12} , con parámetros, como el potencial zeta, cuyo cálculo se basa en admitir determinados modelos estructurales.

Si llamamos M al término $(\frac{4}{3}\pi r^3 / V) n \rho_1$, resulta:

$$L_{12} = D\zeta / 4\pi\eta \cdot M(1 - \rho_2 / \rho_1) \quad (152)$$

o bien,

$$L_{12} / M = D\zeta / 4\pi\eta (1 - \rho_2 / \rho_1) \quad (153)$$

L_{12} / M es, evidentemente, un coeficiente fenomenológico, de

carácter intensivo, que permite caracterizar la sedimentación con independencia de las características geométricas de la célula utilizada. Su uso es, por tanto, el más adecuado para correlacionar los resultados obtenidos por diferentes investigadores y en esta Memoria se utilizará sistemáticamente.

II.12.-ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE MODELOS PROPUESTOS PARA EL ESTUDIO DEL POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

La primera estimación teórica del potencial de sedimentación (o efecto DORN) se debe a SMOLUCHOWSKI (1921), quien obtuvo que el campo eléctrico creado cuando una suspensión de partículas sólidas sedimentan en un medio líquido viene dada por :

$$E = \frac{\epsilon \zeta g \Delta n a^3}{3 \lambda \eta} \quad (154)$$

donde a es el radio de las partículas, λ es la conductividad eléctrica y η su viscosidad, n es el número de partículas por unidad de volumen y Δ es la diferencia entre las densidades del electrolito y el sólido, y g la aceleración de la gravedad. La única limitación que impone esta fórmula es que el radio de la partícula tiene que ser mucho mayor que el espesor de la doble capa eléctrica que la rodea.

Posteriormente, en 1935, HERMANS obtuvo la ecuación:

$$E = 7\epsilon\zeta g \Delta n a^3 (\sum n_i z_i^2 \omega_i^{-1}) / 36\eta (\sum n_i e z_i^2)^2 \quad (155)$$

donde z_i es la valencia de los iones de tipo i y ω_i su movilidad; $(-e)$ es la carga electrónica y n_i es la concentración de iones del tipo i en un punto de la suspensión suficientemente alejado de la partícula como para estar fuera de su atmósfera iónica.

Si todos los iones tienen la misma movilidad, la ecuación de HERMANS sólo se diferencia de la de Smoluchowski en un factor de $7/12$.

Smoluchowski también estudió la reducción de la velocidad de sedimentación como consecuencia del campo eléctrico creado en la sedimentación de las partículas sólidas. Supongamos que hay una sola partícula esférica cayendo estacionariamente en un gran volumen de un electrolito de composición uniforme. Si U_0 es la velocidad estacionaria de caída cuando la partícula no está cargada, y U la velocidad estacionaria cuando la partícula tiene una carga superficial uniforme, de manera que posee un determinado potencial zeta, U_0 y U están relacionadas por la ecuación,

$$U_0 = U \left(1 + \frac{1}{\eta \lambda} \left(\frac{e \zeta}{4 \pi a} \right)^2 \right) \quad (156)$$

También, para poder aplicar esta ecuación, el radio de la partícula debe ser mucho mayor que el grosor de la doble capa.

BOOTH (1954) ha analizado el potencial de sedimentación y la reducción en la velocidad de sedimentación para una sola partícula sin restringir su tamaño. Para determinar la distribución de potencial en las proximidades de la partícula, BOOTH hace un cierto número de suposiciones sobre las condiciones que tienen que cumplirse en las cercanías de la interfase: incompresibilidad del electrolito y uniformidad de su constante dieléctrica y movilidad iónica en la inmediata proximidad de la superficie del sólido, no conducción superficial, ni variación en la carga superficial, así como que no exista una apreciable conducción a través de la partícula. Con estas suposiciones BOOTH encontró que, salvo para una región muy próxima a la superficie, el potencial en el electrolito es equivalente al que crearía un dipolo centrado en la partícula con su eje vertical. De esta forma el momento dipolar efectivo μ se puede expresar como un desarrollo en serie de potencias de Q , siendo Q la carga total sobre la

partícula, o en forma similar, en series de potencias del potencial zeta de la interfase:

$$\mu = \sum_{v=1}^{\infty} a_v Q^v = \sum_{v=1}^{\infty} b_v (e\zeta/KT)^v \quad (157)$$

Los coeficientes a_v y b_v son funciones muy complicadas de las concentraciones y movilidades iónicas. Obtenidos los dos primeros términos a_1 , a_2 y b_1 , b_2 de los desarrollos en serie, los resultados que se logran tienen aplicación práctica cuando la suma de todos los términos de orden mayor al segundo sean despreciables respecto a la suma de los dos primeros.

El campo dipolar que se produce como consecuencia de las desviaciones de las concentraciones iónicas ^{respecto} de sus valores en el equilibrio, modifica la velocidad de sedimentación de dos formas. Primera: hay una fuerza adicional sobre la esfera debido a la interacción electrostática directa entre los iones libres y la carga superficial. Segunda: el flujo alrededor de la partícula se ve modificado por el efecto anterior y, como consecuencia, se altera la fuerza causada por las tensiones superficiales. Los dos efectos actúan en direcciones opuestas y el resultado neto es una pequeña reducción de la

velocidad de sedimentación. En resumen, esta reducción es consecuencia de la pérdida de simetría de la doble capa, y físicamente es un efecto muy similar al de relajación que tiene lugar en la electroforesis.

Como ocurre con el momento dipolar, la velocidad de sedimentación puede desarrollarse en series de potencias de Q o ζ :

$$U = U_0 \left(1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} c_{\nu} Q^{\nu} \right) = U_0 \left(1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} d_{\nu} (e\zeta/kT)^{\nu} \right) \quad (158)$$

U es la velocidad de sedimentación para una carga Q o potencial zeta, y U_0 es la velocidad cuando la carga, o el potencial, es 0. De nuevo, el problema a resolver respecto a la reducción de la velocidad de sedimentación es obtener los dos primeros términos del desarrollo en serie (c_1 , c_2 y d_1 , d_2).

Cuando es una suspensión de partículas la que sedimenta, y no sólo una, es necesario tener en cuenta los **efectos** que ejercen los movimientos y campos de todas ellas sobre una en concreto. El comportamiento de la suspensión depende materialmente de dos magnitudes relativas, del grosor de la doble capa al tamaño de una sola partícula, si las otras partículas no

estuvieran presentes, y de la separación media entre aquellas. El caso más simple se presenta cuando el grosor de la doble capa es mucho más grande que la separación entre las partículas; es, sencillamente, el caso de un electrolito normal. Cuando el grosor de la doble capa es pequeño comparado con la separación media, se reduce bajo unas condiciones apropiadas, a los resultados encontrados por SMOLUCHOWSKI.

SENGUPTA (1968) ha realizado algunas estimaciones numéricas sobre la reducción en la velocidad de sedimentación aplicando el modelo teórico de BOOTH.

TREMAINE y LAUFFER (1960) realizaron una comprobación experimental del efecto de la carga en la sedimentación de un virus de forma esférica y relativamente estable. La conclusión, tal vez, más interesante es que la teoría de BOOTH subestima este efecto, cuando se trata de una suspensión de partículas que sedimentan.

Más recientemente LEVINE y col. (1976) han desarrollado un modelo que permite analizar el potencial de sedimentación en un sistema con muchas partículas. La teoría queda limitada a pequeños potenciales superficiales (en el rango lineal de

Debye-Hückel) y para valores de $\kappa a \gtrsim 10$, donde a es el radio de la partícula y κ^{-1} es el grosor de la doble capa. La célula modelo utilizada para calcular el momento dipolar inducido y a partir de él el campo eléctrico de la sedimentación, es suponer que cada partícula está rodeada por una capa difusa que es una hipotética capa concéntrica de electrolito, y que contiene suficiente número de iones como para neutralizar la carga superficial y posee un radio tal que todas las células llenan el volumen total de la suspensión.

Las predicciones formuladas en este trabajo para el momento dipolar inducido, el campo eléctrico en el efecto Dorn, y la velocidad de sedimentación, para una suspensión homogénea de esferas idénticamente cargadas, se aproximan a las clásicas de SMOLUCHOWSKI cuando el sistema es diluido y $\kappa \cdot a \rightarrow \infty$.

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

III. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

III.1. MATERIALES.

III.1.1. MINERALES

En esta investigación se han utilizado como materiales: vidrio Pirex, unos cristales seleccionados de cuarzo de Sierra Albarrama (Córdoba) y otros de fluorita de Sierra Nevada (Granada).

El vidrio Pirex es el fabricado por Sovirel con el número de marca S 723-01. Su composición química es la siguiente:

- 80% sílice, SiO_2 .
- 13% Anhídrido bórico, B_2O_3 .
- 2'25% Alúmina, Al_2O_3 .
- 0'05% Oxido férrico, Fe_2O_3 .
- 1'15% Oxido de potasio, K_2O .
- 3'5% Oxido de sodio, Na_2O .

Su densidad es de 2'23 g/cc. Este vidrio en forma de barras huecas, fué molido a mano en un mortero de hierro, obteniendo así la gama de tamaños deseada. Luego fué tamizado por medio de un vibrador "Cisa" y un conjunto de tamices, recogándose las siguientes fracciones: 20-40, 40-60, 60-80, 80-100, 100-150, 150-200, 200-250 μm , que se utilizaron en las determinaciones de potencial de sedimentación y las fracciones entre 150-200,

250-300, 300-500 μm , que se emplearon en las experiencias de electroósmosis y en las medidas de potencial de flujo. Sucesivamente, estas fracciones se pasaron repetidas veces ante los polos de un electroimán de gran intensidad de campo magnético con el objetivo de eliminar las briznas de hierro que se originaron como consecuencia de la molturación. Posteriormente se trató, con una disolución diluida de ClH (1%), cada una de las fracciones, dejándose en reposo durante 24 horas. A continuación se lavó repetidas veces, hasta comprobar que el agua de lavado tenía la misma conductividad que la utilizada inicialmente. Por último, estas fracciones, se secaron a 100°C en una estufa eléctrica, quedando así listas para su ulterior utilización.

El cuarzo utilizado procede de muestras escogidas con un alto contenido de este mineral. Su origen es una formación pegmatítica y a simple vista se observan inclusiones de otras especies, como turmalina y micas (muscovita, biotita). El tratamiento con ácido clorhídrico no produjo efervescencia por lo que se desechó la posibilidad de que hubiese calcita.

Después de una primera molturación se seleccionaron a mano los cristales más puros de cuarzo. El tratamiento posterior fué idéntico al realizado con el vidrio Pirex, aunque en este

caso, dada la dureza del cuarzo, las briznas de hierro producidas en la molturación fueron mayores y hubo necesidad de repetir varias veces el paso del cuarzo triturado ante los polos del electroimán. Una pequeña cantidad de muestra representativa fué triturada en un mortero de ágata hasta un tamaño menor de 20 μm y sirvió para los análisis de difracción, fluorescencia de Rayos X y absorción atómica que se le hicieron.

Los resultados obtenidos indican que el cuarzo utilizado tiene la siguiente composición:

- 95'5% de Sílice, SiO_2 .
- 1% de Oxido de aluminio, Al_2O_3 .
- 0'13% de oxido férrico, Fe_2O_3 .
- 0'25% de Oxido cálcico, CaO .
- 0'04% de Oxido de magnesio, MgO .
- 2'0% de Oxido de sodio, Na_2O .
- 0'32% de Oxido de potasio, K_2O .

Estos resultados demuestran palpablemente la pureza del cuarzo empleado en esta investigación.

La fluorita utilizada en este trabajo es de origen sedimentario y procede de Sierra Nevada. Fué sometida al mismo tratamien-

to (molturación, lavado ligeramente ácido, lavado con agua, y secado a 100°C) que los dos componentes anteriores. Los cristales de fluorita han sido seleccionados a mano y separados en la medida de lo posible del cuarzo que le acompañaba, con objeto de trabajar con la especie mineral pura. Los análisis de difracción de Rayos X sobre muestras de fluorita al tamaño de 1 μm y con radiación $\text{CuK}\alpha$ indican que este mineral empleado por nosotros es de una pureza muy elevada, ya que sólo se han obtenido los picos característicos del compuesto F_2Ca únicamente aparece como impureza minoritaria la clorita a 13'58 Å. Sepuede concluir, por tanto, que la riqueza de nuestra fluorita es muy cercana al 100%.

III.1.2. LIQUIDOS UTILIZADOS: CARACTERISTICAS.

El agua que se ha utilizado, fué sometida a un proceso de desionización, haciéndola pasar a través de un desionizador Seta del tipo D/4000; de esta forma la conductividad específica era siempre muy próxima a $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, con un pH natural próximo a 6'0.

Todos los reactivos químicos usados en este trabajo son de alto grado de pureza, suministrados por la casa Merck.

Los líquidos dieléctricos utilizados corresponden a la serie de los alcoholes alifáticos: metanol (CH_3OH), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), e isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOH CH}_3$). Todos ellos son de un alto grado de pureza, y nunca se ha utilizado una misma cantidad de alcohol dos veces o más, con el fin de no introducir impurezas.

El objetivo de utilizar esta serie homóloga es el de analizar el efecto de la cadena hidrocarbonada y la posición del grupo funcional $-\text{OH}$ sobre el valor de los coeficientes fenomenológicos; además, como se observa en la Tabla III, el valor del cociente D/η (constante dieléctrica/viscosidad) para estos alcoholes es relativamente pequeño, lo cual implica, de acuerdo con la ecuación (11.62), que los efectos electrocinéticos se den también en pequeña cuantía. Esta es la principal razón por la que en la literatura científica no se citan experiencias similares, empleándose generalmente líquidos dieléctricos de mayor relación D/η .

La composición de estos alcoholes, suministrados por Carlo Erba y obtenida por cromatografía de gases es:

Alcoholes	METANOL %	ETANOL %	ISOPROPILICO %
Grado de pureza			
mínima	99'9 %	99'5%	99'5%

Densidad (g/cm³)

(20°/4°)0'7919±0'0002...0'7916±0'0003...0'785±0'001

En las experiencias realizadas con fluorita como sustrato sólido, se ha utilizado acetona como medio líquido en contacto con el anterior. Las características de la acetona suministrada por Carlo Erba son:

ACETONA %

Densidad (20°/4°) (g/cm³)0'791±0'001

Grado de pureza mínima..... 99'8

Resistividad mínima (MΩ.cm)..... 2

Acidos libres, máximo..... 0'002 (CH₃COOH)

Bases libres, máximo.....0'0002 (NH₃)

Restos evaporables, máximo.....0'0005

Reducción con MnO₄K(O), máximo.....0'0002 (15^m)

Alcohol metílico (CH₃OH), máximo.....0'05

Aldehido (HCHO), máximo.....0'002

Fosforo total (P), máximo.....0'0001

H₂O , máxima0'2

Metales pesados.....0'0001

Otros metales.....0'000146

Acidos libres			
y máximos	0'002%	0'002%	0'00075%
	(HCOOH)	(CH ₃ COOH)	(C ₂ H ₅ COOH)
Bases libres,			
máximos	0'0001%	0'0001%	0'00017%
	(NH ₃)	(NH ₃)	(NH ₃)
Residuos			
evaporables	0'001%	0'001%	0'001%
Agua máxima	0'05%	0'5%	0'2%
Metanol, máximo		0'01%	
Metales pesados	0'00005%	0'00001%	0'00001%
	(Pb)	(Pb)	
Isopropilico,			
máximo		0'003%	
Etílico, máximo	0'02%		
Reducción por			
MnO ₄ k(0)	0'0003%(5 ^m)	0'0003%(5 ^m)	0'0005%(10 ^m)
Cu	0'00001%	0'00001%	0'00001%
Ni	0'00001%	0'00001%	0'00001%
Compuestos carbo-			
nílicos (CO)	0'0005%	0'0005%	0'002%
Fe		0'00002%	
Zn		0'00001%	

De esta manera se evita la perturbación sobre el fenómeno electrocinético, debida a la solubilidad no despreciable de la fluorita en medios polares.

Es bien sabido, además, que el potencial eléctrico de la interfase fluorita/agua es pequeño (GONZALEZ CABALLERO, 1975). Por esta razón hemos descartado la utilización de alcoholes con este mineral, lo que supondría situarse en condiciones más desfavorables (cociente D/η más pequeño) para la experimentación en cualquier efecto electrocinético, y hemos elegido la acetona como medio líquido con una relación D/η cercana a la del agua (Tabla III).

Tabla III.-Valores de la constante dieléctrica, D , viscosidad absoluta, η , y su cociente, D/η , para los líquidos utilizados, a 20°C.

	D	η (cp.)	$D/\eta \cdot 10^{-2}$ (poise)
METANOL	33'64	0'623	55'65
ETANOL	24'375	1'200	20'31
ISOPROPILICO	19'65	2'86	6'87 (15°C)
ACETONA	20'70	0'337	65'51
AGUA	81'95	1'139	71'95

III.L.3.-INSTRUMENTOS DE MEDIDA.

La diferencia de potencial eléctrico que se genera en las experiencias de sedimentación, así como en el paso del líquido a través del diafragma poroso (potencial de flujo), fué medida con un multímetro digital TEKELEC MICRODIGIT Te.923-3^{1/2}, con una impedancia de entrada $> 10^{10} \Omega$ en las escalas de 0'1, 1, 10 voltios; este elevado valor en la impedancia de entrada hace que la condición $I=0$ para la medida de los potenciales de flujo y sedimentación se cumpla con mucha aproximación.

Los registros gráficos realizados en las experiencias de sedimentación (ver III.2.5) se efectuaron con un registrador Bryans modelo 2700 (K). La termostatización de la columna de sedimentación se efectuó por agua procedente de una cuba, cuya temperatura estaba controlada por un termostato de inmersión "Selecta-Termotronic" S-339, que permite una variación máxima de $\pm 0'05^{\circ}\text{C}$.

Los controles de temperaturas en todas las experiencias se han realizado mediante sondas termométricas de Pt, conectadas a un termómetro digital Crison 616 N/3 de precisión $\pm 0'05^{\circ}\text{C}$.

La resistencia eléctrica de los diafragmas porosos se midió con un puente de resistencias Philips GM 4249 que puede funcionar a 50 y 1000 Hz y un intervalo de medida de 0'5 Ω a 10 M Ω . Para la medida de resistencias mayores, de 10 M Ω , se utilizó el electrómetro PAR-Modelo 136.

Para la obtención de los potenciales eléctricos que se aplican al diafragma poroso en las experiencias de electroósmosis se utilizó una Fuente de Alimentación Operacional (F.A.O.) Kepco 1000 cuyas características son:

<u>SALIDA</u>	<u>D.C.</u>	<u>IMPEDANCIA</u>	<u>SALIDA</u>	<u>VELOCIDAD DE VARIACION</u>
VOLTS	MILIAP.	OHMS OC	INDUCTAN.	VOLTS/ μ s
0-1000	0-20	5'0	1 mH	1'0

Esta fuente funciona con una gran velocidad de respuesta en el voltaje o corriente de salida. Dicho modelo representa la combinación de una fuente de alimentación de corriente continua y un uniterminal amplificador operacional de potencia en una configuración inversora.

La F.A.O. Kepco tiene la ventaja de dar una intensidad de

salida baja, dado que está estabilizada electrónicamente, funcionando como una fuente de tensión y corriente constante.

La Fuente Kepco se utiliza como fuente de alimentación operacional, usando la fuente interna de referencia y una adecuada resistencia de entrada R_i que debe obtenerse de acuerdo con la ecuación:

$$-E_0 = E_r \frac{R_f}{R_i}$$

Como $E_r = 6.2$ v y $r_f = 1$ M Ω , el valor de R_i para obtener un determinado valor de E_0 será:

$$R_i = 6.2 \frac{1 \cdot 10^6}{E_0}$$

Para la obtención de cada R_i se ha utilizado una Resistencia de Decadas Yew tipo 2786 RV-61 modelo de 6 décadas que permite un intervalo de resistencia 0.1 Ω - 111.111 Ω en un margen de temperaturas de 15~30°C. Las características se dan en la Tabla III.2.

TABLA III.2.

ERROR DE LA RESISTENCIA D.C.	0'1 Ω	\pm 3%
(incluyendo la resistencia residual)	1 Ω	\pm 1%
	10 "	\pm 0'3%
	100 "	\pm 0'15%
	1000 "	\pm 0'05%
	10000 "	\pm 0'1%
<hr/>		
RESISTENCIA RESIDUAL		20 m Ω
<hr/>		
VARIACION DE LA RESISTENCIA RESIDUAL		\pm m Ω (cada dial)
<hr/>		
INDUCTANCIA RESIDUAL		1'0 μ H
<hr/>		
CAPACIDAD PARASITA		85 pF
<hr/>		
CAPACIDAD PARASITA NO CONTRARRESTABLE		70 pF
<hr/>		

La Resistencia de Décadas se substituyó por un potenciómetro variable de 1 M Ω cuando la tensión de salida se deseaba que fuera inferior a 50 V.

La medida del tiempo del flujo en las experiencias de determinación de flujo electroósmótico e hidrodinámico se realizó con un reloj digital con patrón de cuarzo, diseñado y construido en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de Granada. La descripción de sus características ha sido hecha por González-Caballero (1974).

El flujo de volumen en estas experiencias, se determinó con ayuda de unos elementos medidores constituidos por pipetas graduadas Afora clase A de $(2'00 \pm 0'01)$ y de $(1'00 \pm 0'01)$ cm^3 .

Para la medida de alturas se utilizó un catetómetro de precisión TOOL-INSTRUMENT con una precisión de $\pm 0'01$ mm.

La conductancia específica de las distintas disoluciones se midió con un conductímetro Radiometer Tipo CDM 2e (J).

III.2.-METODOS EXPERIMENTALES.

El conjunto de experiencias utilizadas en este trabajo implican la medida de una de las siguientes magnitudes:

- Potencial de flujo.
- Flujo hidrodinámico.
- Flujo electroosmótico.
- Presión electroosmótica.
- Potencial de sedimentación.

Excepto en el método de medida del potencial de sedimentación, donde la fase sólida se mueve en el seno de la fase líquida por causa de la acción de la gravedad, en todos los demás casos, la fase sólida está inmóvil, contenida dentro de una célula, entre dos electrodos metálicos, formando un tabique o diafragma poroso. A su través circula el medio líquido, originándose, en función de las circunstancias exteriores impuestas al sistema, una serie de diversos fenómenos, objeto de consideración en este trabajo. El sistema a estudiar en estos cuatro primeros casos es, por tanto, el mismo, y es tal la importancia de su correcta caracterización, que hemos dedicado una gran atención para conseguir un diseño de célula

de medida con diafragmas porosos lo más versátil posible, y con grandes posibilidades en su manipulación. En el primer apartado de este capítulo vamos a desarrollar más ampliamente esta cuestión. En otro orden de cosas, se ha tenido especial cuidado en que todos los aparatos de vidrio que constituyen las células de medida, estuvieran meticulosamente limpios, empleando para ello mezcla crómica y gran cantidad de lavados con agua hasta comprobar, como siempre, que el agua resultante del lavado tuviera igual conductividad específica que la inicial.

Por otra parte, y dado el carácter disolvente de los líquidos orgánicos utilizados, se ha evitado la presencia de grasa en las llaves de los dispositivos experimentales.

III.2.1.-CONSIDERACIONES SOBRE EL DISEÑO DE UNA CELULA DE MEDIDA CON ELECTRODOS MOVILES.(DIAFRAGMA POROSO DE ESPESOR VARIABLE).

Haciendo una revisión histórica de los procesos electrocinéticos encontramos que los primeros trabajos realizados, tanto de electroosmosis como de potencial de flujo, se llevaron a

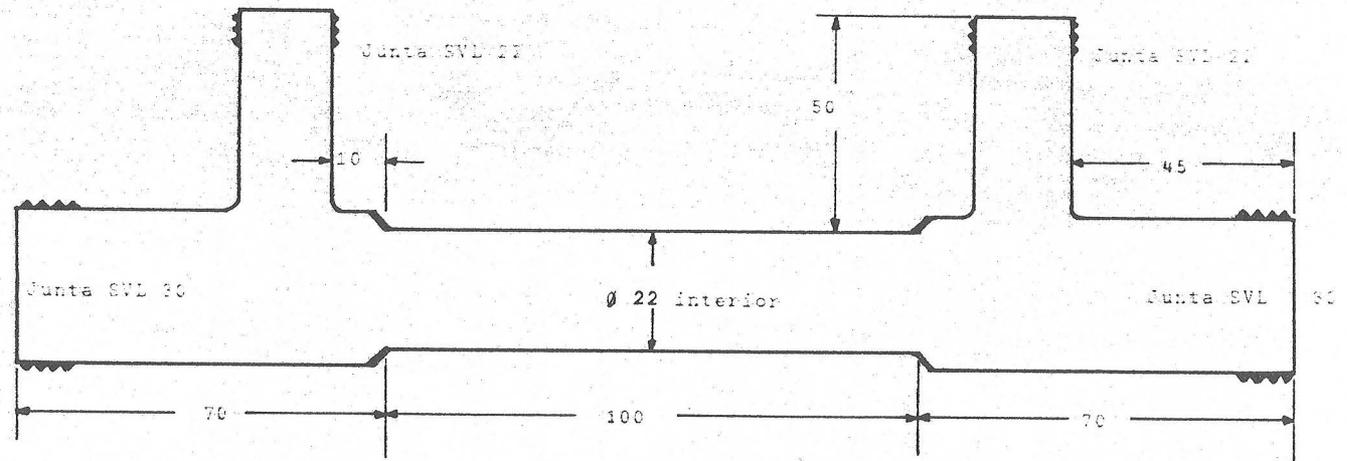
a cabo con capilares de vidrio (Pirex o Jena) -WOOD (1946), RUTGERS (1952), (1945), (1940)-. Esta circunstancia restringía necesariamente el campo de aplicación de estas técnicas que tenían por objeto caracterizar eléctricamente la interfase sólido-líquido. La dificultad que supone construir capilares de otros materiales y la imposibilidad de estudiar otros sistemas como los biológicos o las membranas cambiadores de iones fué, lo que impulsó a algunos investigadores - GRIGOROV y LEIBOWICH (1950) FUERSTENAU (1956), DOUGLAS-WALTER (1950), DOBIAS-SPURNY (1959)-, a desarrollar un dispositivo que permitiera un más amplio espectro de utilización.

Se deben a I. PRIGOGINE y a De GROOT (1952) los primeros desarrollos teóricos dentro de la Termodinámica de Procesos Irreversibles que, a pesar de ser tan recientes, comienzan ya a conocerse como teoría clásica (LAVENDA, 1978).

El estudio de los procesos electrocinéticos desde un punto de vista termodinámico irreversible fué abordado casi simultáneamente por LORENZ (1952) y DEGROOT-MAZUR (1951), deduciendo estos autores las ecuaciones fenomenológicas de estos procesos. La determinación experimental de los coeficientes

Fig. 1

CELUBA PARA ELECTROSCOPOS.
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA (GRANATA)



COTAS en milímetros

fenomenológicos, así como la verificación de las relaciones de reciprocidad de ONSAGER (1931), fué el siguiente paso que algunos investigadores abordaron. Destacamos los trabajos experimentales de LORENZ (1952), COOKE (1965), RASTOGI (1966), BLOKHRA (1967) y SRIVASTAVA (1966). La mayor parte de los trabajos realizados por estos investigadores tienen por objeto la determinación de los coeficientes electroosmóticos, siendo menor el número de trabajos que se refieren a la determinación de los coeficientes fenomenológicos relacionados con el potencial de flujo -RASTOGI (1966), BLOKHRA (1977)-.

La membrana o diafragma poroso más utilizado consistía en un disco de vidrio Pirex-sinterizado de porosidad conocida y espesor fijo -RASTOGI (1966), BLOKHRA (1974)-. Tan sólo sistemas tales como: acetato de celulosa-agua -SRIVASTAVA-JAIN (1975)-, colodion-agua (SRIVASTAVA-JAIN, 1978) y caolín-agua (SRIVASTAVA-AVASTHI, 1972), constituyen excepciones dentro de las membranas no-cambiadoras de iones. Si bien es cierto que tales sistemas tienen características geométricas totalmente rígidas, siendo baja la reproducibilidad conseguida en la experiencias con dichos sistemas y frecuentes los efectos perturbadores en los electrodos -LORENZ (1952), RASTOGI-JHA (1966), SRIVASTAVA-JAIN (1975), SRIVASTAVA-JAIN-UPADHYAY (1978), SRIVASTAVA-AVASTHI (1972)-.

La determinación de los coeficientes fenomenológicos característicos de los procesos electrocinéticos (electro-ósmosis y potencial de flujo) en diafragmas porosos, cuyo espesor y radio de poro se puede variar, son muy escasos, siendo LORENZ (1952) y COOKE (1965), los únicos que no utilizan un disco de vidrio Pirex-sinterizado. El primero compone un diafragma de cuarzo triturado y vidrio Pirex sinterizado, y el segundo, utilizando una célula de lucita y aplicando tensiones eléctricas que varían sinusoidalmente, estudia los efectos electrocinéticos a través de un diafragma de vidrio Pirex o Vycor.

HADERMANN (1974) ha empleado recientemente γ -alúmina como elemento poroso formador del diafragma, pero su trabajo se orienta más hacia la determinación del potencial zeta de aquel mineral con 2-propanol, que a la obtención de los coeficientes fenomenológicos. De todo lo anterior cabe concluir lo siguiente:

1°.-Dentro de la investigación de los procesos electrocinéticos se hace necesario el diseño y construcción de una célula que permita trabajar con cualquier especie mineral o no, con sólo la condición de que se pueda triturar a un tamaño determinado.

2°.-Este dispositivo debe proporcionar unos valores de medida con gran reproducibilidad, y mantener las características estructurales del diafragma constantes, ya que como sabemos los coeficientes fenomenológicos son funciones muy sensibles del poro (RASTOGI, 1969).

3°.-De la revisión bibliográfica llevada a cabo se desprende que: la dependencia de los coeficientes fenomenológicos, con el espesor y radio del poro del diafragma, no ha sido analizada. Dicho análisis obliga a la construcción de una célula de electrodos móviles, que permita a su vez la utilización de partículas de distinto tamaño.

4°.-Por último, el método de medida óptimo es aquel que con el mínimo de dispositivos experimentales suministra la máxima información. Por esta razón, la célula diseñada en este trabajo permite, junto con los demás accesorios, determinar los coeficientes L_{11} , L_{12} , L_{112} y L_{122} sin necesidad de modificar el dispositivo.

La célula de electrodos móviles usada en esta investigación cumple con los requisitos anteriormente expuestos y, como puede verse en la figura 1, consta de: un tubo central

cilíndrico, cuyo diámetro interior es de 22 mm. y que presenta a todo lo largo una gran uniformidad. Este tubo central permite que en su interior se deslicen dos émbolos de nylon, que como puede verse en la figura 1 poseen 6 perforaciones laterales para facilitar el paso del líquido; en uno de los extremos de los émbolos se colocan dos discos de platino de 20 mm. de diámetro y 0'2 mm. de espesor, en cuyas superficies se han hecho agujeros de 0'15 mm. de diámetro, conectándose al exterior por medio de un hilo de platino de 0'5 mm. de diámetro. Las uniones, tanto laterales con los émbolos como superiores con los demás accesorios (como puede verse en el esquema global), se realizan con juntas roscadas SVL 30 y 22 que aseguran, entre 10^{-3} mm Hg y 3 Kp/cm^2 de presión, un carácter estanco.

III.2.2.-DETERMINACION DE POTENCIALES DE FLUJO.

III.2.2.1.-DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El dispositivo experimental utilizado en las experiencias de medida de potencial de flujo ha sido construido íntegramente en el taller de Mecánica del Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias de Granada y en el taller de vidrio de dicha Facultad. En esencia, el dispositivo

es idéntico al descrito por GONZALEZ CABALLERO (1974), salvo la célula de medida propiamente dicha, que contiene el diafragma poroso, que ha sido diseñada expresamente para este trabajo.

El dispositivo de medida del potencial de flujo consta:

- a) De la célula de medida que contiene al diafragma;
- b) Circuito de conducción y almacenamiento del gas.
- c) Instrumentación eléctrica

El conjunto se muestra en la figura II . Su descripción es la que sigue: por medio de juntas roscadas SVL-22, la célula se une a dos recipientes de 500 cc (B), construidos en vidrio. Estos recipientes tienen unas tubuladuras laterales (N) que permiten comparar fácilmente los niveles del líquido dentro de los recipientes.

Para empujar al líquido, se utilizó nitrógeno N 47 al que previamente se le hizo pasar por los frascos lavadores F y G, que contienen una disolución diluida de sosa y agua destilada, respectivamente. El fin que se persigue al pasar el gas por estos frascos es eliminar las pequeñas cantidades de CO_2 que pudiera contener el nitrógeno, y que de no ser

extraídas podrían modificar la conductividad del medio líquido y, consecuentemente, las propiedades electrocinéticas del sistema en estudio. Por medio de las llaves I y C (llaves de gas de tres vías) se hace pasar el gas hacia los recipientes B, conectándose a su vez con un manómetro de mercurio en U; estas llaves permiten invertir el sentido de paso del líquido a través del diafragma poroso, y mediante I puede conectarse con el exterior todo el sistema, manteniéndose la presión existente en un gran recipiente de 10 litros (H).

Los recipientes (B), por último, poseen unas juntas rosca-
das que sirven para colocar una sonda termométrica en uno
de ellos y un embudo cilíndrico para adicionar las disolucio-
nes en el otro.

III.2.2.2.-METODO OPERATIVO.

Para que los valores del flujo de volumen y potencial de
flujo tengan una buena reproducibilidad, el diafragma poroso
debe prepararse convenientemente, es decir, para un mismo
espesor debe añadirse la misma cantidad de material tritura-
do. Las cantidades son: 3 g para un espesor de 0'50 cm ,
6 g para 1'00 cm , 9 g para 1'50 cm y 12 g para 2'00cm.

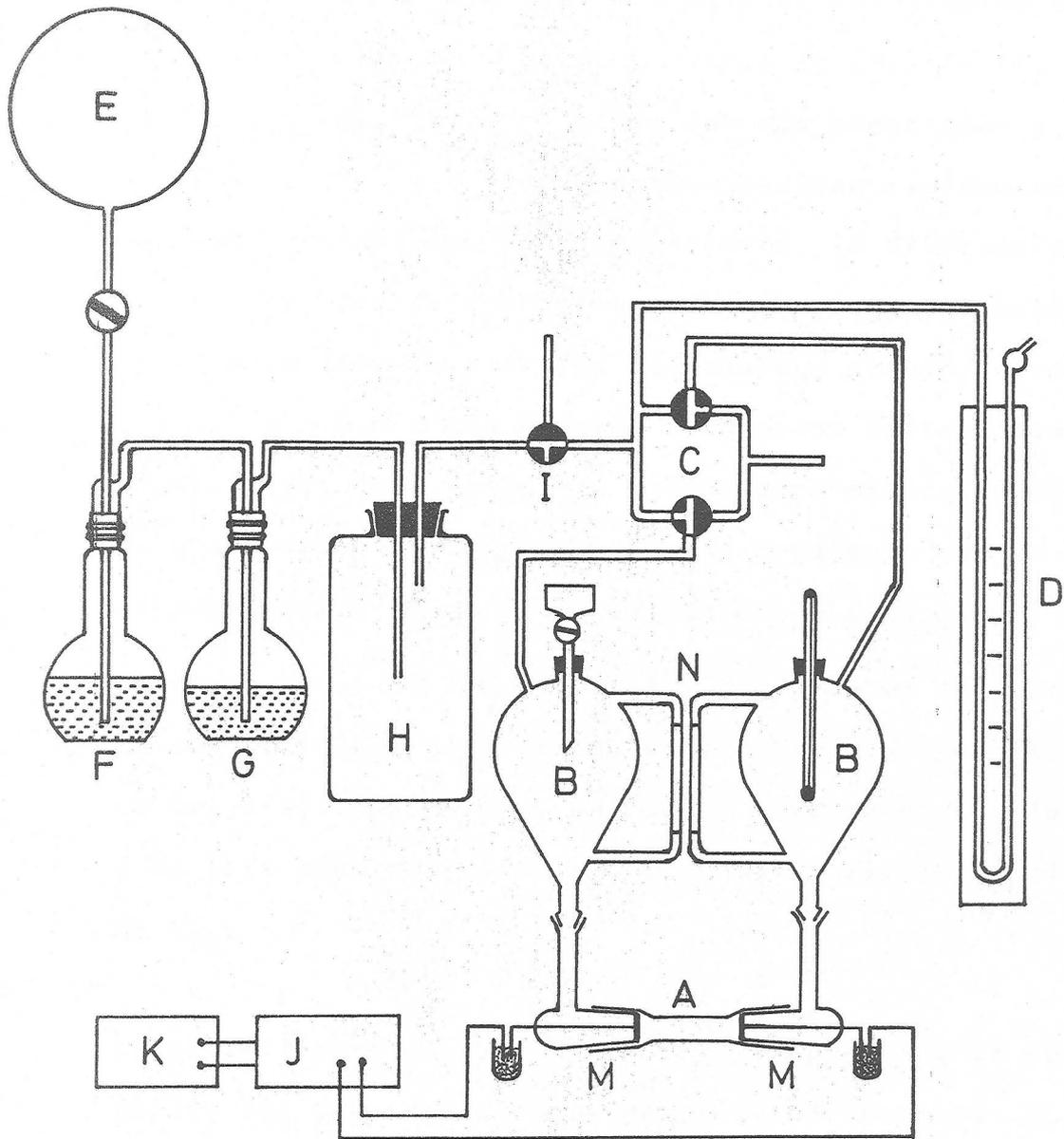


Fig. 11

que se mantiene constante y se detecta en el manómetro (D), hace circular el líquido de izquierda a derecha y luego de derecha a izquierda. Cuando los niveles del líquido en los dos recipientes son iguales se anota la presión ΔP , la diferencia de potencial $\Delta \phi_f$ entre los dos electrodos y, mediante un giro de la llave (I) se descompresiona rápidamente el sistema, anotándose, en el equilibrio, la diferencia de potencial $\Delta \phi_0$ que existe entre los dos electrodos cuando el líquido no circula a través del tabique poroso. Se repite todo el proceso a una presión algo menor hasta llegar a presiones bajas (p.e. 2 cm. de Hg). De esta manera se obtiene la dependencia de $\Delta \phi_f$ con ΔP ; la pendiente que se obtiene al representar $\Delta \phi_f$ vs. ΔP es el cociente L_{21}/L_{22} (ec. 11.27)

Antes de sacar el líquido de los recipientes (B) para medir su conductividad eléctrica, se mide la resistencia eléctrica del diafragma poroso, ya que su inversa es L_{22} (ecuación 11.49) y de este modo, conocido L_{21}/L_{22} , puede estimarse el valor de L_{21} .

La posibilidad que suministra este dispositivo de medir $\Delta \phi_f$ en los dos sentidos de paso del líquido (derecha \rightleftarrows izquierda) nos proporciona información sobre la isotropía o anisotropía del diafragma, cuestión que como sabemos es fundamental para fijar el carácter tensorial de los coeficientes fenomenológicos.

La preparación del diafragma poroso se realiza de la siguiente forma: Uno de los electrodos se deja fijo, se llena la célula con el líquido -previamente equilibrado con el material-, y colocándola verticalmente sobre uno de sus extremos se añade el material triturado en fracciones de aproximadamente 1 g ; posteriormente se somete todo el conjunto a una vibración uniforme y constante por medio del Vibromatic 384 Selecta. Se introduce el otro émbolo y de esta manera el diafragma poroso queda preparado.

Previamente el material estuvo al menos 24 horas en contacto con el líquido para su acondicionamiento. Este tiempo es suficiente para que, en todos los casos, se alcance muy aproximadamente el equilibrio sólido-líquido, imprescindible para conseguir una reproducibilidad aceptable en las medidas experimentales.

Una vez fijada la célula a los recipientes (B) del dispositivo de medida, se añade el líquido en el que estuvo el material. Gracias a la botella de nitrógeno (E) y a la adecuada posición del circuito (C) se establece una presión en uno de los recipientes, y por tanto, una diferencia de presión a ambos lados del tabique poroso; esta diferencia de presión

III.2.3.-DETERMINACION DEL FLUJO Y PRESION ELECTROOSMOTICOS.

III.2.3.1.-DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El dispositivo utilizado en la medida del flujo electroosmótico tiene dos posibles variantes. Como detallaremos en el siguiente apartado se han desarrollado dos métodos de medidas del flujo electroosmótico, uno directo y otro indirecto.

Para el método indirecto, el dispositivo experimental consta de:

- Frasco de Mariotte.
- Accesorio B. (figura III)
- Tubo calibrado -medidor del flujo de volumen.
- Célula de electrodos móviles.
- Sonda termométrica o célula de conductividades.

Como puede verse en el esquema global (figura IV) la disposición de los elementos antes citados es la siguiente: En una de las tubuladuras extremas (SVL 22) -una vez preparado el diafragma poroso como se indica en 2.2.- se coloca el frasco de Mariotte (A), el cual -como puede verse en la fotografía - lleva en su parte inferior una llave Quickfit TH1/10. El tubo interior de este frasco tiene un codo hecho a 90°,

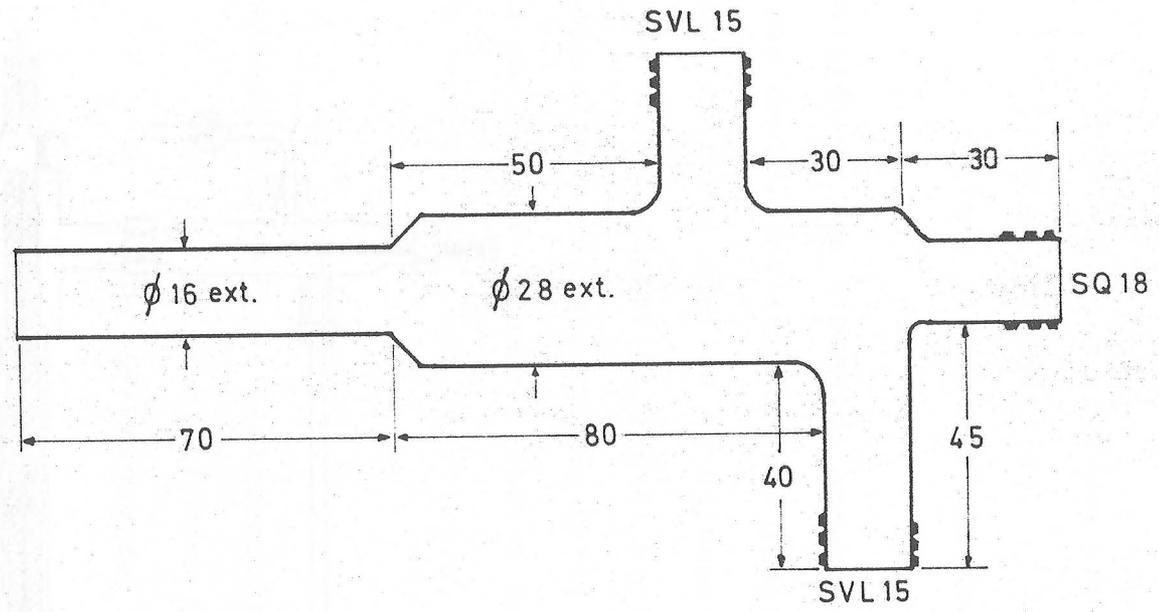
que asegura la constancia del flujo de líquido al evitar la fluctuaciones de presión debidas a la discontinuidad en la salida de las burbujas de aire.

En el otro extremo de la célula se coloca el accesorio (B). Este accesorio tiene dos tubuladuras laterales, colocadas a distinta altura; en la más alta, se coloca mediante una junta roscada SVL 15, un tubo calibrado (previamente acondicionado con el líquido que vaya a utilizarse, con el fin de que el menisco se desplace uniformemente a lo largo de todo él), que sirve para medir el flujo de volumen. En la tubuladura lateral más baja (SVL 15) se incorpora una llave (C) que permite regular la posición del menisco dentro del tubo calibrado.

En la parte superior del accesorio (B) puede colocarse, mediante una junta SQ 18, una sonda termométrica o bien, una célula de conductividades. Es importante aclarar, que la temperatura se mide en todas las experiencias realizadas, y que durante todo el periodo de tiempo dedicado a la obtención de los resultados experimentales la temperatura del sistema estuvo siempre comprendida entre 17 y 23°C.

Los elementos del dispositivo experimental, si utilizamos el

Fig. 111



ESCALA 1:1
COTAS EN mm

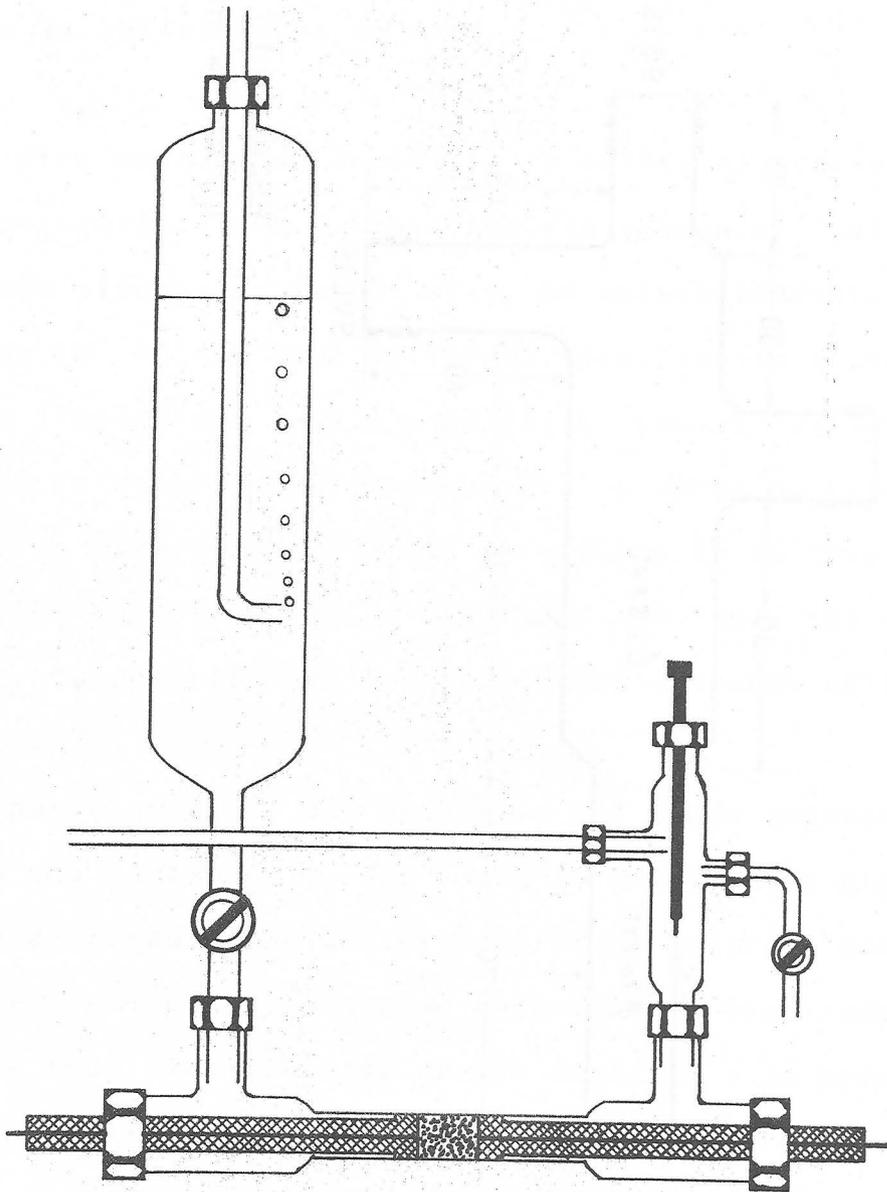


Fig. IV.

método directo son:

- Dos accesorios (B).
- Dos tubos calibrados de igual sección y longitud.
- Célula de electrodos móviles.
- Sonda termométrica.
- Célula de conductividades.

La disposición de los elementos anteriores es la siguiente:
En cada una de las dos tubuladuras superiores (SVL 22) de la célula de electrodos móviles se colocan los dos accesorios (B). Cada uno de estos accesorios lleva: un tubo calibrado colocado a la misma altura, de manera que $\Delta P=0$; una llave que permite variar la posición del menisco dentro del tubo calibrado y una sonda termométrica uno, y el otro, la célula de conductividades.

Para la medida de presiones electroosmóticas sólo es necesario

- La célula de electrodos móviles.
- Dos tubos calibrados de igual sección y longitud.

Colocando verticalmente los tubos calibrados (previamente

acondicionado con el líquido), sobre la célula en las juntas roscadas SVL 22 y procurando que el nivel del líquido esté a la misma altura, se tiene preparado el dispositivo de medida de presiones electrosmóticas

III.2.3.2.-METODO OPERATIVO.

Determinación del flujo electrosmótico.

El método de medida del flujo electrosmótico que hemos desarrollado en este trabajo supone, por una parte, un método dinámico, es decir, el flujo producido por la aplicación de la diferencia de potencial eléctrico no parte de una situación de reposo, sino que se opone al flujo hidrodinámico provocado por una diferencia de presión hidrostática; con ello desaparece la inercia inicial; por otra parte, es un método indirecto, puesto que, es el flujo total -que tiene dos contribuciones: la hidrodinámica y la electrosmótica- el que se mide directamente, y a partir de él se estima el flujo electrosmótico.

La metodología es la siguiente:

1.-Se fija, con ayuda del frasco de Mariotte, una diferencia

presión hidrostática ΔP a ambos lados del tabique poroso, que provoca un flujo de materia, siendo $\Delta\phi=0$, que representaremos por $J_{\Delta\phi=0}$ y denominaremos flujo hidrodinámico.

2.-Dejando $\Delta P=$ constante y fija durante todo el proceso, se aplica una diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, de forma que su flujo asociado se aponga al anterior -como cita RASTOGI (1969) el flujo electroosmótico, en las fases sólidas de carga superficial negativa, va del electrodo positivo al negativo-. Se mide ahora el flujo total, J_T , que es necesariamente menor que $J_{\Delta\phi=0}$. A partir del flujo total J_T (o bien de la diferencia $J_{\Delta\phi=0} - J_T$), en función del $\Delta\phi$ aplicado, se obtiene información sobre los coeficientes L_{12} y L_{122} .
(Ecuación 11.88)

3.-Si ahora fijamos un valor de $\Delta\phi$ suficientemente alto como para estar en la zona en que no se verifica la linealidad de las ecuaciones fenomenológicas y variamos ΔP obtenemos un J_T o bien ($J_{\Delta\phi=0} - J_T$) que dividiéndolo por $\Delta\phi$ y representándolo en función de ΔP , nos informa sobre el valor y signo del coeficiente L_{112} (ecuación 11.90)

4.-Durante todo el proceso de aplicación de la diferencia de potencial eléctrico, es importante controlar la resistencia del

diafragma poroso, así como, la conductividad eléctrica del medio, ya que, cualquier efecto perturbador en los electrodos (polarización, producción de iones, purificación electrolítica, etc.) se refleja en el valor de esas dos magnitudes.

El régimen estacionario en la medida del flujo electroosmótico se alcanza casi instantáneamente. Para comprobar el carácter estacionario de este flujo, se recogen -por goteo- distintos volúmenes contabilizándose el tiempo correspondiente. El flujo así obtenido es independiente (en un intervalo de dos horas) del momento en que se recoge.

Determinación de la presión electroosmótica.

En este tipo de experiencias se utiliza la misma célula anterior, con el dispositivo dispuesto en la forma descrita en III.2.3.1

La presión electroosmótica se establece cuando se aplican una diferencia de potencial eléctrico $\Delta\phi$ entre los electrodos situados a ambos lados del diafragma poroso. En estas circunstancias, se origina un flujo de líquido en un determinado

sentido que hace que aparezca un desnivel en los dos tubos calibrados colocados a ambos lados del diafragma. Este desnivel aumenta al principio, pero alcanza un valor estacionario cuando $J=0$: el desnivel provocado (presión electroosmótica) se mide con ayuda de un catetómetro. Se repite el proceso un número suficientes de veces manteniéndose idénticas las condiciones aplicadas al sistema, y posteriormente se hace lo mismo, pero utilizando valores diferentes de tensión eléctrica aplicada.

Representando $(\Delta P)_{J=0}$ en función del $\Delta\phi$ aplicado obtenemos información de los coeficientes $L_{12}/L_{11} + L_{112}/L_{11}$ y L_{122}/L_{11}

Si la representación es de $(\Delta P)_{J=0}/\Delta\phi$ en función de $\Delta\phi$, la pendiente de la recta que resulta es igual al coeficiente L_{122} . Sin embargo, si el término anterior se representa en función de ΔP , la pendiente es el coeficiente L_{112} .

Como ya ha sido apuntado por algunos autores -RASTOGI (1967), y GARRIDO ARILLA (1975)-, la condición de estado estacionario ($J=0$) se alcanza después de una-dos horas de aplicada la tensión. En nuestro sistema, el tiempo necesario para que se alcance esta condición es superior a las dos horas. Teniendo

en cuenta que cada serie de medidas de la presión electroosmótica requiere al menos 60 valores, el tiempo de aplicación de la tensión es tan elevado, que incluso en estos medios dieléctricos, la reproducibilidad se ve afectada por causas perturbadoras en los electrodos.

Las soluciones que se apuntan por los dos autores anteriores son: 1) considerar que en los cinco primeros minutos se producen la mayor parte del flujo y 2) diseñar un dispositivo que, según aseguran sus autores, rebaja el tiempo de relajación. La primera de las soluciones aplicada a nuestro sistema, ha ofrecido buenos resultados en el intervalo lineal de las ecuaciones fenomenológicas; no así para la zona no lineal. La segunda posibilidad no ha sido desarrollada por nosotros.

III.2.4.-DETERMINACION DEL FLUJO HIDRODINAMICO.

III.2.4.1.-DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

Los elementos que constituyen el dispositivo experimental de medida del flujo hidrodinámico son los mismos que se citan en el apartado III.2.3.1. La célula, una vez preparado el diafragma, se une por un lado al frasco de Mariotte (A) -ver figura IV -, que nos permite variar la presión

hidrostática que provoca el flujo de volumen. Por el otro extremo de la célula se une el accesorio (B) en el que se encuentra el tubo calibrado y la llave (C) que regula la posición del menisco dentro de aquel. Mediante el catetómetro nos aseguramos de la horizontalidad del tubo calibrado y fijamos, como cero de presiones, el punto medio de aquel.

Para que el flujo hidrodinámico se mida a $\Delta\phi=0$ se cortocircuitan los electrodos.

III.2.4.2.-METODO OPERATIVO.

Se fija una determinada presión hidrostática ΔP y se desplaza (abriendo la llave C) el menisco hasta un extremo del tubo calibrado, dejando éste vacío. A continuación se abre la llave D y se anota el tiempo que tarda el menisco en recorrer una distancia que equivale a 2 cm^3 . Se repite esta operación en un número adecuado de veces -dependiendo éste de la dispersión que resulte en la medida de tiempos-. Subiendo el nivel del tubo interior del frasco de Mariotte se consigue una presión hidrostática mayor y se repite la sistemática anterior. Representando el flujo cuando $\Delta\phi=0$, ($J_{\Delta\phi=0}$), en función de ΔP , la pendiente nos informa del valor de L_{11} y L_{111} .

III.2.5.-DETERMINACION DEL POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

III.2.5.1.-DISPOSITIVO DE MEDIDA DEL POTENCIAL DE SEDIMENTACION.

El dispositivo utilizado en la medida del potencial de sedimentación ha sido construido en el Taller de vidrio de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (GONZALEZ CABALLERO, 1974).

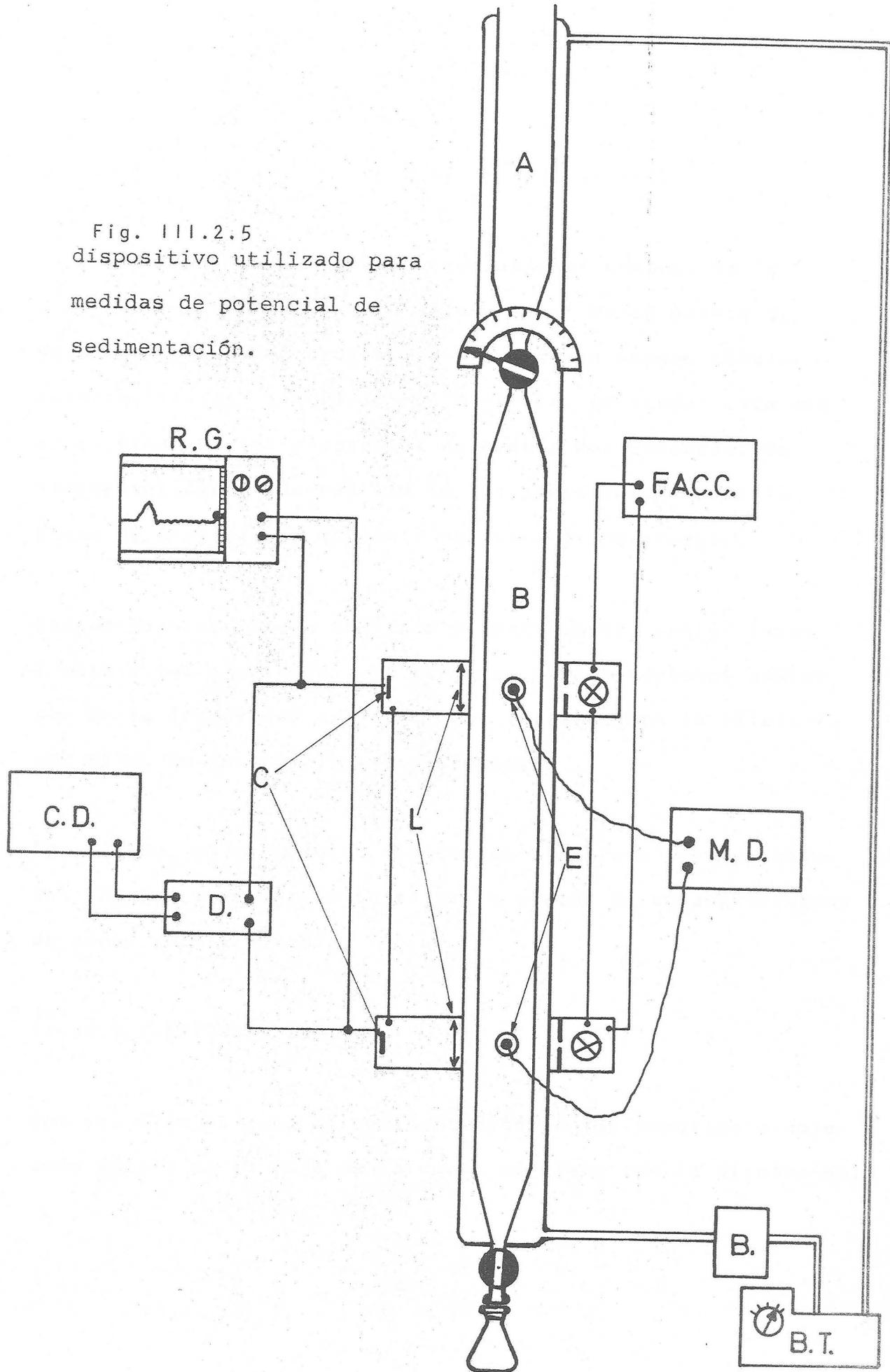
Las partes de que consta son:

- Célula de sedimentación.
- Dispositivo para el control de la densidad de partículas ante los electrodos de medidas.
- Cronómetro digital para la medida de tiempos.

Básicamente, la célula propiamente dicha consta de dos compartimentos cilíndricos (A) y (B), unidos mediante una llave de paso recto (C) de 6 mm de diámetro. Dos tubuladuras laterales permiten la inserción de unos electrodos de Pt Beckman 39002.

La célula está termostatizada, lo cual evita la existencia de corrientes de convección en el seno del líquido, a la par que posibilita estudiar el efecto, o la influencia de un cambio

Fig. III.2.5
dispositivo utilizado para
medidas de potencial de
sedimentación.



de temperatura sobre el potencial desarrollado.

El funcionamiento del dispositivo para el control de la densidad de partículas está basado en el de un puente de Wheatstone, dos de cuyos brazos los forman sendas células fotorresistivas LDR B8-731-03 Miniwatt, colocadas cada una en el plano de los electrodos de medida del potencial de sedimentación y, que reciben la luz procedente de dos lámparas de iluminación mediante un sistema convergente.

Las variaciones de la densidad de partículas, sedimentando frente a los electrodos, se traducen en alteraciones análogas en la intensidad de la luz que incide sobre la célula y, por ello, en desequilibrios del puente.

Por último, el cronómetro digital es disparado por las células LDR del dispositivo anterior a través de un amplificador de señal y un biestable.

III.2.5.2.METODO OPERATIVO.

Una vez fijo el tubo de sedimentación en sus soportes y colocado dentro de la caja de Faraday, se llena con la disolución;

se introduce el sólido en (A) y se espera a que todo el conjunto alcance la temperatura estacionaria. Mediante una serie de experiencias previas se determina, con el cronómetro digital, el tiempo de sedimentación, t_s . Con ello se consigue además, la puesta a punto de la célula. La medida del tiempo de sedimentación viene dada por la separación entre dos perturbaciones -en un sustrato limpio de finos o cualquier otro elemento contaminante-. En estas condiciones, las perturbaciones son muy nítidas y la experiencia es, por ello, muy sensible. El potencial de sedimentación se determina en condiciones estacionarias; lo cual se logra mediante el control gráfico proporcionado por el dispositivo que indica la densidad de partículas ante los electrodos. En estas condiciones se anota el valor $\Delta\phi_1$ del potencial desarrollado y se cierra la llave (C), anotándose a continuación el valor del tiempo de flujo t_f , así como el de $\Delta\phi_2$ (diferencia de potencial existente cuando no sedimentan partículas). En todos los casos, el potencial de sedimentación considerado $\Delta\phi_s$, es la diferencia $\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2$, con lo que se eliminan las asimetrías en los electrodos. El material sedimentado se recoge en el matraz (F), determinándose la masa total, m .

Al comenzar y finalizar cada una de las series de medidas es

necesario conocer la conductividad eléctrica del medio líquido, ya que resulta ser igual al coeficiente fenomenológico L_{11} .

IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.-RESULTADOS EXPERIMENTALES.

INTRODUCCION

En este capítulo presentamos los resultados experimentales obtenidos en las experiencias que, como ya señalamos en el capítulo I tienen como objetivo el conocimiento de las propiedades de la interfase sólido/líquido, a través de la caracterización de una serie de coeficientes electrocinéticos obtenidos de la Termodinámica de Procesos Irreversibles. En esta Memoria se han considerado los fenómenos electroosmóticos, los basados en la determinación de potencial de flujo y del potencial de sedimentación, respectivamente. Los dos primeros fenómenos electrocinéticos utilizan un sustrato sólido, fijo y una fase líquida móvil, por lo que el dispositivo experimental es semejante (Ver III. 2.2), mientras que en la determinación del potencial de sedimentación la fase sólida es la móvil. En todos los casos se han obtenido los coeficientes propios que aparecen en las ecuaciones fenomenológicas correspondientes a estos fenómenos, es decir, los coeficientes L_{11} y L_{22} .

Los datos experimentales para cada uno de los procesos electrocinéticos se presentan en gráficas y los resultados obtenidos

de aquellos datos se ordenan en Tablas. Por tanto, la información que se obtiene de las gráficas y Tablas es complementaria; en las primeras se trata de visualizar la relación existente entre las variables electrocinéticas características de cada proceso, mostrándose los aspectos más cualitativos, así como relacionando -en cada caso- los datos obtenidos. En las Tablas se presentan los resultados conseguidos a partir de las medidas experimentales, es decir, se incluyen los coeficientes fenomenológicos de cada proceso, haciéndose especial hincapié en los estadísticos indicativos del análisis de la correlación y regresión que en cada caso resultan.

En el Apéndice (Cap. VIII) se explica más ampliamente cómo se realizó el programa de cálculo de los coeficientes fenomenológicos, pero aquí sólo vamos a indicar el significado de cada uno de los estadísticos que empleamos. En el caso más general dicho programa de cálculo suministra: los parámetros de ajuste -según el método de los mínimos cuadrados- de los datos experimentales a un polinomio de grado 1 ó 2, el coeficiente de correlación r , el coeficiente de determinación r^2 , un estadístico F de Fisher-Snedecor que informa de la significación de los coeficientes de ajuste del modelo de regresión elegido y otro estadístico F distinto -análisis de la varianza- que indica la bondad del ajuste para cada modelo de regresión.

A su vez, proporciona la varianza de los coeficientes de ajuste, y suministra - después de introducir el estadístico t de Student correspondiente- el intervalo de confianza al nivel de significación α requerido.

Las primeras Tablas y Figuras (IV.1.) que se presentan corresponden a los resultados obtenidos mediante el método de medida del potencial de flujo. El sentido de paso del líquido es de derecha a izquierda en todas aquellas gráficas en que se estudian la dependencia del espesor (l) y tamaño de las partículas (R). El valor máximo de presión que se aplicó en las medidas del potencial de flujo, en todos los casos, fue de 20 cm de Hg.

A continuación, (IV.2.) se presentan las gráficas del flujo de volumen cuando la tensión eléctrica aplicada es 0, $J_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP , a partir de las cuales se pueden determinar los coeficientes L_{11} y L_{111} -que se ordenan en las Tablas correspondientes- y conducen a la caracterización hidrodinámica del diafragma poroso.

En el apartado (IV.3.) se encuentran los resultados obtenidos en la determinación del flujo electroosmótico.

Las gráficas $J_T - \Delta\phi$, o bien $(J_{\Delta\phi=0} - J_T) - \Delta\phi$ nos suministran información sobre los coeficientes L_{12} y L_{122} que se presentan en la misma Tabla. Las gráficas que relacionan $(J_{\Delta\phi=0} - J_T)/\Delta\phi$ con el ΔP aplicado -en el caso de que exista esta dependencia-, nos permiten el cálculo del coeficiente L_{112} ; los valores de aquél, obtenidos para cada sistema, se presentan ordenadamente en Tablas.

Los resultados experimentales -coeficientes fenomenológicos- que se obtienen en los tres apartados anteriores (IV.1.), (IV.2.) y (IV.3.) se han estructurado en cinco grandes bloques:

1.-Reproducibilidad: Dadas las características de versatilidad operativa que posee nuestro dispositivo, es importante conocer la dispersión que se produce entre los valores experimentales al trabajar con diafragmas porosos que deben tener las mismas características estructurales, lo que llamaremos conformación del diafragma, es decir, el mismo espesor y tamaño de las partículas que forman el diafragma, trabajando claro está, con el mismo sistema sólido-líquido.

2.-Influencia del tamaño de las partículas que constituyen el diafragma poroso sobre los coeficientes fenomenológicos.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos cuando se varía el tamaño de las partículas (R) y se deja constante el espesor del diafragma poroso (l). Las fracciones de material que se han utilizado son: 150-200, 250-300, y 300-500 μm .

3.-Influencia del espesor del diafragma poroso sobre los coeficientes fenomenológicos.

Los espesores con que se ha trabajado son: 0'50, 1'00 y 1'50 cm, manteniéndose constante e igual a 150-200 μm el tamaño de las partículas.

4.-Influencia del sentido de paso del líquido a través del diafragma poroso sobre los coeficientes.

Para estudiar la posible influencia del sentido de paso del líquido a través del diafragma, y por tanto, obtener información sobre la isotropía del mismo, se incluyen en las Tablas del apartado IV.1. -Potencial de Flujo- y en las gráficas correspondientes los valores experimentales correspondientes a los dos sentidos, de derecha a izquierda y de izquierda a derecha.

También se ha medido $J_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP en los dos sentidos

para los sistemas Pirex-Agua y Fluorita-Agua.

6.-Caracterización geométrica estimación del radio del poro del diafragma poroso.

Como ha descrito RASTOGI (1968), mediante medidas electrocinéticas se puede caracterizar la geometría de una membrana, es decir, se puede estimar el radio de su poro, y conocido su espesor, dar el número de capilares que la forman. Ello puede hacerse mediante la aplicación de la ecuación II.131

IV.1. MEDIDAS DE POTENCIAL DE FLUJO. DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS L_{21} Y L_{22} .

IV.1.1. - SISTEMA PIREX-AGUA.

En la Figura IV.1.1.1. se presentan los valores del potencial de flujo ($\Delta\phi_f$) en función de la diferencia de presión aplicada (ΔP), para cada uno de los tres diafragmas de un espesor de 1.50 cm. y tamaño de las partículas 150-200 μm , que se formaron. El sentido de paso del líquido a través del diafragma es de derecha a izquierda y, como puede observarse, el potencial eléctrico generado es negativo. La Tabla IV.1.1.1. recoge los resultados obtenidos en las condiciones anteriormente expuestas.

Teniendo en cuenta el valor del coeficiente de correlación lineal obtenido, se elige como modelo de regresión una línea recta de pendiente a y ordenada en el origen b ; las desviaciones de los parámetros a y b se han obtenido a partir de una estimación por intervalo para un $\alpha=0.05$, siendo $100(1-\alpha)\%$ el nivel de confianza. El estadístico de prueba (utilizado para estudiar la significación de los coeficientes de ajuste) es una F de Fisher-Snedecor, cuyos grados de li-



bertad v_1 , y v_2 son: el número de parejas de valores menos dos y el grado del polinomio de regresión elegido, respectivamente. En esta Tabla se encuentran las $F_{\text{experimentales}}$ para cada sentido de paso y la $F_{\text{teórica}}$ que resulta para esos grados de libertad, con objeto de aplicar el criterio de significación de los parámetros de ajuste, y por lo tanto, establecer a qué nivel de confianza los coeficientes fenomenológicos son significativos. En las Tablas que siguen se encuentran -en cada caso- estos parámetros y estadísticos que tienen un significado idéntico al anteriormente expuesto.

Por último, se muestran en ellos los coeficientes L_{22} y L_{21} , obtenidos a partir de los datos anteriores, aplicando las ecuaciones 11.49 y 11.27.

En la Figura IV.1.1.2. se representa $\Delta\phi_f$ frente a ΔP para tres diafragmas de igual espesor, pero formados con partículas de 150-200, 200-300 y 300-500 μm . La Tabla IV.1.1.2. recoge la dependencia sobre los coeficientes L_{22} y L_{21} de las condiciones experimentales anteriormente expuestas.

La Figura IV.1.1.3. recoge la dependencia $\Delta\phi_f$ con ΔP para tres diafragmas formados por partículas de 150-200 μm y cuyos

espesores son 0'50, 1'00 y 1'50 cm. La Tabla IV.1.1.3. muestra, en aquellas condiciones, el valor de los coeficientes L_{22} y L_{21} .

La Figura IV.1.1.4. recoge para un espesor de 0'50 cm cómo varía $\Delta\phi_f$ con ΔP para diafragmas formados con partículas de tamaño distinto. Obsérvese que en tal caso el $\Delta P_{\text{máx}}$ aplicado es sólo de 11'0 cm de Hg. La Tabla IV.1.1.4 muestra la influencia del radio de la partícula para el espesor anterior sobre los coeficientes L_{22} y L_{21} .

La Figura IV.1.1.5. muestra la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP cuando en un diafragma de 1'50 cm. de espesor y partículas de 150-200 μm se hace pasar líquido en los dos sentidos posibles de paso. El objeto de esta experiencia es analizar la posible isotropía (en cuanto al coeficiente electrocinético L_{21}) del diafragma poroso utilizado.

La gráfica IV.1.1.6. muestra los valores obtenidos del flujo de cargas I_s (mediante la ecuación II.29) en función de la diferencia de presión ΔP . Esta gráfica nos informa directamente de la reproducibilidad obtenida en la determinación de L_{21} .

Utilizando la ecuación 11.131) se puede estimar el radio del poro R' del diafragma:

R (μm)	$\zeta \cdot 10^3$ (V)	$L_{11} \cdot 10^{10}$ ($\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{s}$)	R' (μm)
150-200	-28'1	2'82	4'5
150-200	-26'0	2'86	4'3
150-200	-27'2	2'88	4'5
250-300	-20'4	5'33	6'3
300-500	-16'0	8'20	7'9

El potencial Zeta que se presenta en esta Tabla se ha obtenido mediante las medidas de potencial de flujo de acuerdo con el método desarrollado por GONZALEZ CABALLERO (1974).

l (cm)	$\zeta \cdot 10^3$ (V)	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/sN)	R' (μm)
1'50	-28'1	2'82	4'5
1'00	-23'5	4'32	4'8
0'50	-14'2	6'50	5'2

TABLA IV.1.1.1.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
l_1 1'50 (cm)	$-(153'0 \pm 7'0)$ $157'4 \pm 6'4$	$-(239 \pm 98)$ 170 ± 89	$-0'9980$ $0'9984$	$F_{11,1} = 2500'5$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 3035'6$ $\alpha = 0'025$	 $1'56 \pm 0'02$	$1'79 \pm 0'08$ $-(1'84 \pm 0'07)$
l_2 1'50 (cm)	$-(128'1 \pm 3'0)$ $130'1 \pm 3'4$	$-(120 \pm 39)$ 82 ± 47	$-0'9995$ $0'9992$	$F_{12,1} = 10564'3$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 7023'3$ $\alpha = 0'025$	 $1'82 \pm 0'03$	$1'75 \pm 0'04$ $-(1'77 \pm 0'04)$
l_3 1'50 (cm)	$-(138'0 \pm 4'3)$ $145'0 \pm 4'0$	$-(117 \pm 55)$ 77 ± 47	$-0'9989$ $0'9985$	$F_{12,1} = 5008'0$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 7481'1$ $\alpha = 0'025$	 $1'66 \pm 0'03$	$1'72 \pm 0'05$ $-(1'80 \pm 0'05)$

143

TABLA IV.1.1.2.

$l=1'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(153'0 \pm 7'0)$ $157'4 \pm 6'4$	$-(239 \pm 98)$ 170 ± 89	$-0'9980$ $0'9984$	$F_{11,1} = 2500'5$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 3035'6$ $\alpha = 0'025$	 $1'56 \pm 0'02$	$1'79 \pm 0'08$ $-(1'84 \pm 0'07)$
R_2 250-300 (μm)	$-(110'5 \pm 7'0)$ $112'0 \pm 7'1$	$-(257 \pm 92)$ 265 ± 98	$-0'9961$ $0'9960$	$F_{11,1} = 1263'5$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 1234'3$ $\alpha = 0'025$	 $1'47 \pm 0'02$	$1'22 \pm 0'08$ $-(1'24 \pm 0'08)$
R_3 300-500 (μm)	$-(66'0 \pm 5'2)$ $66'0 \pm 7'0$	$-(79 \pm 70)$ 108 ± 7	$-0'9930$ $0'9936$	$F_{12,1} = 772'0$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 853'5$ $\alpha = 0'025$	 $1'89 \pm 0'04$	$0'94 \pm 0'07$ $-(0'94 \pm 0'07)$

TABLA IV.1.1.3.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
l_1 1'50 (cm)	-(153'0 \pm 7'0) 157'4 \pm 6'4	-(239 \pm 98) (170 \pm 89)	-0'9980 0'9984	$F_{11,1}=2500'5$ $F_{11,1}=972'7$ $F_{11,1}=3035'6$ $\alpha=0'025$	1'56 \pm 0'02	1.79 \pm 0'08 -(1'84 \pm 0'07)
l_2 1'00 (cm)	-(131'0 \pm 8'0) 128'4 \pm 8'0	-(348 \pm 106) 369 \pm 105	-0'9957 0'9959	$F_{12,1}=1276'8$ $F_{12,1}=976'7$ $F_{12,1}=1329'0$ $\alpha=0'025$	2'00 \pm 0'04	1'97 \pm 0'12 -(1'92 \pm 0'12)
l_3 0'50 (cm)	-(52'1 \pm 3'2) 52'3 \pm 3'1	-(161 \pm 43) 168 \pm 43	-0'9956 0'9961	$F_{12,1}=1257'5$ $F_{12,1}=976'7$ $F_{12,1}=1396'0$ $\alpha=0'025$	4'0 \pm 0'2	1'56 \pm 0'10 -(1'57 \pm 0'10)

TABLA IV.1.1.4.

$l=0'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(52'1 \pm 3'2)$ $52'3 \pm 3'1$	$-(161 \pm 43)$ 168 ± 43	$-0'9956$ $0'9961$	$F_{12,1} = 1257'5$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 1590'0$ $\alpha = 0'025$	$4'0 \pm 0'2$	$1'56 \pm 0'10$ $-(1'57 \pm 0'10)$
R_2 250-300 (μm)	$-(37'3 \pm 3'3)$ $39'5 \pm 4'0$	$-(30 \pm 17)$ 29 ± 20	$-0'9963$ $0'9957$	$F_{7,1} = 1644'0$ $F_{7,1} = 948'2$ $F_{7,1} = 1590'0$ $\alpha = 0'025$	$4'2 \pm 0'2$	$1'17 \pm 0'06$ $-(1'24 \pm 0'06)$
R_3 300-500 (μm)	$-(19'0 \pm 1'4)$ $23'4 \pm 1'2$	$-(31 \pm 8)$ 26 ± 6	$-0'9957$ $0'9979$	$F_{9,1} = 924'2$ $F_{9,1} = 240'5$ $F_{9,1} = 1910'7$ $\alpha = 0'05$	$3'0 \pm 0'1$	$0'43 \pm 0'03$ $-(0'53 \pm 0'03)$

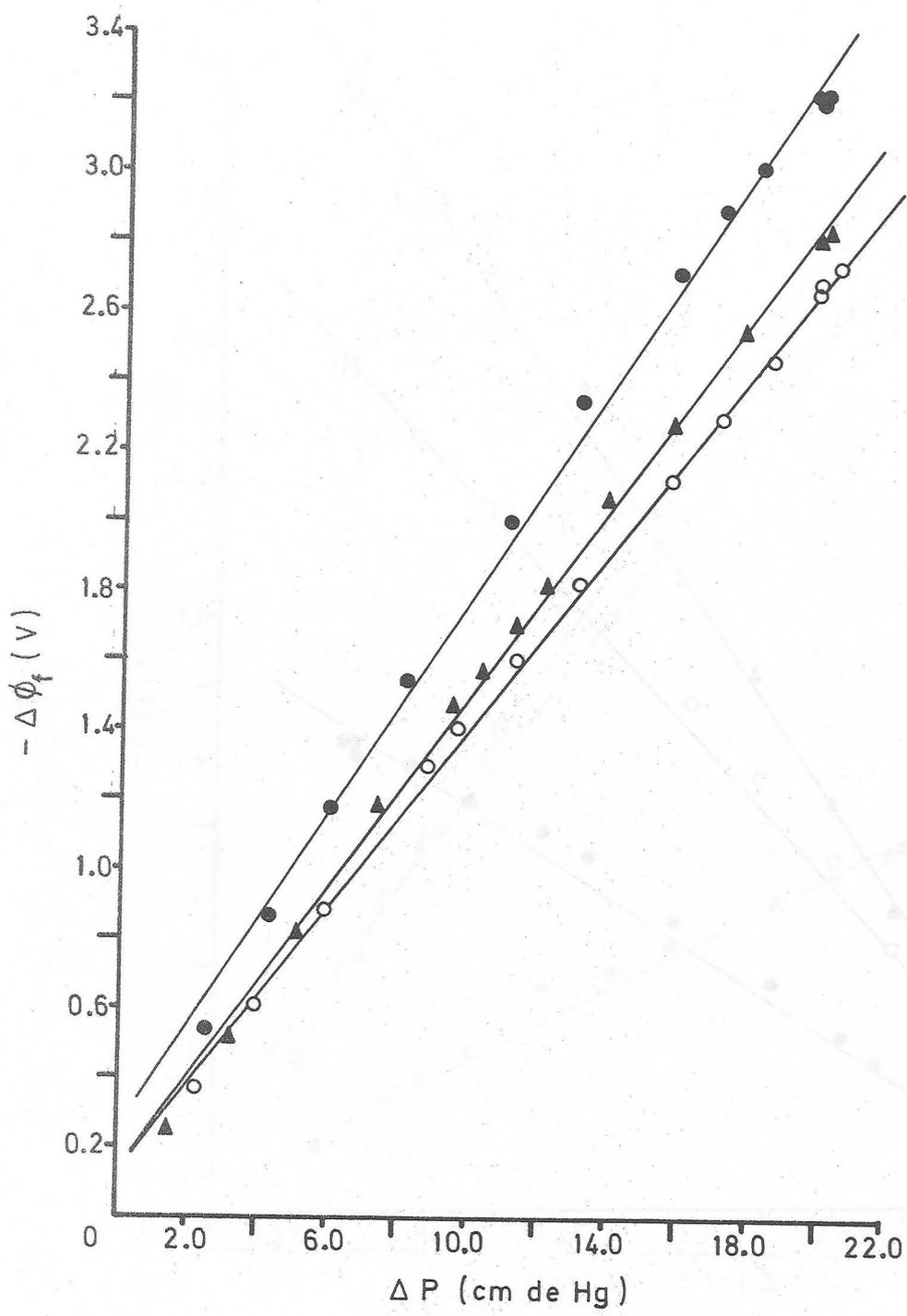


Fig. IV.1.1

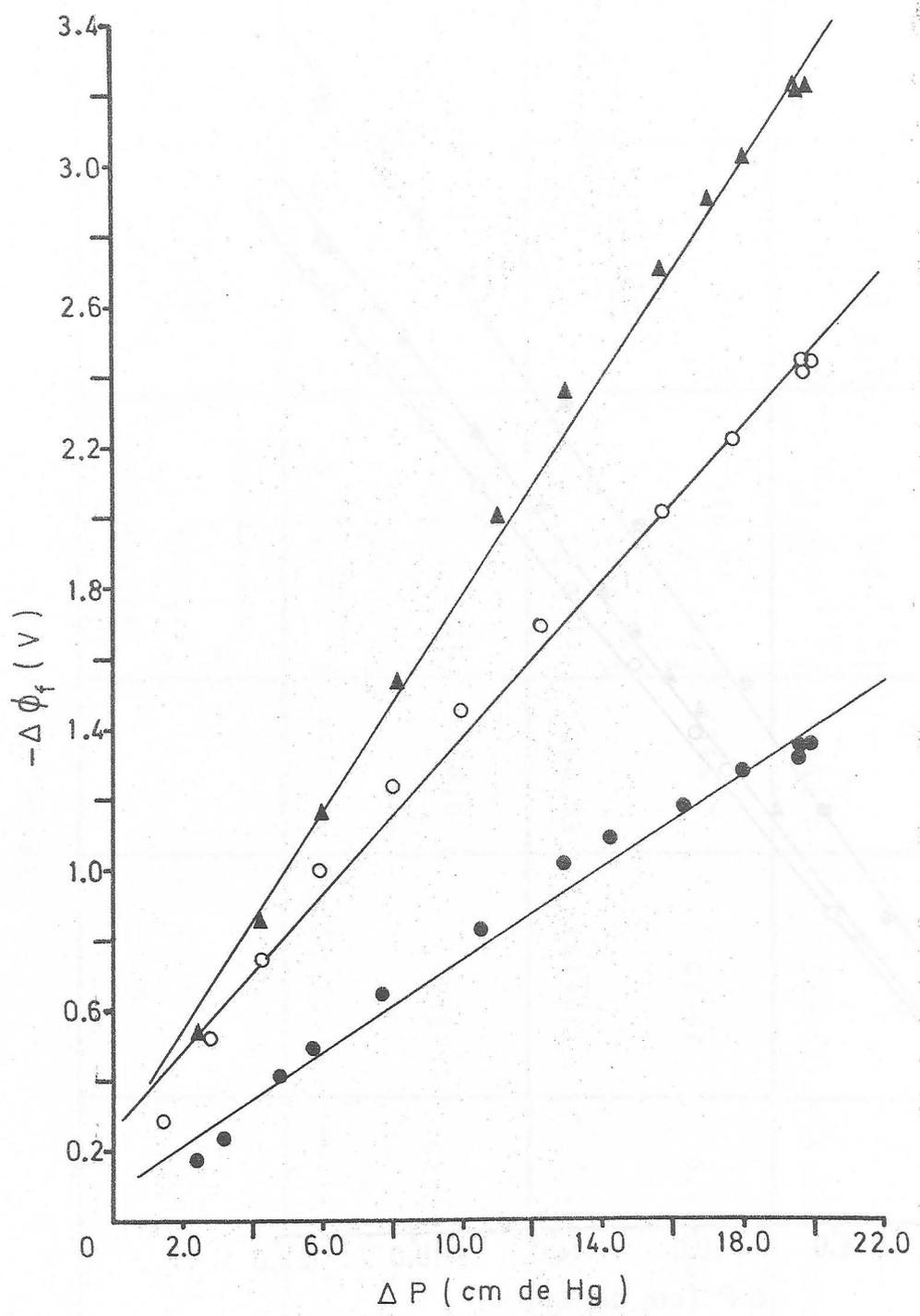


Fig. IV.1.1.2

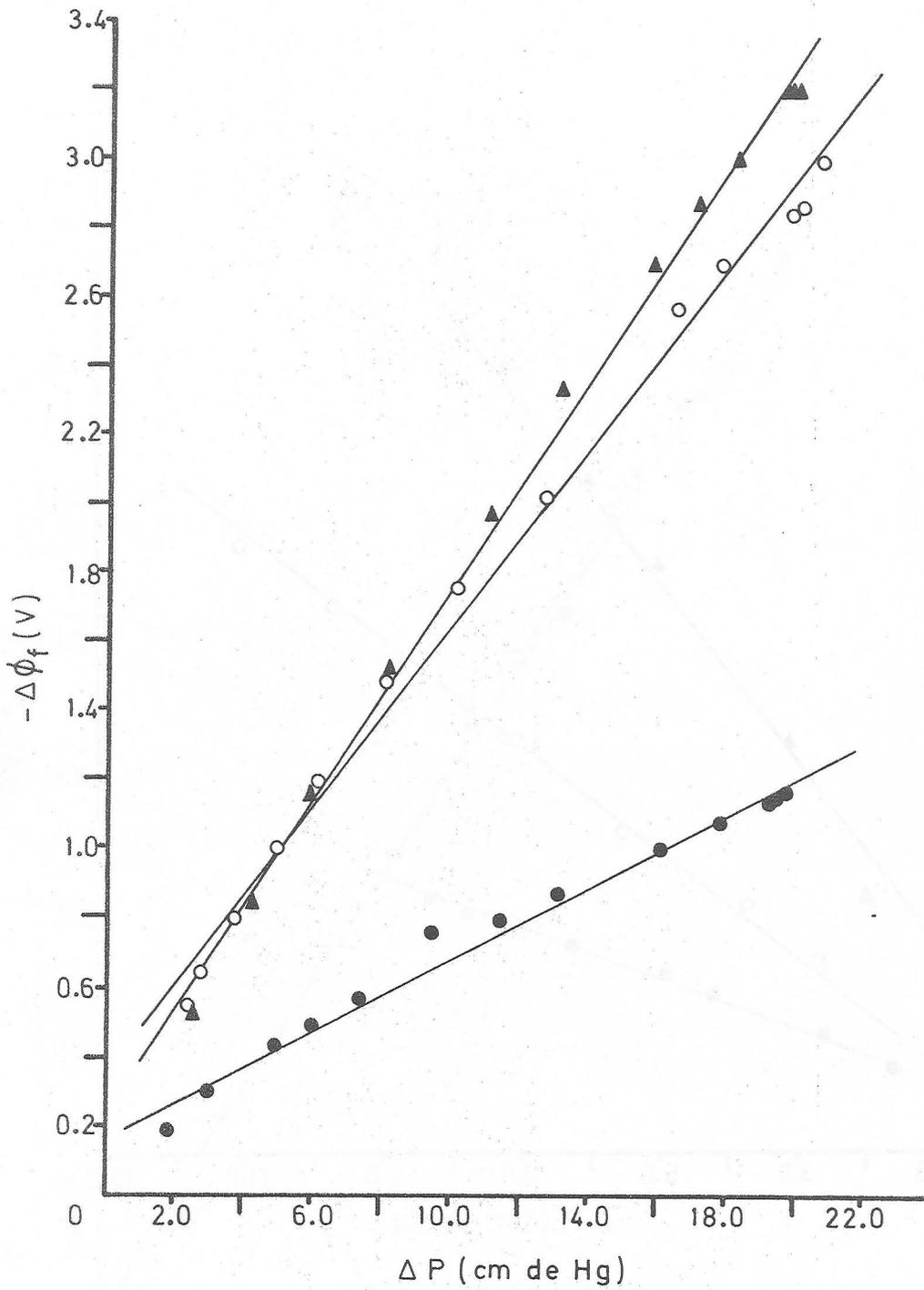


Fig. IV.1.1.3

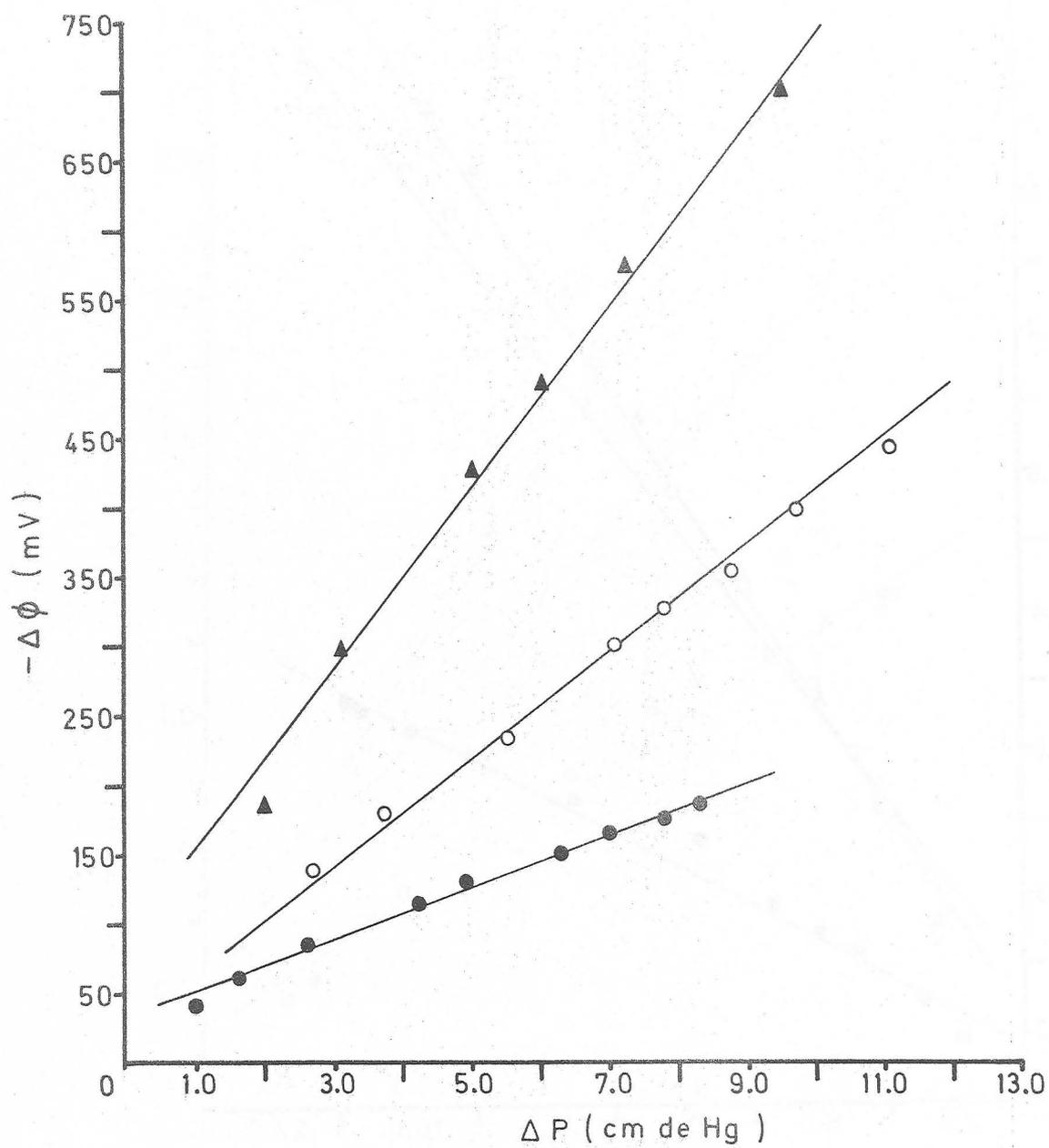


Fig. IV.1.1.4

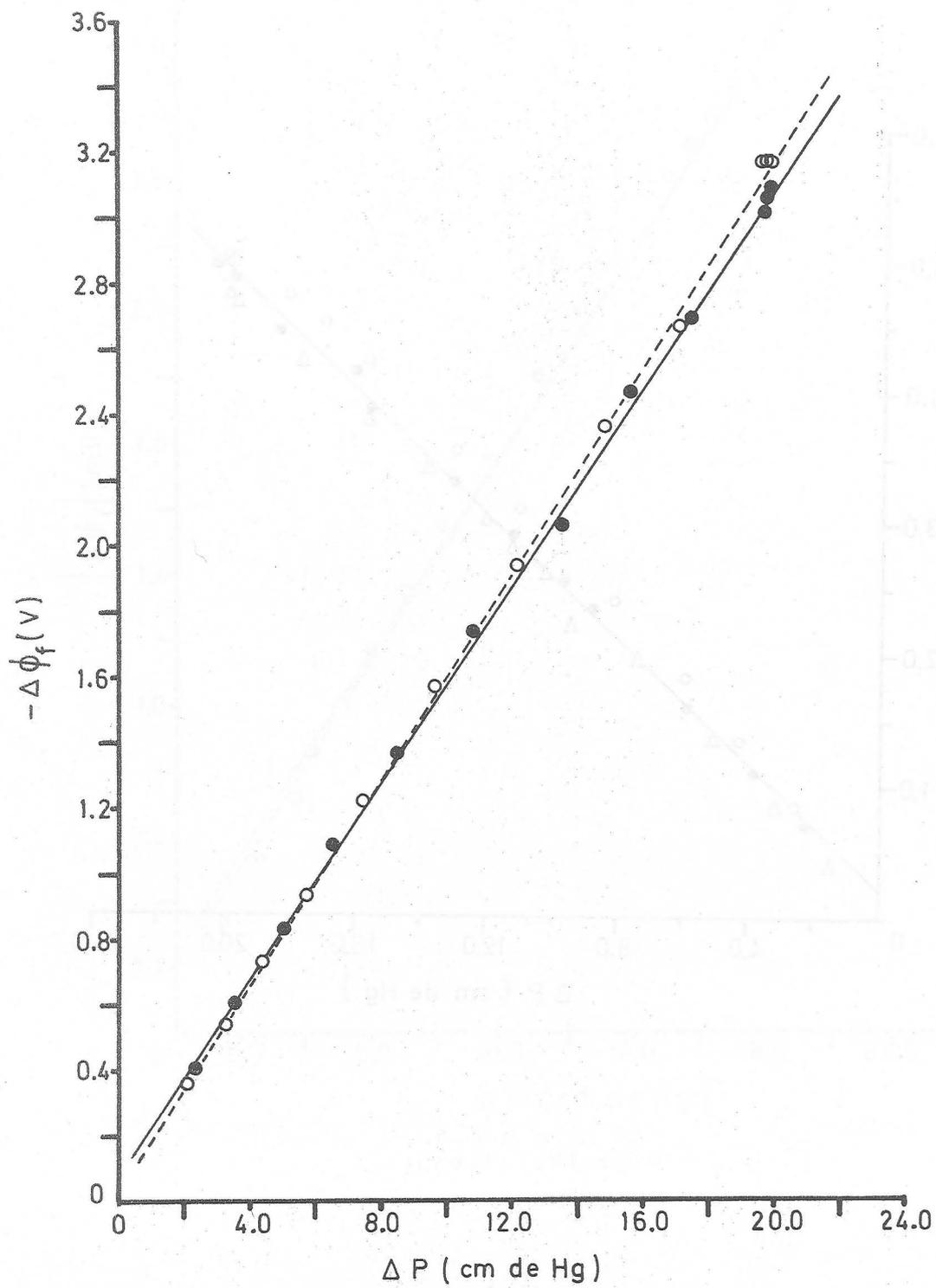


Fig. IV.1.1.5

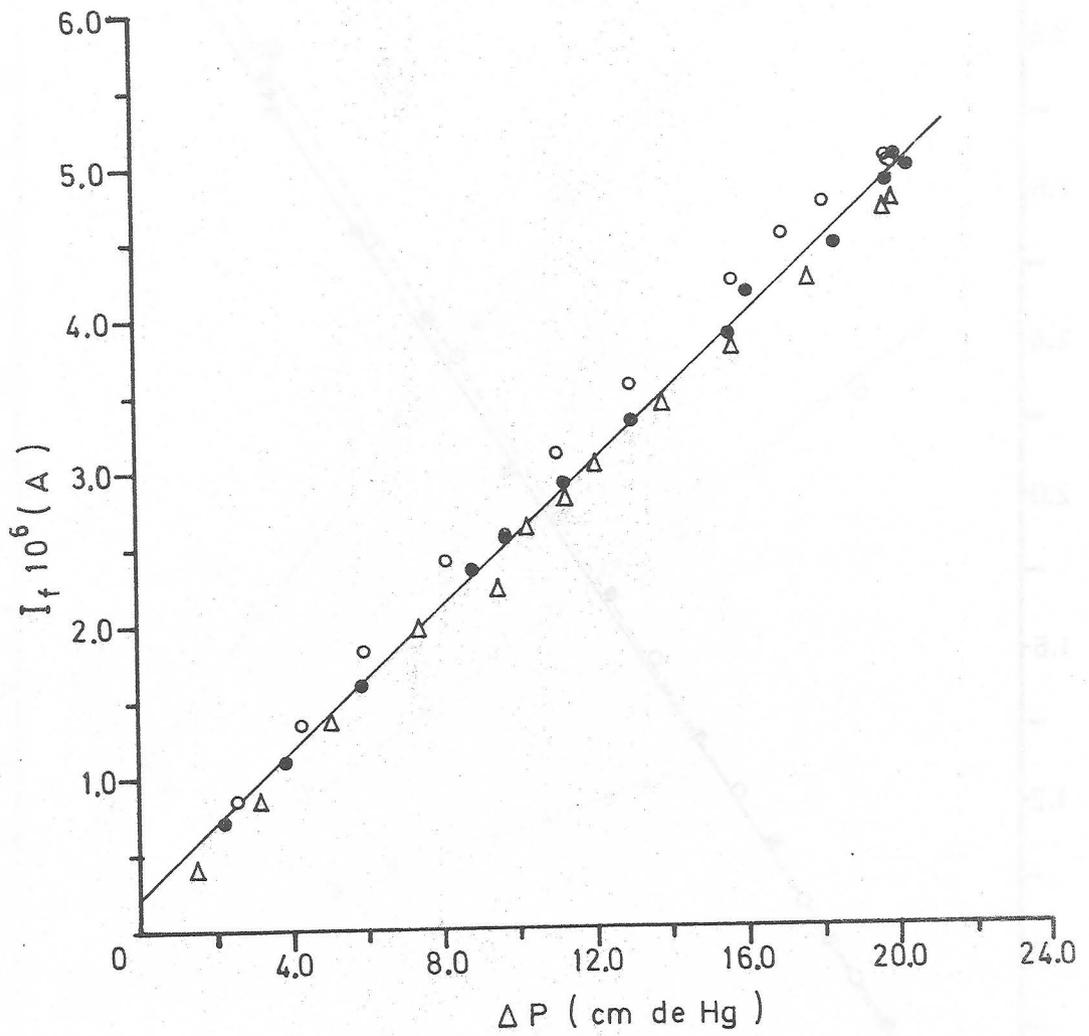


Fig. IV.1.1.b

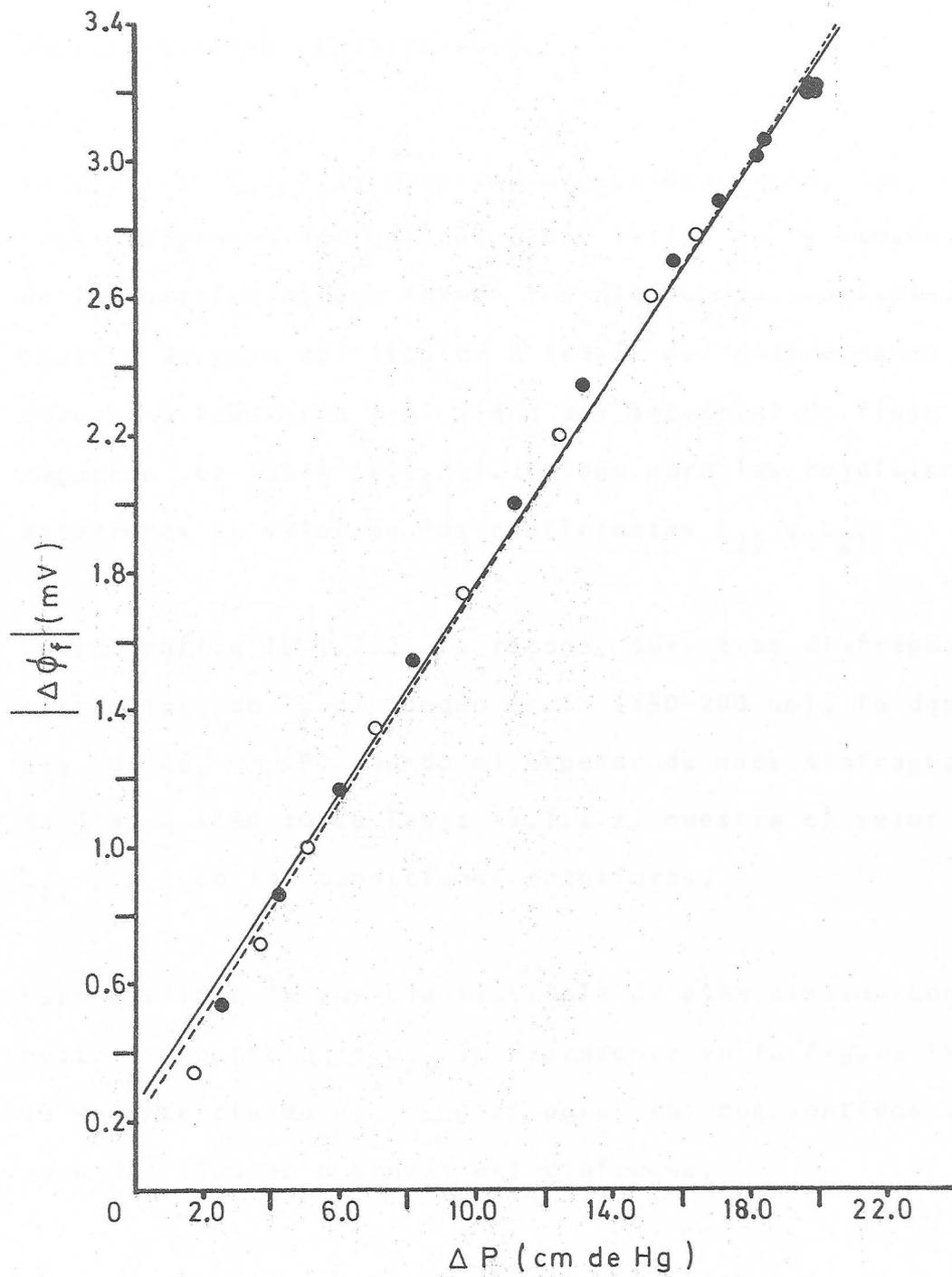


Fig. IV.1.1.7

IV.1.2.-SISTEMA FLUORITA-AGUA.

La gráfica IV.1.2.1. muestra la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP para tres diafragmas de igual espesor, $l=1.50$ cm y tamaño (R) de las partículas que forman los diafragmas, variable. El sentido de paso del líquido a través del diafragma es de derecha a izquierda y el signo del potencial de flujo es negativo. La Tabla IV.1.2.1. recoge para las condiciones anteriores el valor de los coeficientes L_{22} y L_{21} .

En la gráfica IV.1.2.2. se recoge, para tres diafragmas con partículas de igual tamaño medio (150-200 μm), la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP , cuando el espesor de esos diafragmas varía de 0.50 a 1.50 cm. La Tabla IV.1.2.2. muestra el valor de L_{22} y L_{21} en las condiciones anteriores.

Para analizar la posible isotropía de este sistema con respecto al coeficiente L_{21} se representa en la Figura IV.1.2.3. la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP para los dos sentidos de paso del líquido a través del diafragma.

El tamaño del poro (R^p) de diafragma de fluorita se puede estimar mediante la ecuación II.131

R (μm)	$10^3 \zeta (V)$	$L_{11} \cdot 10^{10} (\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{s})$	$R^* (\mu\text{m})$
150-200	-14'4	2'71	3'7
250-300	-10'5	3'96	4'3
300-500	- 5'1	5'02	5'1

l (cm)	$10^3 \zeta (V)$	$L_{11} \cdot 10^{10} (\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{s})$	$R^l (\mu\text{m})$
1'50	-14'4	2'71	3'7
1'00	-10'4	3'24	3'1
0'50	-6'0	4'73	2'3

TABLA IV.1.2.1.

$l=1'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^5$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(5'85 \pm 0'16)$ $5'90 \pm 0'25$	$-(0'44 \pm 2'24)$ $-(0.88 \pm 3'40)$	$-0'9992$ $0'9982$	$F_{11,1} = 6354'6$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 2703'5$ $\alpha = '025$	$2'94 \pm 0'03$	$1'29 \pm 0'04$ $-(1'30 \pm 0'06)$
R_2 250-300 (μm)	$-(5'16 \pm 0'30)$ $5'40 \pm 0'13$	$-(1'40 \pm 4'13)$ $4'20 \pm 1'63$	$-0'9968$ $0'9995$	$F_{11,1} = 1537'6$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,0} = 8876'6$ $\alpha = 0'025$	$2'63 \pm 0'07$	$1'02 \pm 0'03$ $-(1'07 \pm 0'03)$
R_3 300-500 (μm)	$-(2'44 \pm 0'10)$ $2'77 \pm 0'11$	$-(1'91 \pm 1'40)$ $2'84 \pm 1'63$	$-0'9938$ $0'9982$	$F_{11,1} = 2947'8$ $F_{12,1} = 972'7$ $F_{12,1} = 3047'0$ $\alpha = 0'025$	$2'50 \pm 0'06$	$0'46 \pm 0'02$ $-(0'52 \pm 0'02)$

671

TABLA IV.1.2.2.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁵ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹⁰ (m ³ /sV)
l ₁ 1'50 (cm)	-(5'85±0'16) 5'90±0'25	-(0'44±2'24) -(0'88±3'40)	-0'9992 0'9982	F _{11,1} =6354'6 F _{11,1} =972'7 F _{11,1} =2703'5 $\alpha=0'025$	2'94±0'03	1'29±0'04 -(1'30±0'06)
l ₂ 1'00 (cm)	-(5'05±0'12) 5'24±0'15	-(0'45±1'63) 2'93±1'84	-0'9995 0'9993	F _{10,1} =8644'0 F _{10,1} =6055'8 F _{10,1} =6577'0 $\alpha=0'01$	4'15±0'20	1'60±0'10 -(1'63±0'10)
l ₃ 0'50 (cm)	-(4'37±0'14) 4'39±0'21	-(3'2±1'8) 7'9 ±0'2	-0'9991 0'9983	F _{10,1} =5176'3 F _{10,1} =968'3 F _{9,1} =2288'2 $\alpha=0'025$	7'14±0'51	2'34±0'20 -(2'35±0'20)

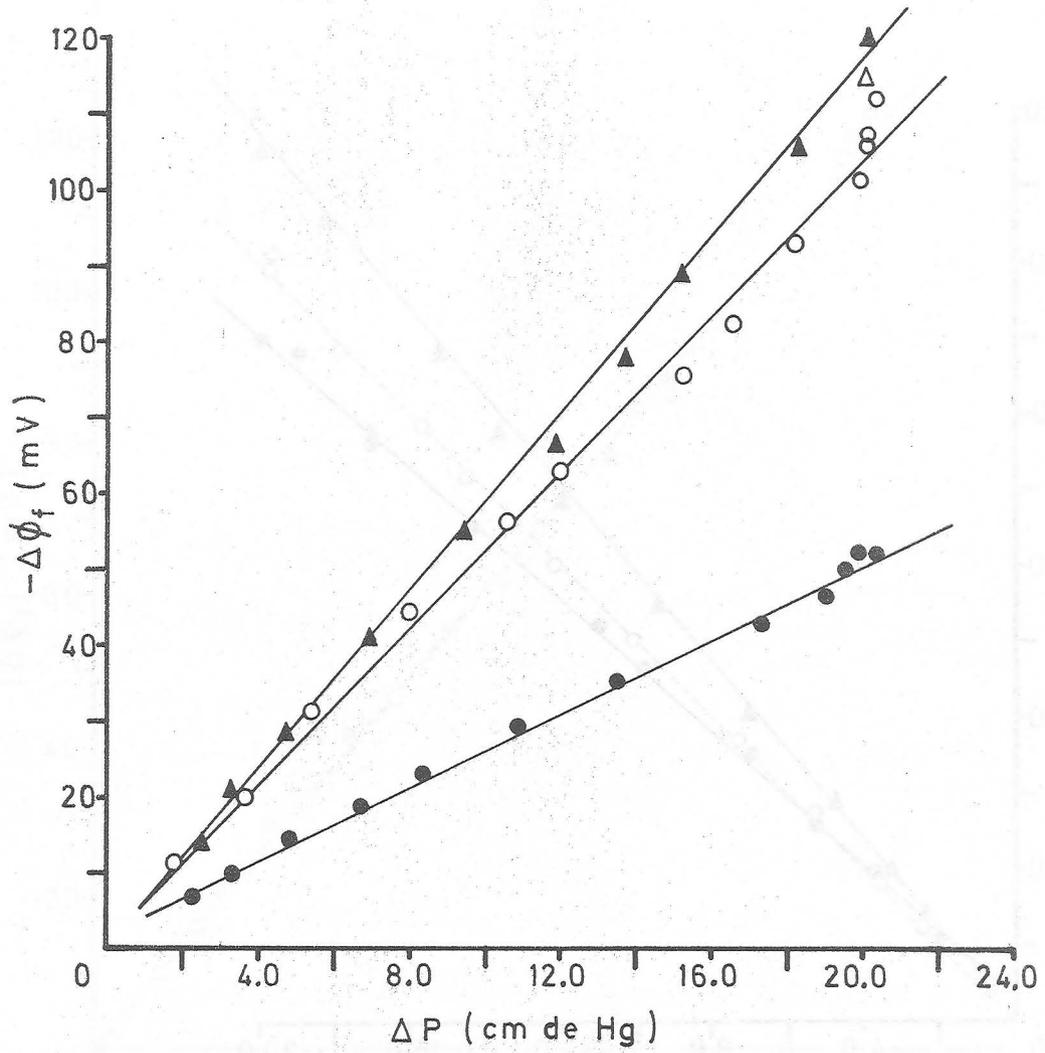


Fig. IV.1.2.1

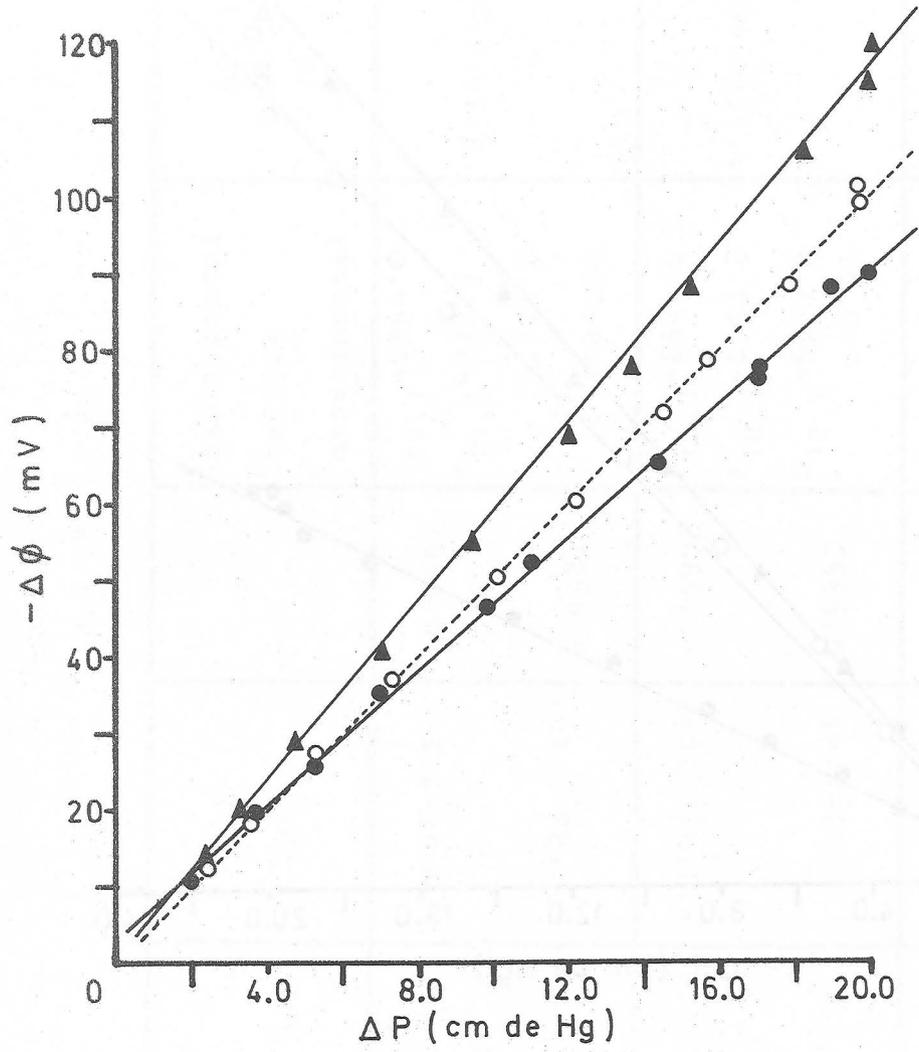


Fig. IV.1.2.2

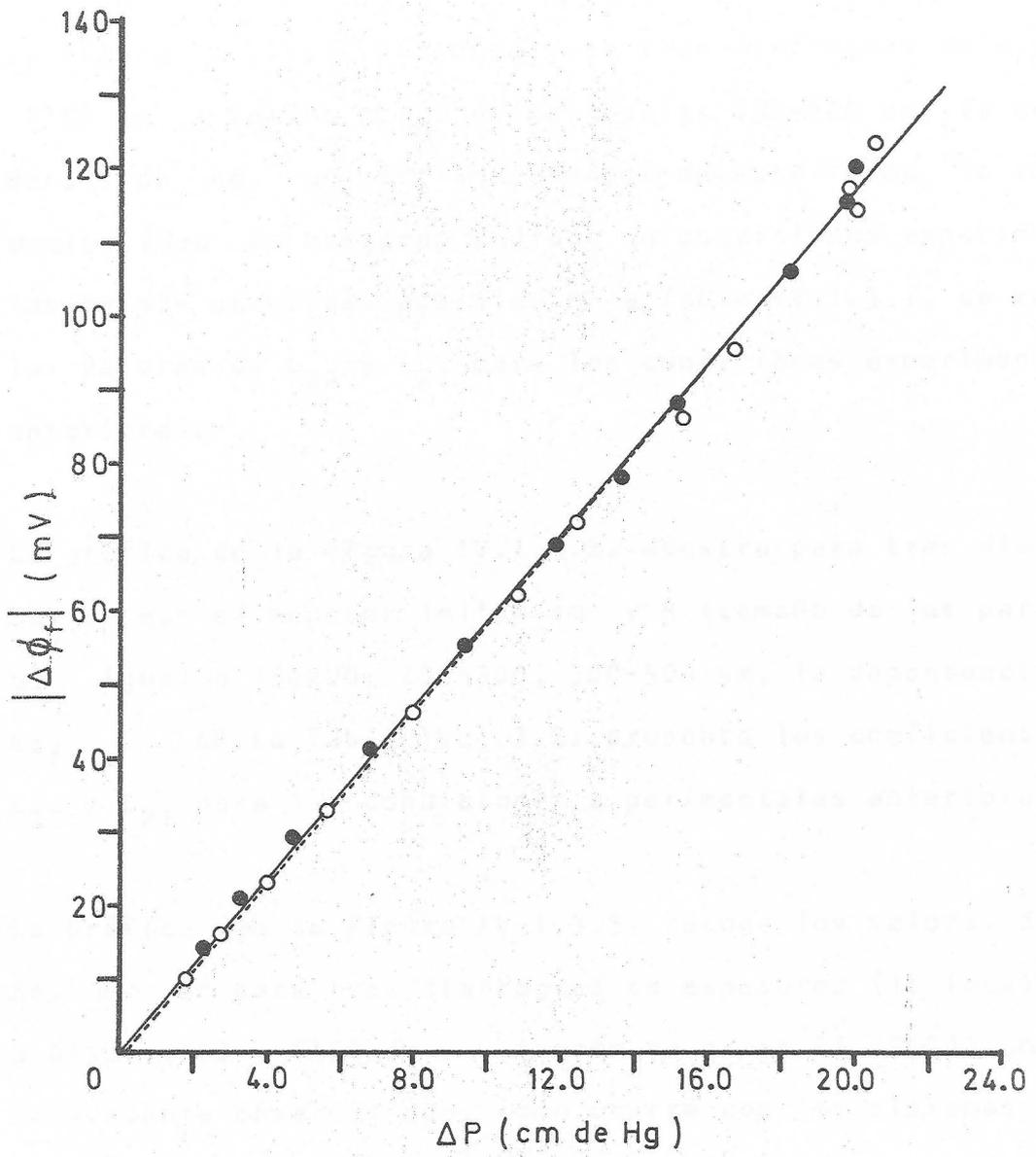


Fig. IV.1.2.3

IV.1.3.-SISTEMA PIREX-METANOL.

La Figura IV.1.3.1. presenta para tres diafragmas de espesor 1'50 cm. y tamaño medio de partículas 150-200 μm , la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP ; indicándose, de esta forma, la reproducibilidad de nuestras medidas en condiciones experimentales lo más parecidas posible. En la Tabla IV.1.3.1. se recogen los valores de L_{22} y L_{21} para las condiciones experimentales anteriores.

La gráfica de la Figura IV.1.3.2. muestra para tres diafragmas en que el espesor $l=1'50$ cm. y R (tamaño de las partículas) es igual a 150-200, 200-300, 300-500 μm , la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP . La Tabla IV.1.3.2. presenta los coeficientes L_{22} y L_{21} para las condiciones experimentales anteriores.

La Gráfica de la Figura IV.1.3.3. recoge los valores de $\Delta\phi_f$ con ΔP para tres diafragmas de espesores (l) iguales a 0'50, 1'00 y 1'50 cm, y tamaño de grano $R=150-200$ μm . Es interesante observar que, como ocurre con los sistemas anteriormente presentados, el potencial eléctrico generado cuando el líquido atraviesa el diafragma de derecha a izquierda es negativo. La Tabla IV.1.3.3. muestra el valor de L_{22} y L_{21} en las condiciones experimentales expuestas.

En la gráfica IV.1.3.4. se representan los valores de $\Delta\phi_f$ frente a ΔP , obtenidos para los dos sentidos de paso del líquido a través del diafragma; el objeto de esta representación es observar la isotropía de este sistema respecto del fenómeno electrocinético.

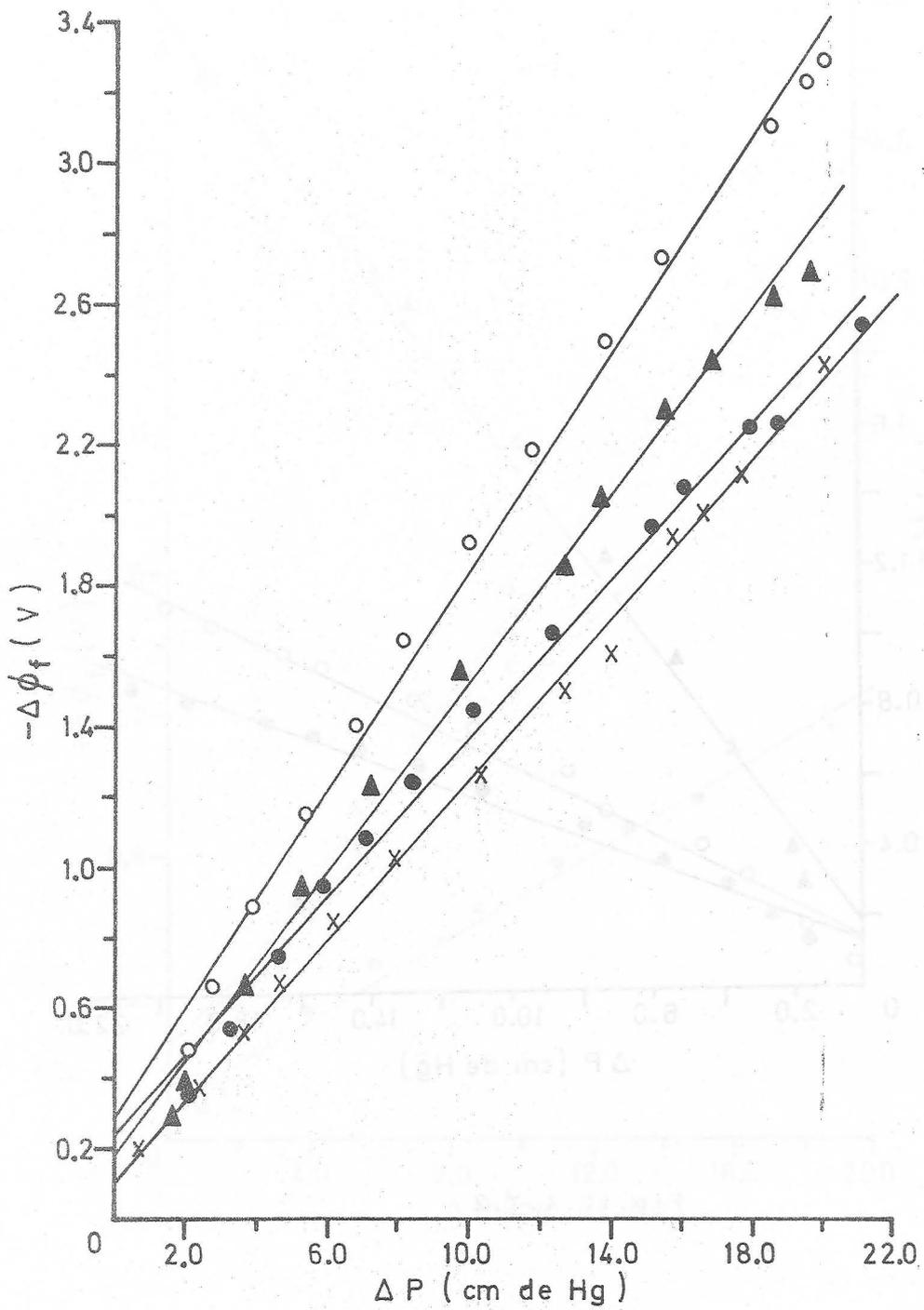


Fig. IV.1.3.1

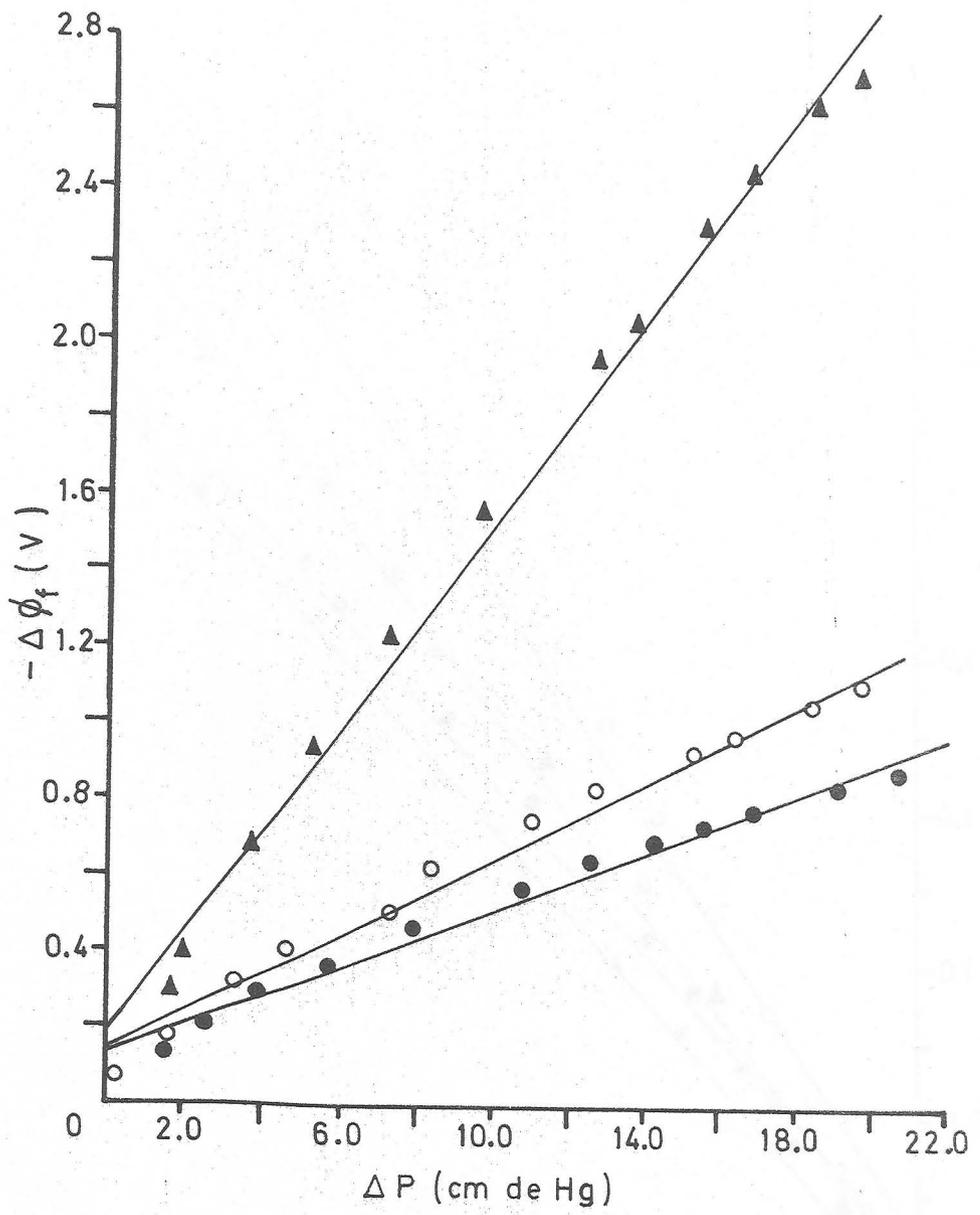


Fig. IV.1.3.2

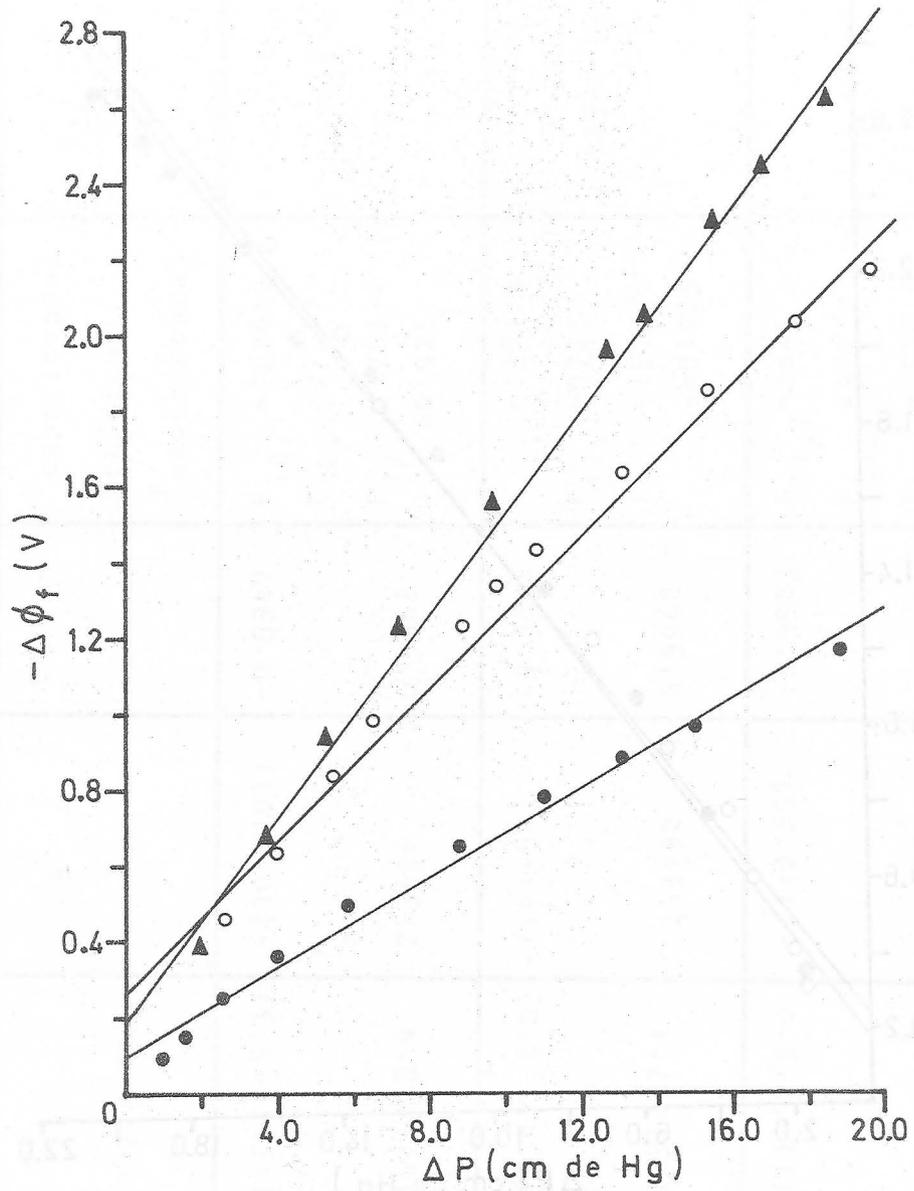


Fig. IV.1.3.3

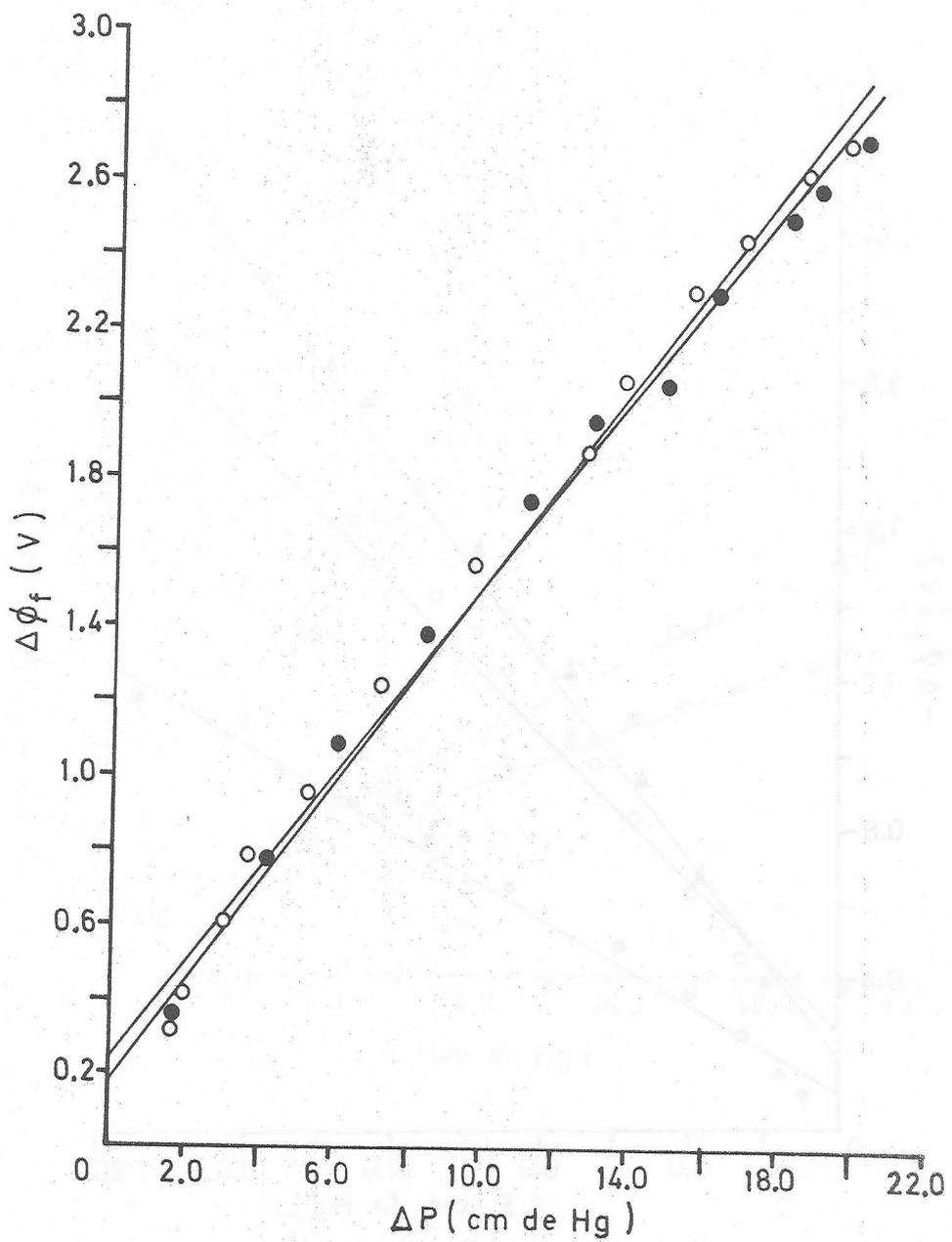


Fig. IV.1.3.4

TABLA IV.1.3.1.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
l_1 1'50 (cm)	$-(154'0 \pm 8'3)$ $161'0 \pm 8'4$	$-(301 \pm 101)$ 243 ± 96	$-0'9967$ $0'9968$	$F_{12,1} = 1676'0$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 1782'4$ $\alpha = 0'025$	$1'075 \pm 0'01$	$1'24 \pm 0'07$ $-(1'30 \pm 0'07)$
l_2 1'50 (cm)	$-(134'1 \pm 8'0)$ $129'2 \pm 7'1$	$-(191 \pm 98)$ 243 ± 92	$-0'9964$ $0'9968$	$F_{11,1} = 1381'0$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 1577'0$ $\alpha = 0'025$	$1'075 \pm 0'01$	$1'10 \pm 0'06$ $-(1'04 \pm 0'06)$
l_3 1'50 (cm)	$-(114'0 \pm 5'0)$ $114'2 \pm 7'0$	$-(110 \pm 59)$ 102 ± 88	$-0'9983$ $0'9964$	$F_{11,1} = 2845'4$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 1388'6$ $\alpha = 0'025$	$1'21 \pm 0'02$	$1'03 \pm 0'05$ $-(1'04 \pm 0'06)$

TABLA IV.1.3.2.

$l=1'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(154'0 \pm 8'3)$ $161'0 \pm 8'4$	$-(301 \pm 101)$ 243 ± 96	$-0'9967$ $0'9969$	$F_{12,1} = 1676'0$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 1782'4$ $\alpha = 0'025$	 $1'07 \pm 0'01$	$1'24 \pm 0'07$ $-(1'30 \pm 0'07)$
R_2 250-300 (μm)	$-(50'0 \pm 4'0)$ $56'3 \pm 4'4$	$-(59 \pm 48)$ 78 ± 54	$-0'9949$ $0'9925$	$F_{11,1} = 970$ $F_{11,1} = 242'29$ $F_{11,1} = 662'3$ $\alpha = 0'025$	 $1'32 \pm 0'02$	$0'56 \pm 0'04$ $-(0'56 \pm 0'04)$
R_3 300-500 (μm)	$-(41'4 \pm 4'0)$ $43'0 \pm 3'5$	$-(82 \pm 48)$ 79 ± 47	$-0'9916$ $0'9929$	$F_{11,1} = 696'0$ $F_{11,1} = 242'9$ $F_{11,1} = 762'8$ $\alpha = 0'05$	 $1'09 \pm 0'01$	$0'34 \pm 0'03$ $-(0'35 \pm 0'03)$

TABLA IV.1.3.3.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁶ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹⁰ (m ³ /sV)
l ₁ 1'50 (cm)	-(154'0±8'3) 161'0±8'4	-(301±101) 243±96	-0'9967 0'9968	F _{12,1} =1676'0 F _{12,1} =976'7 F _{12,1} =1782'4 $\alpha=0'025$	1'07 ±0'01	1'24±0'07 -(1'30±0'07)
l ₂ 1'00 (cm)	-(100'0±8'0) (95'4±7'0)	-(276±92) 282±85)	-0'9934 0'9944	F _{12,1} =827'0 F _{12,1} =243'9 F _{12,1} =976'4 $\alpha=0'05$	1'61±0'03	1'21±0'10 -(1'15±0'10)
l ₃ 0'50 (cm)	-(59'3±5'0) (57'8±6'0)	(92±49) 129±65	-0'9946 0'9907	F _{12,1} =834'0 F _{12,1} =243'9 F _{10,1} =479'0 $\alpha=0'05$	3'30±0'10	1'47±0'12 -(1'43±0'15)

IV.1.4.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE MEZCLAS BINARIAS METANOL-AGUA.

En la gráfica IV.1.4.1. se recoge la dependencia del $\Delta\phi_f$ (potencial de flujo) desarrollado para cada presión aplicada al diafragma, compuesto también por partículas de vidrio Pirex. La composición de las mezclas binarias de metanol y agua se han caracterizado mediante la fracción molar de metanol (X_M).

En la Tabla IV.1.4.1. se muestran los valores de L_{22} y L_{21} para cada una de las mezclas preparadas.

En la Figura IV.1.4.2. se presentan el valor de L_{22} en función de la fracción molar de Metanol. La relación que existe entre L_{22} y X_M viene dada por la relación:

$$L_{22} = 1.56 \cdot 10^{-6} - 0.69 \cdot 10^{-6} X_M + 0.14 \cdot 10^{-6} X_M^2 .$$

En la Figura IV.1.4.3. se indica, por un lado, cómo varía L_{21} en función de X_M , y por otro, la dependencia de $D \cdot \phi$ (D = constante dieléctrica de la mezcla, ϕ = fluidez -inversa de la viscosidad absoluta de la mezcla) con esa misma composición X_M . La función analítica que ajusta los datos experimentales

del coeficiente L_{21} para cada valor de X_M es:

$$L_{21} = 1.67 \cdot 10^{-10} - 2.77 \cdot 10^{-10} X_M + 2.45 \cdot 10^{-10} X_M^2,$$

con un coeficiente de determinación $r^2 = 0.8543$ y un estadístico de prueba $F_{6;2} = 14.7$, lo cual indica que los coeficientes de ajuste son significativos con un $\alpha = 0.07$.

La relación que liga al coeficiente L_{22} con X_M que se cita anteriormente viene dada por un coeficiente de determinación $r^2 = 0.8977$ con un estadístico de prueba $F_{6;2} = 21.9$ que permite afirmar que los coeficientes de ajuste son significativos con un $\alpha = 0.05$.

TABLA IV.1.4.1.

R=150-200 (μm) $l=1.50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^6$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
$X_M = 0.80$	$-(161.5 \pm 6.0)$ 164.0 ± 6.4	$-(148 \pm 71)$ 114 ± 75	-0.9989 0.9987	$F_{10,1} = 4146.4$ $F_{10,1} = 968.6$ $F_{10,1} = 3402.2$ $\alpha = 0.025$	0.95 ± 0.05	1.15 ± 0.06 $-(1.17 \pm 0.06)$
$X_M = 0.64$	$-(105.0 \pm 4.6)$ 109.3 ± 3.2	$-(93 \pm 57)$ 40 ± 37	-0.9980 0.9992	$F_{11,1} = 2551.0$ $F_{11,1} = 972.7$ $F_{11,1} = 5920.3$ $\alpha = 0.025$	1.21 ± 0.01	0.95 ± 0.04 $-(0.99 \pm 0.03)$
$X_M = 0.51$	$-(103.5 \pm 3.1)$ 107.1 ± 2.0	$-(60 \pm 41)$ 26 ± 24	-0.9992 0.9997	$F_{10,1} = 5587.0$ $F_{10,1} = 968.6$ $F_{10,1} = 15739.6$ $\alpha = 0.025$	1.25 ± 0.01	0.97 ± 0.03 $-(1.00 \pm 0.02)$

TABLA IV.1.4.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁶ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹⁰ (m ³ /sV)
X _M = 0'31	-(84'3±2'2) 83'0±2'0	-(28±2'2) 24±22	-0'9993 0'9995	F _{11,1} = 7622'0 F _{11,1} = 6081'0 F _{11,1} = 10380'3 $\alpha = 0'01$	1'43±0'02	0'90±0'02 -(0'89±0'02)
X _M = 0'16	-(103'2±2'0) 99'1±1'5	-(23±25) 14±21	-0'9998 0'9998	F _{10,1} = 19100'0 F _{10,1} = 6055'8 F _{10,1} = 25155'0 $\alpha = 0'01$	1'45±0'02	1'12±0'02 -(1'08±0'02)
X _M = 0'05	-(141'0±2'9) 136'1±2'0	-(53±33) 53±23	-0'9995 0'9998	F _{12,1} = 11382'5 F _{12,1} = 6106'3 F _{12,1} = 22645'4 $\alpha = 0'01$	1'49±0'02	1'58±0'03 -(1'52±0'02)

IV.1.5.-SISTEMA PIREX-ETANOL.

La Tabla IV.1.5.1. muestra los valores de los coeficientes L_{22} y L_{21} obtenidos para tres diafragmas de igual espesor $l=1'50$ cm y tamaño de partículas $R=150-200$ μm .

En la gráfica IV.1.5.1. se representan los valores de $\Delta\phi$ respecto a ΔP para tres diafragmas de espesor fijo $l=1'50$ cm y R variable (150-200, 250-300, 300-500 μm). También para este sistema el potencial de flujo al pasar el líquido a través del diafragma en el sentido de derecha a izquierda es, negativo. La Tabla IV.1.5.2. presenta los valores obtenidos, en la forma habitual, para los coeficientes L_{22} y L_{21} en diafragmas de igual espesor y tamaño de las partículas, R , variable.

La gráfica IV.1.5.2. presenta la dependencia que existe entre $\Delta\phi_f$ en función de ΔP , y la longitud de los tres diafragmas que se utilizaron con igual tamaño de partículas $R=150-200$ μm y espesor variable (0'50, 1'00, 1'50 cm). La Tabla IV.1.5.2. muestra los valores correspondientes de L_{22} y L_{21} para las condiciones experimentales anteriores.

Con el fin de analizar la posible "isotropía electrocinética"

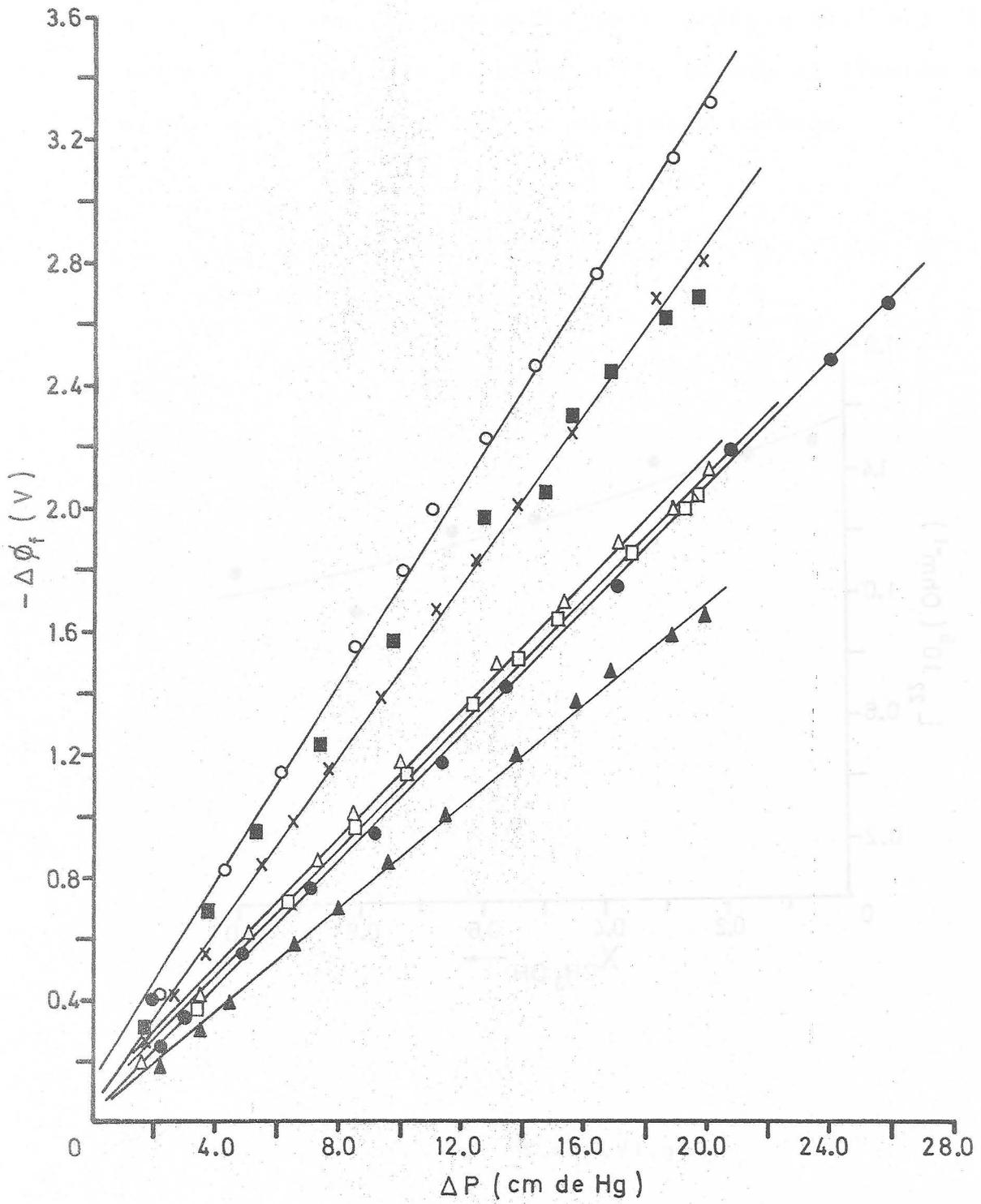


Fig. IV.1.4.1

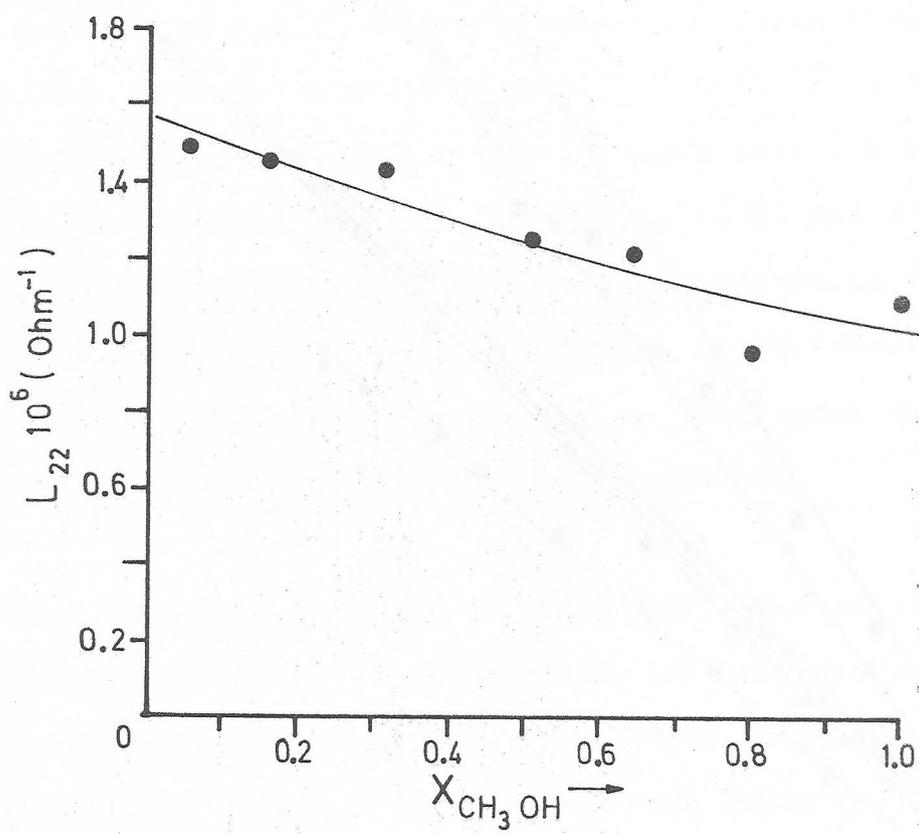


Fig. IV.1.4.2

de este sistema, se presentan en la gráfica IV.1.5.3. los valores de $(\Delta\phi_f)$ en función de ΔP , cuando el líquido atraviesa, en ambos sentidos, el diafragma poroso.

ΔP (atm)	$\Delta\phi_f$ (atm)	$\Delta\phi_f$ (atm)	$\Delta\phi_f$ (atm)	$\Delta\phi_f$ (atm)
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
0.030	0.030	0.030	0.030	0.030
0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
0.045	0.045	0.045	0.045	0.045
0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
0.060	0.060	0.060	0.060	0.060
0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
0.070	0.070	0.070	0.070	0.070
0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
0.080	0.080	0.080	0.080	0.080
0.085	0.085	0.085	0.085	0.085
0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
0.100	0.100	0.100	0.100	0.100

TABLA IV.1.5.1.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	$L_{22} \cdot 10^7$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)
l_1 1'50 (cm)	$-(152'4 \pm 3'0)$ $156'0 \pm 2'0$	$-(55 \pm 3)$ 34 ± 24	$-0'9997$ $0'9998$	$F_{11,1} = 16879$ $F_{12,1} = 6106'3$ $F_{12,1} = 37445$ $\alpha = 0'01$	$4'54 \pm 0'24$	$5'20 \pm 0'27$ $-(5'31 \pm 0'28)$
l_2 1'50 (cm)	$-(129'0 \pm 5'3)$ $127'5 \pm 4'1$	$-(160 \pm 72)$ 141 ± 54	$-0'9981$ $0'9988$	$F_{12,1} = 2842'0$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 4744'0$ $\alpha = 0'025$	$5'00 \pm 0'25$	$4'84 \pm 0'24$ $-(4'78 \pm 0'24)$
l_3 1'50 (cm)	$-(142'0 \pm 2'0)$ $146'0 \pm 3'1$	$-(35 \pm 21)$ $-(0'40 \pm 0'39)$	$-0'9999$ $0'9996$	$F_{10,1} = 33148$ $F_{10,1} = 6055'8$ $F_{10,1} = 11586$ $\alpha = 0,01$	$4'54 \pm 0'24$	$4'84 \pm 0'27$ $-(4'97 \pm 0'27)$

TABLA IV.1.5.2.

$l=1'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^7$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(152'4 \pm 3'0)$ $156'0 \pm 2'0$	$-(55 \pm 35)$ 34 ± 24	$-0'9997$ $0'9998$	$F_{11,1} = 16879'0$ $F_{11,1} = 6106'3$ $F_{12,1} = 37445$ $\alpha = 0'01$	$4'54 \pm 0'24$	$5'20 \pm 0'27$ $-(5'31 \pm 0'28)$
R_2 250-300 (μm)	$-(135'2 \pm 7'0)$ $142'4 \pm 9'0$	$-(373 \pm 99)$ 311 ± 126	$-0'9972$ $0'9913$	$F_{12,1} = 1940'1$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 1251'0$ $\alpha = 0'025$	$3'70 \pm 0'14$	$3'75 \pm 0'20$ $-(3'95 \pm 0'25)$
R_3 300-500 (μm)	$-(67'0 \pm 3'5)$ $66'1 \pm 3'3$	$-(191 \pm 51)$ 215 ± 49	$-0'9944$ $0'9975$	$F_{11,1} = 1762'3$ $F_{11,1} = 972'7,$ $F_{11,1} = 2013'7$ $\alpha = 0'025$	$4'54 \pm 0'24$	$2'28 \pm 0'12$ $-(2'25 \pm 0'11)$

TABLA IV.1.5.3.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	$L_{22} \cdot 10^7$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)
l_1 1'50 (cm)	$-(152'4 \pm 3'0)$ $156'0 \pm 2'0$	$-(55 \pm 35)$ 34 ± 24	$-0'9997$ $0'9998$	$F_{11,1} = 16879$ $F_{12,1} = 6106'3$ $F_{12,1} = 37445$ $\alpha = 0'01$	$4'54 \pm 0'24$	$5'20 \pm 0'27$ $-(5'31 \pm 0'28)$
l_2 1'00 (cm)	$-(129'0 \pm 4'0)$ $134'0 \pm 4'0$	$-(70 \pm 49)$ 83 ± 48	$-0'9992$ $0'9993$	$F_{11,1} = 6361'0$ $F_{11,1} = 6081'0$ $F_{11,1} = 6848'3$ $\alpha = 0'01$	$5'00 \pm 0'12$	$4'84 \pm 0'15$ $-(5'02 \pm 0'15)$
l_3 0'50 (cm)	$-(73'5 \pm 4'0)$ $75'5 \pm 5'0$	$-(198 \pm 35)$ $188 \pm 5'0$	$-0'9973$ $0'9960$	$F_{11,1} = 1868'2$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{11,1} = 1241'3$ $\alpha = 0'025$	$9'52 \pm 0'45$	$5'25 \pm 0'30$ $-(5'40 \pm 0'34)$

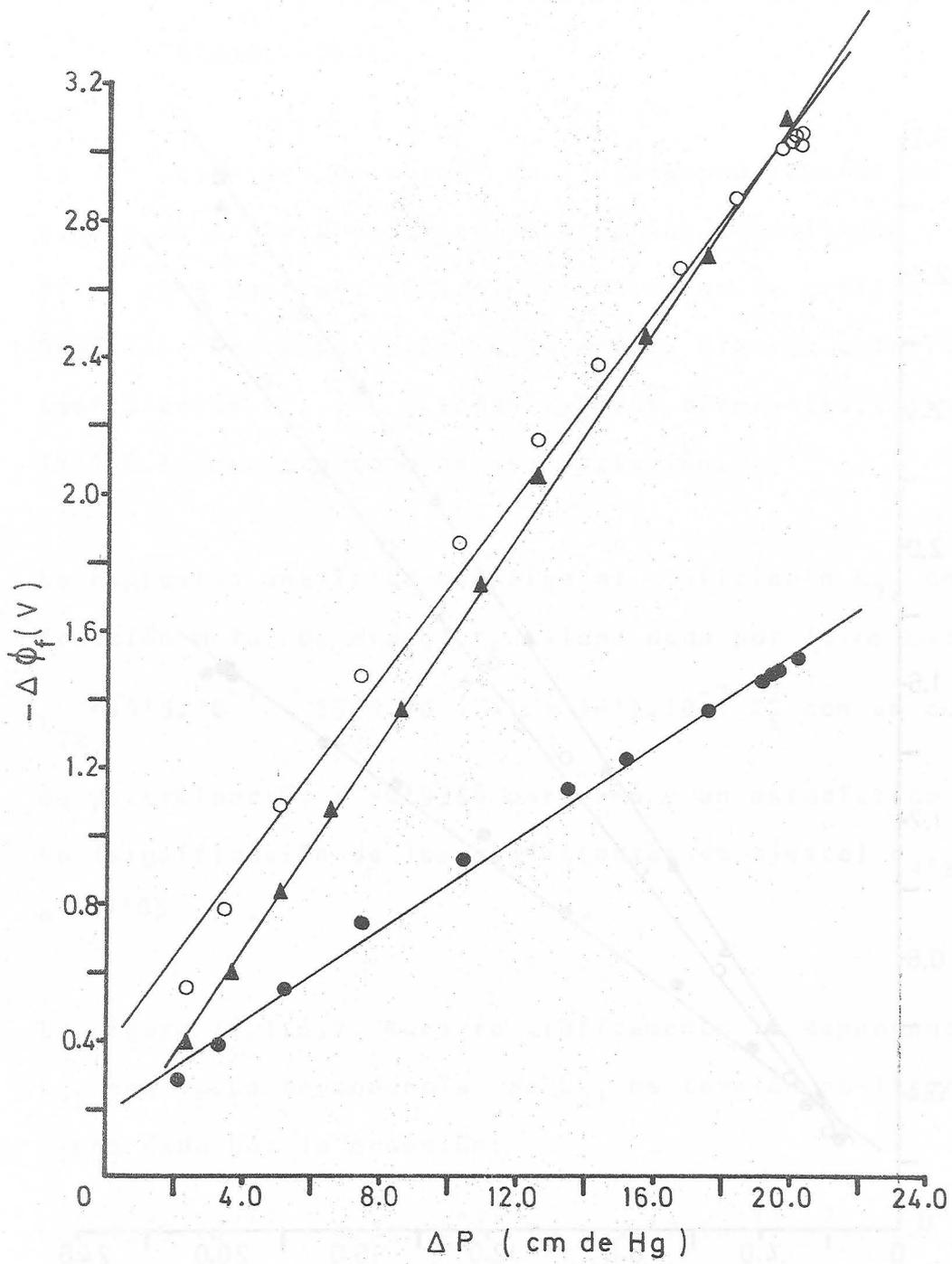


Fig. IV.1.5.1

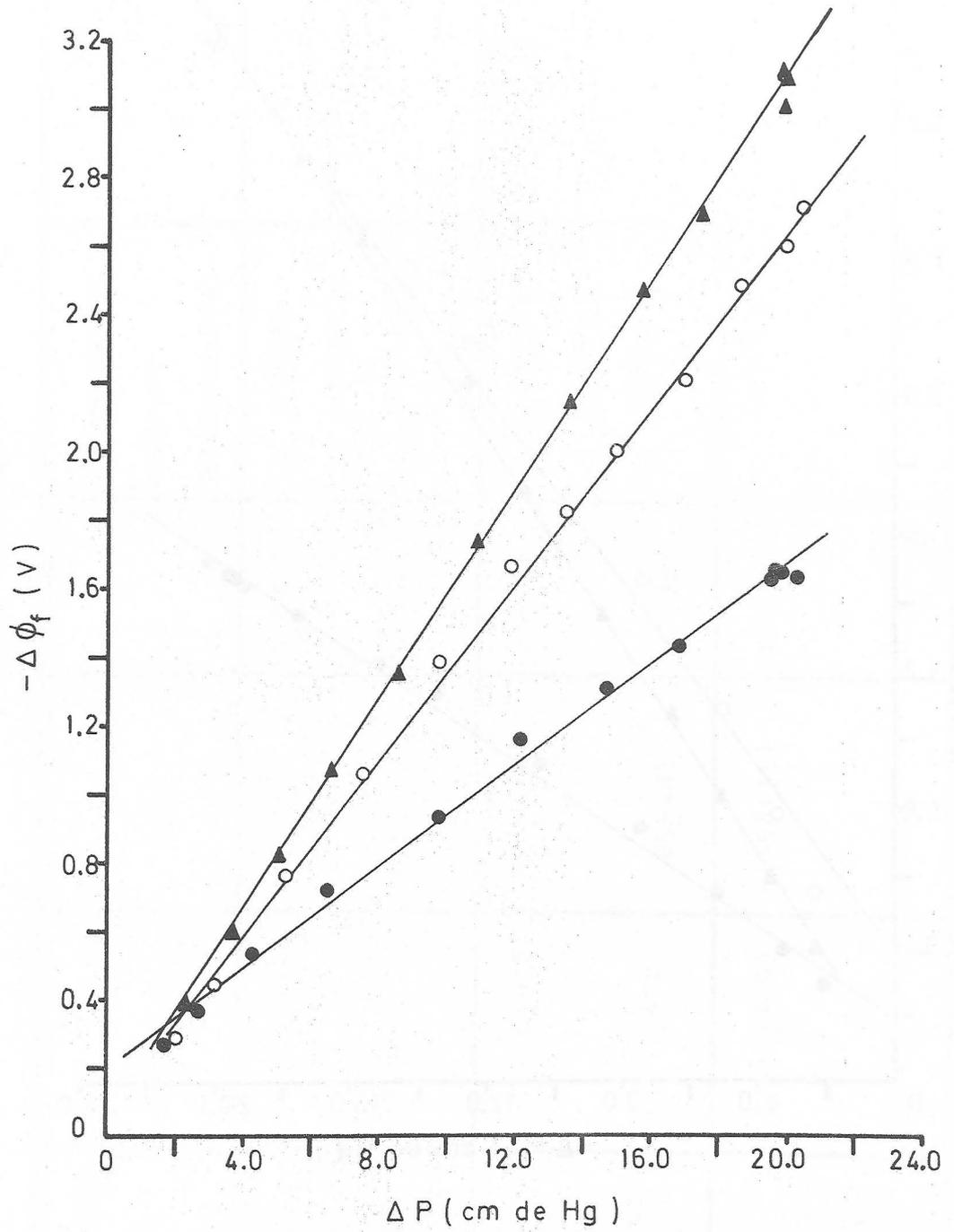


Fig. IV.1.5.2

IV.1.6.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE MEZCLAS BINARIAS ETANOL-AGUA.

La variación del potencial de flujo $\Delta\phi_f$ en función de ΔP , cuando se trabaja con mezclas binarias Etanol-Agua y Vidrio Pirex como sustrato sólido, se indica en la gráfica IV.1.6.1. Según sea la composición de la mezcla binaria anterior los coeficientes L_{22} y L_{21} toman valores diferentes. La Tabla IV.1.6.1. muestra cómo es esa variación.

La expresión analítica que liga al coeficiente L_{22} con la fracción molar de etanol X_E viene dada por la relación

$$L_{22} = 14.5 \cdot 10^{-7} - 25.9 \cdot 10^{-7} X_E + 16.3 \cdot 10^{-7} X_E^2 \text{ con un coeficiente}$$

de determinación $r^2 = 0.9358$ para $n=6$ y un estadístico de prueba (significación de los coeficientes de ajuste) $F_{4,2} = 2.19$ y $\alpha = 0.05$.

La Figura IV.1.6.2. muestra gráficamente la dependencia de L_{22} con X_E . La dependencia de L_{21} es también no-lineal, y viene dada por la ecuación:

$$L_{21} = 15.9 \cdot 10^{-11} - 42.5 \cdot 10^{-11} X_E - 32.7 \cdot 10^{-11} X_E^2, \text{ con un}$$

$r^2=0'8761$ y un $F_{4,2}=10'6$ con un $\alpha= 0'10$.

La Figura IV.1.6.3. indica, por una parte la dependencia de L_{21} con X_E , y por otra parte la dependencia existente entre el producto $D.\phi$ y la fracción molar de etanol en cada mezcla,

X_E .

TABLA IV.1.6.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁷ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹¹ (m ³ /sV)
X E = 0'74	-(97'4±4'0) 98'0±1'5	-(48±53) 36 ±20	-0'9984 0'9995	F _{11,1} =3171'0 F _{11,1} =972'7 F _{11,1} =21007'0 $\alpha=0'025$	4'65±0'10	3'40±0'14 -(3'42±0'10)
X E = 0'55	-(100'4±3'1) 98'0±3'1	-(109±37) 112±39	-0'9990 0'9990	F _{11,1} =5223'0 F _{11,1} =972'7 F _{11,1} =5116'2 $\alpha=0'025$	5'90±0'30	4'44±0'23 -(4'34±0'22)
X E = 0'32	-(69'2±3'0) 71'4±1'0	-(17±38) -(0'50±1'2)	-0'9981 0'9998	F _{12,1} =2871'0 F _{12,1} =976'7 F _{12,1} =28639'5 $\alpha=0'025$	8'00±0'32	4'15±0'20 -(4'30±0'20)

TABLA IV.1.6.1.

$R=150-200$ (μm) $l=1'50 (cm)$	a $(mV/cm Hg)$	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^7$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)
$X_E = 0'17$	$-(109'0 \pm 1'4)$ $107'0 \pm 2'0$	$-(17'0 \pm 19'1)$ $-(6'0 \pm 26'0)$	$-0'9998$ $0'9997$	$F_{11,1} = 30623'2$ $F_{11,1} = 6081'0$ $F_{11,1} = 17329'4$ $\alpha = 0'01$	$8'70 \pm 0'40$	$7'111 \pm 0'33$ $7'00 \pm 0'32$
$X =$						
$X =$						

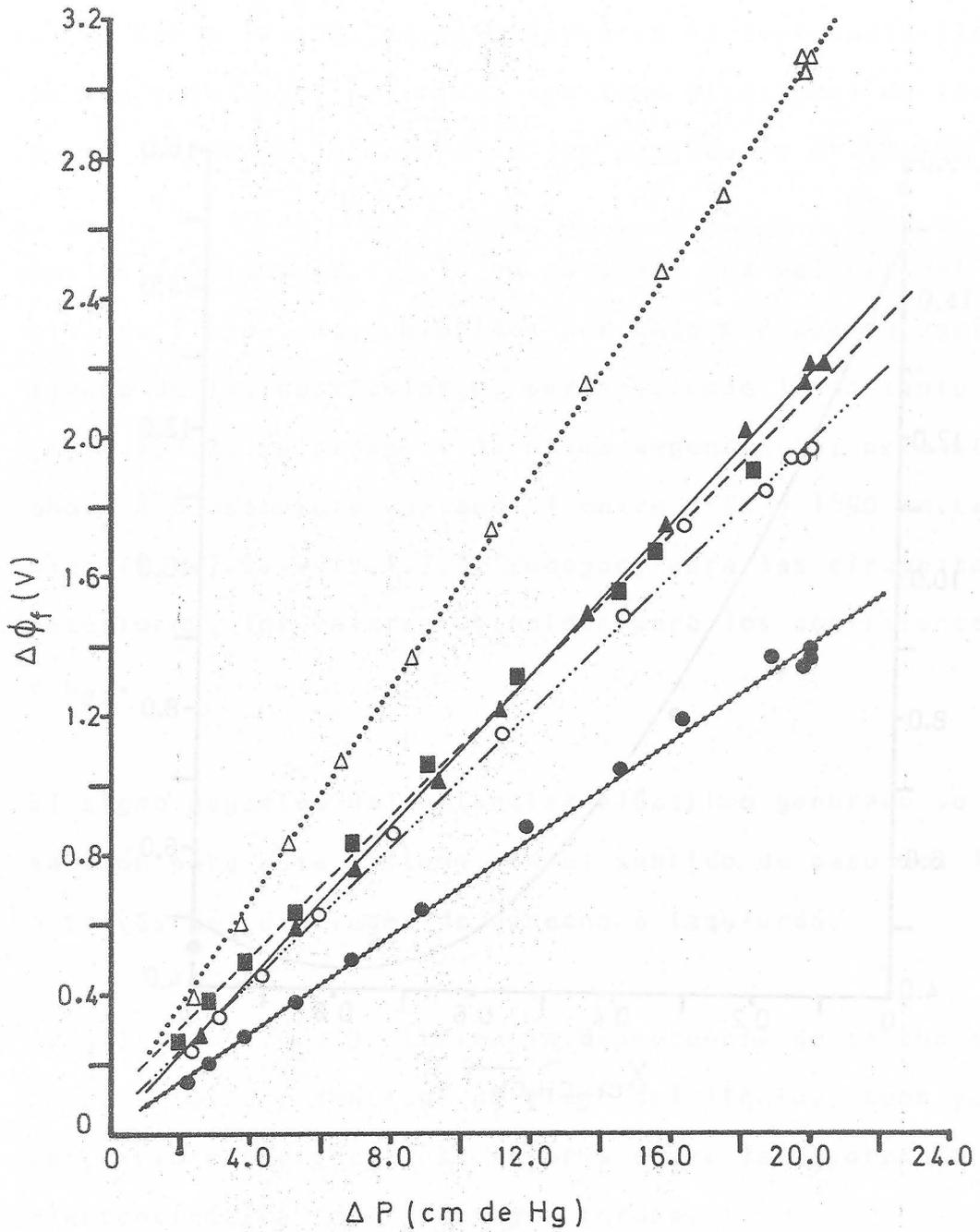


Fig. IV.1.6.1

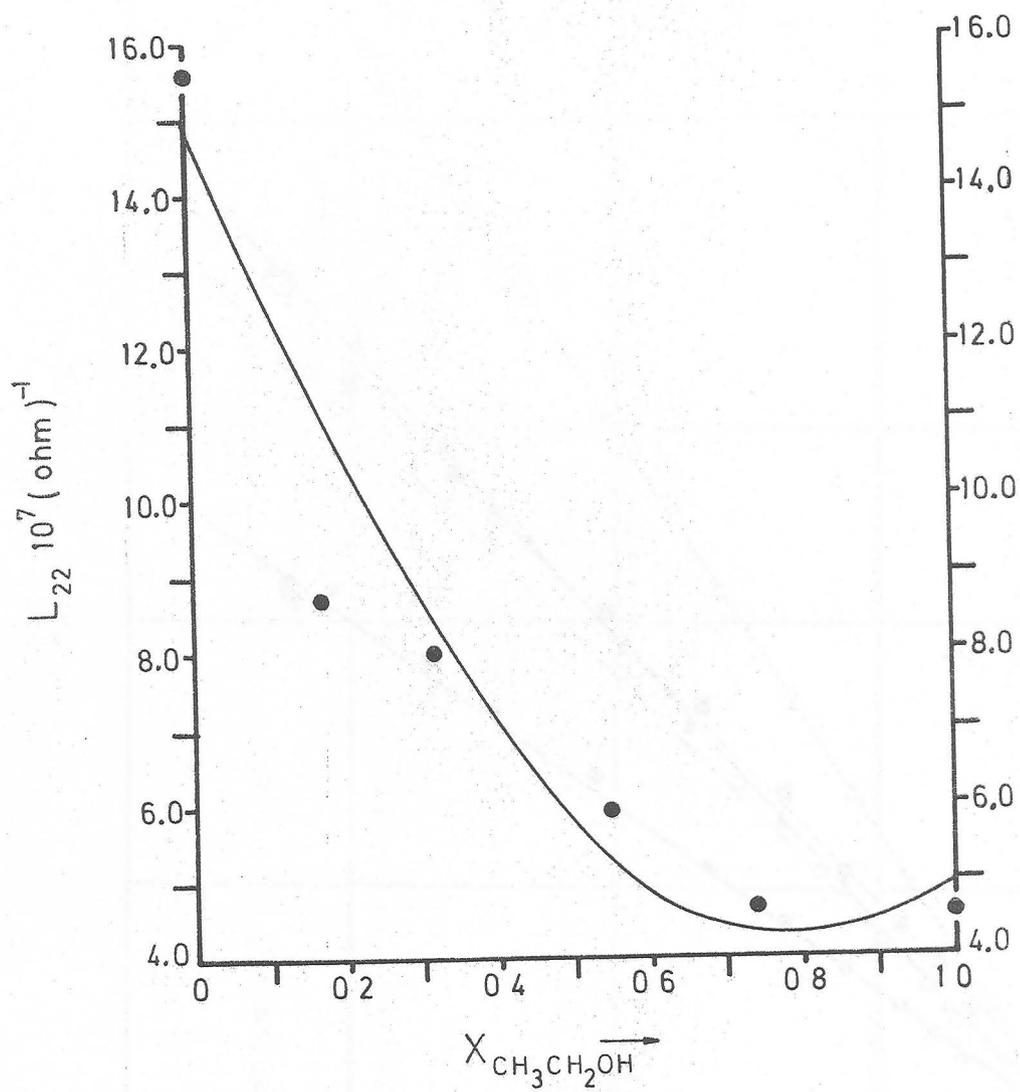


Fig. IV.1.6.2

IV.1.7.-SISTEMA PIREX-ALCOHOL ISOPROPILICO.

En la Tabla IV.1.7. puede observarse la reproducibilidad de los resultados obtenidos con tres diafragmas de igual espesor $l=1.50$ cm y tamaño de las partículas $R=150-200$ μm .

En las gráficas IV.1.7.1. se observan los valores del potencial de flujo, $\Delta\phi$, obtenidos por cada ΔP cuando varía el tamaño de las partículas, R , permaneciendo l constante y en la IV.1.7.2. se presenta la misma dependencia, pero siendo ahora R constante y variando l entre 0.50 y 1.50 cm. Las Tablas IV.1.7.2. y IV.1.7.3. recogen, para las circunstancias anteriores, los valores obtenidos para los coeficientes L_{22} y L_{21} .

El signo negativo del potencial eléctrico generado se produce, también para este sistema, en el sentido de paso del líquido a través del diafragma de derecha a izquierda.

La gráfica IV.1.7.3. indica la dependencia de $\Delta\phi$ con el ΔP para los dos sentidos de flujo del líquido; como ya sabemos, esta experiencia nos informa sobre la "isotropía electrocinética" del diafragma poroso.

TABLA IV.1.7.1.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁸ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹¹ (m ³ /sV)
l ₁ 1'50 (cm)	-(763'0±18'5) 792'3±14'0	-(470±240) 317±167	-0'9995 0'9997	F _{10,1} =8669 F _{10,1} =6055'8 F _{10,1} =5389'0 $\alpha=001$	6'66±0'20	3'81±0'11 -(3'96±0'12)
l ₂ 1'50 (cm)	-(791'5±43'0) 814'0±25'1	-(791±503) 506±315	-0'9974 0'9992	F _{10,1} =1744'2 F _{10,1} =968'6 F _{10,1} =5389'0 $\alpha=0'025$	6'45±0'21	3'83±0'21 -(3'90±0'13)
l ₃ 1'50 (cm)	-(749'0±52'4) 761'0±28'0	-(884±635) 591±319	-0'9957 0'9988	F _{10,1} =1046'4 F _{10,1} =968'6 =3861'0 F _{10,1} $\alpha=0'025$	6'90±0'24	3'90±0'30 -(3'94±0'14)

TABLA IV.1.7.2.

$l=1'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^8$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(763'0 \pm 18'5)$ 792'3	$-(470 \pm 240)$ 317 \pm 167	-0'9995 0'9997	$F_{10,1} = 8669$ $F_{10,1} = 6055'8$ $F_{10,1} = 16858$ $\alpha = 0.01$	$6'6 \pm 0'20$	3'81 \pm 0'11 $-(3'95 \pm 0'12)$
R_2 250-300 (μm)	$-(466'3 \pm 22'3)$ 453'2 \pm 12'3	174 \pm 260 405 \pm 153	-0'9980 0'9994	$F_{10,1} = 2238'2$ $F_{10,1} = 968'6$ $F_{10,1} = 6958'4$ $\alpha = 0'025$	7'70 \pm 0'30	2'70 \pm 0'13 $-(2'62 \pm 0'10)$
R_3 300-500 (μm)	$-(349'2 \pm 13'2)$ 346'0 \pm 18'0	$-(694 \pm 186)$ 762 \pm 238	-0'9986 0'9980	$F_{11,1} = 3477'5$ $F_{11,1} = 972'7$ $F_{10,1} = 2226'4$ $\alpha = 0'025$	7'70 \pm 0'30	2'02 \pm 0'10 $-(2'00 \pm 0'10)$

TABLA IV.1.7.3.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	$L_{22} \cdot 10^8$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)
l_1 1'50 (cm)	-(763'0 \pm 18'5) 792'3 \pm 14'0	-(470 \pm 240) 317 \pm 167	-0'9995 0'9997	$F_{10,1} = 8669'0$ $F_{10,1} = 6055'8$ $F_{10,1} = 16858$ $\alpha = 0'01$	6'66 \pm 0'20	3'81 \pm 0'11 -(3'95 \pm 0'12)
l_2 1'00 (cm)	-(492'3 \pm 20'3) 497'0 \pm 12'0	-(77 \pm 260) -(45 \pm 157)	-0'9981 0'9993	$F_{12,1} = 2848'3$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 8463'3$ $\alpha = 0'025$	9'39 \pm 0'04	3'46 \pm 0'14 -(3'50 \pm 0'10)
l_3 0'50 (cm)	-(272'2 \pm 25'0) 275'5 \pm 24'3	-(630 \pm 290) 710 \pm 300	-0'9926 0'9932	$F_{10,1} = 604'2$ $F_{10,1} = 241,9$ $F_{10,1} = 656'0$ $\alpha = 0'05$	16'6 \pm 1'3	3'40 \pm 0'31 -(3'42 \pm 0'30)

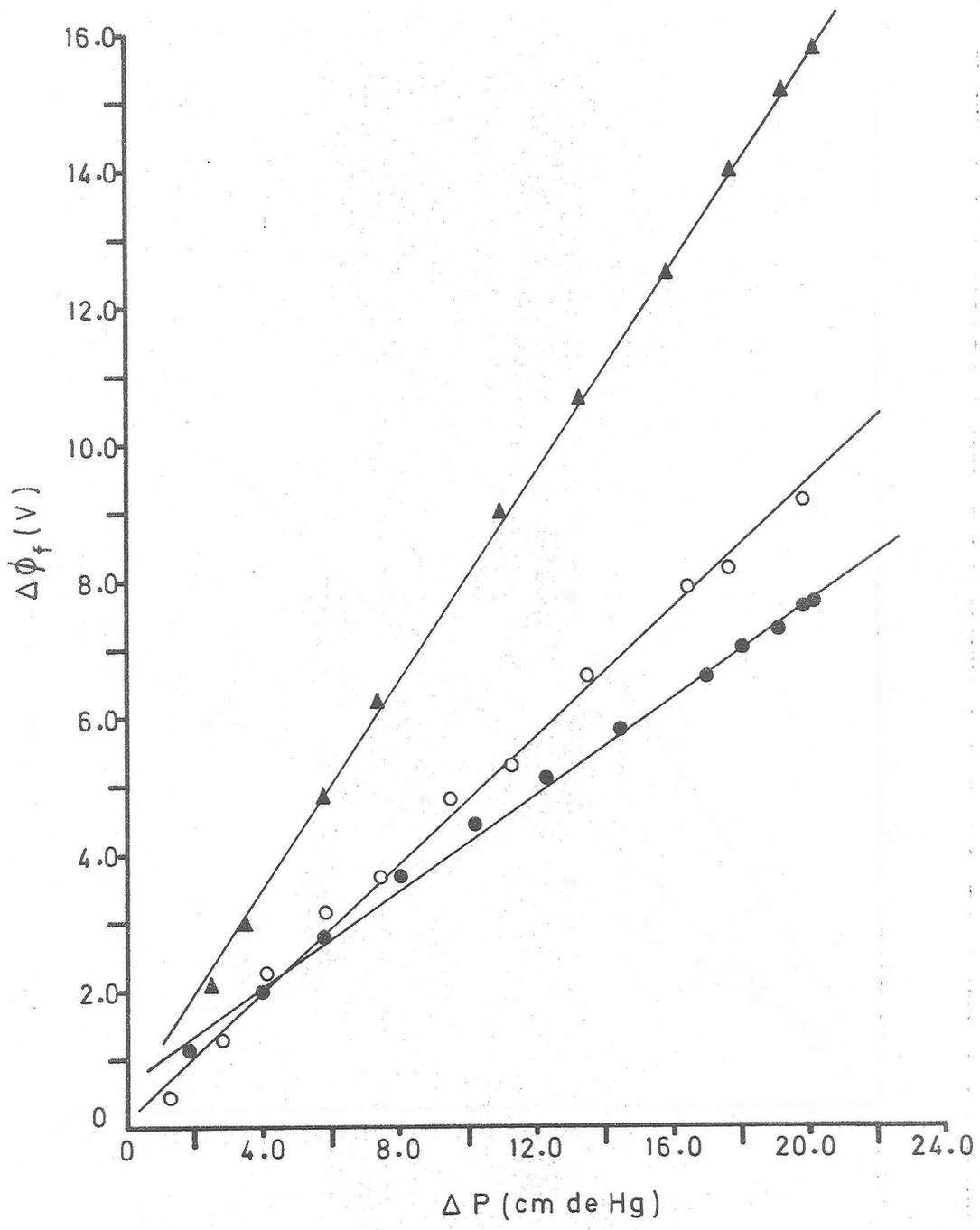


Fig. IV.1.7.1

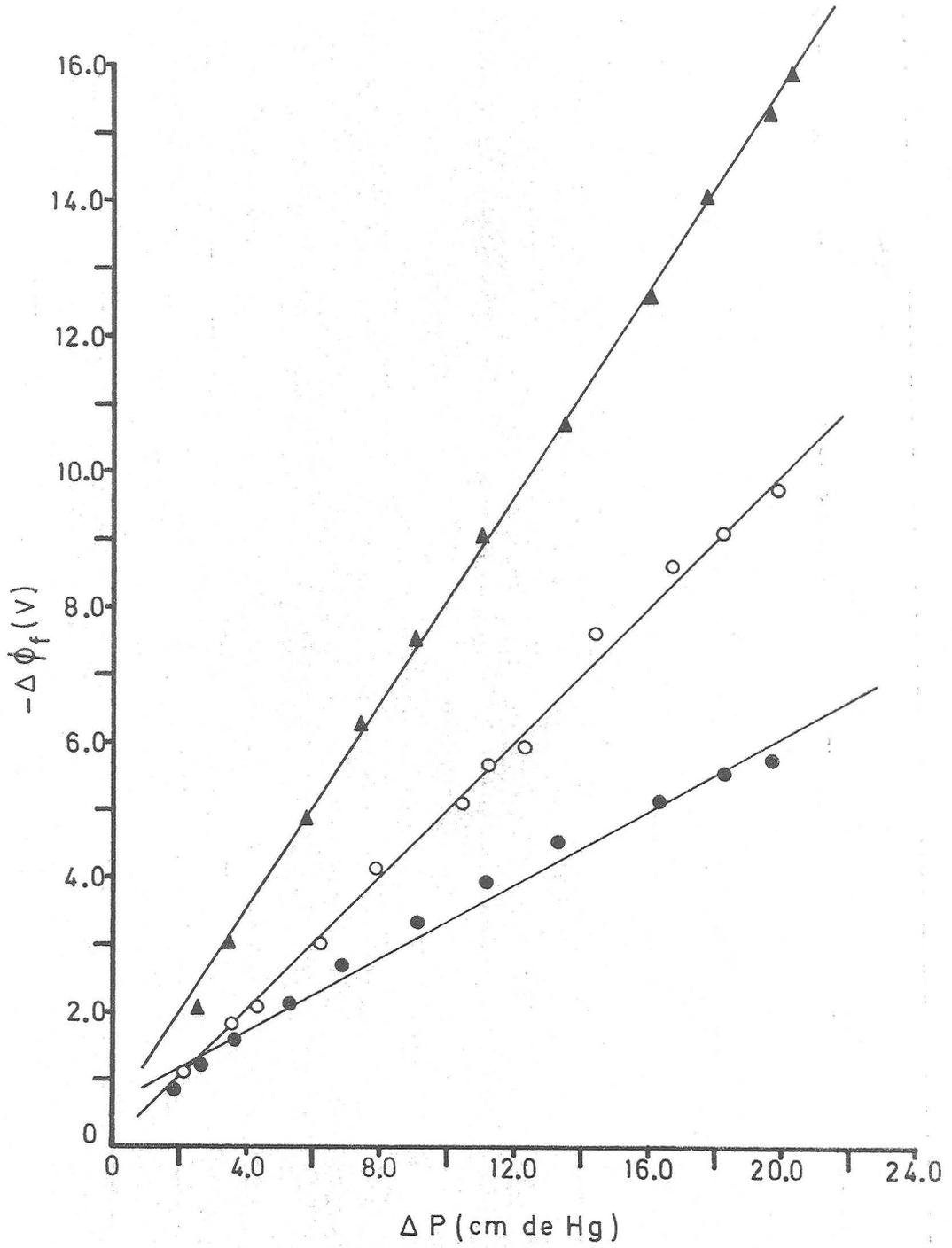


Fig. IV.1.7.2

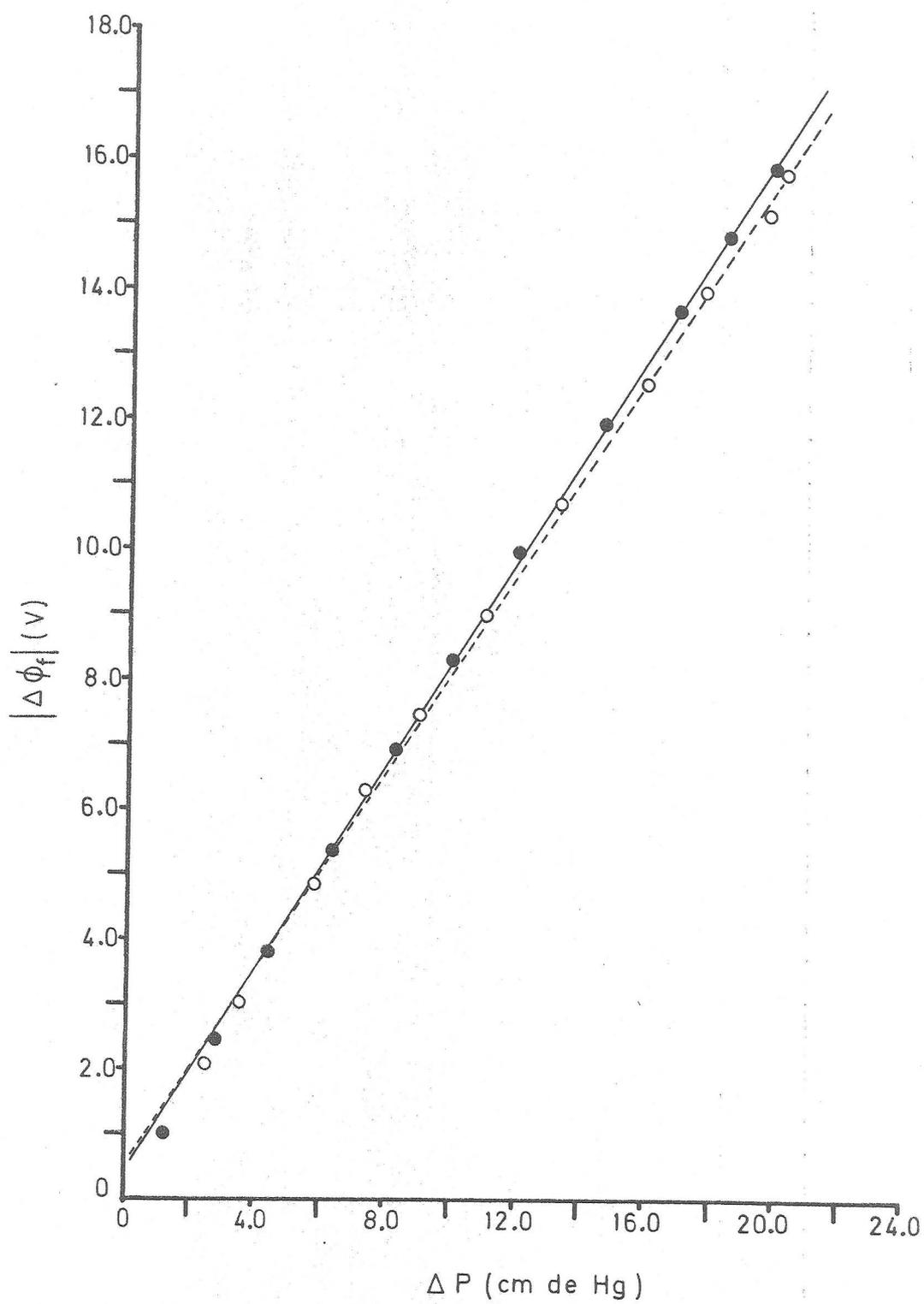


Fig. IV.1.7.3

IV.1.8.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE MEZCLAS BINARIAS
ALCOHOL ISOPROPILICO -AGUA.

Los valores de los coeficientes fenomenológicos L_{22} y L_{21} para mezclas binarias de alcohol isopropílico y agua se presentan en la Tabla IV.1.8.1.

La dependencia de L_{22} con la fracción molar del alcohol isopropílico, X_{ISO} viene dada por el polinomio de segunda orden:

$$L_{22} = 13^{\circ}1 \cdot 10^{-7} - 39^{\circ}0 \cdot 10^{-7} X_{ISO} + 28^{\circ}2 \cdot 10^{-7} X_{ISO}^2$$
, con un coeficiente de determinación $r^2 = 0^{\circ}8392$ para $n=8$ y un estadístico de prueba $F_{6,2} = 13^{\circ}05$, al cual corresponde un $\alpha = 0^{\circ}10$.

La Figura IV.1.8.1. muestra gráficamente la dependencia de L_{22} con X_{ISO} . La dependencia de L_{21} con X_{ISO} es también no-lineal siendo la expresión analítica correspondiente:

$$L_{21} = 13^{\circ}6 \cdot 10^{-11} - 42^{\circ}1 \cdot 10^{-11} X_{ISO} + 33^{\circ}8 \cdot 10^{-11} X_{ISO}^2$$
, siendo $r^2 = 0^{\circ}7895$ para $n=8$ y $F_{6,2} = 9^{\circ}38$ con un $\alpha = 0^{\circ}10$.

La Figura IV.1.8.2. presenta gráficamente, por una parte, la dependencia de L_{21} con X_{ISO} y por otra, la dependencia de $D\phi$ con esa misma X_{ISO} .

TABLA IV.1.8.1

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁷ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹¹ (m ³ /sV)
X _{ISO} = 0'82	-(252'1±6'2) 255'5±6'4	-(160±83) 110±83	-0'9994 0'9994	F _{11,1} =8279'0 F _{11,1} 6081 F _{11,1} =7879'1 $\alpha=0'01$	1'32±0'10	2'50±0'20 -(2'45±0'20)
X _{ISO} = 0'68	-(222'5±4'0) 218'0±13'0	-(96±58) 33±213	-0'9997 0'9962	F _{12,1} =17243'3 F _{12,1} =976'7 F _{12,1} =1423'2 $\alpha=0'025$	1'54±0'12	2'60±0'20 -(2'45±0'20)
X _{ISO} = 0'49	-(159'0±1'50) 160'4±2'4	-(32±18) 41±32	-0'9999 0'9997	F _{11,1} =55052 F _{11,1} =6081 F _{12,1} =22039 $\alpha=0'01$	2'00±0'04	2'38±0'05 -(2'40±0'05)

174

TABLA IV.1.8.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁷ (Ω^{-1})	L ₂₁ ·10 ¹¹ (m ³ /sV)
X _{ISO} = 0'26	-(144'4±4'0) 149'5±2'0	-(0'9±51'0) 56±22	-0'9994 0'9999	F _{11,1} =7744 F _{12,1} =6101'3 F _{12,1} =43552 $\alpha=0'01$	2'86±0'08	3'10±0'10 -(3'21±0'10)
X _{ISO} = 0'14	-(143'3±4'0) 144'0±5'5	-(26±51) 29±75	-0'9993 0'9985	F _{11,1} =6547'5 F _{11,1} =972'7 F _{11,1} =3351'0 $\alpha=0'025$	4'00±0'20	4'30±0'22 -(4'32±0'22)
X _{ISO} = 0'025	-(115'0±3'0) 111'5±4'0	-(80±33) 103±43	-0'9994 0'9990	F _{11,1} =8941'0 F _{11,1} =972'7 F _{11,1} =4435'2 $\alpha=0'025$	13'5±0'2	11'64±0'30 -(11'30±0'41)

175

IV.1.9.-SISTEMA FLUORITA METANOL.

La Figura IV.1.9.1. muestra los valores del potencial de flujo desarrollado para cada diferencia de presiones aplicadas, ΔP , para tres diafragmas de espesor $l=1.50$ cm. y tamaño de partículas, R , variable (150-200, 200-300 y 300-500 μm). La Tabla IV.1.9.1. recoge los valores de L_{22} y L_{21} para las condiciones experimentales anteriores.

La Figura IV.1.9.2. muestra los valores de $\Delta\phi$ frente a ΔP para cuatro diafragmas de espesor l comprendido entre 0.50-2.00 cm y $R=150-200$ μm

La Tabla IV.1.9.2. presenta los valores obtenidos de L_{22} y L_{21} en aquellas condiciones experimentales.

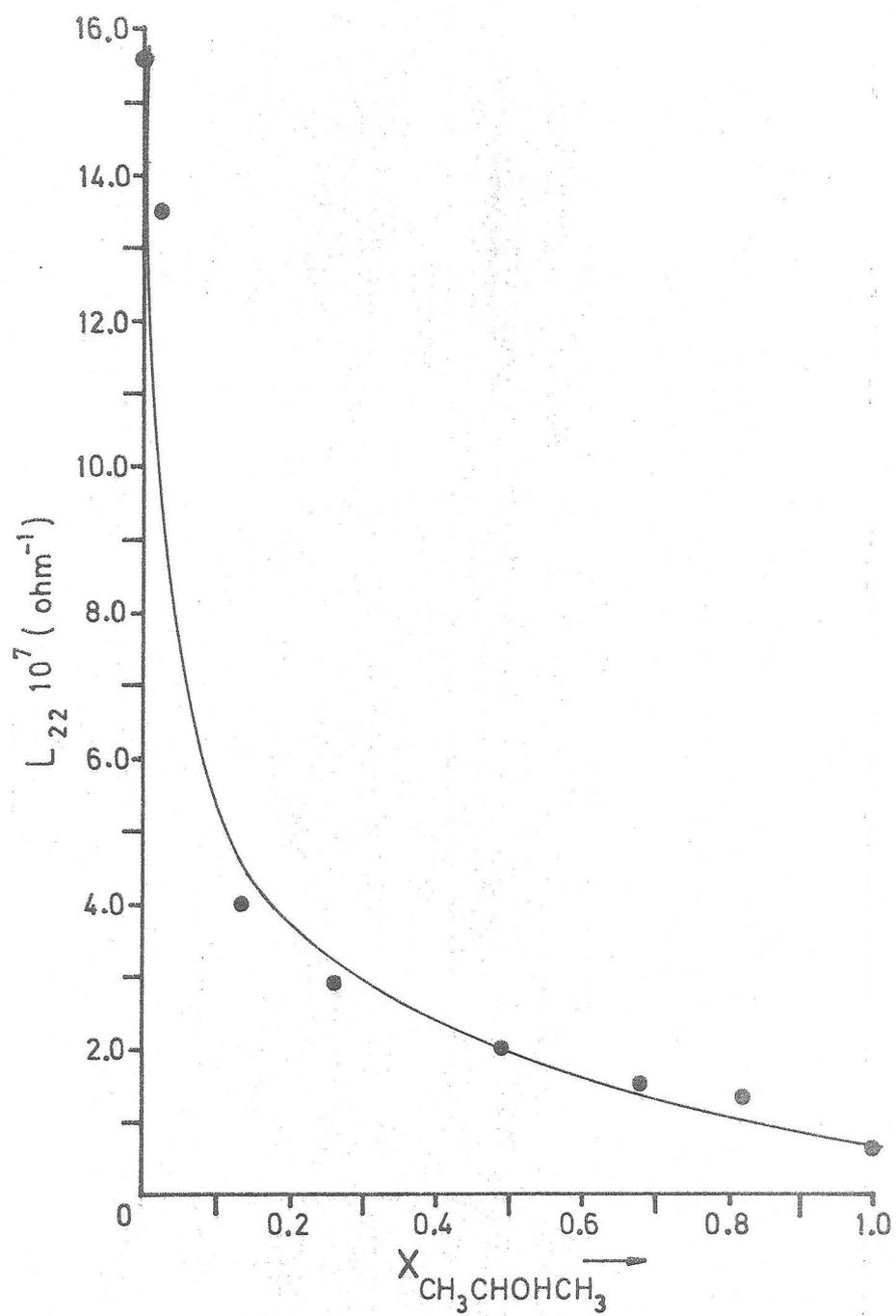


Fig. IV.1.8.1

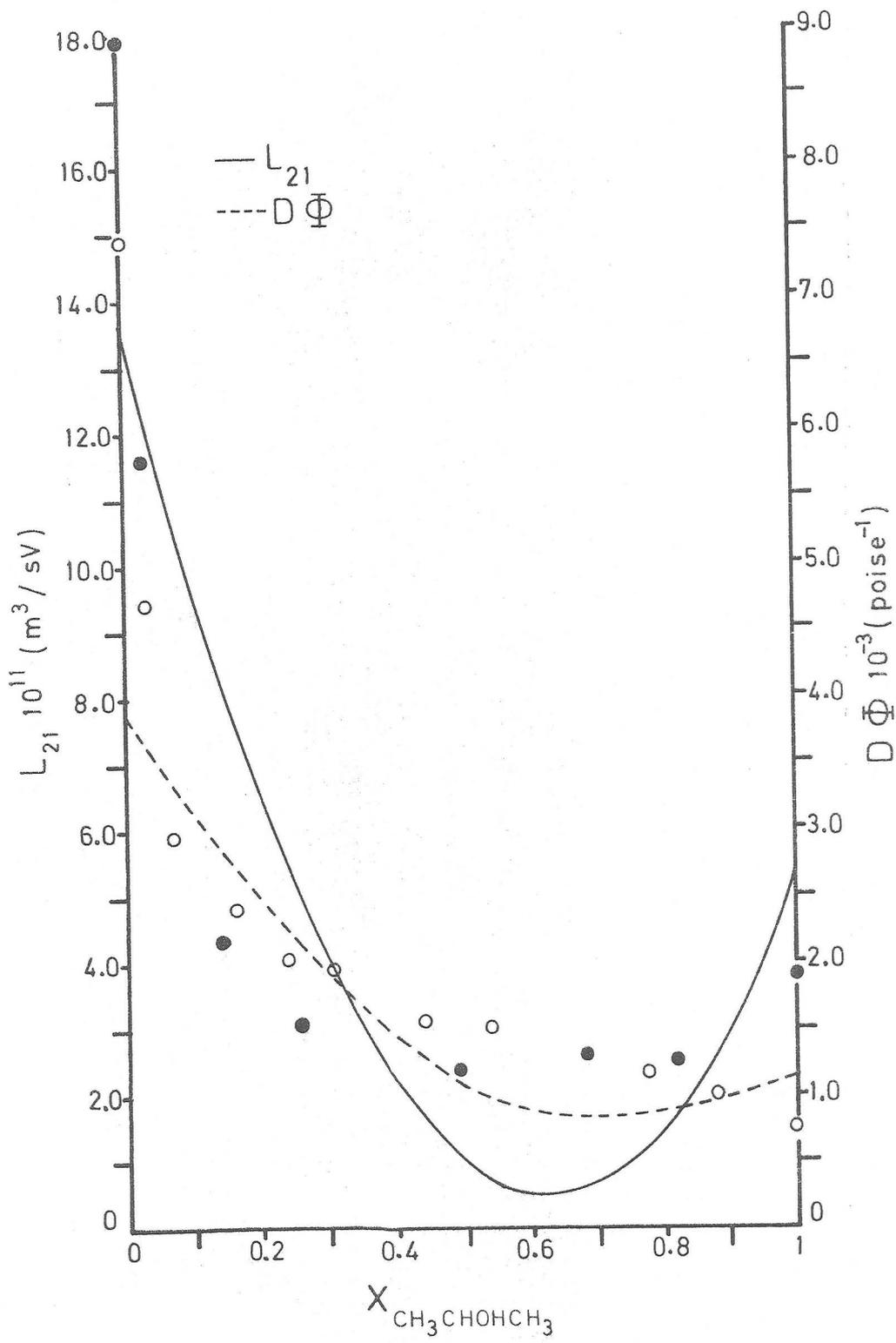


Fig. IV.1.8.2

TABLA IV.1.9-1.

l=1'50 (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F _{experimental} F _{teórica} F _{experimental}	L ₂₂ ·10 ⁷ (Ω ⁻¹)	L ₂₁ ·10 ¹² (m ³ /sV)
R ₁ 150-200 (μm)	-(9'52±0'45) 9'95±0'30	-(2'6±5'6) 2'2 ±3'1	-0'9978 0'9993	F _{11,1} =2253'0 F _{11,1} =972'7 F _{11,1} =6712'3 α=0'05	8'70±0'40	6'20±0'30 -(6'50±0'30)
R ₂ 250-300 (μm)	-(8'43±0'81) 7'71±0'84	-(25±9) 30±10	-0'9931 0'9911	F _{9,1} =577'0 F _{9,1} =240'5 F _{9,1} =444'0 α=0'05	9'10±0'40	5'75±0'25 -(5'30±0'24)
R ₃ 300-500 (μm)	-(7'4±1'0) 7'40±0'65	-(11±10) (17 ±7)	-0'9887 0'9951	F _{8,1} =304'0 F _{8,1} =238'9 F _{8,1} =714'0 α=0'05	8'70±0'40	4'83±0'65 -(4'83±0'65)

TABLA IV.1.9.2.

R=150-200 (μm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	F	$L_{22} \cdot 10^7$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{12}$ (m^3/sV)
	l_1 2'00	$-(8'63 \pm 0'45)$ $8'67 \pm 0'40$	$2'3 \pm 5'2$ $-(5'0 \pm 4'1)$	$-0'9976$ $0'9983$	$F_{10,1} = 1874'0$ $F_{10,1} = 968'6$ $E_{10,1} = 2647'0$ $\alpha = 0'025$	$5'90 \pm 0'20$
l_2 1'50 (cm)	$-(9'52 \pm 0'45)$ $(9'95 \pm 0'30)$	$-(2'6 \pm 5'6)$ $2'2 \pm 3'1$	$-0'9978$ $0'9993$	$F_{11,1} = 2253'0$ $F_{11,1} = 272'7$ $F_{11,1} = 6712'3$ $\alpha = 0'025$	$8'70 \pm 0'40$	$6'20 \pm 0'30$ $-(6'50 \pm 0'30)$
l_3 1'00 (cm)	$-(7'41 \pm 0'51)$ $7'85 \pm 0'50$	$-(2'5 \pm 6'1)$ $2'9 \pm 6'0$	$-0'9965$ $0'9953$	$F_{9,1} = 1139'0$ $F_{9,1} = 963'3$ $F_{9,1} = 1343'5$ $\alpha = 0'025$	$13'30 \pm 0'20$	$7'40 \pm 0'50$ $-(7'80 \pm 0'50)$
l_4 0'50 (cm)	$-(11'20 \pm 0'72)$ $(10'30 \pm 0'75)$	$-(4'1 \pm 7'9)$ $13'1 \pm 7'8$	$-0'9964$ $0'9953$	$F_{10,1} = 1230'4$ $F_{10,1} = 968'6$ $F_{10,1} = 945'3$ $\alpha = 0'025$	$26'60 \pm 0'80$	$22'3 \pm 1'4$ $-(20'6 \pm 1'5)$

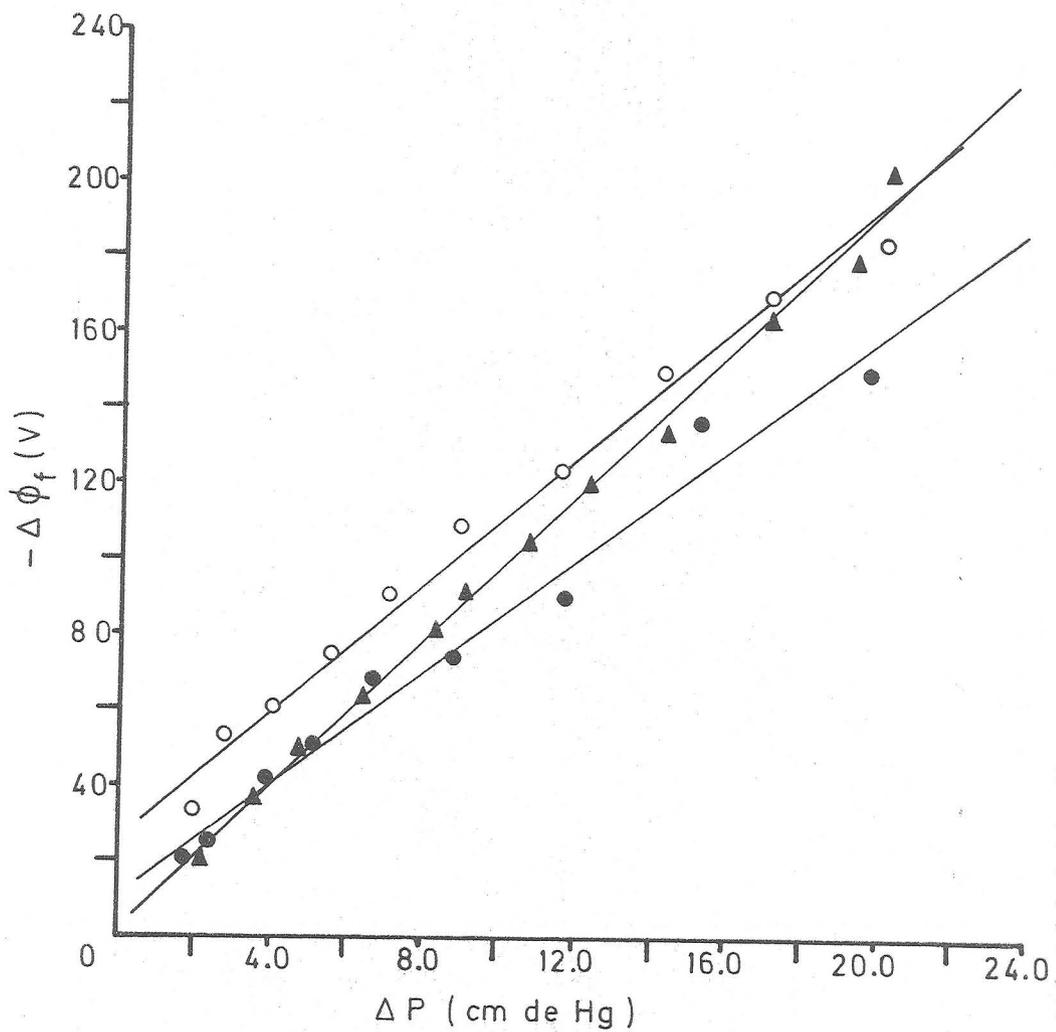


Fig. IV.1.9.1

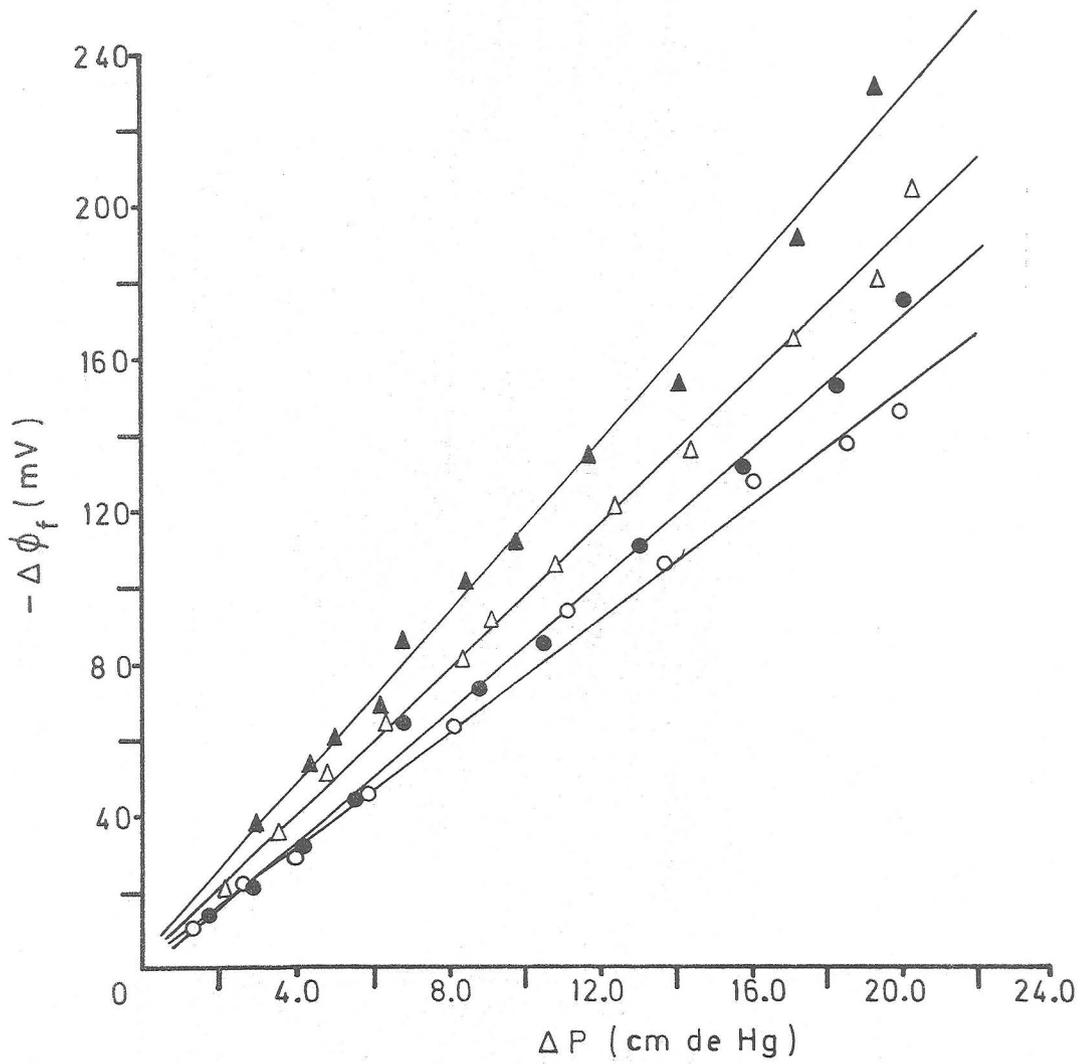


Fig. IV. 1.9.2

IV.1.10.-SISTEMA FLUORITA-ACETONA.

La Figura IV.1.10.1. presenta los valores de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP para un diafragma poroso de espesor $l=1.50$ cm , formado con partículas de fluorita de tamaño $R=150-200$ μm . Obsérvese que cada una de las rectas corresponde a un sentido de paso del líquido a través del diafragma. La Tabla IV.1.10.1 recoge los valores de L_{22} y L_{21} correspondientes.

TABLA IV.10.1.1.

$l=1'50$ (cm)	a (mV/cm Hg)	b (mV)	r	$F_{\text{experimental}}$ $F_{\text{teórica}}$ $F_{\text{experimental}}$	$L_{22} \cdot 10^7$ (Ω^{-1})	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
R_1 150-200 (μm)	$-(622'4 \pm 38'0)$ $650'1 \pm 31'0$	$-(1669 \pm 454)$ 1758 ± 398	$-0'9958$ $0'9974$	$F_{12,1} = 1308'4$ $F_{12,1} = 976'7$ $F_{12,1} = 2140'2$ $\alpha = 0'025$	 $2'22 \pm 0'25$	$10'4 \pm 0'6$ $-(10'8 \pm 0'5)$
R_2 250-300 (μm)						
R_3 300-500 (μm)						

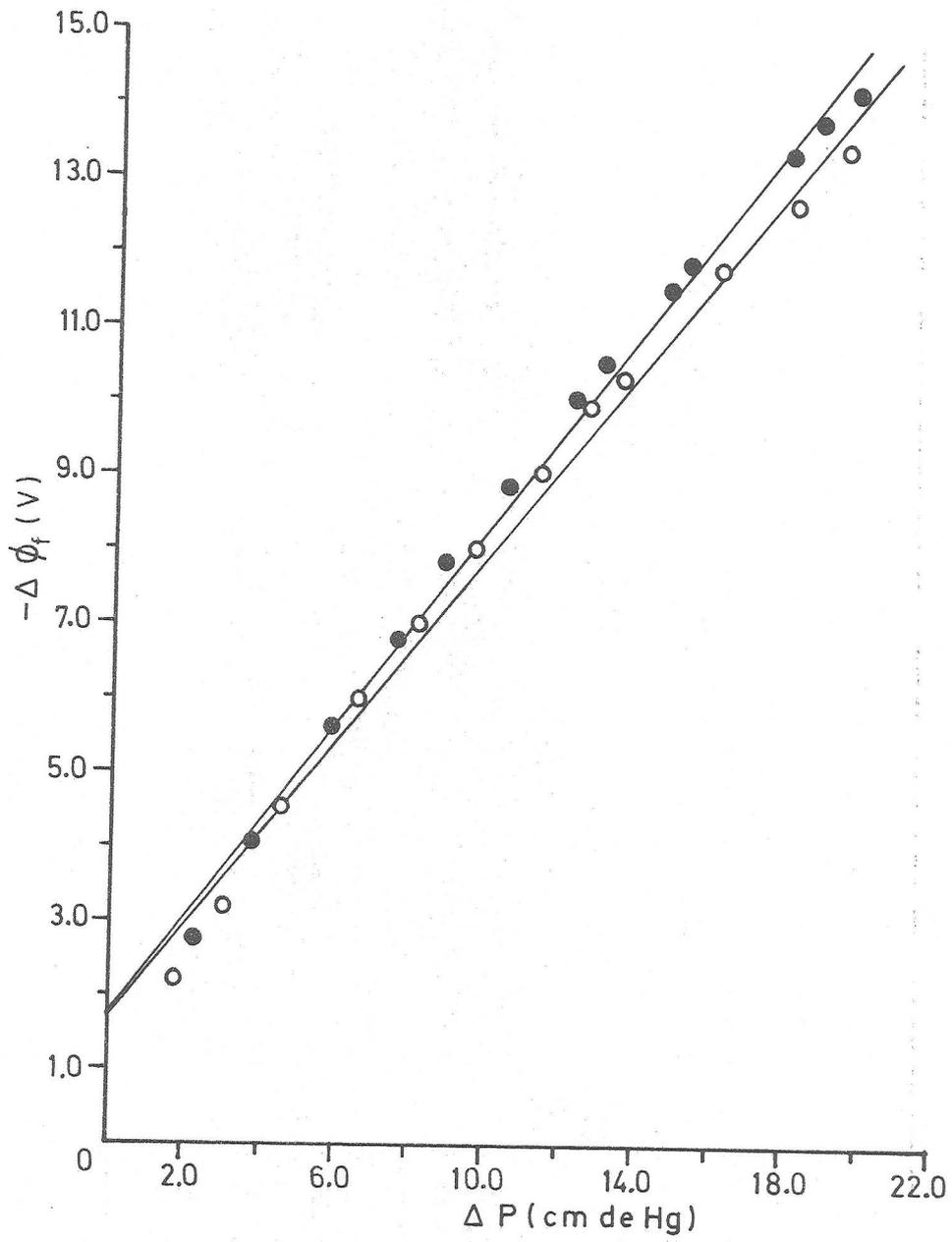


Fig. IV.1.10.1

IV.2.-MEDIDAS DE FLUJO HIDRODINAMICO EN DIAFRAGMAS POROSOS DE
ESPEJOR Y RADIO DE PORO VARIABLES.DETERMINACION DE LOS
COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS L_{11} Y L_{111} °

Las Tablas que se presentan a continuación informan de los resultados obtenidos al ajustar los valores experimentales del flujo hidrodinámico, o flujo de volumen a tensión cero ($J_{\Delta\phi=0}$) en función de ΔP (diferencia de presión hidrostática aplicada al diafragma poroso), a un modelo de regresión lineal, es decir, de los parámetros de ajuste a y b , del coeficiente de correlación r y de los estadísticos de prueba y bondad del ajuste F_{v_1, v_2} F_{v_1, v_2}^t experimentales y teóricos, así como del correspondiente nivel de significación; los índices de dispersión dados para los estadísticos de ajuste a y b , se han obtenido mediante una estimación por intervalos de confianza al nivel de confianza del 95%. Como puede observarse en la ecuación II. 89. la pendiente de la recta (J) _{$\Delta\phi=0$} respecto a ΔP es igual a L_{11} (permeabilidad hidrodinámica), y es éste el coeficiente que vamos a presentar en este apartado, junto con el valor máximo del ΔP aplicado. El coeficiente cuadrático en ΔP , L_{111} , resulta ser, en todos los casos, no significativo, indicándose con ello que se satisface la Ley de Poiseuille en todo el intervalo de presiones utilizadas.

IV.2.1.-SISTEMA PIREX-AGUA.

La Tabla IV.2.1.1. presenta el valor de L_{11} para tres diafragmas de espesor $l=1.50$ cm y tamaño de las partículas $R=150-200$ μm ; de esta forma puede analizarse la reproducibilidad obtenida en las determinaciones experimentales del coeficiente L_{11} . Con objeto de analizar la posible "isotropía hidrodinámica" del diafragma poroso se presentan también los valores de \vec{L}_{11} y \overleftarrow{L}_{11} , es decir, valores del coeficiente propio L_{11} cuando el líquido fluye de izquierda a derecha, o bien, de derecha a izquierda.

En la gráfica IV.2.1.3. se muestra el flujo $(J)_{\Delta\phi=0}$ ^{Prenta a} ΔP para los dos sentidos de flujo.

La gráfica IV.2.1.1. presenta la dependencia de $(J)_{\Delta\phi=0}$ con ΔP para tres diafragmas de $l=1.50$ cm y tamaño de partículas $R=150-200$, $250-300$ y $300-500$ μm .

La Tabla IV.2.1.2. recoge los valores de L_{11} y $\Delta P_{\text{máx.}}$ para los diafragmas anteriormente citados.

La gráfica IV.2.1.2. nos muestra los valores medidos de

(J) _{$\Delta\phi=0$} en función de ΔP para tres diafragmas de $R=150-200 \mu\text{m}$ y espesores $l=0.50, 1.00, 1.50 \text{ cm}$. La Tabla IV.2.1.3. presenta los valores de L_{11} y $\Delta P_{\text{máx}}$ para los diafragmas anteriores.

Por último, con un diafragma de espesor de 0.50 cm y los radios de partículas habituales, se recogen en la Tabla IV.2.1.4. los valores de L_{11} e $\Delta P_{\text{máx}}$ correspondientes. Para esas mismas condiciones, en la gráfica IV.2.1.4., se muestra la dependencia de (J) _{$\Delta\phi=0$} en función de ΔP .

TABLA IV.2.1.1.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^9$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				$F_{\text{teórica}}$		
1 ₁ 1'50 (cm)	2'82±0'02	7'40±0'62	0'9998	$F_{35,1} = 121894$ $\alpha = 0'025$ $F_{30,4} = 12'2$	2'82±0'02	602'90
	2'87±0'02	8'73±0'94	0'9999	$F_{35,1} = 1003$ $F_{30,4} = 13'7$	2'87±0'02	
1 ₂ 1'50 (cm)	2'86±0'03	2'95±1'10	0'9997	$F_{47,1} = 84350$ $F_{42,4} = 36'6$ $\alpha = 0'01$	2'86±0'03	571'02
				$F_{47,1} = 6296$ $F_{42,4} = 13'7$		
1 ₃ 1'50 (cm)	2'88±0'02	3'80±0'90	0'9998	$F_{52,1} = 139637$ $F_{47,4} = 11'75$ $\alpha = 0'025$	2'88±0'02	660'0
				$F_{52,1} = 1007$ $F_{47,4} = 8'39$		

TABLA IV.2.1.2.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b.10 ⁹ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ .10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	2'82±0'02	7'40±0'62	0'9998	F _{35,1} =121894 F _{30,4} =12'2 α=0'025	2'82±0'02	602'90
				F _{35,1} =1003 F _{30,4} =8'5		
R ₂ 250-300 (μm)	5'33±0'11	21'4±3'0	0'9987	F _{46,1} =17921 F _{41,4} =77'0 α=0'01	5'33±0'11	388'47
				F _{46,1} =6295 F _{41,4} =13'7		
R ₃ 300-500 (μm)	8'20±0'20	30'6±2'9	0'9984	F _{54,1} =16251 F _{49,4} =8'0	8'20±0'20	247'76
				F _{54,1} =251'9 F _{49,4} =5'7 α=0'05		

TABLA IV.2.1.3.

R=150-200 (μm)	a. 10^{10} (m^5/Ns)	b. 10^9 (m^3/s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ . 10^{10} (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F _{teórica}		
l ₁ 1'50 (cm)	2'82±0'02	7'4 ± 0'6	0'9998	F _{35,1} =121894 F _{30,4} =12'21	2'82±0'02	602'90
				F _{35,1} =1003 F _{30,4} =8'5 $\alpha=0'025$		
l ₂ 1'00 (cm)	4'32±0'08	18'4±2'1	0'9991	F _{43,1} =23832 F _{38,4} =49'5	4'32±0'08	385'63
				F _{43,1} =6291 F _{38,4} =13'8 $\alpha=0'01$		
l ₃ 0'50 (cm)	6'50±0'30	17'7±5'0	0'9932	F _{49,1} =3510 F _{40,5} =371	6'50±0'30	288'07
				F _{49,1} =25'15 F _{40,5} =4'46 $\alpha=0'025$		

TABLA IV.2.1.4.

l = 150 (cm)	a · 10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b · 10 ⁹ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ · 10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	6'50 ± 0'30	17'7 ± 5'0	0'9932	F _{49,1} = 3510 F _{40,5} = 371	6'50 ± 0'30	288'07
				F _{49,1} = 1007 F _{40,5} = 6'17 α = 0'025		
R ₂ 250-300 (μm)	8'75 ± 0'05	-(0'28 ± 1'42)	0'9999	F _{41,1} = 237246 F _{36,4} = 21'1	8'75 ± 0'05	433'55
				F _{41,1} = 6288 F _{36,4} = 13,8 α = 0'01		
R ₃ 300-500 (μm)	14'10 ± 0'20	-(4'80 ± 0'32)	0'9998	F _{28,1} = 74079 F _{24,3} = 10'6	14'10 ± 0'20	273'42
				F _{28,1} = 250 F _{24,3} = 8'6 α = 0'05		

IV.2.2.-SISTEMA FLUORITA-AGUA.

En la figura IV.2.2.1. se indican los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP para tres diafragmas de igual espesor $l=1^{\circ}50$ cm y tamaño de las partículas $R=150-200, 250-300$ y $300-500 \mu\text{m}$. Los valores resultantes de L_{11} y $\Delta P_{\text{máx}}$ se recogen en la Tabla IV.2.2.1. Obsérvese que para el diafragma de espesor $l=1^{\circ}50$ cm. y con partículas de tamaño $R=150-200 \mu\text{m}$ se incluyen los coeficientes $\overrightarrow{L_{11}}$ y $\overleftarrow{L_{11}}$, con objeto de analizar la isotropía del diafragma.

La gráfica IV.2.2.2. presenta los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ respecto a ΔP para tres diafragmas de espesores $l=0^{\circ}50, 1^{\circ}00$ y $1^{\circ}50$ cm y tamaño de las partículas $150-200 \mu\text{m}$.

La Tabla IV.2.2.2. muestra los valores de L_{11} e ΔP para los diafragmas anteriores.

Los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ con ΔP en los dos sentidos de flujo se representan en la gráfica de la figura IV.2.2.3.

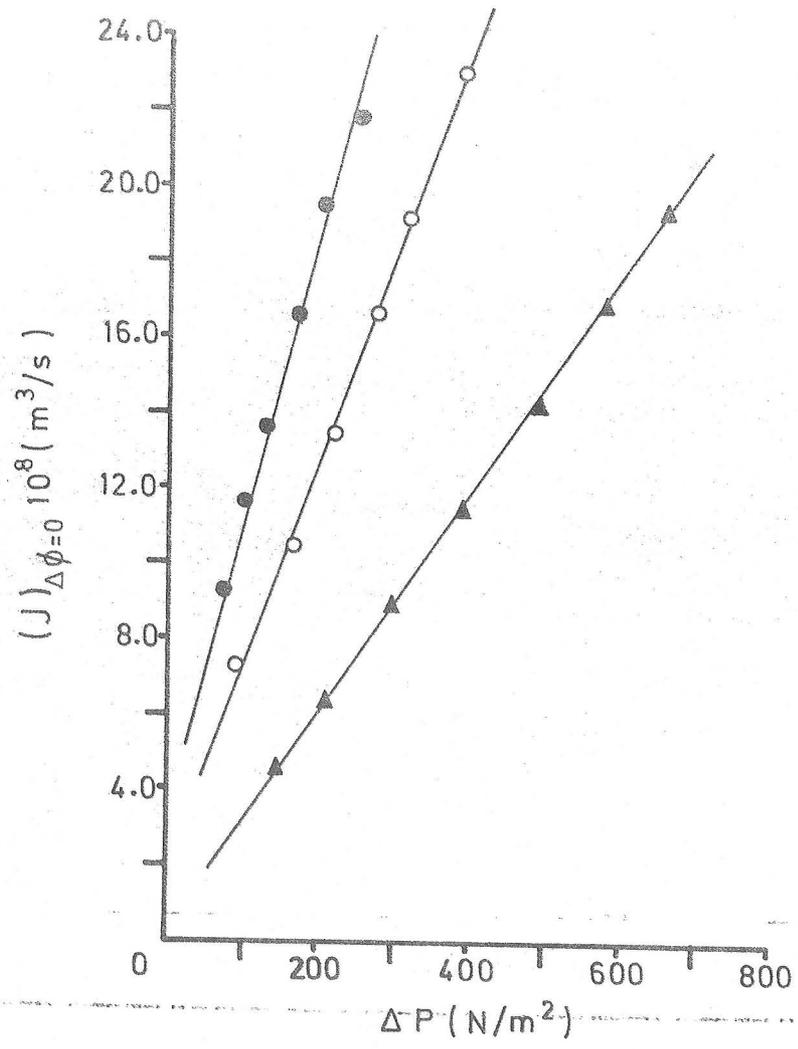


Fig. IV.2.1.1

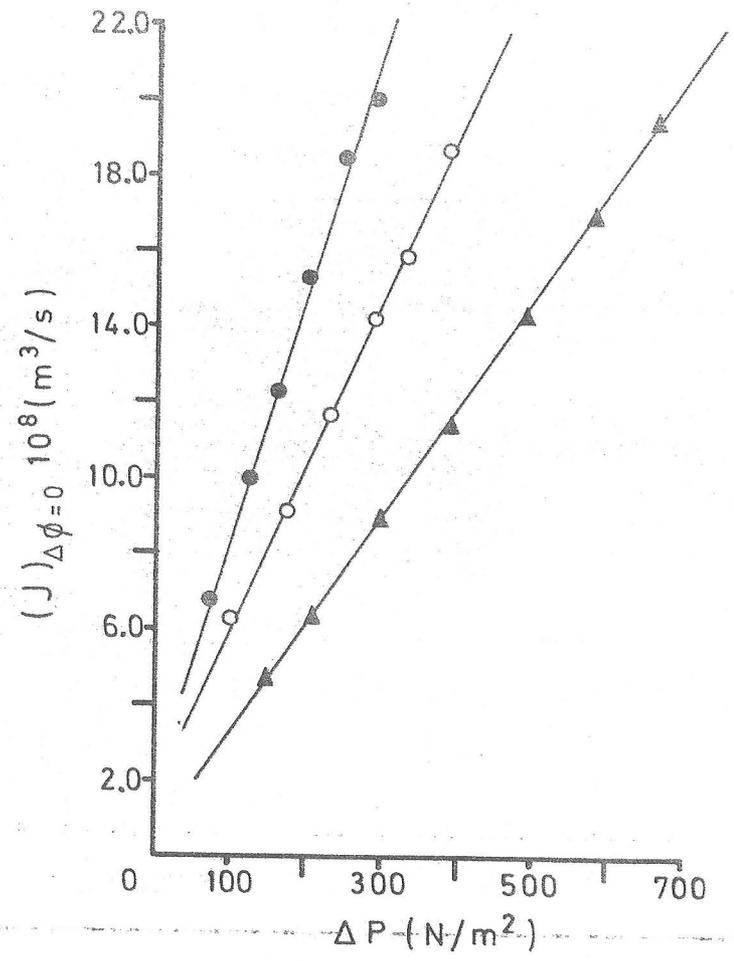


Fig. IV.2.1.2

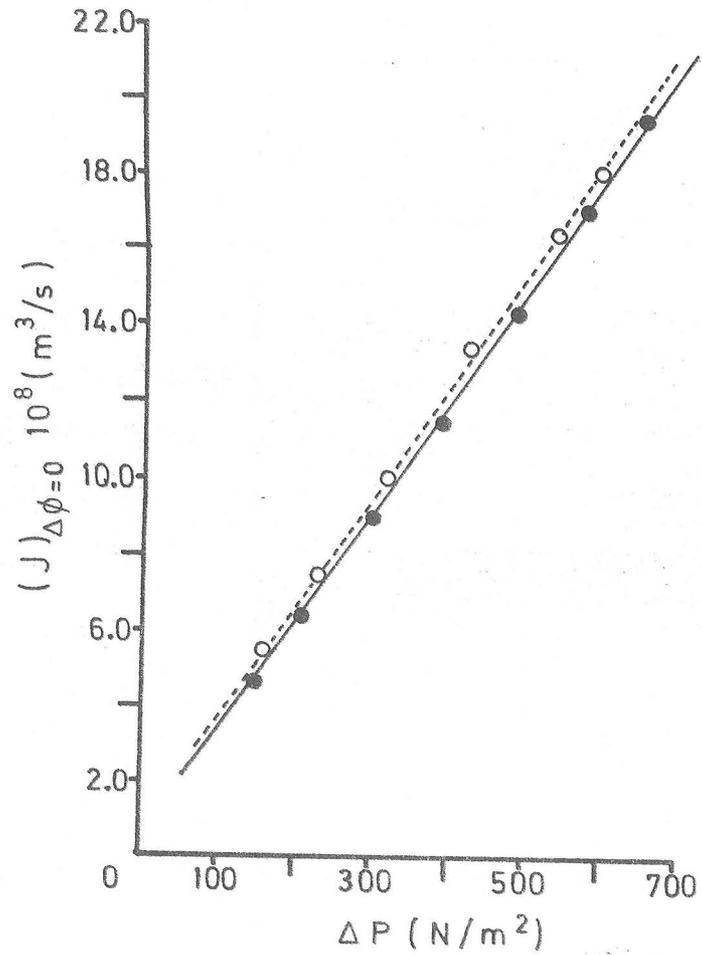


Fig. IV.2.1.3

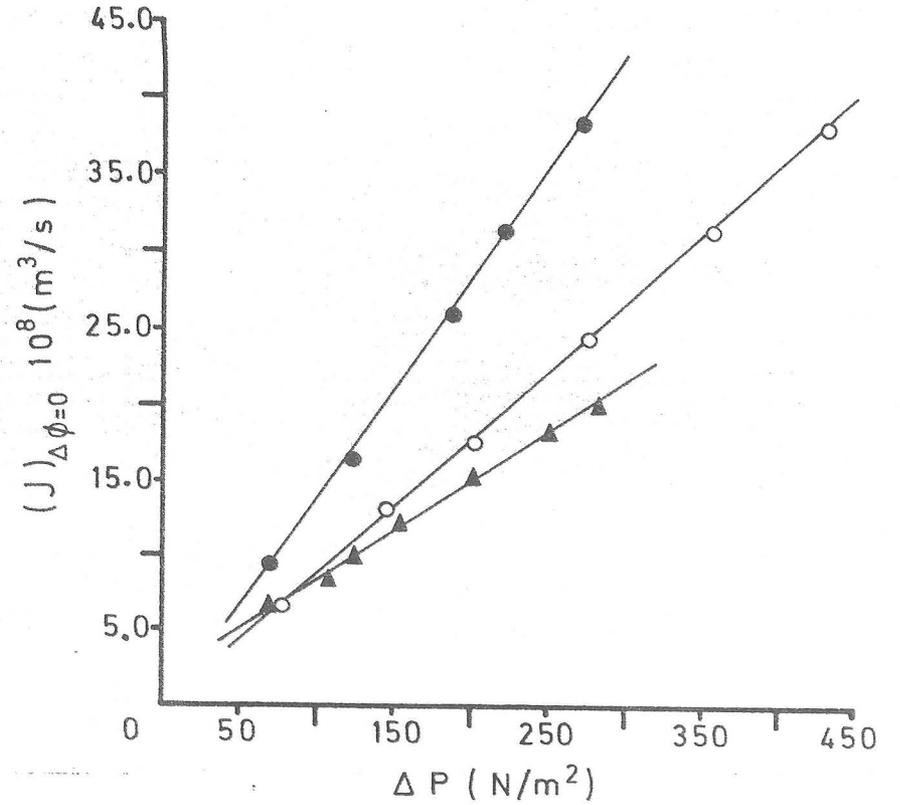


Fig. IV.2.1.4

TABLA -IV.2.2.1.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b.10 ⁹ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ .10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	2'71±0'01 2'74±0'03	2'80±0'73 -(2'80±1'23)	0'9999 0'9998	F _{35,1} =270440 F _{30,4} =6'84	2'71±0'01 2'74±0'03	741'72 723'42
				F _{35,1} =250'5 F _{30,4} =5'75 α=0'05		
R ₂ 250-300 (μm)	3'96±0'23	6'01±0'81	0'9896	F _{41,1} =1896 F _{35,5} =3'29	3'96±0'23	497'04
				F _{41,1} =62'5 F _{35,5} =3'16 α=0'10		
R ₃ 300-500 (μm)	5'02±0'02	-(1'03±0'83)	0'9999	F _{35,1} =348'825 F _{30,4} =4'44	5'02±0'02	586'23
				F _{35,1} =62'3 F _{30,4} =3'80 α=0'10		

TABLA IV.2.2.2.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^9$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$2'71 \pm 0'01$	$2'80 \pm 0'73$	0'9999	$F_{35,1} = 270440$ $F_{30,4} = 6'84$	$2'71 \pm 0'01$	741'72
				$F_{35,1} = 250'6$ $F_{30,4} = 5'75$ $\alpha = 5'75$		
l_2 1'00 (cm)	$3'24 \pm 0'03$	$1'07 \pm 1'42$	0'9998	$F_{29,1} = 83581$ $F_{26,3} = 51'9$	$3'24 \pm 0'03$	635'82
				$F_{29,1} = 6260$ $F_{25,3} = 26'6$ $\alpha = 0'01$		
l_3 0'50 (cm)	$4'73 \pm 0'04$	$8'82 \pm 1'80$	0'9999	$F_{29,1} = 116173$ $F_{15,3} = 5'18$	$4'73 \pm 0'04$	596'82
				$F_{29,1} = 62'3$ $F_{25,3} = 5'175$ $\alpha = 0'10$		

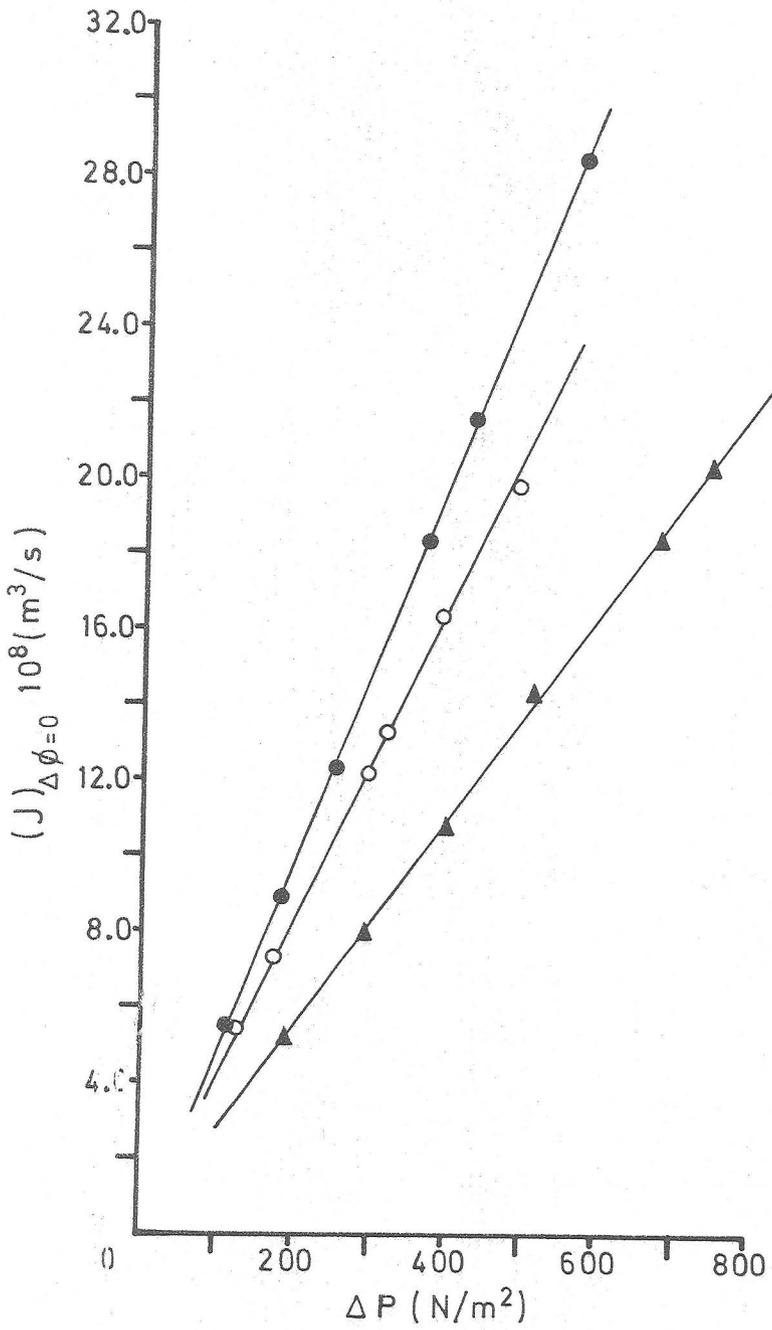


Fig. IV.2.2.1

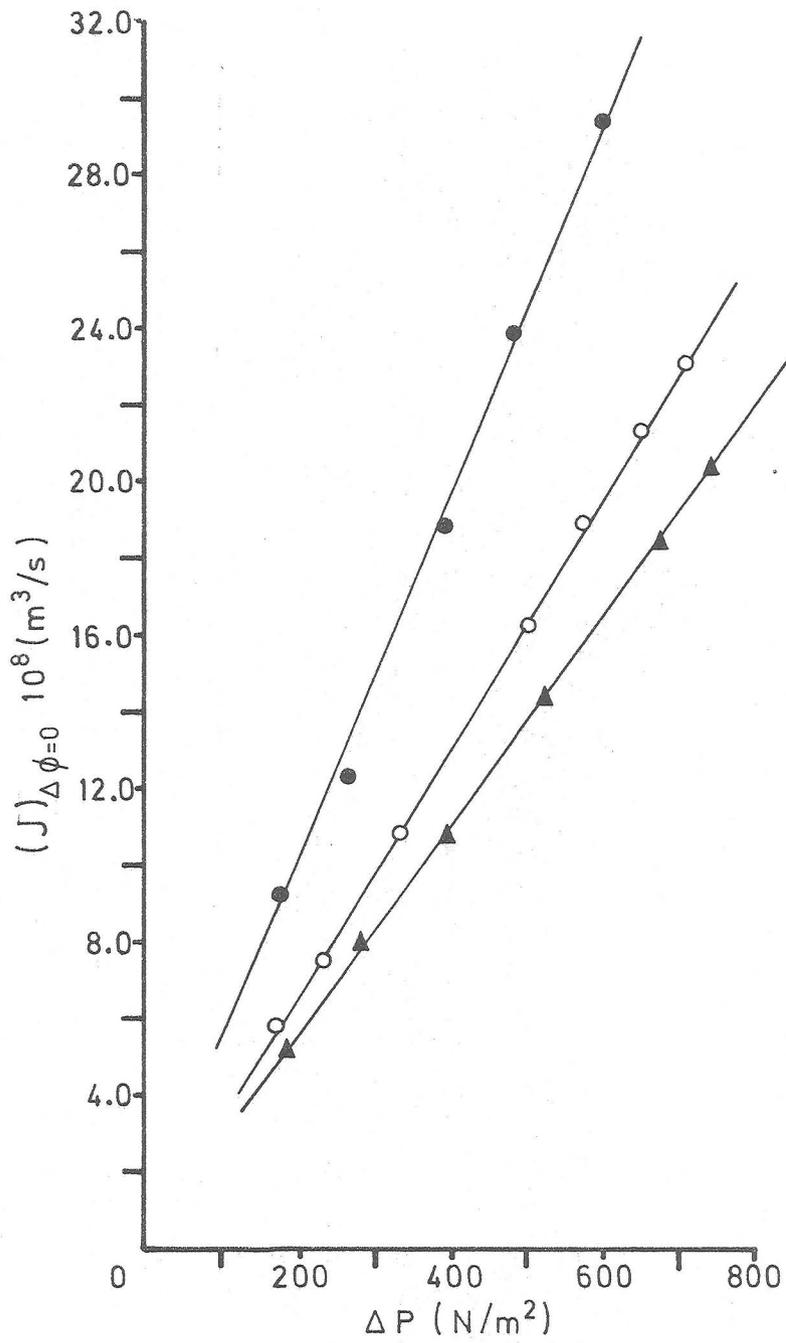


Fig. IV.2.2.2

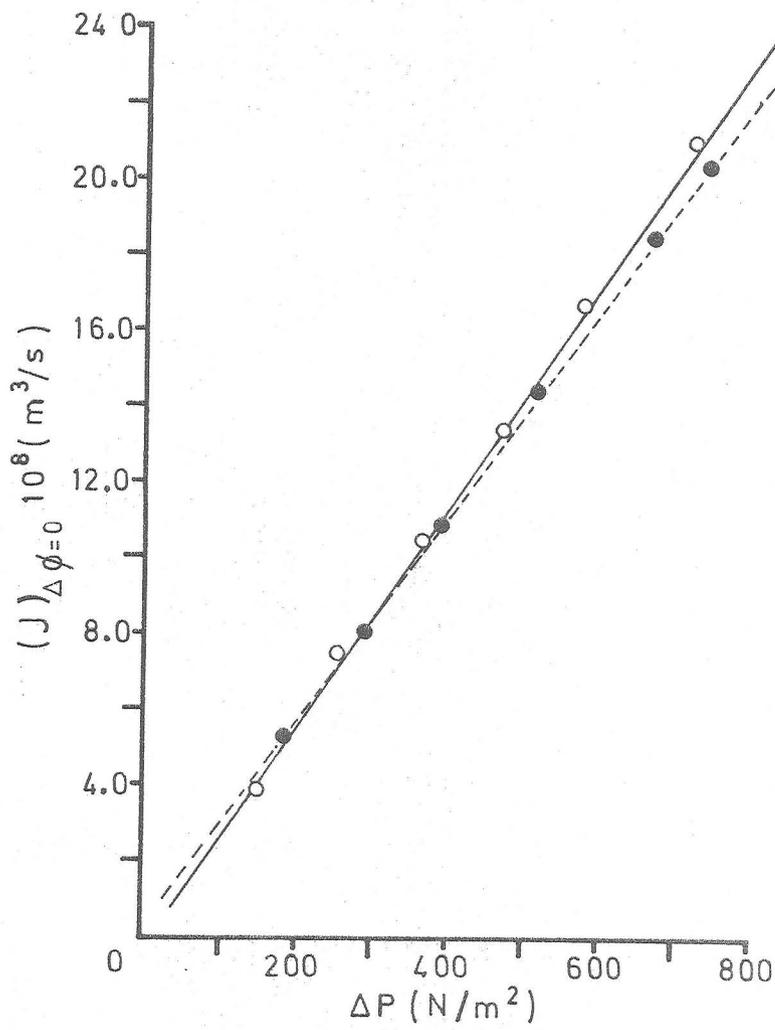


Fig. IV.2.2.3

IV.2.3.-SISTEMA PIREX-METANOL.

En la figura IV.2.3.1. se han representado todos los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP que corresponden a los tres diafragmas porosos de $l=1^{\circ}50\text{cm}$ de espesor y tamaño de las partículas entre $150-200\ \mu\text{m}$. Con ello analizamos la reproducibilidad obtenida en las experiencias de determinación del coeficiente L_{11} . La Tabla IV.2.3.1. presenta los valores de L_{11} obtenidos para cada uno de los diafragmas de las características antes citadas.

La gráfica IV.2.3.2. muestra los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP , obtenidos para tres diafragmas de espesor $l=1^{\circ}50\ \text{cm}$ y tamaño de las partículas $R=150-200, 250-300$ y $300-500\ \mu\text{m}$.

La Tabla IV.2.3.2. presenta los valores de L_{11} y $\Delta P_{\text{máx.}}$ para los diafragmas anteriores.

La gráfica IV.2.3.3. muestra los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ con ΔP obtenidos para tres diafragmas de espesores $l=0^{\circ}50, 1^{\circ}00$ y $1^{\circ}50\ \text{cm}$ y tamaño de partículas $R=150-200\ \mu\text{m}$. La Tabla IV.2.3.3. presenta los valores de L_{11} y $\Delta P_{\text{máx.}}$ para los diafragmas cuyas características se citan anteriormente.

TABLA IV.2.3.1.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^9$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$5'45 \pm 0'05$	$21'9 \pm 1'5$	0'9998	$F_{39,1} = 83298$ $F_{34,4} = 11'5$	$5'45 \pm 0'05$	383'87
				$F_{39,1} = 1005$ $F_{34,4} = 8'4$ $\alpha = 0'025$		
l_2 1'50 (cm)	$5'33 \pm 0'09$	$21'8 \pm 3'0$	0'9993	$F_{43,1} = 28770$ $F_{38,4} = 73'7$	$5'33 \pm 0'09$	471'54
				$F_{43,1} = 6291$ $F_{38,4} = 13'76$ $\alpha = 0'01$		
l_3 1'50 (cm)	$5'40 \pm 0'07$	$24'4 \pm 3'3$	0'9991	$F_{55,1} = 28731$ $F_{49'5} = 80'3$	$5'40 \pm 0'07$	351'47
				$F_{55,1} = 6306'5$ $F_{49'5} = 9'24$ $\alpha = 0'01$		

TABLA IV.2.3.2

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b.10 ⁹ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ .10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	9'56±0'33	39'8±5'2	0'9970	F _{40,1} =6523 F _{35,4} =209	9'56±0'33	230'38
				F _{40,1} =6287 F _{35,4} =13'8 α=0'01		
R ₂ 250-300 (μm)	5'45±0'05	21'9±1'5	0'9998	F _{39,1} =83298 F _{34,4} =11'5	5'45±0'05	383'87
				F _{39,1} =1005 F _{34,4} =8'4 α=0'025		
R ₃ 300-500 (μm)	18'05±0'80	27'7±8'4	0'9946	F _{44,1} =3932 F _{39,4} =858	18'05±0'80	156'90
				F _{44,1} =1006 F _{39,4} =8'4 α=0'025		

TABLA IV.2.3.3.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^8$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{m\acute{a}x.}}$ (N/m^2)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$5'45 \pm 0'05$	$2'19 \pm 0'15$	0'9998	$F_{39,1} = 83298$ $F_{34,4} = 11'5$ $F_{4,39} = 1005$ $F_{4,34} = 8'4$ $\alpha = 0'025$	$5'45 \pm 0'05$	383'87
l_2 1'00 (cm)	$6'84 \pm 0'07$	$4'27 \pm 0'15$	0'9974	$F_{48,1} = 9145$ $F_{42,5} = 311$ $F_{48,1} = 6308$ $F_{42,5} = 9'3$ $\alpha = 0'01$	$6'84 \pm 0'07$	307'90
l_3 0'50 (cm)	$11'45 \pm 0'14$	$7'03 \pm 0'21$	0'9993	$F_{63,1} = 43224$ $F_{57,5} = 24'3$ $F_{63,1} = 6314$ $F_{42,5} = 9'2$ $\alpha = 0'01$	$11'45 \pm 0'14$	229'60

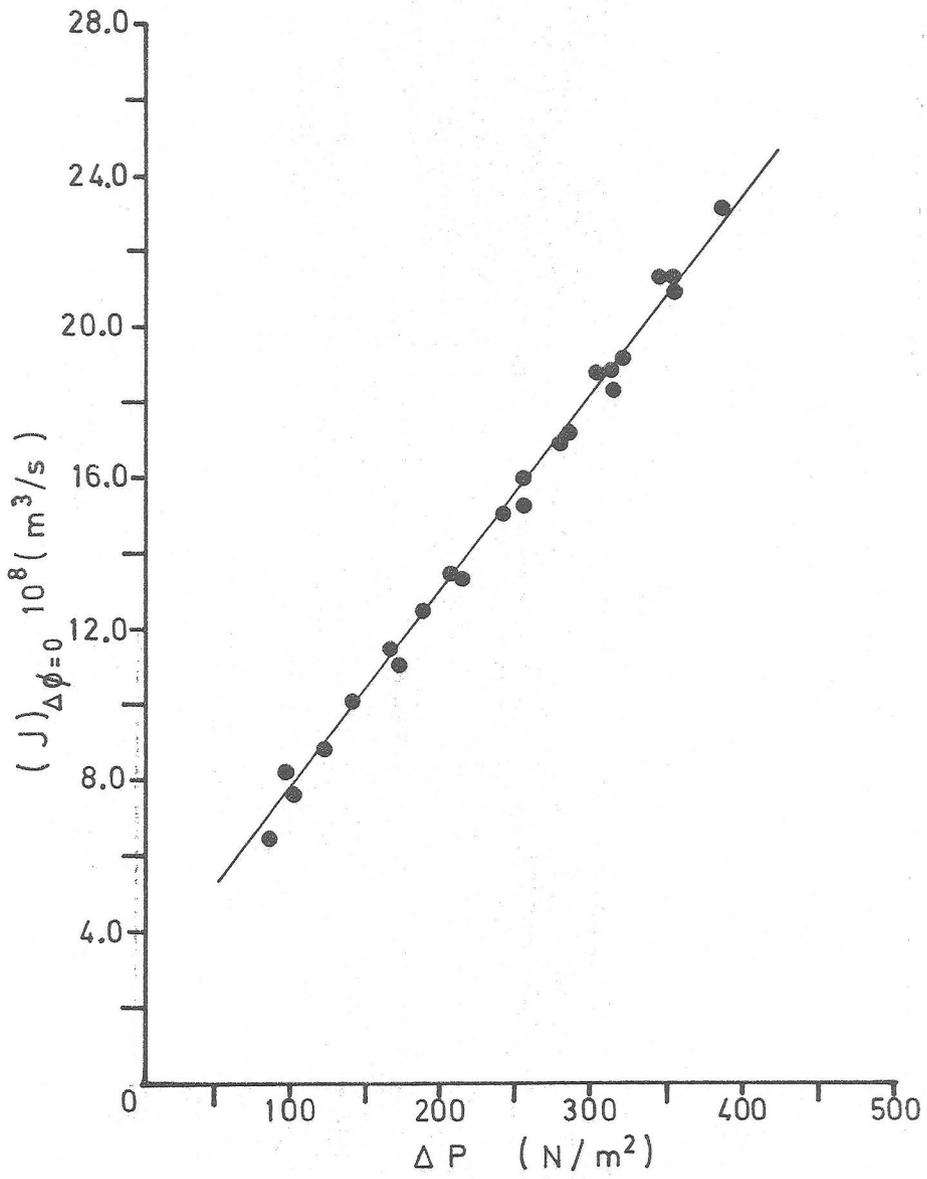


Fig. IV.2.3.1

IV.2.4.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE MEZCLAS BINARIAS
METANOL-AGUA.

En la figura IV.2.4.1. se muestran, para las distintas fracciones molares de metanol (X_M), la dependencia de $(J)_{\Delta\phi=0}$ con el ΔP aplicado. La Tabla IV.2.4.1. indica los valores de L_{11} en función de X_M para diafragmas de espesor $l=1.50$ cm y tamaño de las partículas $R=150-200$ μm .

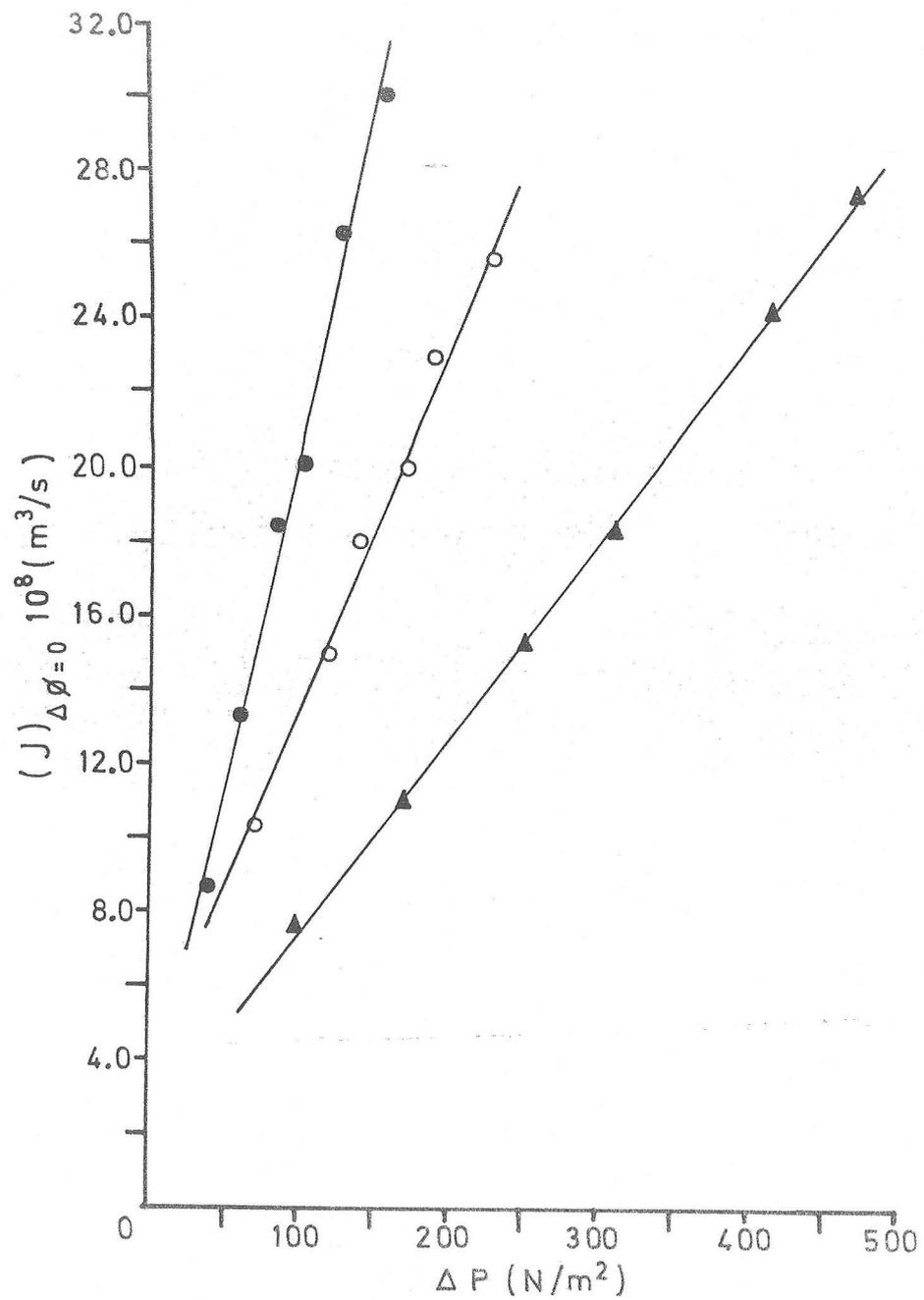
La expresión analítica que ajusta los datos de L_{11} con la fracción molar de metanol, X_M , viene dada por la ecuación:

$$L_{11} = 2.78 \cdot 10^{-10} - 4.36 \cdot 10^{-10} X_M + 7.06 \cdot 10^{-10} X_M^2,$$

con un coeficiente de determinación $r^2=0.9223$ para $n=8$ y un estadístico de prueba $F_{6,2}=29.7$ con un $\alpha=0.04$.

La expresión analítica de la línea que ajusta los datos de la fluidez ϕ del líquido permeante utilizado con X_M viene dada por:

$$\phi = 79.3 - 150.6 X_M + 238.8 X_M^2, \quad \text{siendo } r^2=0.9947 \text{ para } n=12 \text{ y } F_{10,2}=850 \text{ con un } \alpha = 0.01.$$



F
Fig. IV.2.3.2

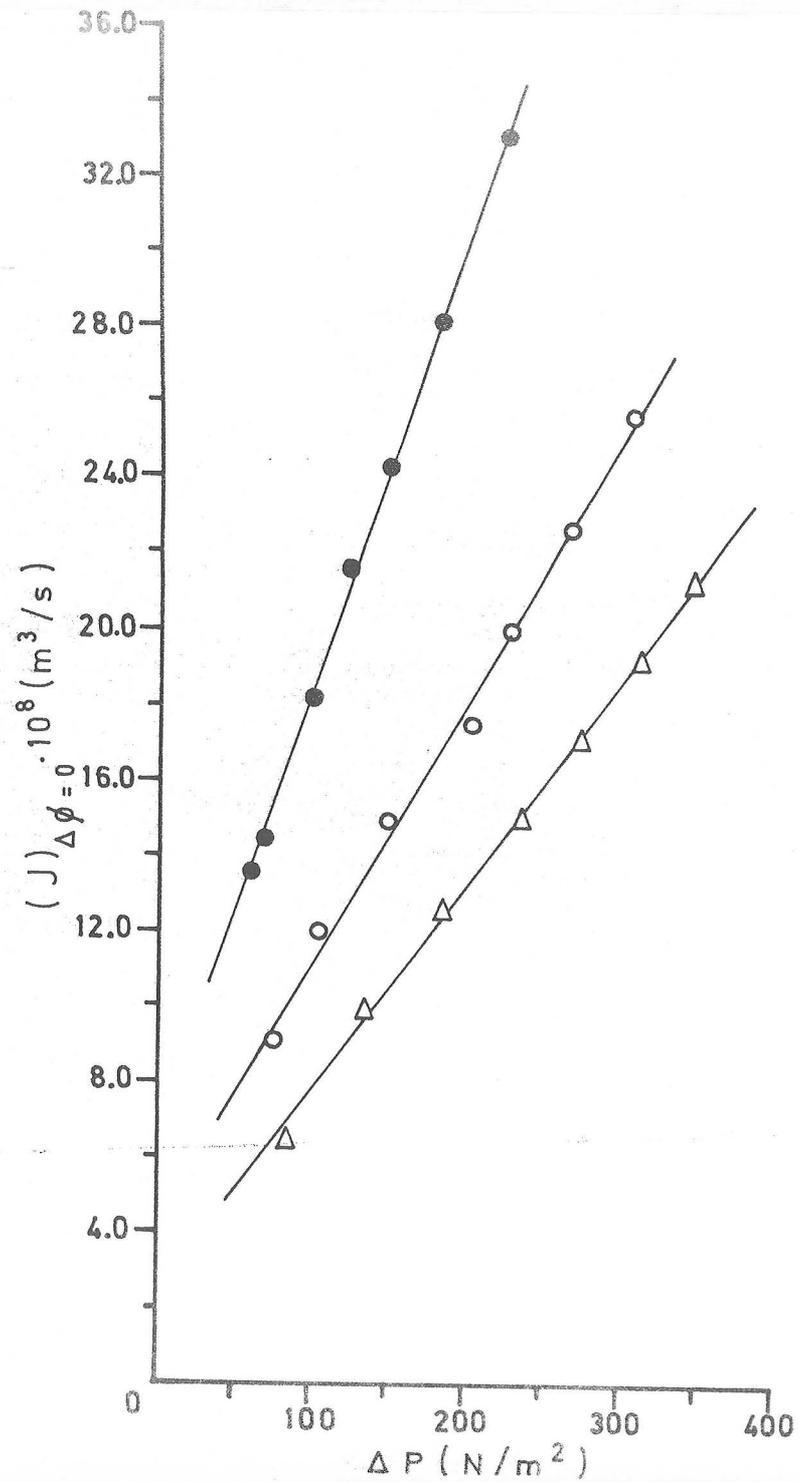


Fig. IV.2.3.3

En la figura IV.2.4.1. se muestra gráficamente, por una parte, la dependencia de L_{11} con la fracción molar de metanol, X_M , y por otra, la dependencia de ϕ con esa misma X_M .

TABLA IV.2.4.1.

R=150-200 (μm) l=1'50(cm)	a. 10^{10} (m^5/Ns)	b. 10^9 (m^3/s)	r	F experimental	L $_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F teórica		
X _M = 0'80	3'62±0'09	6'72±3'51	0'9987	F _{36,1} = 12961 F _{31,4} = 153	3'62±0'09	566'27
				F _{36,1} = 6276 F _{31,4} = 13'8 _{$\alpha=0'01$}		
X _M = 0'64	3'17±0'05	3'20±2'32	0'9993	F _{33,1} = 93682'3 F _{33,4} = 179'3	3'17± 0'05	631'65
				F _{38,1} = 6268 F _{33,4} = 13'8 _{$\alpha=0'01$}		
X _M = 0'51	2'83±0'25	-(2'05±1'40)	0'9998	F _{43,1} = 93682'4 F _{33,4} = 22'0	2'83±0'25	724'89
				F _{43,1} = 6291 F _{38,4} = 13'7 _{$\alpha=0.01$}		

197

TABLA IV.2.4.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a. 10^{10} (m^5/Ns)	b. 10^9 (m^3/s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ . 10^{10} (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F _{teórica}		
X _M = 0'31	1'59±0'03	9'40±1'93	0'9990	F _{38,1} =17946 F _{33,4} =57'5	1'59±0'03	801'39
				F _{38,1} =6268 F _{33,4} =13'8 $\alpha=0'01$		
X _M = 0'16	1'99±0'01	-(1'08±0'85)	0'9999	F _{39,1} =191352 F _{33,4} =57'5	1'99±0'01	934'09
				F _{39,1} =1006 F _{34,4} =8'4 $\alpha=0'025$		
X _M = 0'05	2'85±0'03	-(2'83±2'23)	0'9996	F _{40,1} =53252 F _{35,4} =75'2	2'85±0'03	973'67
				F _{40,1} =6267 F _{35,4} =13'8 $\alpha=0'01$		

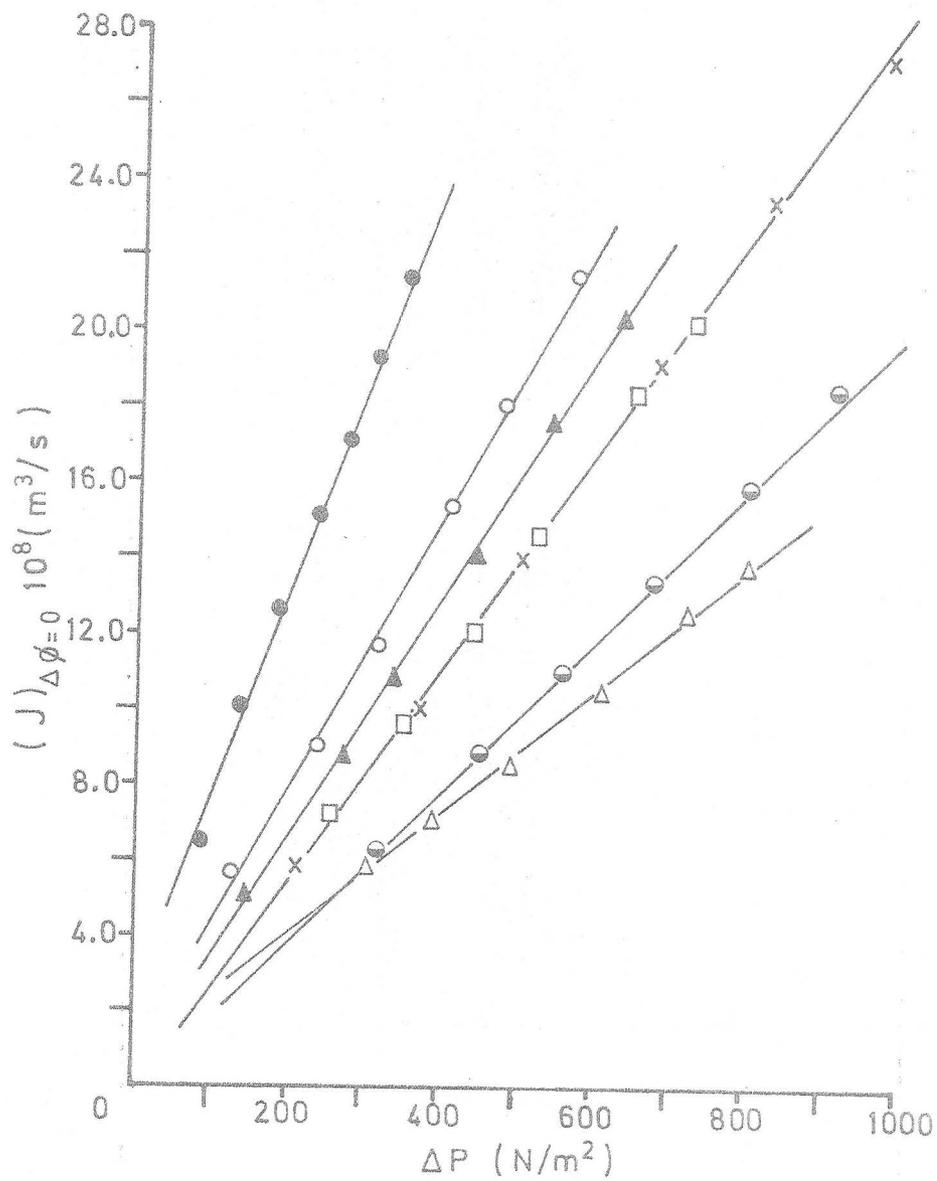


Fig. IV.2.4.1

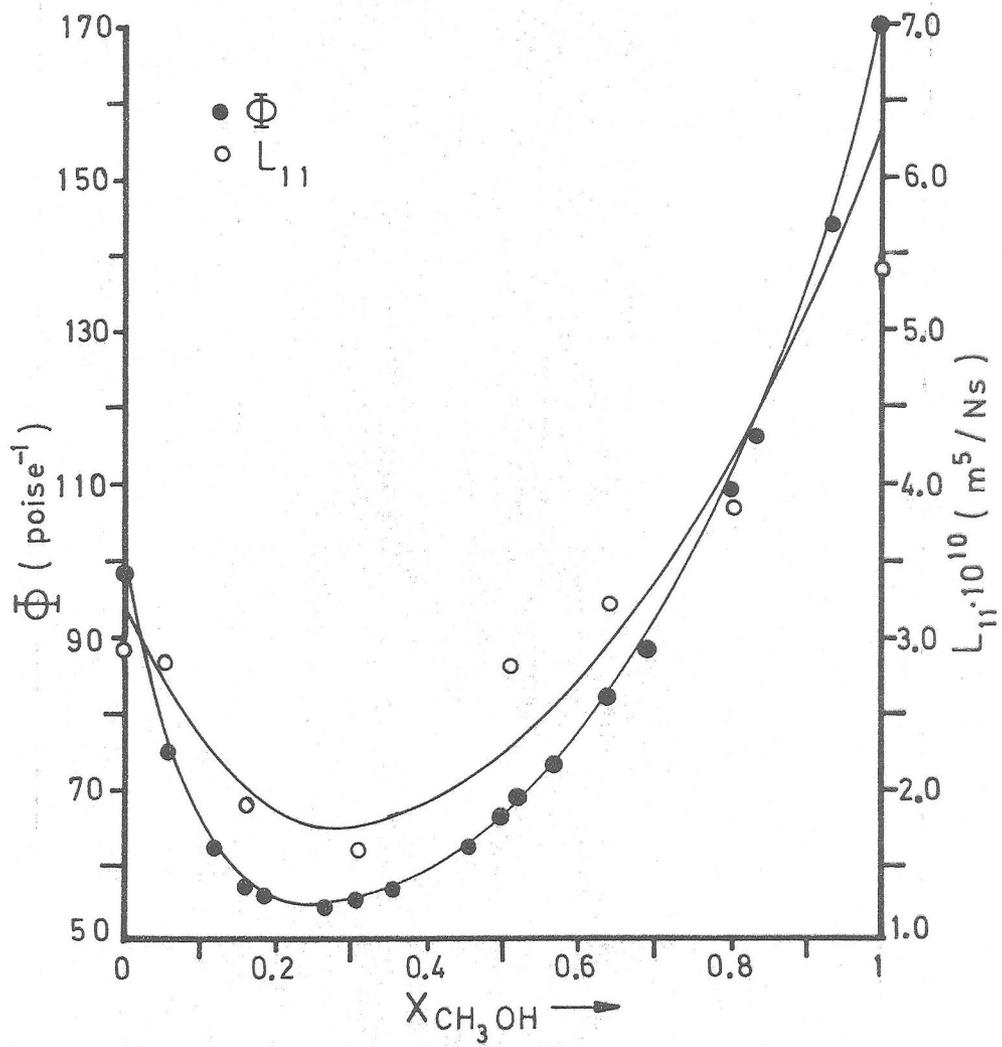


Fig. IV.2.4.2

IV.2.5.-SISTEMA PIREX-ETANOL.

La Gráfica IV.2.5.1. muestra los valores medidos de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP para tres diafragmas de espesor constante $l=1^{\circ}50$ cm y tamaños de las partículas variable $R=150-200$, $250-300$ y $300-500$ μm respectivamente. La Tabla IV.2.5.1. recoge los valores de L_{11} y $\Delta P_{\text{m}\ddot{a}\text{x}}$ obtenidos con los diafragmas anteriores.

La gráfica IV.2.5.2. muestra los valores obtenidos de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP para diafragmas de distinto espesor, $l=0^{\circ}50$, $1^{\circ}00$ y $1^{\circ}50$ cm y tamaño de partículas constante $R=150-200$ μm . La Tabla IV.2.5.2. muestra los valores obtenidos de L_{11} y los de $\Delta P_{\text{m}\ddot{a}\text{x}}$ utilizados en las experiencias con los diafragmas anteriores.

TABLA IV.2.5.1.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b.10 ⁸ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ .10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	2'54±0'04	0'34±0'22	0'9992	F _{50,1} =28960 F _{45,4} =149	2'54±0'04	820'22
				F _{50,1} =6300 F _{45,4} =13.7 α=0'01		
R ₂ 250-300 (μm)	5'40±0'10	0'79±0'23	0'9993	F _{38,1} =25994 F _{33,4} =16'5	5'40±0'10	359'44
				F _{38,1} =6287 F _{33,4} =13'7 α=0'01		
R ₃ 300-500 (μm)	7'76±0'15	2'20±0'30	0'9995	F _{32,1} =28056 F _{33,4} =165	7'76±0'15	258'83
				F _{32,1} =62'3 F _{28,3} =5'16 α0'10		

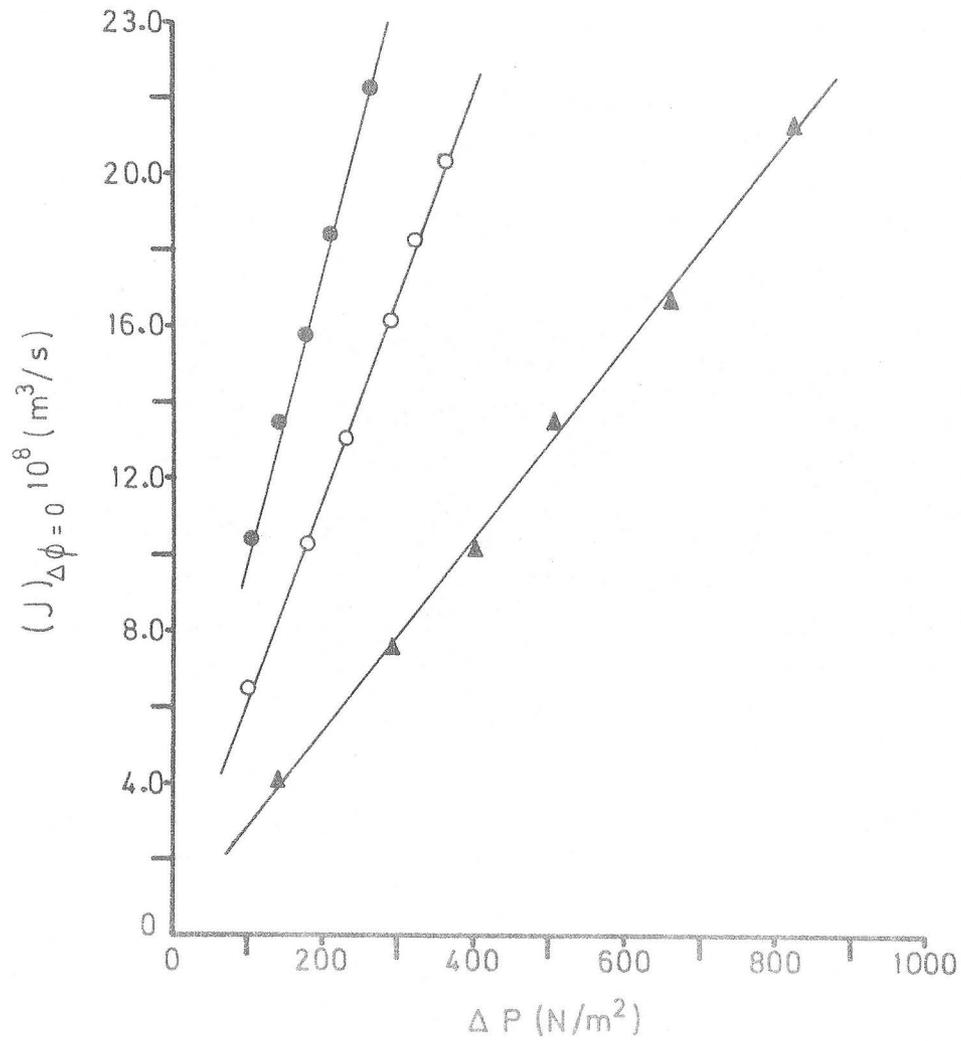


Fig. IV.2.5.1

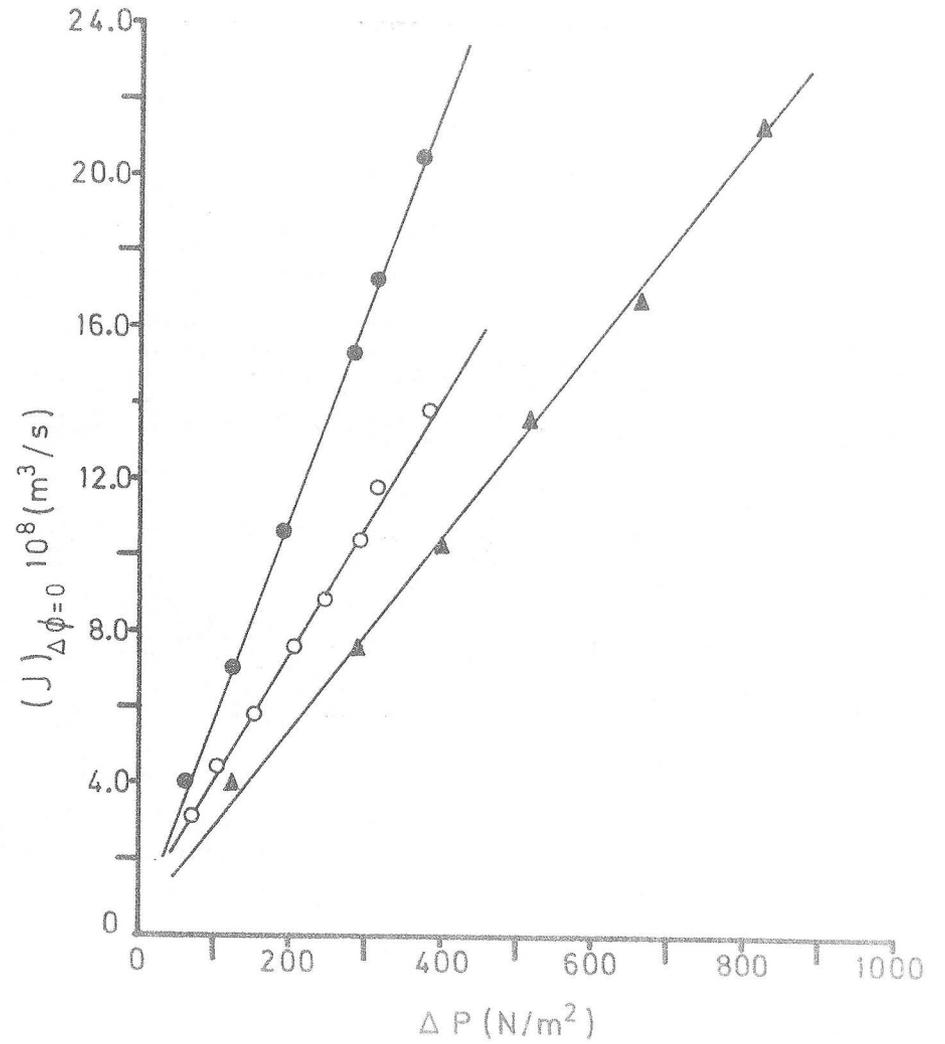


Fig. IV.2.5.2

TABLA IV.2.5.2.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^8$ (m^3/s)	r	F experimental	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F teórica		
1 ₁ 1'50 (cm)	2'54±0'04	0'34±0'22	0'9992	F _{50,1} =28960 F _{45,4} =149	2'54±0'04	820'22
				F _{50,1} =6300 F _{45,4} =13'7 $\alpha=0'01$		
1 ₂ 1'00 (cm)	3'38±0'04	0'73±0'08	0'9996	F _{52,1} =59450 F _{45,6} =77'0	3'38±0'04	383'03
				F _{52,1} =6303 F _{45,6} =13'7 $\alpha=0'01$		
1 ₃ 0'50 (cm)	5'37±0'06	0'25±0'15	0'9997	F _{87,1} =61444 F _{32,4} =57'3	5'37±0'06	372'41
				F _{37,1} =6279 F _{32,4} =13'8 $\alpha=0'01$		

IV.2.6.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE MEZCLAS BINARIAS ETANOL-AGUA.

La figura IV.2.6.1. recoge la dependencia de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP para las diferentes mezclas de etanol-agua.

La Tabla IV.2.6.1. recoge, en función de la composición (fracción molar de etanol, X_E), los valores de L_{11} y $\Delta P_{m\acute{a}x}$ para un diafragma de espesor $l = 1.50$ cm, formado por partículas de tamaño comprendido en la fracción 150-200 μm .

La expresión analítica que ajusta los datos del coeficiente L_{11} con X_E viene dada por:

$$L_{11} = 2.86 \cdot 10^{-10} - 6.05 \cdot 10^{-10} X_E + 5.85 \cdot 10^{-10} X_E^2,$$

con un coeficiente de determinación $r^2 = 0.8951$ para $n=6$, y un estadístico de prueba $F_{4,2} = 12.8$ con un $\alpha = 0.08$.

La fluidez ϕ para cada mezcla etanol-agua depende de X_E según el polinomio de segundo orden:

$$\phi = 53.2 - 76.9 X_E + 112.3 X_E^2, \text{ con un } r^2 = 0.8281 \text{ para } n=14 \text{ y un } F_{12,2} = 26.5 \text{ con un } \alpha = 0.04$$

La figura IV.2.6.2. muestra gráficamente cómo depende, por una parte L_{11} con X_E , y por otra, cuál es la relación entre Φ y X_E .

TABLA IV.2.6.1.

R=150-200 (μm) l=1'50(cm)	a. 10^{10} (m^5/Ns)	b. 10^8 (m^3/s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ . 10^{10} (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F _{teórica}		
X _E = 0'74	1'82±0'06	-(0'18±0'24)	0'9987	F _{29,1} =10664 F _{25,3} =56'7	1'82±0'06	518'63
				F _{29,1} =6256 F _{25,3} =26'6 $\alpha=0'01$		
X _E = 0'55	1'33±0'11	0'74±0'33	0'9925	F _{25,1} =1582 F _{21,3} =24'08	1'33±0'11	428'27
				F _{25,1} =998 F _{21,3} =14'1 $\alpha=0'01$		
X _E = 0'32	1'15±0'02	0'10±0'08	0'9993	F _{31,1} =21447 F _{26,4} =71'2	1'15±0'02	534'54
				F _{31,1} =6263 F _{26,4} =13'9 $\alpha=0'01$		

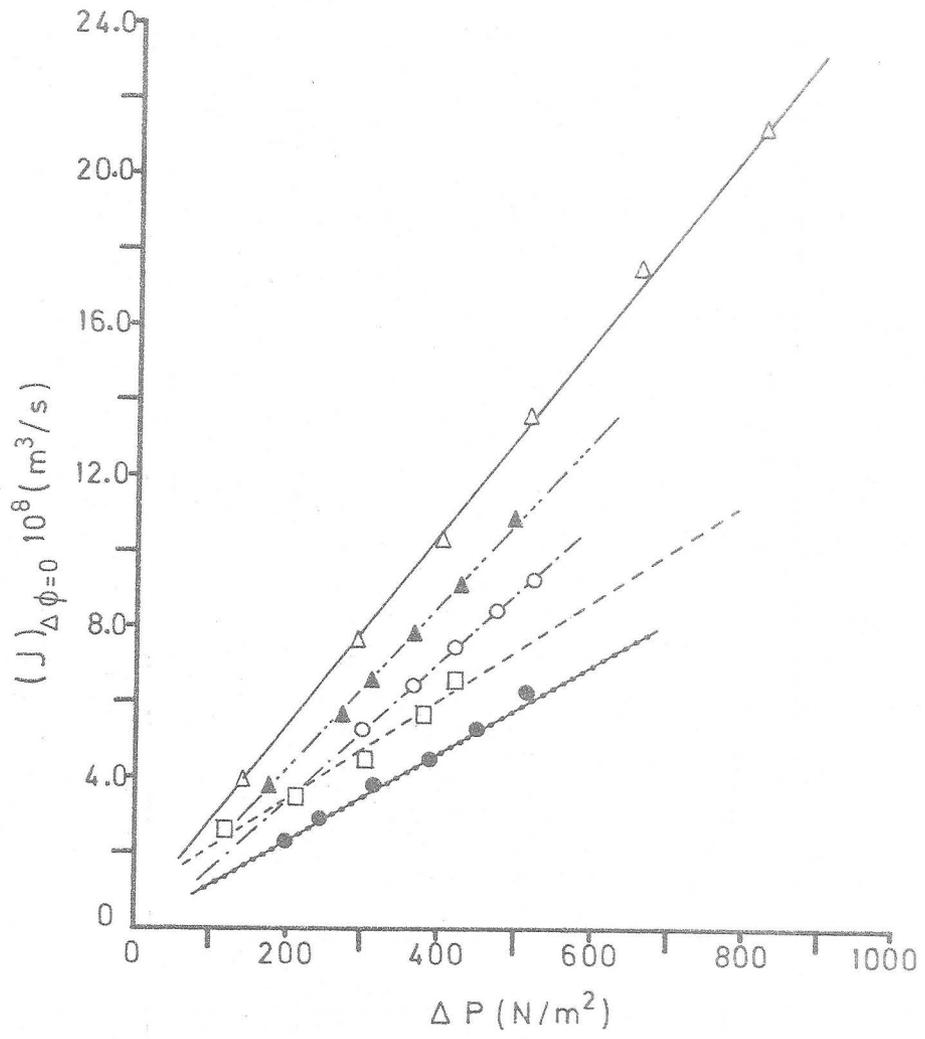


Fig. IV.2.6.1

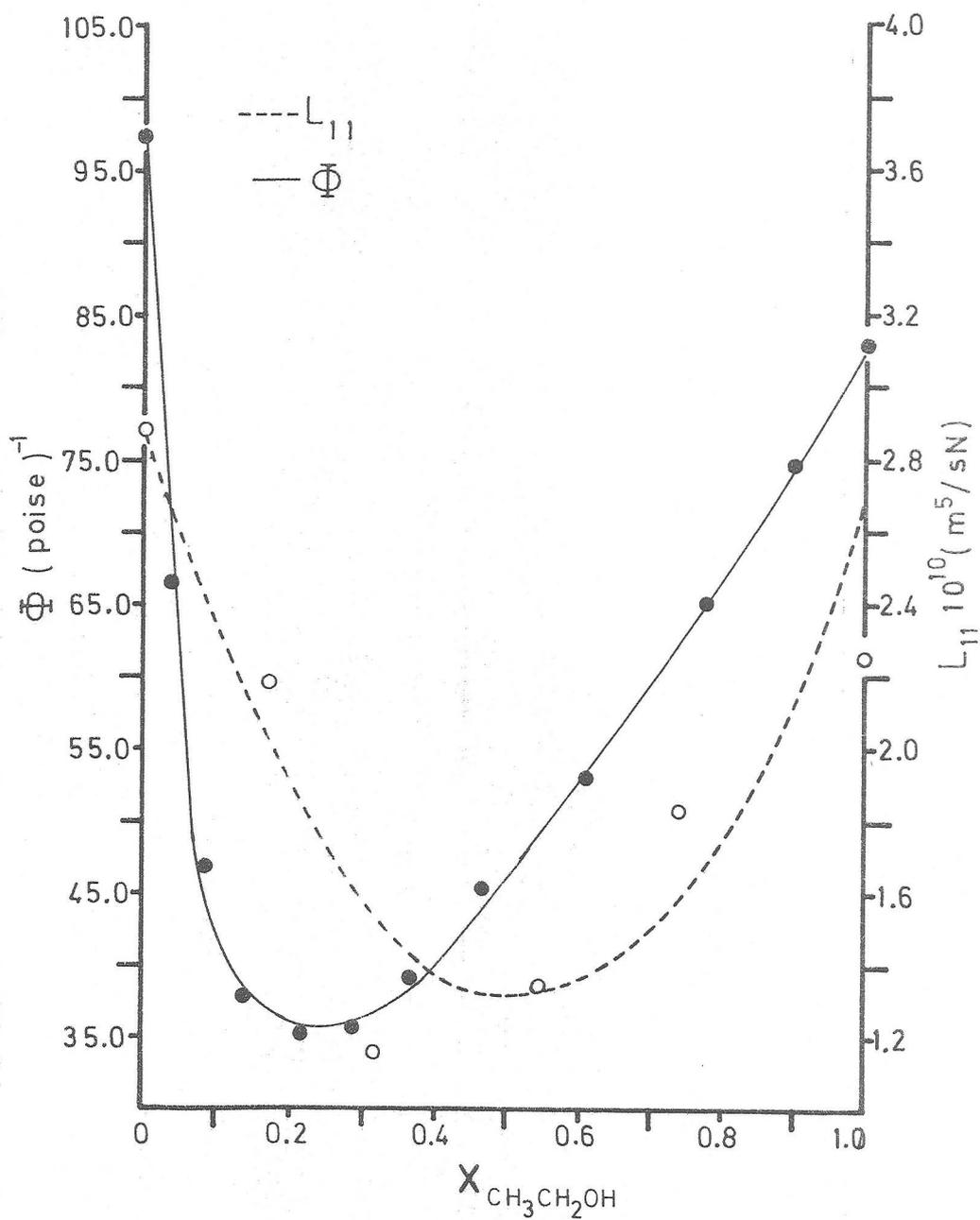


Fig. IV.2.6.2

TABLA IV.2.6.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a. 10^{10} (m^5/Ns)	b. 10^9 (m^3/s)	r	F experimental	L ₁₁ . 10^{10} (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F teórica		
X E =0'17	2'18±0'02	-(0'55±0'63)	0'9998	F _{38,1} =116511	2'18±0'02	493'43
				F _{33,4} =6'8		
X =				F _{38,1} =251		
				F _{33,4} =5'7 $\alpha=0'05$		
X =						

205

IV.2.7.-SISTEMA PIREX-ALCOHOL ISOPROPILICO.

La Gráfica IV.2.7.1. presenta la variación de $(J)_{\Delta\phi=0}$ con la presión aplicada ΔP para tres diafragmas de espesor fijo $l=1^{\circ}50$ cm. y con diferentes tamaños de grano $R= 150-200$, $250-300$ y $300-500$ respectivamente. La Tabla IV.2.7.1. muestra los valores de L_{11} y $\Delta P_{m\grave{a}x}$ para los diafragmas anteriores.

La gráfica IV.2.7.2. muestra la variación de $(J)_{\Delta\phi=0}$ con la ΔP aplicada para tres diafragmas de espesores $l=0^{\circ}50$, $1^{\circ}00$, y $1^{\circ}50$ respectivamente y tamaño de partículas $R= 150-200 \mu m$. La Tabla IV.2.7.2. presenta los valores de L_{11} y el máximo valor de presión aplicado en las experiencias con aquellos diafragmas.

TABLA IV.2.7.1.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b.10 ⁸ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ .10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	1'70±0'01	-(0'17±0'04)	0'9999	F _{1,38} =356794 F _{4,33} =33'04	1'70±0'01	666'29
				F _{1,38} =6282 F _{4,33} =13'8 α= 0'01		
R ₂ 250-300 (μm)	3'31±0'05	0'24±0'15	0'9994	F _{1,38} =30907 F _{4,33} =183	3'31±0'05	429'22
				F _{1,38} =6282 F _{4,33} =13'8 α= 0'01		
R ₃ 300-500 (μm)	5'64±0'08	0'81±0'20	0'9996	F _{1,34} =45827 F _{3,30} =142	5'64±0'08	330'57
				F _{1,38} =6276 F _{4,33} =26'5 α= 0'01		

TABLA IV.2.7.2.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^8$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	1'70 \pm 0'01	-(0'17 \pm 0'04)	0'9999	$F_{38,1} = 356794$ $F_{33,4} = 3'04$	1'70 \pm 0'01	666'29
				$F_{38,1} = 6282$ $F_{33,4} = 13'8$ $\alpha = 0'01$		
l_2 1'00 (cm)	2'72 \pm 0'01	0'04 \pm 0'05	0'9999	$F_{51,1} = 380002$ $F_{44,6} = 7,15$	2'72 \pm 0'01	669'29
				$F_{51,1} = 6300$ $F_{44,6} = 7'13$ $\alpha = 0'01$		
l_3 0'50 (cm)	4'02 \pm 0'04	0'38 \pm 0'11	0'9998	$F_{35,1} = 88260$ $F_{31,4} = 16'7$	4'02 \pm 0'04	457'12
				$F_{35,1} = 88260$ $F_{31,4} = 13'8$ $\alpha = 0'01$		

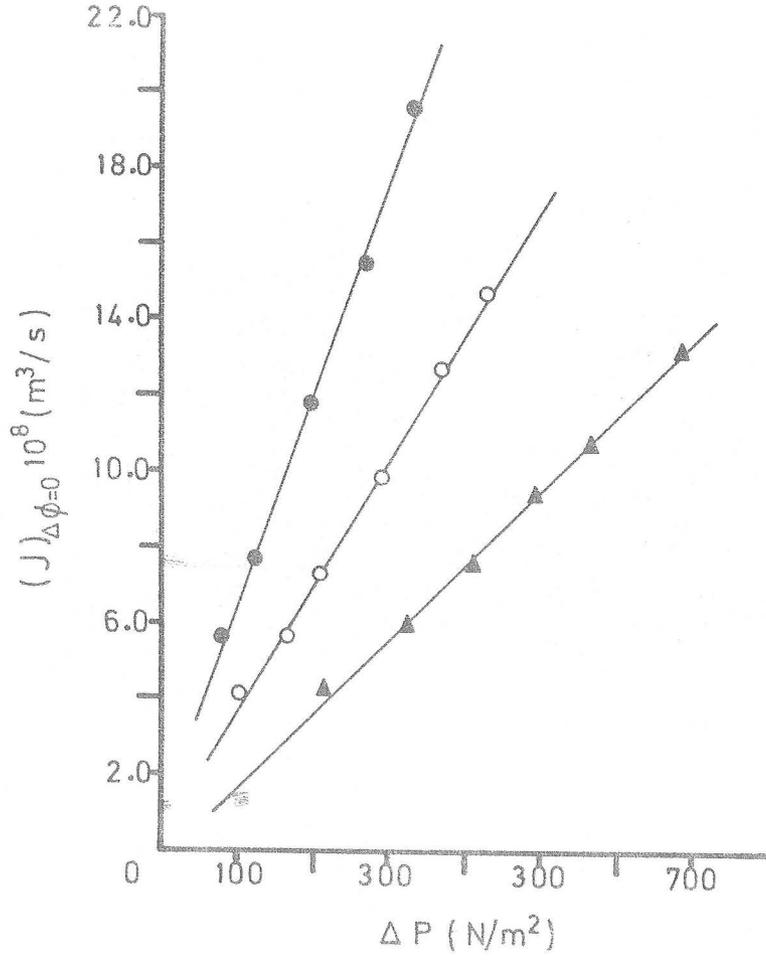


Fig. IV.2.7.1

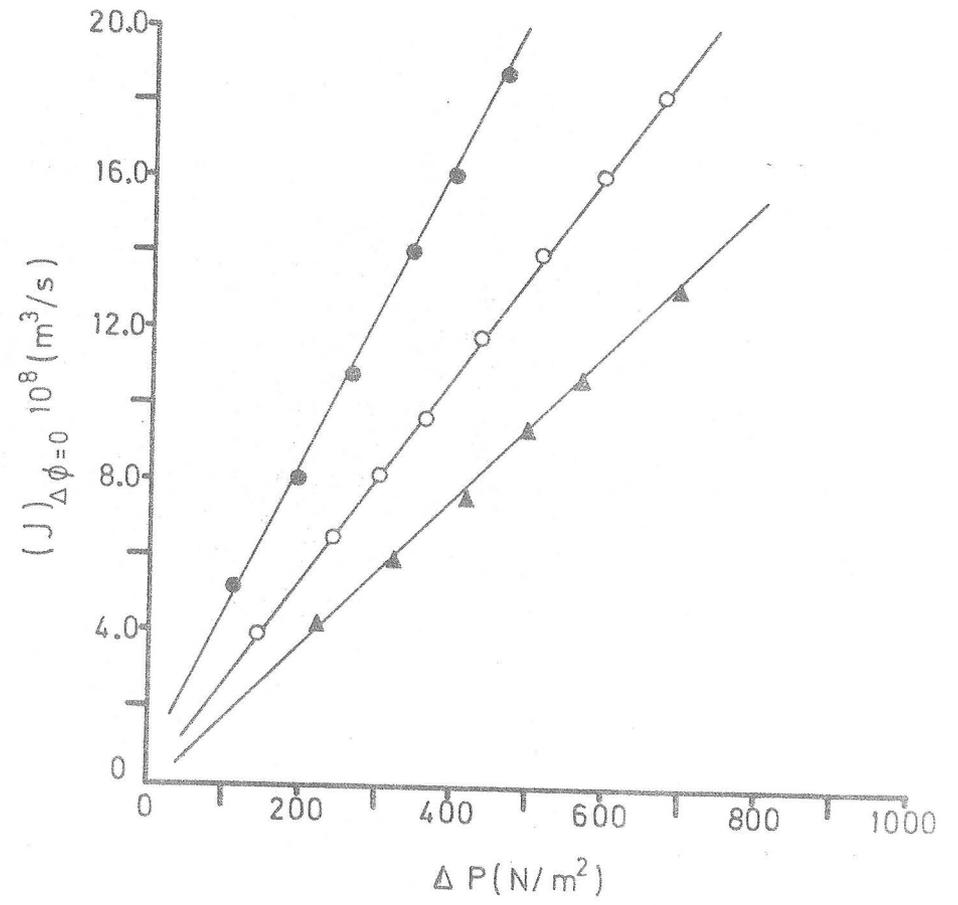


Fig. IV.2.7.2

IV.2.8.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS BINARIAS
ALCOHOL ISOPROPILICO-AGUA.

La Tabla IV.2.8.1. incluye los valores obtenidos de L_{11} para cada una de las mezclas isopropílico-agua preparadas.

La dependencia de L_{11} con la fracción molar de alcohol isopropílico, X_{ISO} , obtenida a partir del ajuste de los datos experimentales es:

$$L_{11} = 2^{159} \cdot 10^{-10} - 5^{161} \cdot 10^{-10} X_{ISO} + 5^{110} \cdot 10^{-10} X_{ISO}^2,$$

con un coeficiente de determinación $r^2 = 0^{16441}$ para $n=8$, un estadístico de prueba $F_{6;2} = 4^{15}$, con un $\alpha = 0^{10}$.

La fluidez ϕ para estos sistemas depende de la concentración de alcohol isopropílico (X_{ISO}), según la ecuación:

$$\phi = 49^{12} - 88^{16} X_{ISO} + 87^{13} X_{ISO}^2 \quad \text{con } r^2 = 0^{15021} \quad \text{para}$$

$n=10$ y $F_{8;2} = 3^{153}$ y un $\alpha = 0^{10}$.

La figura IV.2.8.1. muestra gráficamente, por una parte, la dependencia de L_{11} con X_{ISO} y por otra, la dependencia de ϕ con X_{ISO} .

TABLA IV.2.8.1.

R=150-200 (μm) l=1'50(cm)	a. 10^{10} ($\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{s}$)	b. 10^9 (m^3/s)	r	F experimental	L ₁₁ . 10^{10} ($\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{s}$)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F teórica		
X _{ISO} =0'82	1'63±0'02	-(1'16±1'00)	0'9995	F _{1,38} =40563 F _{5,32} =129	1'63±0'02	693'03
				F _{1,38} =6282 F _{5,32} =9'3 $\alpha=0'01$		
X _{ISO} =0'68	1'44±0'01	-(0'56±0'58)	0'9998	F _{35,1} =104486 F _{32,5} =44'0	1'44±0'01	720'13
				F _{35,1} =6274 F _{32,6} =9'3 $\alpha=0'01$		
X _{ISO} =0'49	1'24±0'01	-(0'97±0'62)	0'9997	F _{41,1} =61803 F _{34,6} =50'0	1'24±0'01	702'40
				F _{41,1} =6290 F _{34,6} =7'2 $\alpha=0'01$		

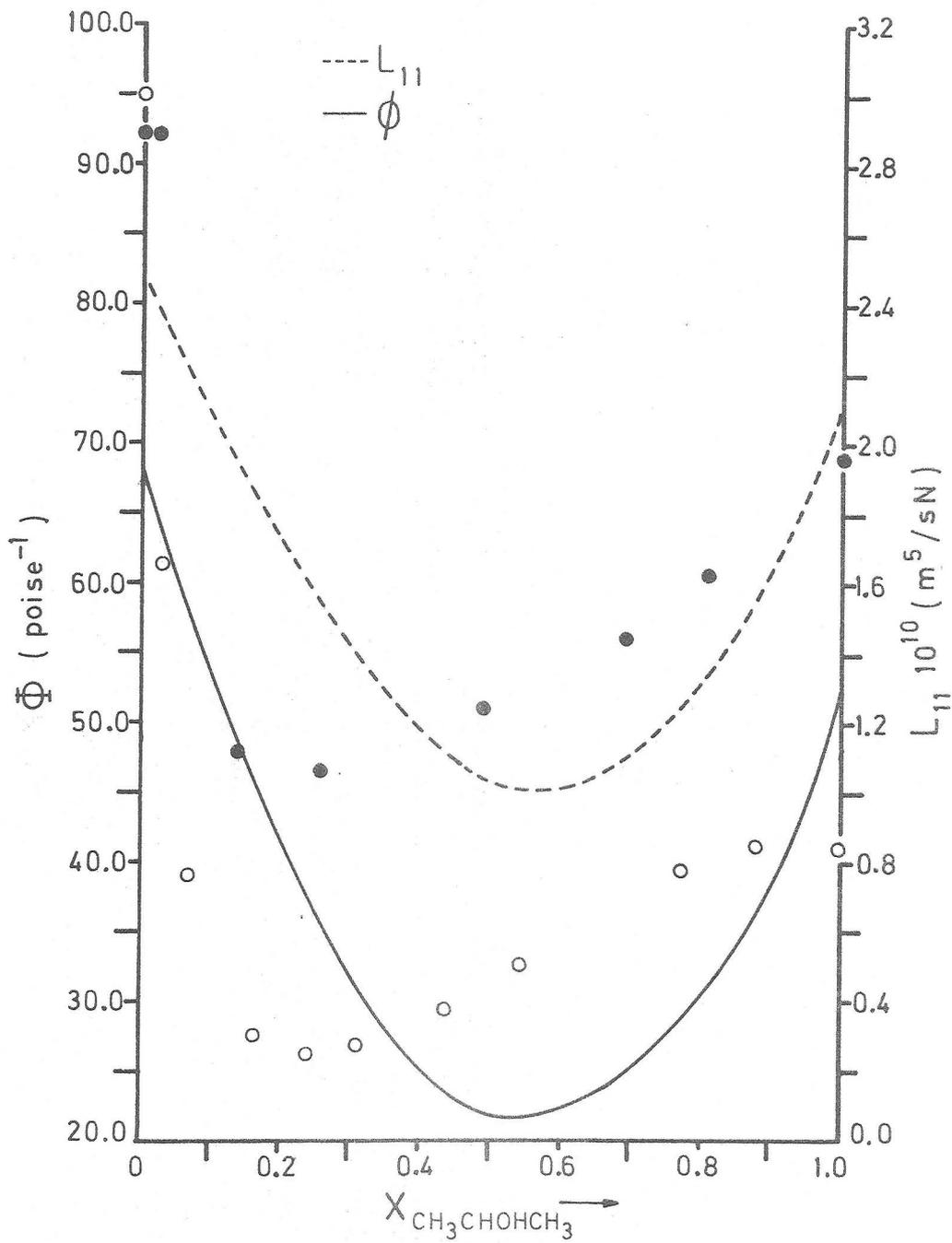


Fig. IV.2.8.1

Tabla IV.2.8.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	a. 10^{10} (m^5/Ns)	b. 10^9 (m^3/s)	r	F experimental	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{máx.}}$ (N/m^2)
				F teórica		
$X_{\text{ISO}}=0'26$	$1'06 \pm 0'05$	$-(0'60 \pm 2'40)$	0'9958	$F_{1,35}=4043$ $F_{5,29}=2639$	$1'06 \pm 0'05$	723'89
				$F_{1,35}=6300$ $F_{5,29}=9'4$ $\alpha=0'01$		
$X_{\text{ISO}}=0'14$	$1'12 \pm 0'01$	$-(0'80 \pm 0'79)$	0'9997	$F_{33,1}=50370$ $F_{28,4}=7'9$	$1'12 \pm 0'01$	733'99
				$F_{33,1}=250$ $F_{28,4}=5'75$ $\alpha=0.05$		
$X_{\text{ISO}}=0'025$	$2'88 \pm 0'04$	$-(1'20 \pm 1'54)$	0'9996	$F_{35,1}=46092$ $F_{30,4}=41'3$	$2'88 \pm 0'04$	560'55
				$F_{35,1}=6300$ $F_{30,4}=13'8$ $\alpha=0'01$		

IV.2.9.-SISTEMA FLUORITA-METANOL.

En la figura IV.2.9.1. se representan los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$, obtenidos por cada diferencia de presiones ΔP aplicada, utilizando sucesivamente tres diafragmas de igual espesor $l=1^{\circ}50$ cm y tamaño de partículas de fluorita comprendidos en las fracciones 150-200, 250-300 y 300-500 μm respectivamente. La Tabla IV.2.9.1. presenta los valores obtenidos para L_{11} y $\Delta P_{\text{m}\ddot{a}\text{x}}$ para los diafragmas anteriores.

La Figura IV.2.9.2. muestra, para cuatro diafragmas de diferentes espesores $l=0^{\circ}50, 1^{\circ}00, 1^{\circ}50$ y $2^{\circ}00$ cm, formados por partículas de tamaño 150-200 μm , los valores medidos de $(J)_{\Delta\phi=0}$ para cada ΔP aplicada. La Tabla IV.2.9.2. presenta los valores de L_{11} y $\Delta P_{\text{m}\ddot{a}\text{x}}$ para los diafragmas anteriores.

TABLA IV.2.9.1.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	b.10 ⁸ (m ³ /s)	r	F _{experimental}	L ₁₁ .10 ¹⁰ (m ⁵ /Ns)	ΔP _{máx.} (N/m ²)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	5'63±0'06	1'46±0'21	0'9997	F _{43,1} =67937 F _{38,4} =9'4	5'63±0'06	487'90
				F _{43,1} =1002 F _{38,4} =8'4 α=0'025		
R ₂ 250-300 (μm)	10'15±0'10	5'5±2'3	0'9998	F _{37,1} =98666 F _{33,3} =9'7	10'15±0'10	335'42
				F _{37,1} =250 F _{33,3} =8'6 α=0'05		
R ₃ 300-500 (μm)	14'31±0'24	10'6±4'5	0'9995	F _{38,1} =35167 F _{34,3} =8'2	14'31±0'24	251'78
				F _{38,1} =62 F _{34,3} =5'1 α=0'10		

TABLA IV.2.9.2.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^8$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P \text{ máx.}$ (N/m^2)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 2'00 (cm)	$4'35 \pm 0'14$	$1'00 \pm 0'50$	0'9975	$F_{1,41} = 7924$ $F_{4,36} = 901$	$4'35 \pm 0'14$	524'49
				$F_{1,41} = 6289$ $F_{4,36} = 13'8$ $\alpha = 0'01$		
l_2 1'50 (cm)	$5'63 \pm 0'06$	$1'47 \pm 0'21$	0'9997	$F_{43,1} = 67937$ $F_{38,4} = 9'4$	$5'63 \pm 0'06$	487'90
				$F_{43,1} = 1002$ $F_{38,4} = 8'4$ $\alpha = 0'025$		
l_3 1'00 (cm)	$6'80 \pm 0'15$	$2'78 \pm 0'31$	0'9997	$F_{21,1} = 37734$ $F_{18,2} = 67'2$	$6'80 \pm 0'15$	302'94
				$F_{21,1} = 994$ $F_{18,2} = 39'4$ $\alpha = 0'025$		
l_4 0'50 (cm)	$7'10 \pm 1'40$	$12'3 \pm 0'37$	0'9366	$F_{1,35} = 243$ $F_{3,31} = 28174$	$7'10 \pm 1'40$	375'65
				$F_{1,35} = 6274$ $F_{3,31} = 26'5$ $\alpha = 0'01$		

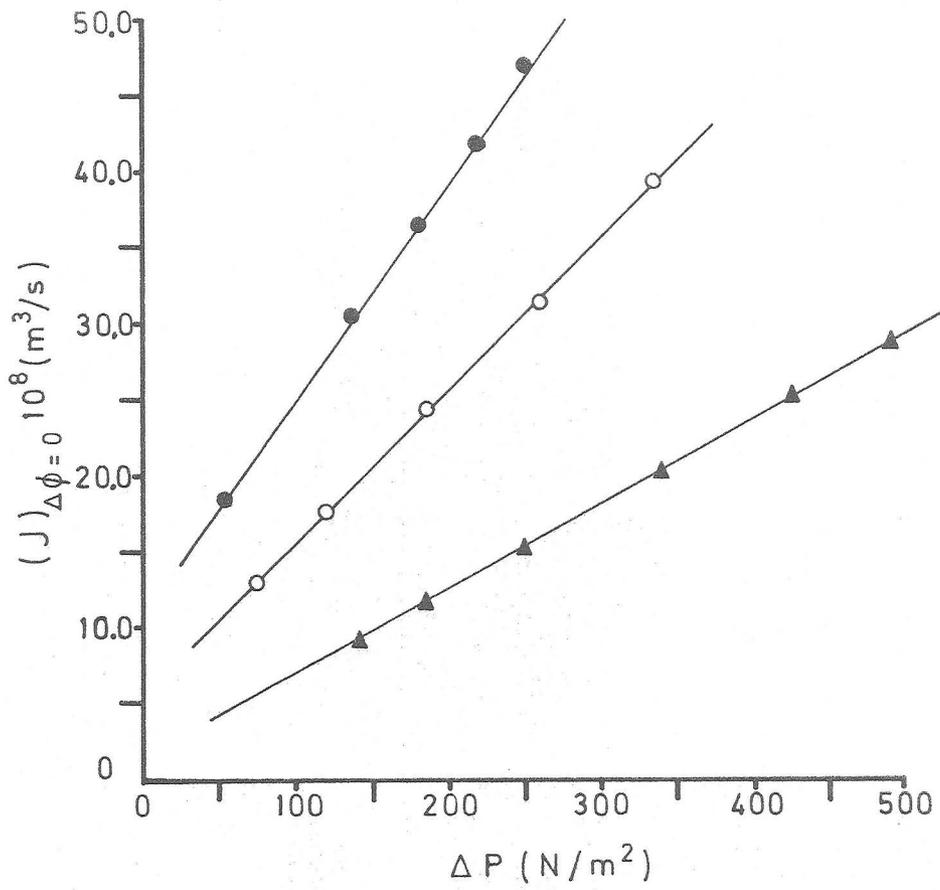


Fig. IV. 2.9.1

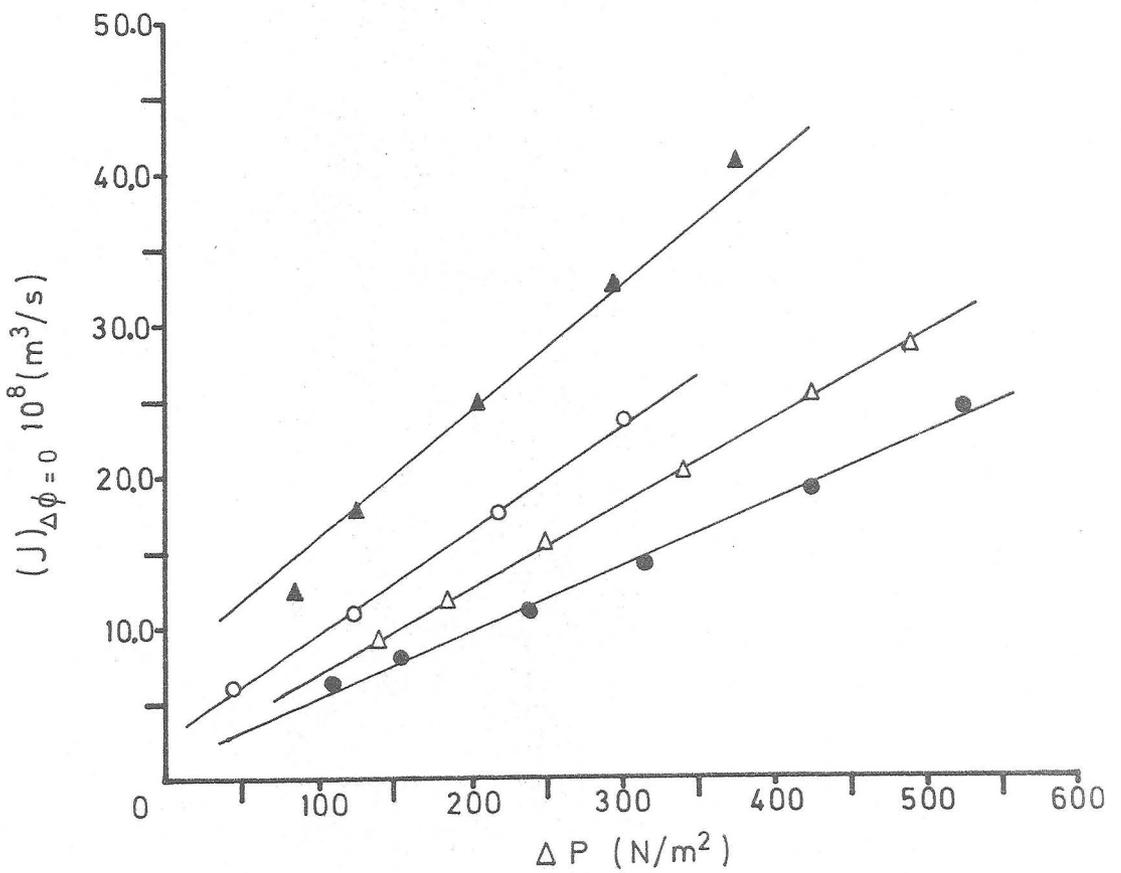


FIG. IV.2.9.2

IV.2.10.-SISTEMA FLUORITA-ACETONA.

La Figura IV.2.10.1. muestra los valores de $(J)_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP para un diafragma de espesor $l=1.50$ cm y partículas de tamaño comprendido entre 150-200 μm . La Tabla IV.2.10.1. recoge el valor de L_{11} y $\Delta P_{\text{m\`a}x}$ para ese diafragma.

TABLA IV.2.10.1.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$b \cdot 10^8$ (m^3/s)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)	$\Delta P_{\text{m\acute{a}x.}}$ (N/m^2)
				$F_{\text{te\acute{o}rica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$11'42 \pm 0'15$	$5'00 \pm 0'30$	0'9995	$F_{45,1} = 44244$ $F_{40,4} = 34'0$	$11'42 \pm 0'15$	312'71
				$F_{45,1} = 6293$ $F_{40,4} = 13'75$ $\alpha = 0'01$		
l_2 1'00 (cm)						
l_3 0'50 (cm)						

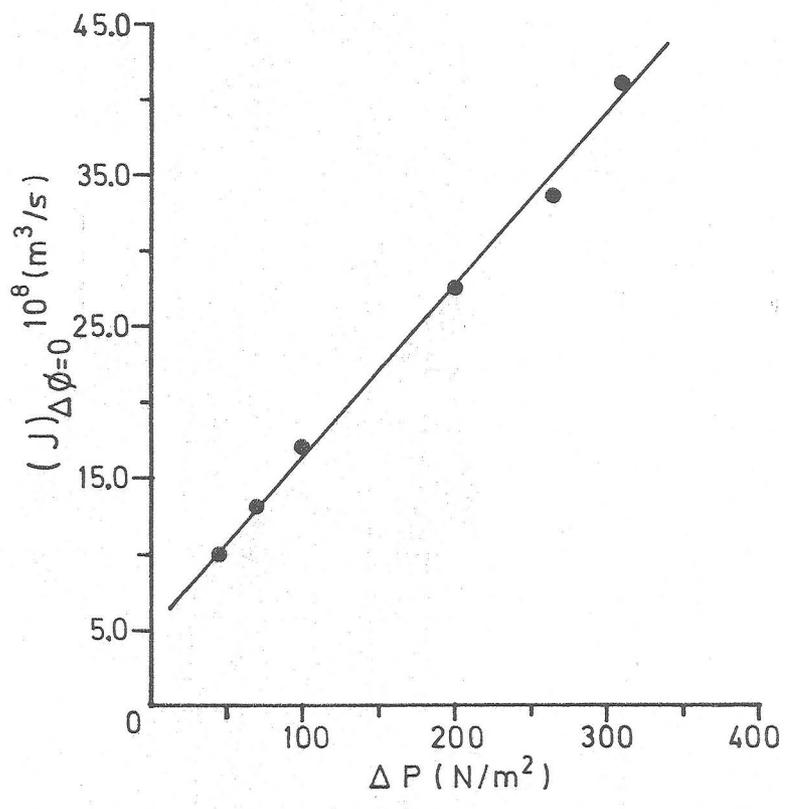


Fig. IV.2.10.1

IV.3.-MEDIDAS DEL FLUJO ELECTROOSMOTICO EN DIAFRAGMAS POROSOS DE ESPESOR Y RADIO DE PORO VARIABLES.DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES ELECTROKINETICOS L_{12} , L_{112} Y L_{122} .

IV.3.1.-SISTEMA PIREX-AGUA.

La Figura IV.3.1.1. presenta los valores del flujo de volumen total, $(J)_T$, en función de $\Delta\phi$ para tres diafragmas de espesor $l=1.50$ cm y con partículas cuyo tamaño está comprendido en la fracción 150-200 μm . De esta forma se puede analizar la reproducibilidad obtenida en las medidas de $(J)_T$ en función de $\Delta\phi$ para diafragmas de idénticas características estructurales. La Tabla IV.3.1.1. presenta los valores obtenidos, con los diafragmas anteriores, del coeficiente L_{12} y el valor de $\Delta\phi$ por encima del cual la relación fenomenológica de $(J)_T$ con $\Delta\phi$ deja de ser lineal. El coeficiente L_{122} , para las condiciones anteriores, no es significativo.

En la Figura IV.3.1.2. se recogen los valores de $(J)_T$ con $\Delta\phi$ para tres diafragmas de idéntico espesor $l=1.50$ cm y tamaño de partículas variable, con los valores $R=150-200$, $250-300$ y $300-500$ μm respectivamente. La Tabla IV.3.1.2. muestra los valores obtenidos de L_{12} e $\Delta\phi_{\text{lineal}}$ para aquellos diafragmas.

La representación de $(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$ en función de $\Delta\phi$ (Figura 3.1.3.), para los diafragmas anteriores, permite ver más claramente la variación del coeficiente L_{12} pendiente de la recta con el radio de las partículas que forman el diafragma.

La Figura IV.3.1.4. muestra los valores de $(J)_T$ respecto $\Delta\phi$ para tres diafragmas de espesores $l=0.50, 1.00, 1.50$ cm respectivamente y tamaño de partículas siempre comprendido en la fracción 150-200 μm . La gráfica presenta los valores medidos de $(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$ para los diafragmas de espesor variable mencionados anteriormente. La Tabla IV.3.1.3. nos muestra los valores estimados de L_{12} y los correspondientes $\Delta\phi$ límites de linealidad.

En la Figura IV.3.1.7. se presentan los valores medidos de $(J)_T$ en función de las diferencias de potencial eléctrico aplicado ($\Delta\phi$) para tres diafragmas de espesor $l=0.50$ cm y tamaño de las partículas variable, $R=150-200, 250-300$ y $300-500$ μm respectivamente. Para esos mismos diafragmas, en la Tabla IV.3.1.4. se muestran los valores de L_{12} . En la Figura IV.3.1.8. se presentan los valores de $(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$ en función de $\Delta\phi$.

Como ya decíamos en el Apartado III.2.3.2. de esta Memoria, de la pendiente de la línea de regresión obtenida en esta repre-

representación gráfica se obtiene el coeficiente fenomenológico L_{112} .

En la Tabla IV.3.1.5. se presentan los parámetros de ajuste de la anterior representación obtenidos en la determinación del coeficiente L_{112} en diafragmas de distintos espesores $l=0.50$, 1.00 , y 1.50 cm, y tamaño de partículas entre $150-200 \mu\text{m}$; también se indica el valor constante del $\Delta\phi$ aplicado para la medida de $(J)_T$.

La Tabla IV.3.1.6. nos suministra la misma información que la 1.5., pero trabajando ahora con diafragmas de espesor fijo y tamaño de partículas variable.

TABLA IV.3.1.1.

R=150-200 (μ m)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
l ₁ 1'50 (cm)	7'16±0'03	-(1'73±0'03)	0'9921	F _{53,1} =3221'3 F _{47'5} =16'0	—	70'0
				F _{53,1} =1007 F _{47,5} =6'1 $\alpha=0'025$		
l ₂ 1'50 (cm)	6'25±0'04	-(1'82±0'09)	0'9913	F _{54,1} =2832 F _{46,5} =3'22	—	70'0
				F _{52,1} =62 F _{46,5} =3'15 $\alpha=0'10$		
l ₃ 1'50 (cm)	5'41±0'02	-(1'83±0'05)	0'9980	F _{41,1} =9889 F _{35,5} =53'5	—	70'0
				F _{41,1} =6289 F _{35,5} =9'2 $\alpha=0'01$		

TABLA IV.3.1.2.

l=1'50 (cm)	$L_{11} \Delta P \cdot 10^8$ (m ³ /s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m ³ /sV ²)	$\Delta \Phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	7'16±0'03	-(1'73±0'08)	0'9921	F _{53,1} =3221 F _{47,5} =16'0	—	70'0
				F _{53,1} =1007 F _{47,5} =6'1 α=0'025		
R ₂ 250-300 (μm)	8'93±0'06	-(1'58±0'13)	0'9778	F _{45,1} =960 F _{39,5} =4'48	—	70'0
				F _{45,1} =250 F _{39,5} =4'46 α=0'05		
R ₃ 300-500 (um)	11'53±0'06	-(1'21±0'13)	0'9712	F _{43,1} =698'5 F _{38,4} =3'90	—	70'0
				F _{43,1} =62'5 F _{38,4} =3'80 α=0'10		

TABLA IV.3.1.3.

R 150-200 (μm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m^3/Vs)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$7'16 \pm 0'03$	$-(1'73 \pm 0'08)$	0'9921	$F_{53,1} = 3221$ $F_{47,5} = 16'0$		70'0
				$F_{53,1} = 1007$ $F_{47,5} = 6'1$ $\alpha = 0'025$		
l_2 1'00 (cm)	$7'39 \pm 0'04$	$-(2'20 \pm 0'12)$	0'9856	$F_{58,1} = 1937$ $F_{51,6} = 4'41$		70'0
				$F_{58,1} = 252$ $F_{51,8} = 3'75$ $\alpha = 0'05$		
l_3 0'50 (cm)	$7'91 \pm 0'06$	$-(3'34 \pm 0'30)$	0'9859	$F_{39,1} = 1320$ $F_{35,3} = 11'7$		70'0
				$F_{39,1} = 251$ $F_{35,3} = 8'60$ $\alpha = 0'05$		

TABLA IV.3.1.4.

l=0'50 (cm)	$L_{11} \Delta P \cdot 10^8$ (m ³ /s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m ³ /sV ²)	$\Delta \phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	7'91±0'06	-(3'34±0'30)	0'9859	F _{39,1} =1320 F _{35,3} =11'7	—	30'0
				F _{39,1} =251 F _{35,3} =8'60 α=0'05		
R ₂ 250-300 (μm)	10'94±0'05	-(2'16±0'32)	0'9743	F _{25,1} =448'2 F _{21,3} =5'83	—	30'0
				F _{25,1} =448'2 F _{21,3} =5'18 α=0'10		
R ₃ 300-500 (μm)	9'38±0'02	-(1'66±0'08)	0'9953	F _{35,1} =3572 F _{30,4} =6'5	—	30'0
				F _{35,1} =250'5 F _{30,4} =5'75 α=0'05		

TABLA IV.3.1.5.

R=150-200 (μm)	$a \cdot 10^{14}$ ($\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{V}\cdot\text{s}$)	$b \cdot 10^{10}$ ($\text{m}^3/\text{s}\cdot\text{V}$)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{112} \cdot 10^{14}$ ($\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{V}\cdot\text{s}$)	$\Delta\phi$ aplicado (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$-(2'76 \pm 1'01)$	$2'20 \pm 0'44$	0'9670	$F_{5,1} = 57'71$ $F_{5,1} = 57'24$ $\alpha = 0'10$	$-(2'76 \pm 1'01)$	60'0
l_2 1'00 (cm)	$0'80 \pm 5'70$	$2'79 \pm 0'15$	0'1889	$F_{5,1} = 0'15$ $\alpha > 0'10$	$0'80 \pm 5'70$	40'0
l_3 0'50 (cm)	$-(20'3 \pm 50'0)$	$4'31 \pm 0'93$	0'4233	$F_{6,1} = 1'09$ $\alpha > 0'10$	$-(20'3 \pm 50'0)$	30'0

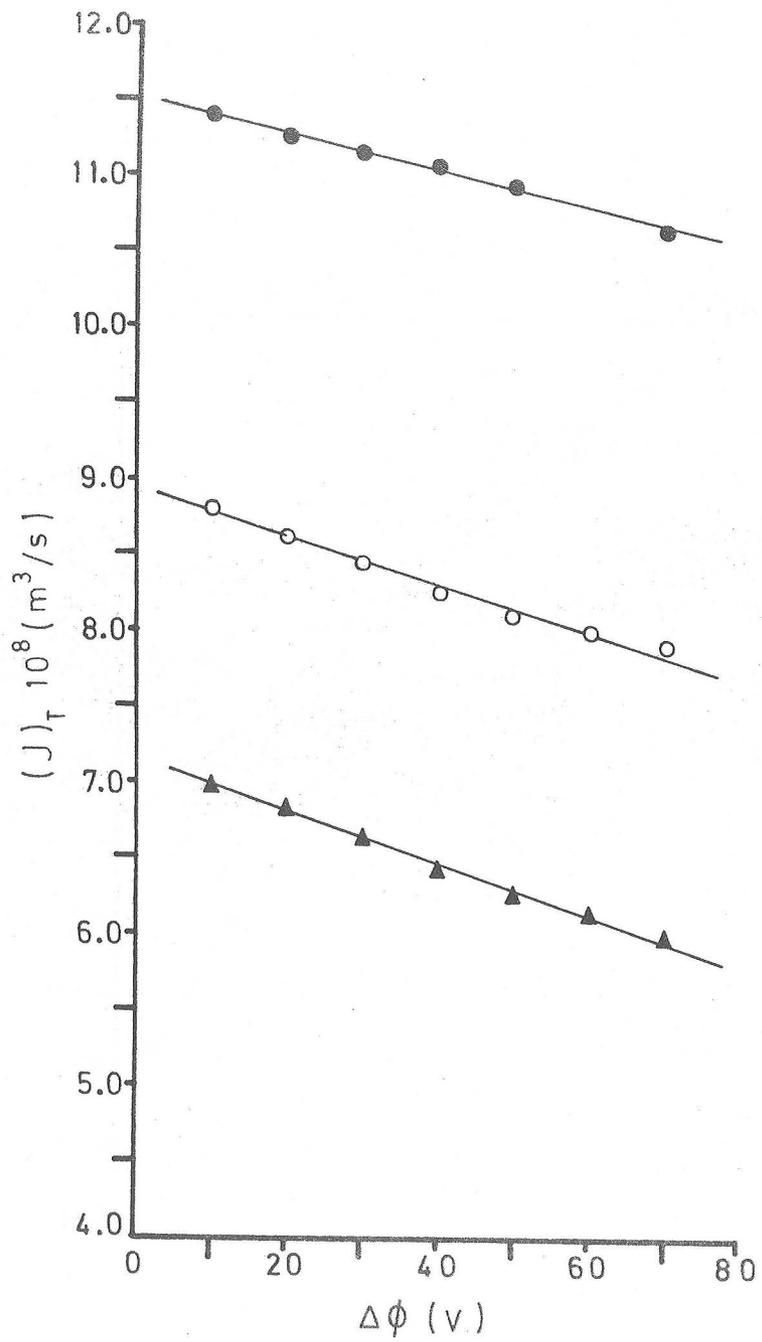


Fig. IV.3.1.2

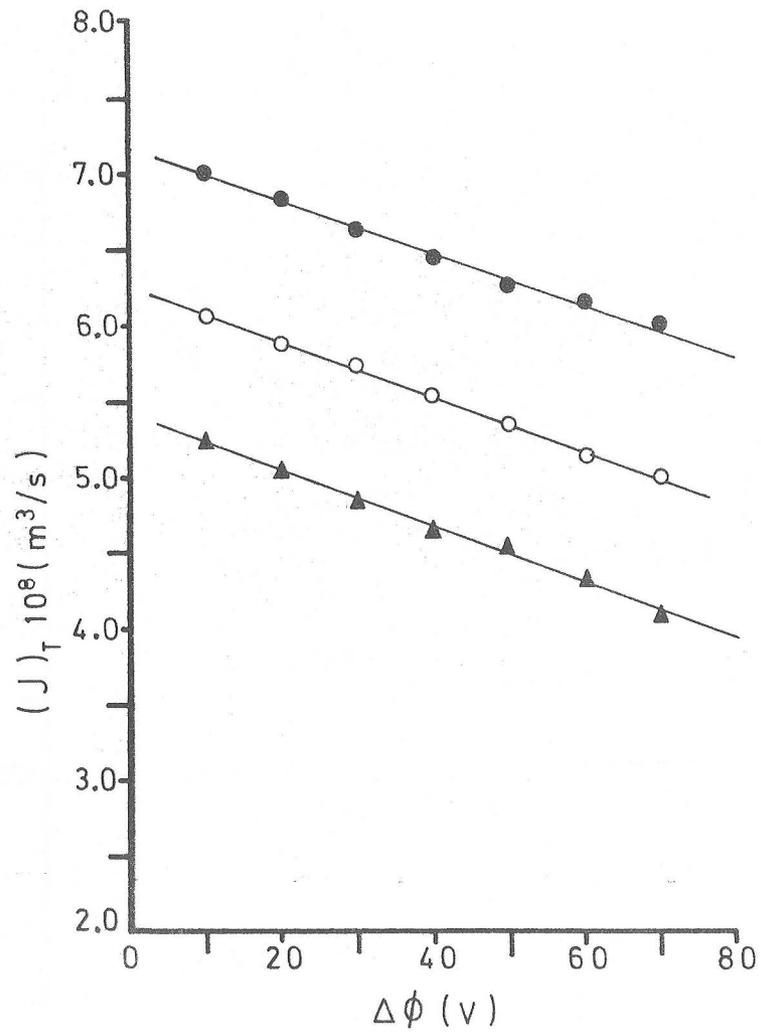


Fig. IV.3.1.1

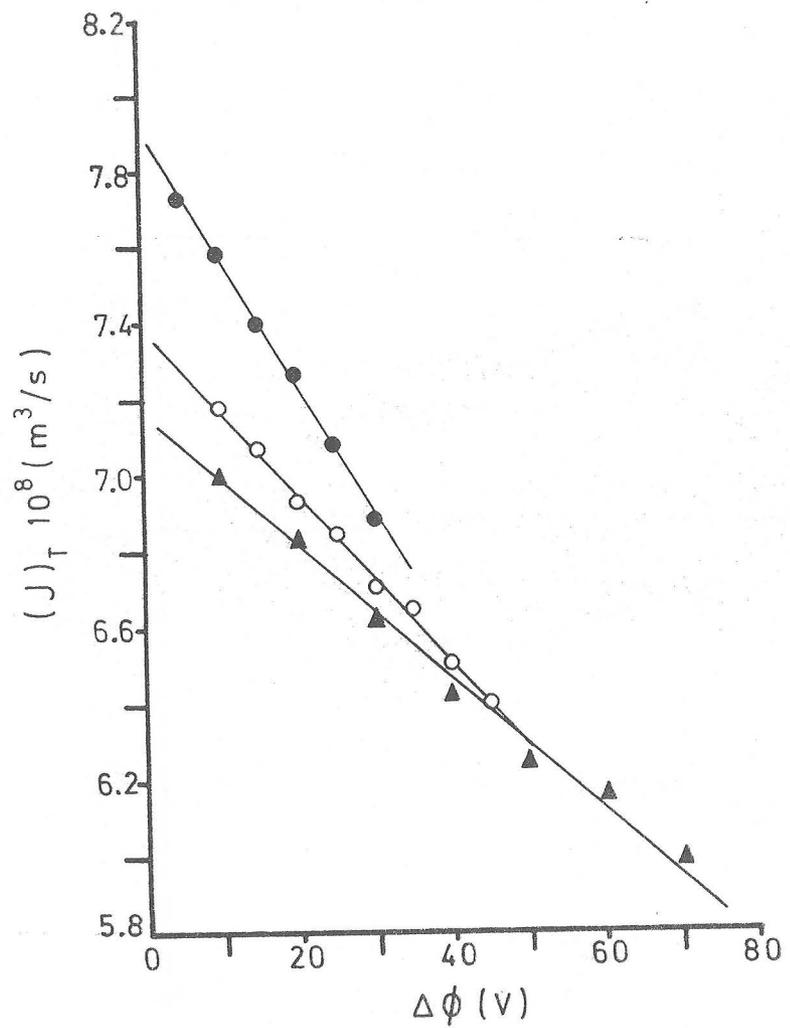


Fig. IV.3.1.4

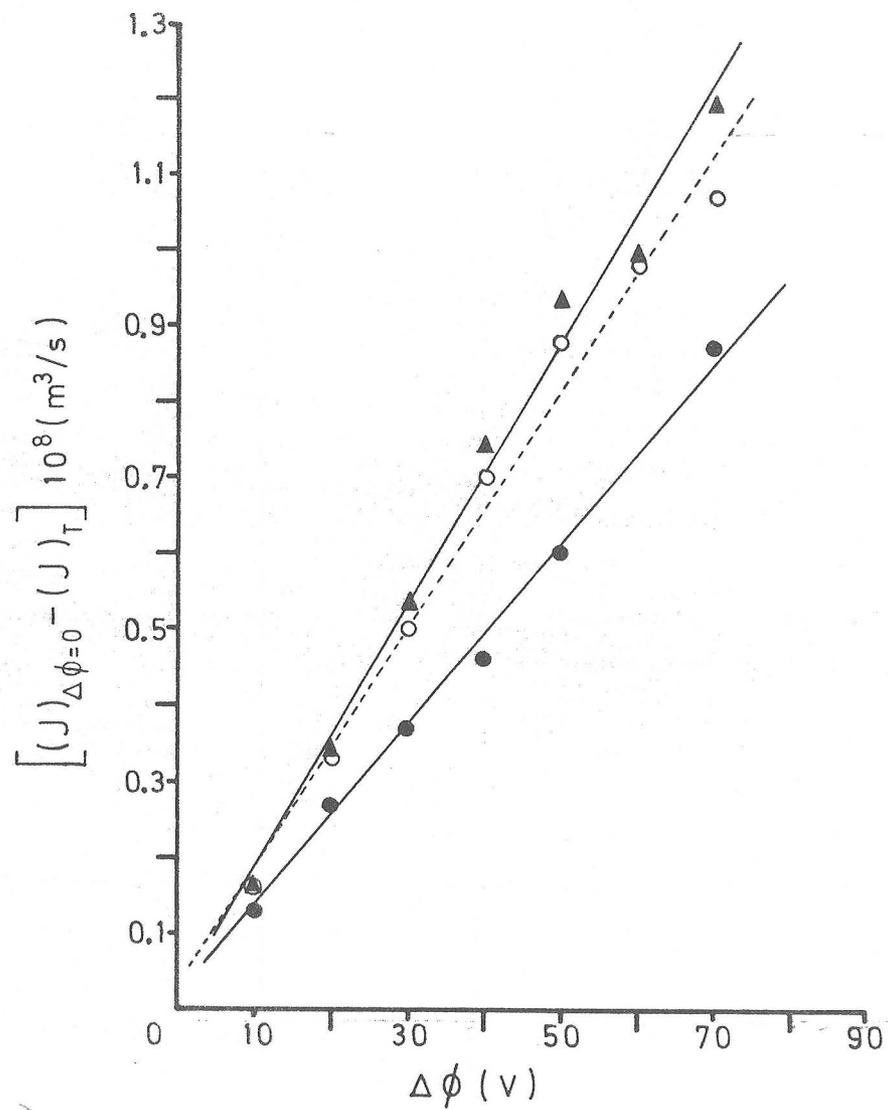


Fig. IV.3.1.3

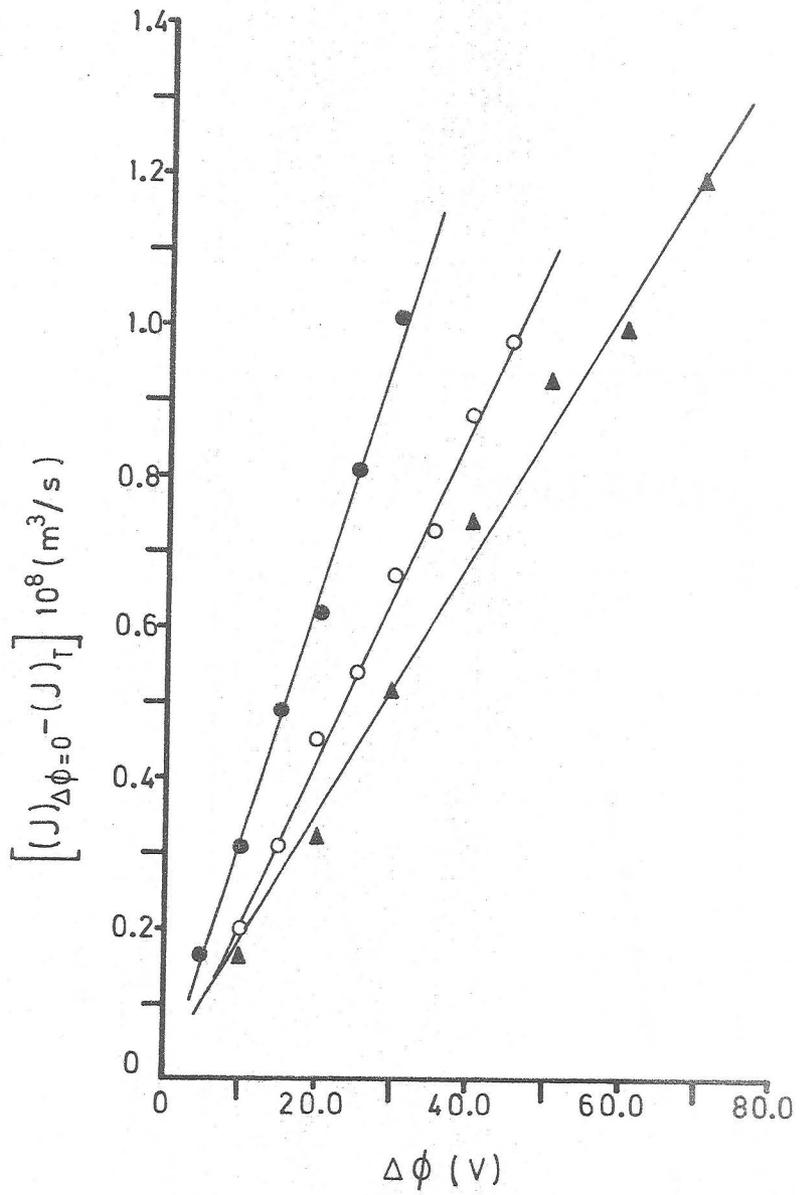


Fig. IV.3.1.5

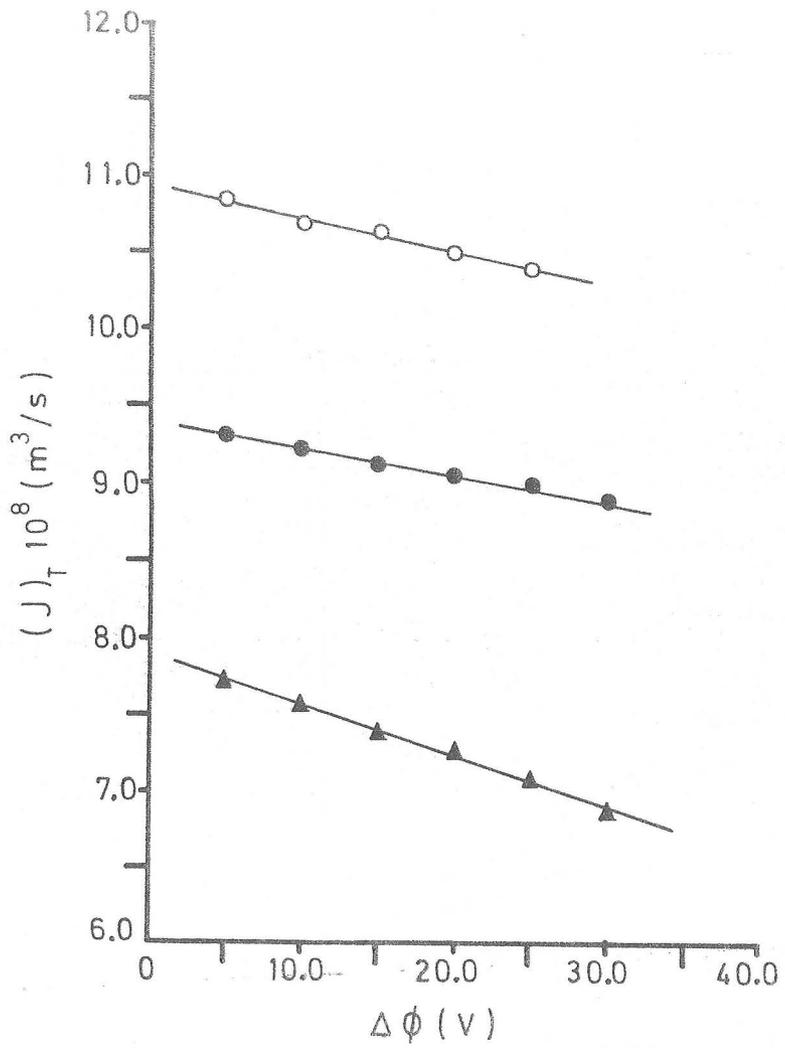


Fig. IV.3.1.7

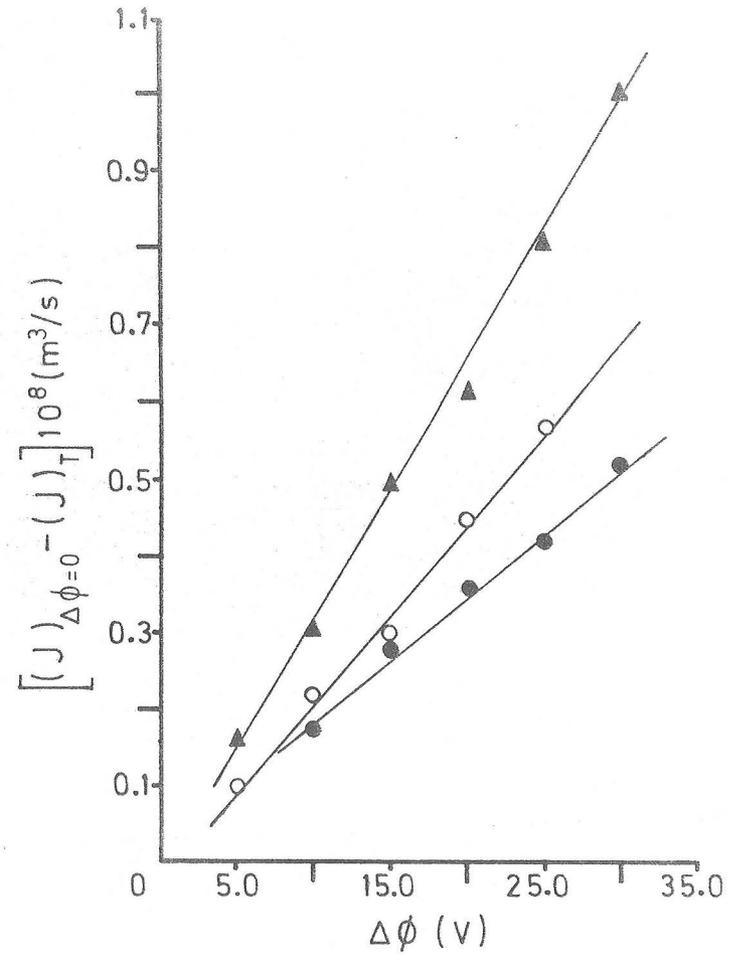


Fig. IV.3.1.8

TABLA IV.3.1.6.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁴ (m ⁵ /NV.s)	b.10 ¹⁰ (m ³ /s.V)	r	F _{experimental}	L ₁₁₂ .10 ¹⁴ (m ⁵ /NVs)	Δφ aplicado (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	-(2'76±1'01)	2'20±0'44	-0'9670	F _{5,1} =57'71	-(2'76±1'01)	60'0
				F _{5,1} =57'24 α=0'10		
R ₂ 250-300 (μm)	8'61±3'55	1'85±0'10	0'9585	F _{5,1} =45'2	8'61±3'55	60'0
				F _{5,1} =57'24 α=0'10		
R ₃ 300-500 (μm)	-(6'63±7'70)	1'41±0'13	-0'7671	F _{5,1} =5'72	-(6'63±7'70)	65'0
				α > 0'10		

IV.3.2.- SISTEMA FLUORITA-AGUA

La gráfica IV.3.2.1. muestra la dependencia de $(J)_T$ con $\Delta\phi$ para tres diafragmas de espesor $l=1.50$ cm y tamaño de partículas $R=150-200$, $250-300$ y $300-500$ μm respectivamente. La influencia de la variable "tamaño de las partículas" sobre el flujo electroosmótico se observa claramente en la Figura IV.3.2.2. La Tabla IV.3.2.1. nos indica los valores de L_{12} para los diafragmas porosos anteriores.

La influencia que ejerce el espesor del diafragma sobre el flujo electroosmótico se refleja claramente en la Figura IV.3.2.4. La Tabla IV.3.2.2. muestra los valores de L_{12} para aquellos diafragmas.

TABLA IV.3.2.1.

R 150-200 (μm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m^3/Vs)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	7'19±0'02	-(1'38±0'09)	0'9938	$F_{29,1}=2248$ $F_{25,3}=554$		25'0
				$F_{29,1}=62'2$ $F_{25,3}=5'17$ $\alpha=0'10$		
l_2 1'00 (cm)	7'59±0'02	-(1'87±0'17)	0'9814	$F_{35,1}=889$ $F_{30,4}=6'63$		18'2
				$F_{35,1}=62'3$ $F_{30,4}=3'82$ $\alpha 0'10$		
l_3 0'50 (cm)	7'88±0'10	-(2'63±0'61)	0'9818	$F_{17,1}=427'3$ $F_{15,1}=3'13$		8'15
				$F_{17,1}=61'4$ $F_{15,1} \alpha 0'10$		

TABLA IV.3.2.2.

l=1'50 (cm)	$L_{11} \Delta P \cdot 10^8$ (m ³ /s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m ³ /sV ²)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μ m)	7'19±0'02	-(1'38±0'09)	0'9938	F _{29,1} =2248 F _{25,3} =5'54		25'0
				F _{29,1} =62'2 F _{25,3} =5'17 $\alpha=0'10$		
R ₂ 250-300 (μ m)	4'75±0'08	-(1'08±0'04)	0'9965	F _{35,1} =4811 F _{30,4} =13'25		29'9
				F _{35,1} =1003 F _{30,4} =8'46 $\alpha=0'025$		
R ₃ 300-500 (μ m)	6'13±0'01	-(0'59±0'06)	0'9837	F _{29,1} =838 F _{25,3} =5'81		35'3
				F _{29,1} =2248 F _{25,3} =5'54 $\alpha=0'10$		

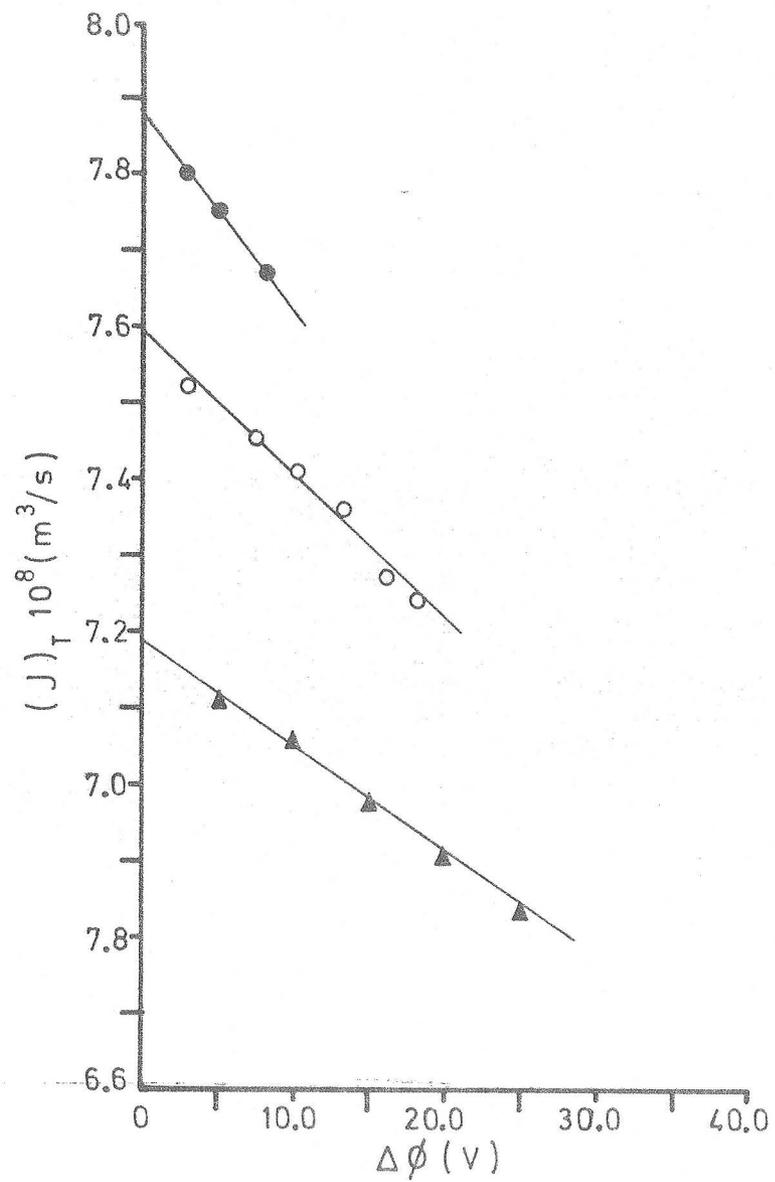


Fig. IV.3.2.3

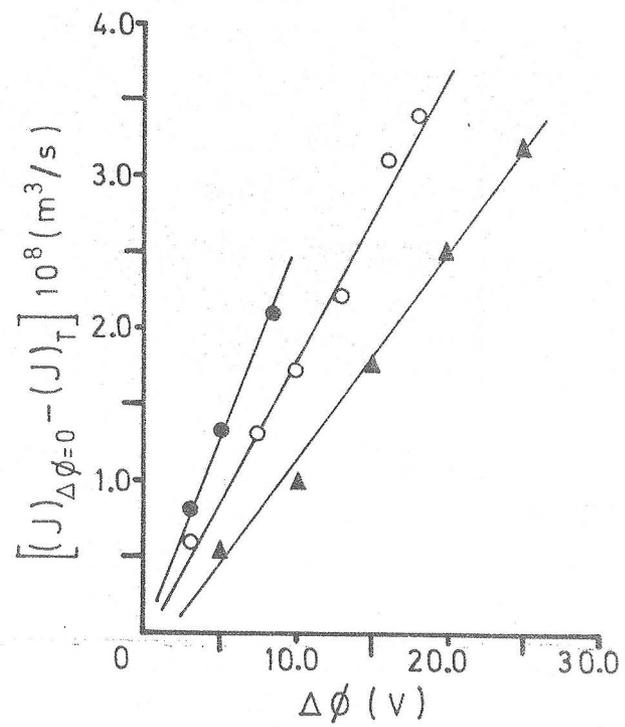


Fig. IV.3.2.4

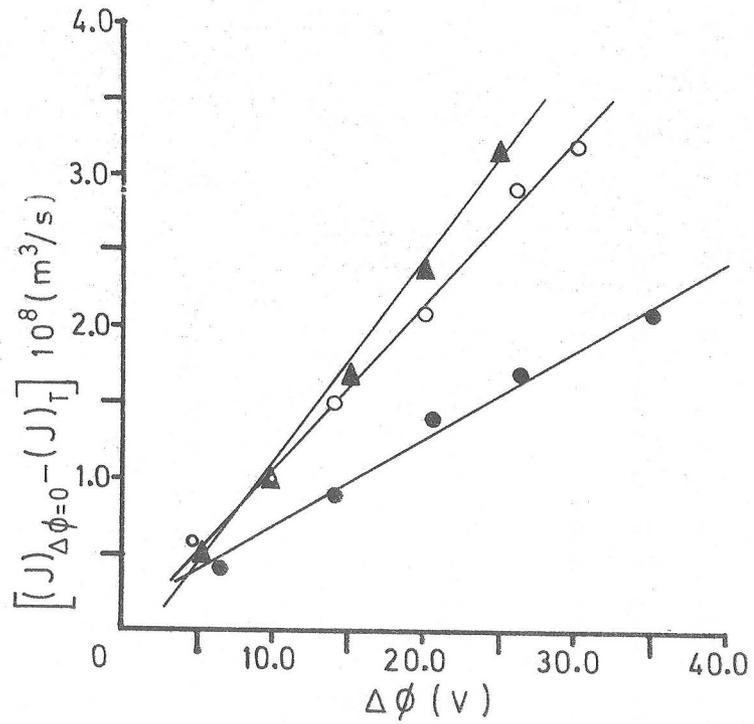


Fig. IV.3.2.2

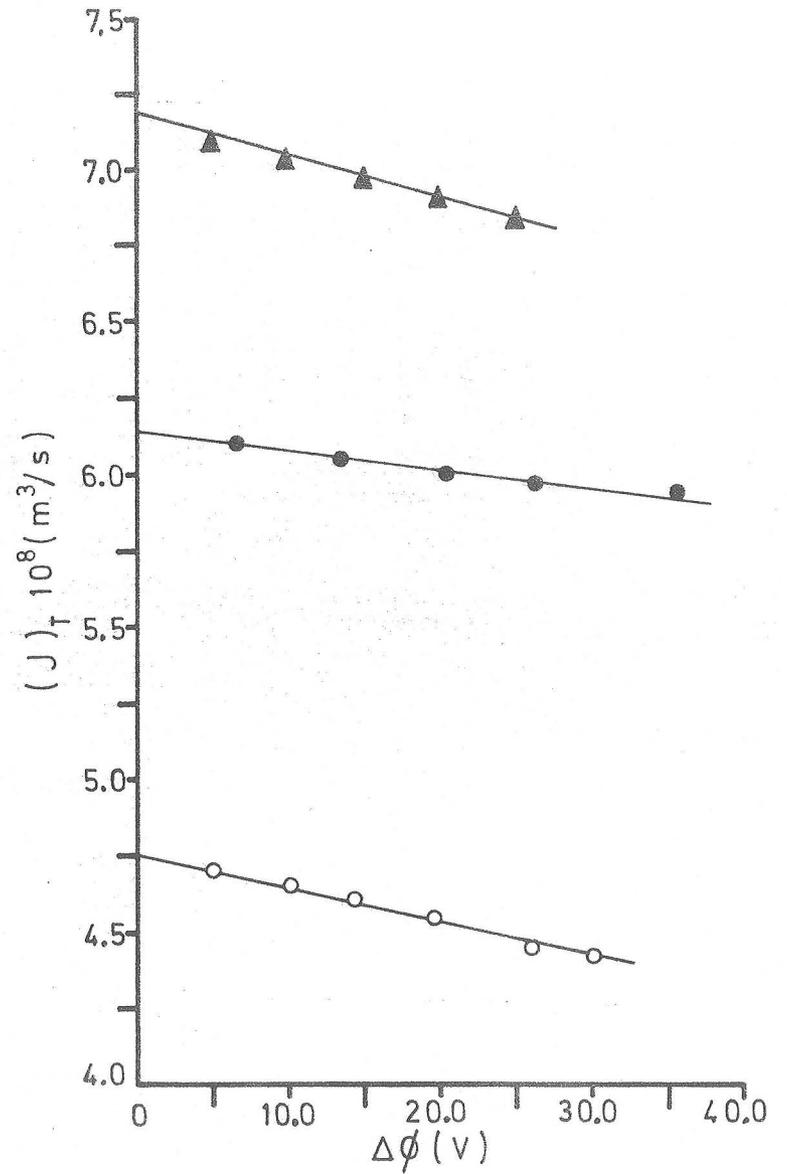


Fig. IV.3.2.1

IV.3.3.-SISTEMA PIREX-METANOL.

La Figura IV.3.3.1. presenta los valores medidos de $(J)_T$ en función de $\Delta\phi$ para tres diafragmas de idénticas características geométricas, es decir, de espesor $l=1.50$ cm y tamaño de partículas 150-200 μm . La Tabla IV.3.3.1. nos muestra los valores de los coeficientes L_{12} y L_{122} . Puesto que la relación $(J)_T$ con $\Delta\phi$ es significativamente no-lineal, se muestran también en la Tabla IV.3.3.1. el coeficiente de determinación r^2 del ajuste y el valor de $\Delta\phi$ por encima del cual la relación anterior deja de ser lineal.

La Figura IV.3.3.2. muestra los valores de $(J)_T$ en función de $\Delta\phi$ para diafragmas con partículas de tamaño variable (150-200, 250-300 y 300-500 μm) y espesor fijo $l=1.50$ cm. La Tabla IV.3.3.2. presenta los valores de L_{12} y L_{122} para aquellos diafragmas.

La gráfica IV.3.3.3. nos permite ver cómo varía la diferencia $(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$ con $\Delta\phi$ para los diafragmas anteriores. En esta gráfica se observa más claramente la influencia que ejerce sobre el flujo electroosmótico el tamaño de las partículas que forman el diafragma.

La gráfica IV.3.3.4. muestra los valores de $(J)_T$ frente a $\Delta\phi$ para diafragmas de espesor variable (0'50, 1'00 y 1'50 cm) y $R=150-200 \mu\text{m}$. Para mostrar más claramente cómo afecta el espesor del diafragma al valor de los coeficientes L_{12} y L_{122} , se ha representado $(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$ en función de $\Delta\phi$ (Figura IV.3.3.5.). La Tabla IV.3.3.3. presenta los valores de L_{12} y L_{122} para los diafragmas anteriores.

TABLA IV.3.3.1.

R=150-200 (μ m)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)	r^2	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10^{13}$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$8'46 \pm 0'02$	$-(1'27 \pm 0'05)$	0'9993	$F_{59,2} = 42329$ $F_{51,7} = 11'08$	$-(1'95 \pm 0'30)$	140
				$F_{59,2} = 99'4$ $F_{51,7} = 5'86$ $\alpha = 0'01$		
l_2 1'50 (cm)	$7'58 \pm 0'02$	$-(1'14 \pm 0'10)$	0'9947	$F_{76,2} = 7050$ $F_{66,9} = 10'95$	$-(1'99 \pm 0'43)$	145
				$F_{76,2} = 99'4$ $F_{66,9} = 4'48$ $\alpha = 0'01$		
l_3 1'50 (cm)	$8'49 \pm 0'03$	$-(1'20 \pm 0'06)$	0'9988	$F_{79,2} = 33592$ $F_{70,9} = 2'83$	$-(1'31 \pm 0'24)$	140
				$F_{79,2} = 19'4$ $F_{70,9} = 2'78$ $\alpha = 0'05$		

TABLA IV.3.3.2.

l=1'50 (cm)	L ₁₁ Δ P.10 ⁸ (m ³ /s)	L ₁₂ .10 ¹⁰ (m ³ /sV)	r ²	F _{experimental}	L ₁₂₂ .10 ¹³ (m ³ /sV ²)	Δφ linealidad (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	8'46±0'02	-(1'27±0'05)	0'9993	F _{59,2} =18973 F _{51,7} =12'51	-(1'95±0'30)	140
				F _{59,2} =99'4 F _{51,8} =6'85 α=0'01		
R ₂ 250-300 (μm)	10'03±0'04	-(0'74±0'08)	0'9983	F _{64,2} =99'4 F _{55,8} =14'64	-(4'04±0'35)	145
				F _{64,2} =99'4 F _{55,8} =5'00 α=0'01		
R ₃ 300-500 (μm)	13'73±0'03	-(0'41±0'06)	0'9978	F _{75,2} =17159 F _{66,8} =379	-(2'84±0'25)	152
				F _{75,2} =39'4 F _{66,8} =3'78 α=0'025		

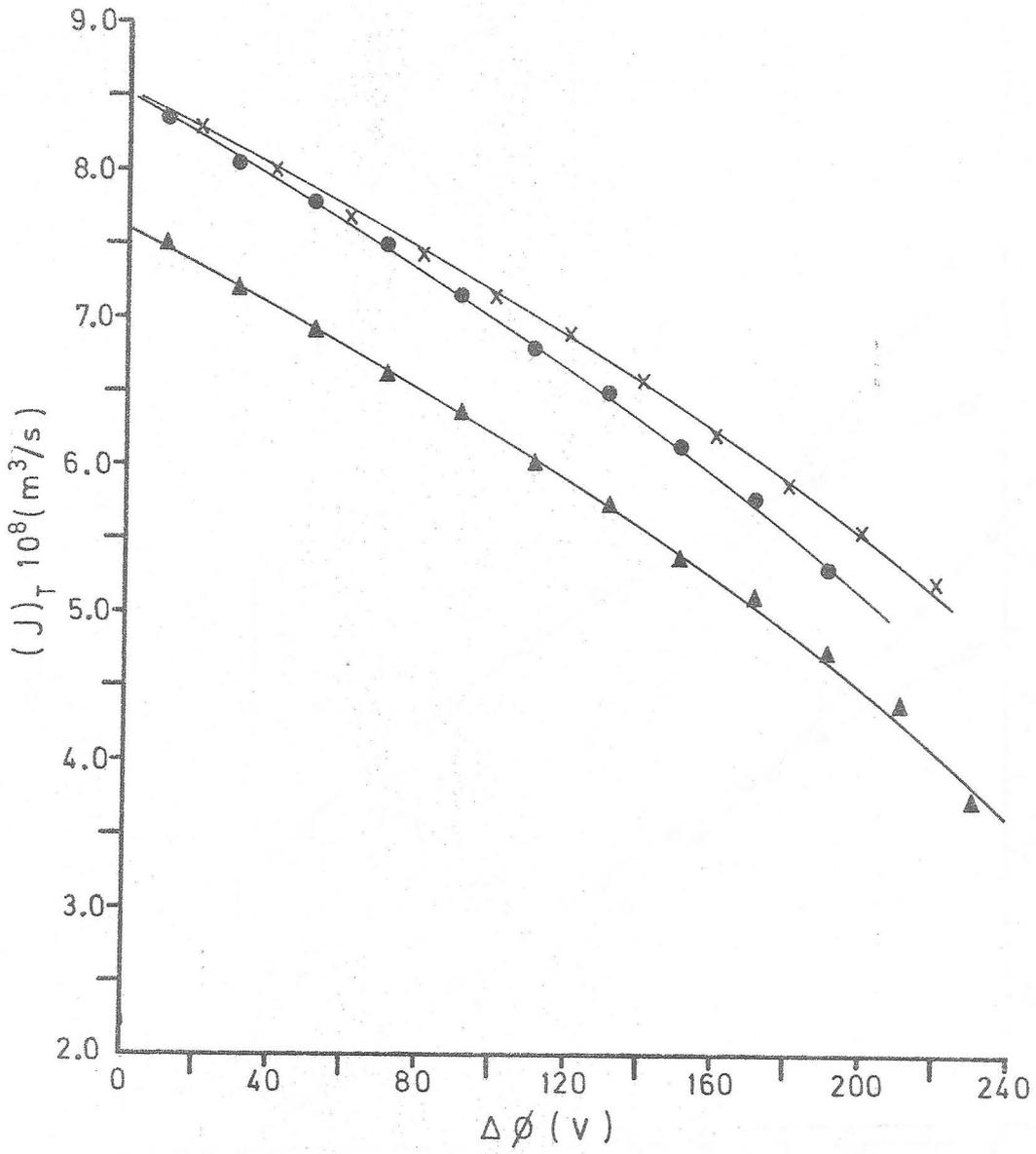


Fig. IV.3.3.1

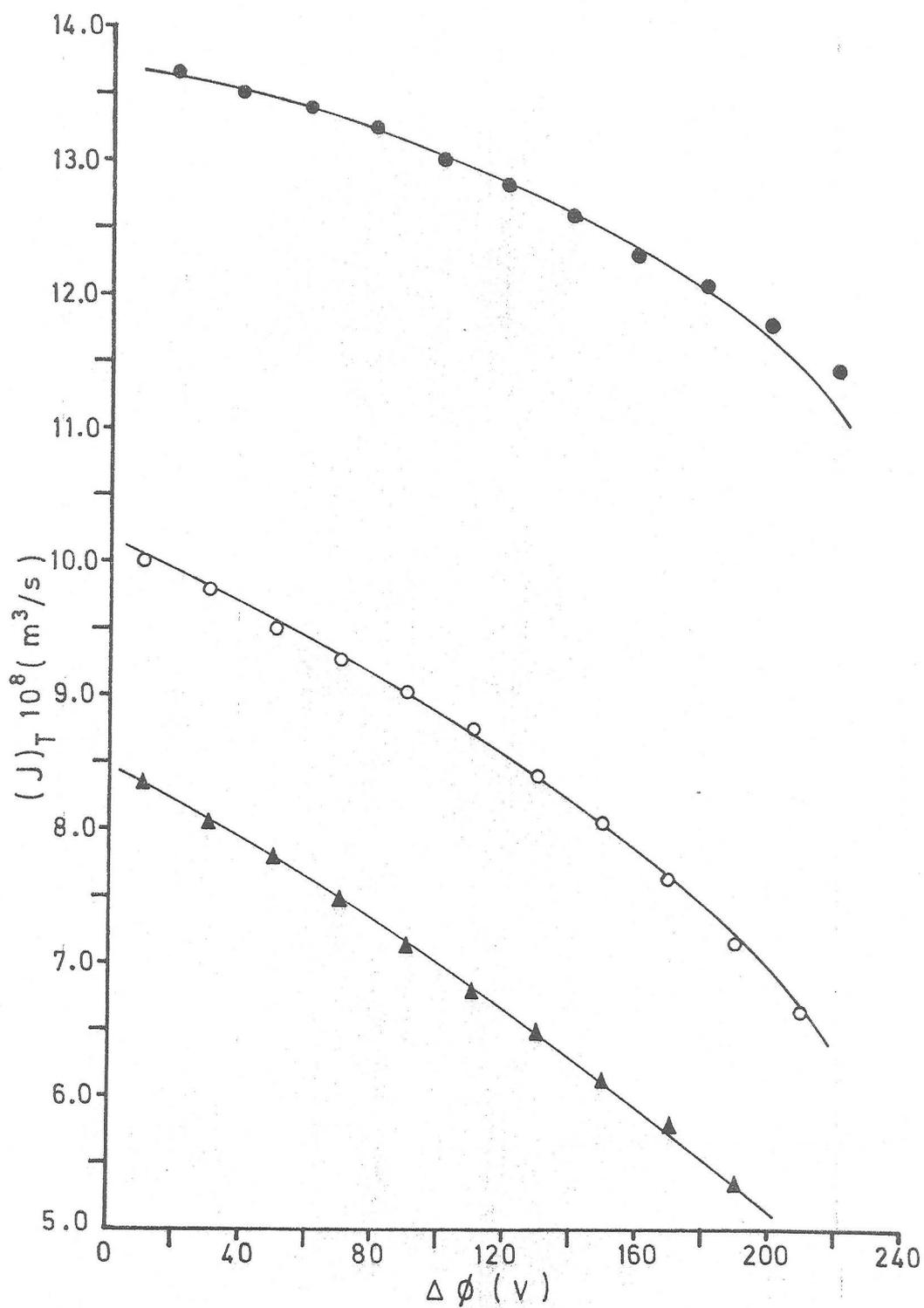


Fig. IV.3.3.2

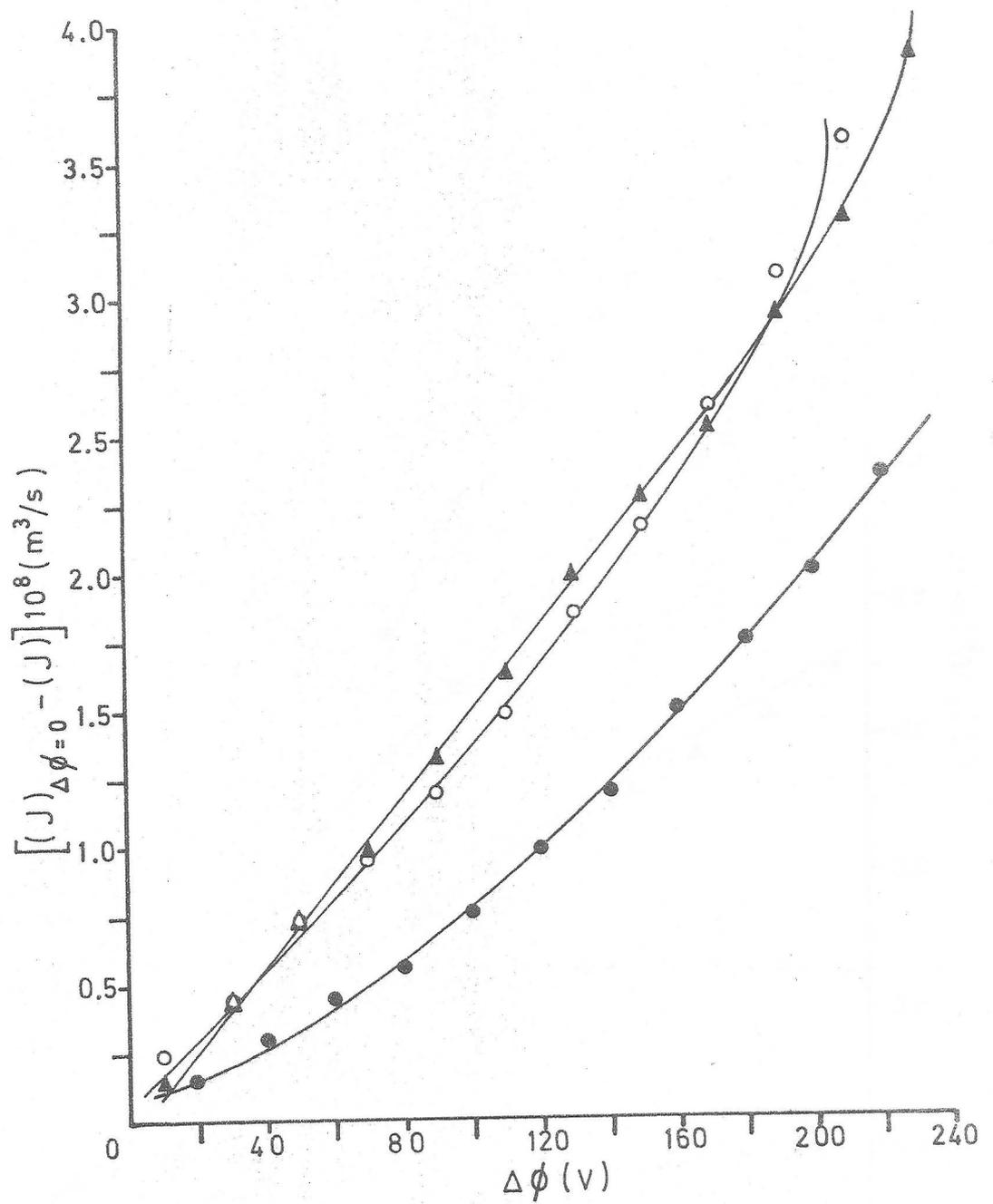


Fig. IV.3.3.3

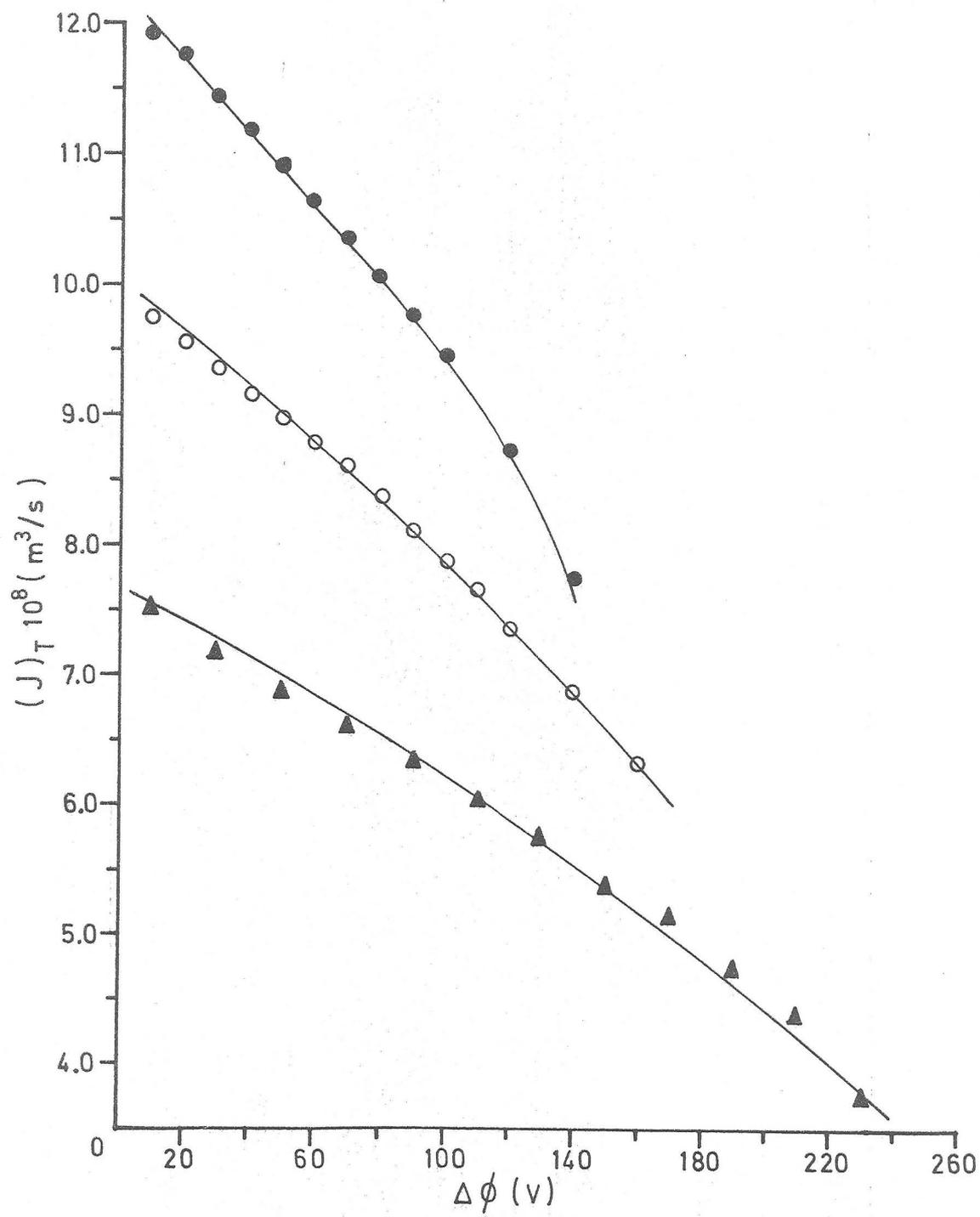


Fig. IV.3.3.4

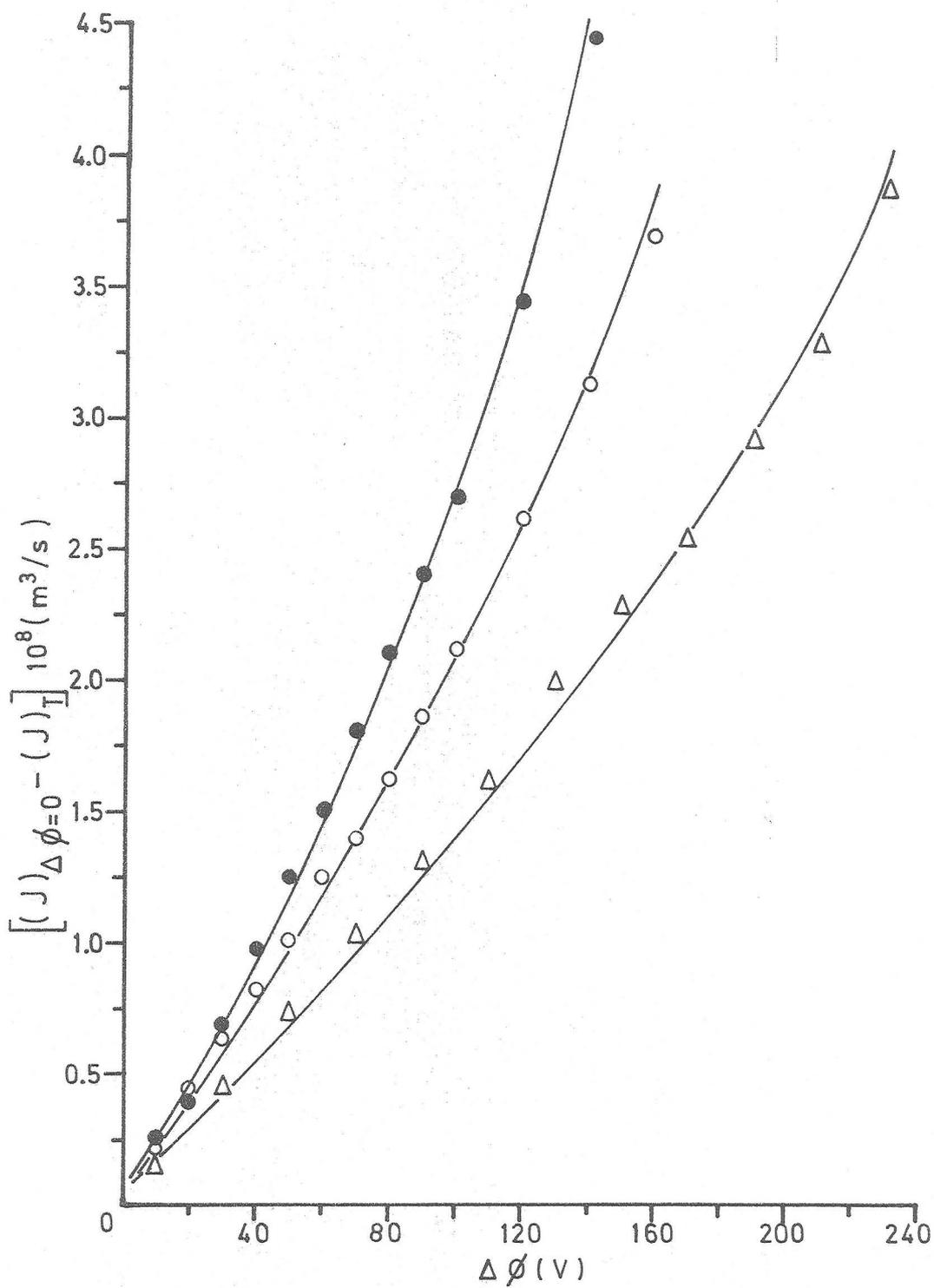


Fig. IV.3.3.5

IV.3.4.-SISTEMA PIREX-MEZCLAS METANOL/AGUA.

La Tabla IV.3.4.1. muestra los valores de L_{12} en función de la fracción molar X_M de metanol. También se presenta en dicha tabla el valor de $\Delta\phi$ máximo que se aplicó en la medida de $(J)_T$.

La expresión analítica que liga L_{12} con X_M viene dada por el polinomio de segundo orden:

$$L_{12} = 1^{\circ}64 \cdot 10^{-10} - 2^{\circ}30 \cdot 10^{-10} X_M + 2^{\circ}02 \cdot 10^{-10} X_M^2,$$

con un coeficiente de determinación $r^2 = 0^{\circ}8313$ para $n=8$ y un estadístico $F_{6,2} = 12^{\circ}3$, con un $\alpha = 0^{\circ}08$

Gráficamente se puede observar en la Figura IV.3.4.1. la variación, por una parte, de L_{12} con X_M , y por otra, la variación de $D \cdot \phi$ ($D = \text{cte. dieléctrica de la mezcla}$, $\phi = \text{fluidez de la mezcla}$). El producto $D \cdot \phi$ depende de X_M , de acuerdo con la ecuación:

$$D \cdot \phi = 7^{\circ}62 \cdot 10^3 - 15^{\circ}97 \cdot 10^3 X_M + 14^{\circ}87 \cdot 10^3 X_M^2, \text{ con un } r^2 = 0^{\circ}8348$$

para $n=9$ y un $F_{4,2} = 15^{\circ}2$, con un $\alpha = 0^{\circ}10$.

TABLA IV.3.4.1.

$R=150-200$ (μm) $l=1'50 (cm)$	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ $(m^3/s \cdot V)$	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta \phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
$X_M = 0'80$	$8'17 \pm 0'01$	$-(1'19 \pm 0'01)$	$0'9996$	$F_{53,1} = 63626$ $F_{45,7} = 3'72$		180
				$F_{53,1} = 251$ $F_{45,7} = 3'33$ $\alpha = 0'05$		
$X_M = 0'64$	$8'18 \pm 0'02$	$-(1'07 \pm 0'02)$	$0'9992$	$F_{43,1} = 62'5$ $F_{37,5} = 3'85$		140
				$F_{43,1} = 62'5$ $F_{37,5} = 3'85$ $\alpha = 0'010$		
$X_M = 0'51$	$8'05 \pm 0'02$	$-(1'05 \pm 0'03)$	$0'9971$	$F_{59,1} = 9777$ $F_{51,7} = 2'94$		100
				$F_{59,1} = 62'9$ $F_{51,7} = 2'52$ $\alpha = 0'10$		

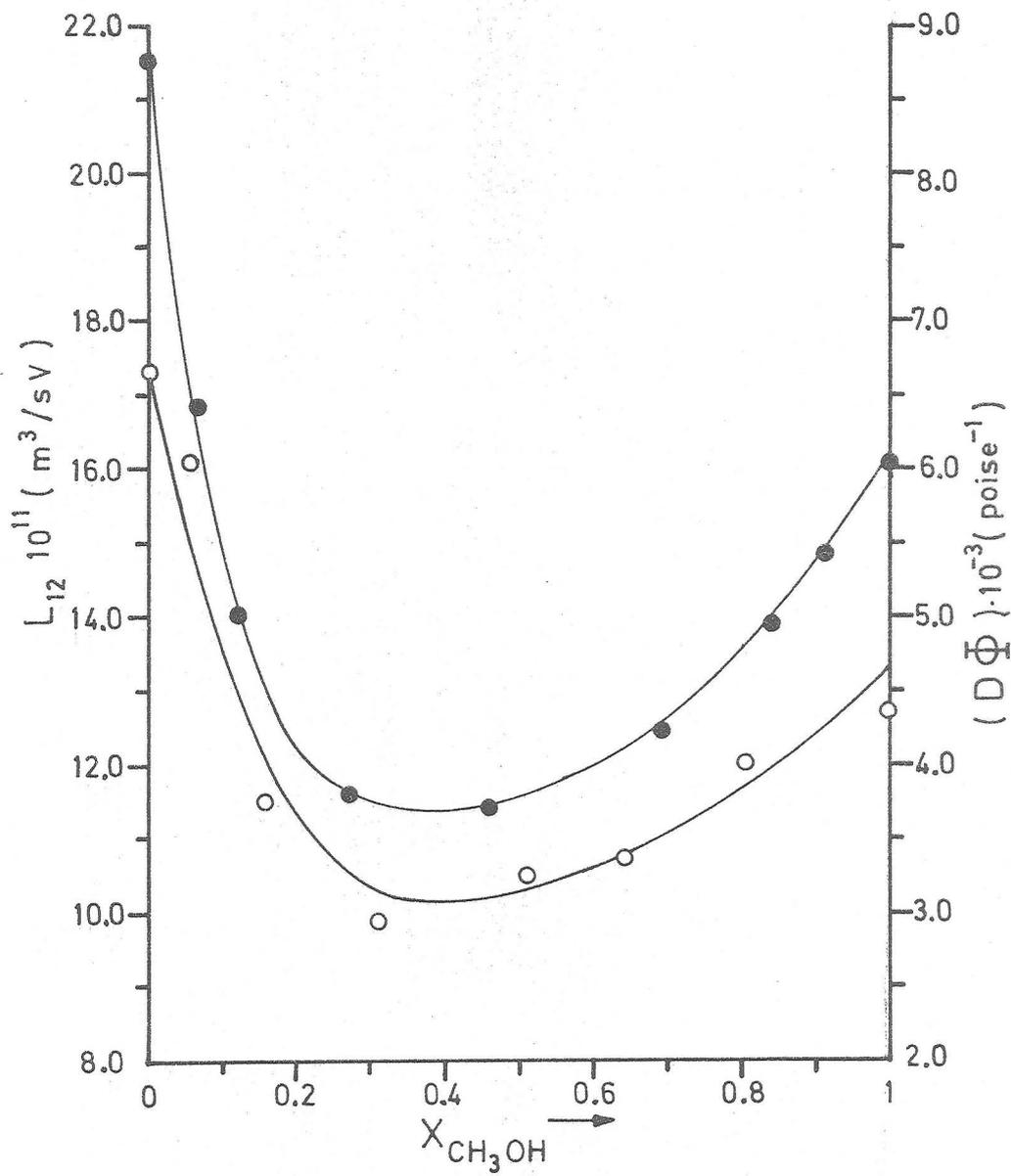


Fig. IV.3.4.1

TABLA IV.3.4.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
$x_M = 0'31$	$7'04 \pm 0'01$	$-(1'00 \pm 0'22)$	0'9981	$F_{47,1} = 12278$ $F_{40,6} = 5'33$		80
				$F_{47,1} = 1006$ $F_{40,6} = 5'01$ $\alpha = 0'025$		
$x_M = 0'16$	$7'05 \pm 0'01$	$-(1'15 \pm 0'02)$	0'9989	$F_{41,1} = 18230$ $F_{35,5} = 3'73$		70
				$F_{41,1} = 62'5$ $F_{35,5} = 3'16$ $\alpha = 0'10$		
$x_M = 0'05$	$8'24 \pm 0'03$	$-(1'63 \pm 0'06)$	0'9965	$F_{35,1} = 4899$ $F_{30,4} = 3'90$		60
				$F_{35,1} = 4899$ $F_{30,4} = 3'17$ $\alpha = 0'10$		

IV.3.5.-SISTEMA PIREX-ETANOL.

La Tabla IV.3.5.1. nos presenta los valores obtenidos para L_{12} y L_{122} , empleando tres métodos experimentales: el indirecto y dinámico, representando $(J)_T$ en función de $\Delta\phi$; el obtenido a partir de medidas de presión electrosmótica; y el directo, midiendo $(J)_{\Delta P=0}$.

La Gráfica de la Figura IV.3.5.1. nos muestra los valores medidos de $(J)_T$ en función de $\Delta\phi$ para diafragmas de $l=1^{\circ}50\text{cm}$ y R variable (150-200, 250-300 y 300-500 μm). La influencia de R sobre el valor del flujo electrosmótico se observa más claramente en la gráfica de la Figura IV.3.5.2. La Tabla IV.3.5.2. presenta los valores obtenidos para L_{12} y L_{122} trabajando con los diafragmas anteriores.

La Figura IV.3.5.3. nos indica los valores de $(J)_T$ respecto $\Delta\phi$ para tres diafragmas con partículas de tamaño $R=150-200\mu\text{m}$ y espesores variables (0^o50, 1^o00 y 1^o50 cm). La influencia del espesor l del diafragma sobre los valores del flujo electrosmótico se observa más claramente en la gráfica de la Figura IV.3.5.4. La Tabla IV.3.5.3. muestra los valores de L_{12} y L_{122} para los diafragmas anteriores.

En la Tabla IV.3.5.4. se muestran los valores del coeficiente L_{112} , que para este sistema son significativos, de tres diafragmas de espesor $l=1.50$ cm y tamaño de partículas R variable (150-200, 250-300 y 300-500 μm).

La Tabla IV.3.5.5. nos suministra información sobre el valor y signo del coeficiente L_{112} para diafragmas de $R=150-200$ μm y l variable.

En estas dos últimas Tablas, los coeficientes a y b son, respectivamente, la pendiente y la ordenada en el origen de la recta de regresión que ajusta los valores de $\frac{(J_{\Delta\phi=0} - J_T)}{\Delta\phi}$

en función de ΔP .

La gráfica de la Figura IV.3.5.5. muestra la representación de los valores obtenidos de $(J)_{\Delta P=0}$ en función del $\Delta\phi$ aplicado.

La Figura IV.3.5.6. presenta los valores obtenidos de presión electroosmótica, ΔP , en función de $\Delta\phi$. Las gráficas de las Figuras IV.3.5.7. y 5.8. nos muestran los valores de $\frac{\Delta P}{\Delta\phi}$ obtenidos para cada $\Delta\phi$ y ΔP respectivamente.

TABLA IV.3.5.1.

R=150-200 (μ m)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)	r^2	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10^{14}$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 (1) 1'50 (cm)	$5'05 \pm 0'03$	$-(4'84 \pm 0'24)$	0'9936	$F_{91,10} = 5'08$ $F_{102,2} = 7858$	$6'61 \pm 0'70$	180
				$F_{102,2} = 99'4$ $F_{91,10} = 4'04$ $\alpha = 0'01$		
l_2 (2) 1'50 (cm)		$4'60 \pm 0'65$	0'9988	$F_{10,2} = 3873'5$	$1'76 \pm 0'44$	200
				$F_{10,2} = 99'4$ $\alpha = 0'01$		
l_3 (3) 1'50 (cm)		$4'58 \pm 0'45$	0'9976	$F_{32,2} = 6341$	$1'10 \pm 0'30$	190
				$F_{32,2} = 99'4$ $\alpha = 0'01$		

(1) METODO INDIRECTO

(2) PRESION ELECTROSMOTICA

(3) METODO DIRECTO

TABLA IV.3.5.2.

l=1'50 (cm)	$L_{11} \Delta P \cdot 10^8$ (m ³ /s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m ³ /sV)	r^2	F experimental	$L_{122} \cdot 10^{14}$ (m ³ /sV ²)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				F teórica		
R ₁ 150-200 (μm)	5'05±0'03	-(4'84±0'24)	0'9936	F _{91,10} =5'1 F _{102,2} =7858	6'61±0'70	180
				F _{91,10} =6331 F _{102,2} =4'04 α=0'01		
R ₂ 250-300 (μm)	7'75±0'03	-(3'71±0'40)	0'9853	F _{91,2} =3010 F _{80,10} =6'64	4'20±0'90	175
				F _{91,2} =6326 F _{80,10} =6'64 α=0'01		
R ₃ 300-500 (μm)	8'88±0'02	-(2'80±0'11)	0'9932	F _{61,8} =9'97 F _{70,2} =5003	3'60±0'50	200
				F _{70,2} =99'4 F _{61,8} =5'03 α=0'01		

TABLA IV.3.5.3.

R 150-200 (μm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/Vs)	r^2	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10^{14}$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$5'05 \pm 0'03$	$-(4'84 \pm 0'24)$	0'9936	$F_{91,10} = 5'1$ $F_{102,2} = 7858$	$6'61 \pm 0'70$	180
				$F_{102,2} = 6331$ $F_{91,10} = 4'04$ $\alpha = 0'01$		
l_2 1'00 (cm)	$4'81 \pm 0'02$	$-(4'59 \pm 0'50)$	0'9912	$F_{65,10} = 3'50$ $F_{76,2} = 4241$	$5'60 \pm 0'42$	125
				$F_{76,2} = 39'4$ $F_{65,10} = 3'19$ $\alpha = 0'01$		
l_3 0'50 (cm)	$4'98 \pm 0'03$	$-(4'57 \pm 0'53)$	0'9629	$F_{55,8} = 41'7$ $F_{64,2} = 818$	$5'61 \pm 0'95$	85
				$F_{64,2} = 99'4$ $F_{55,8} = 5'10$ $\alpha = 0'01$		

TABLA IV.3.5.4.

l=1'50 (cm)	a.10 ¹⁴ (m ⁵ /NVs)	b.10 ¹¹ (m ³ /sV)	r	F _{experimental}	L ₁₁₂ .10 ¹⁴ (m ⁵ /NVs)	Δφ aplicado (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	5'80±0'35	4'78±0'21	0'9990	F _{5,1} =2046	5'80±0'35	350
				F _{5,1} =937 α=0'025		
R ₂ 250-300 (μm)	6'4±1'5	2'12±0'35	0'9863	F _{5,1} =143	6'4±1'5	250
				F _{5,1} =37'2 α=0'10		
R ₃ 300-500 (μm)	4'63±0'50	1'91±0'06	0'9971	F _{5,1} =691	4'63±0'50	250
				F _{5,1} =230 α=0'05		

TABLA IV.3.5.5.

R 150-200 (μm)	$a \cdot 10^{14}$ $\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{V}\cdot\text{s}$	$b \cdot 10^{11}$ $(\text{m}^3/\text{V}\cdot\text{s})$	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{112} \cdot 10^{14}$ $(\text{m}^5/\text{N}\cdot\text{V}\cdot\text{s})$	$\Delta\phi$ aplicado (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	$5'80 \pm 0'35$	$4'78 \pm 0'21$	0'9990	$F_{5,1} = 2046$	$5'80 \pm 0'35$	350
				$F_{5,1} = 937$ $\alpha = 0'025$		
l_2 1'00 (cm)	$-(3'70 \pm 0'95)$	$2'48 \pm 0'21$	0'9820	$F_{5,1} = 108$	$-(3'70 \pm 0'95)$	250
				$F_{5,1} = 57'2$ $\alpha = 0'10$		
l_3 0'50 (cm)	$-(8'00 \pm 0'74)$	$4'77 \pm 0'15$	0'9978	$F_{5,1} = 893$	$-(8'00 \pm 0'74)$	200
				$F_{5,1} = 893$ $\alpha = 0'05$		

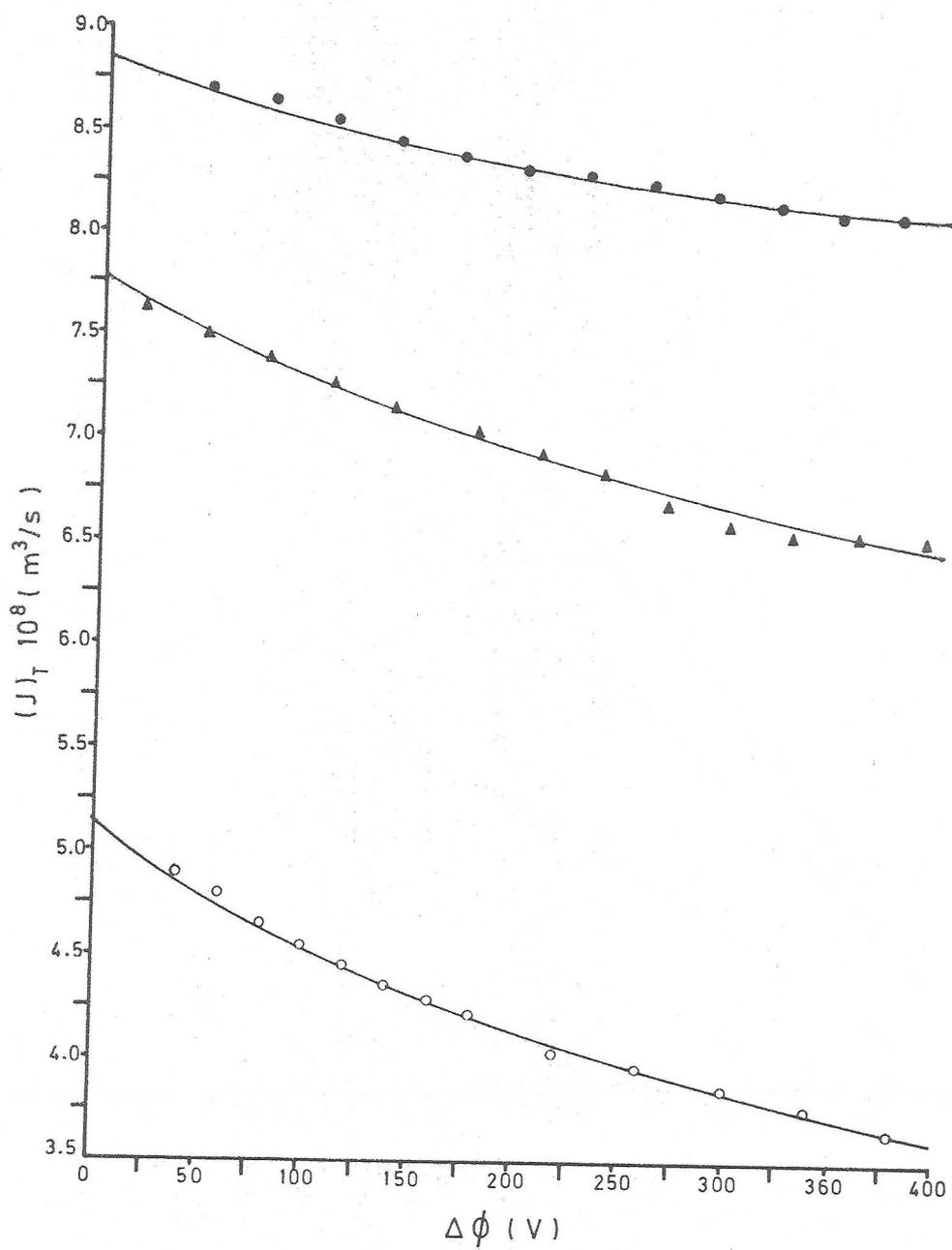


Fig. IV. 3.5.1

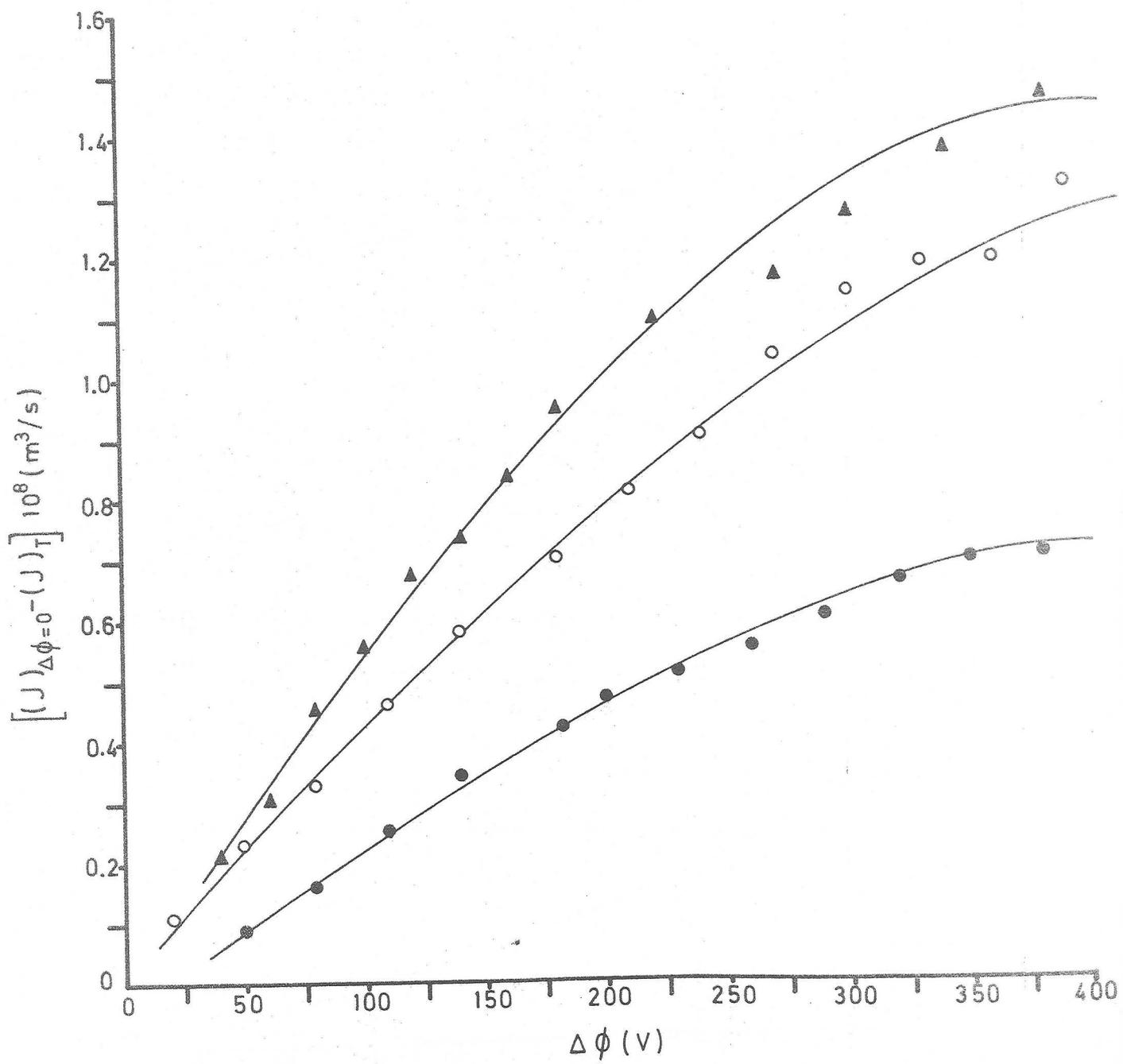


Fig. IV.3.5.2

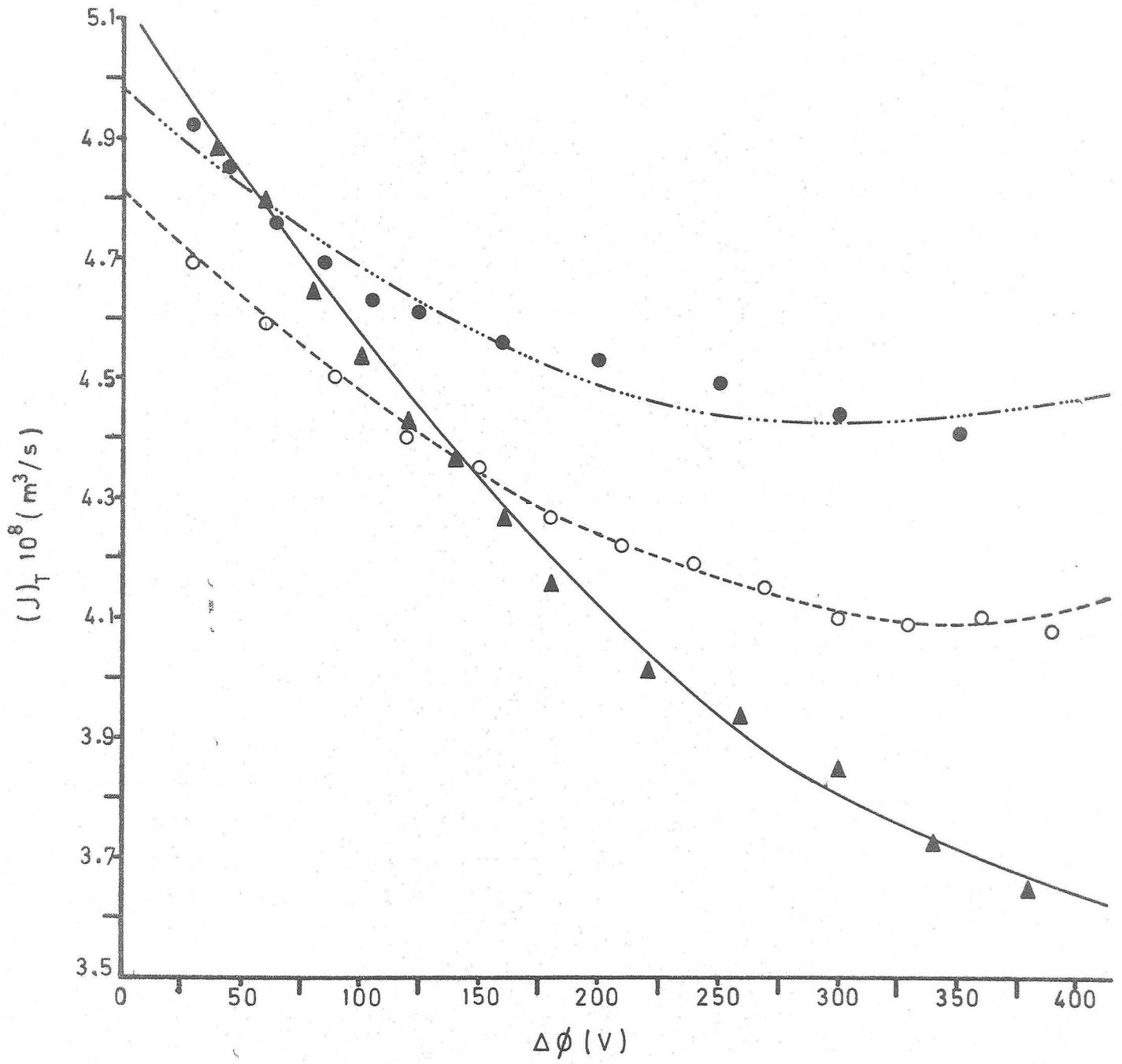


Fig. IV.3.5.3

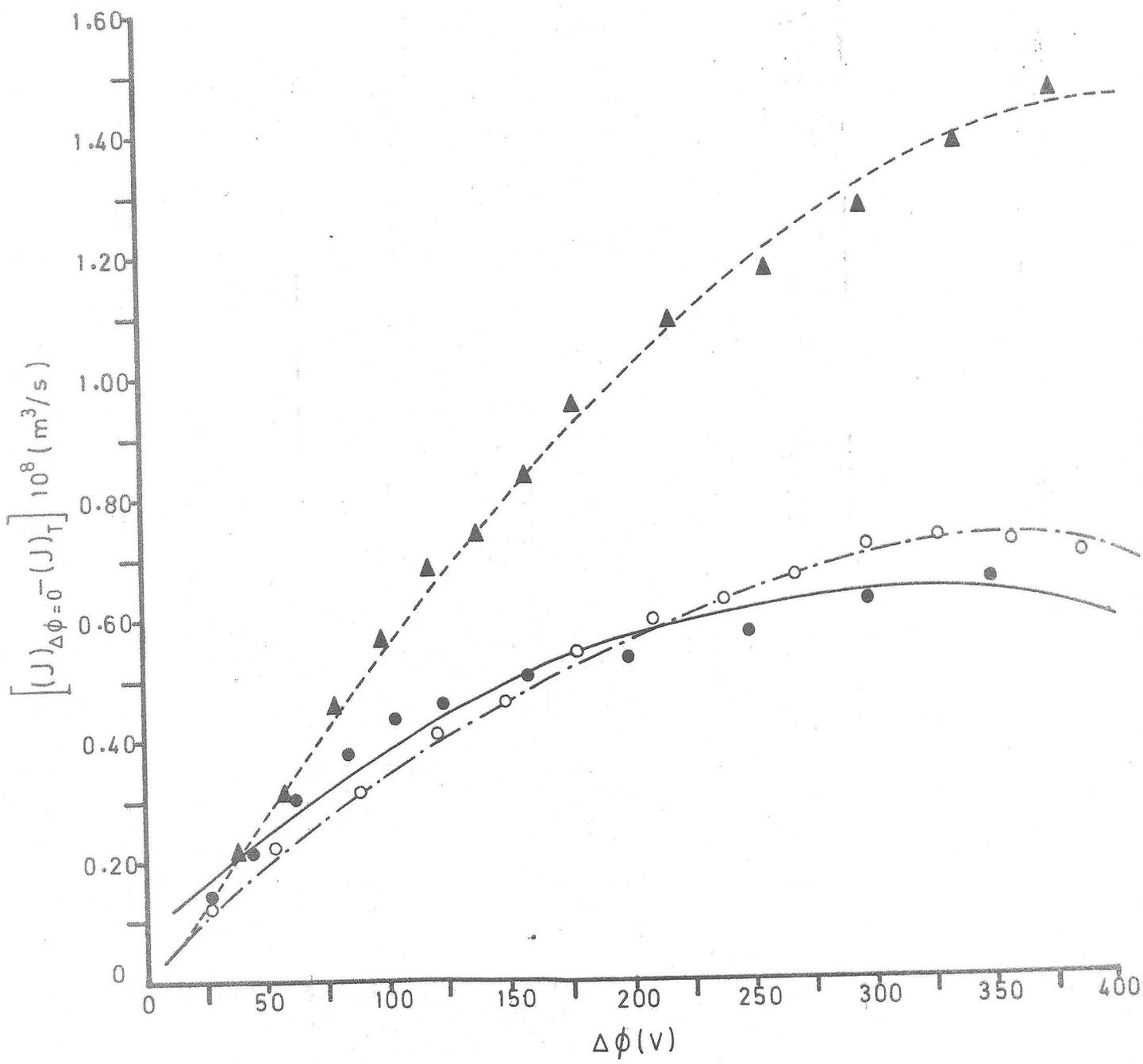


Fig. IV.3.5.4

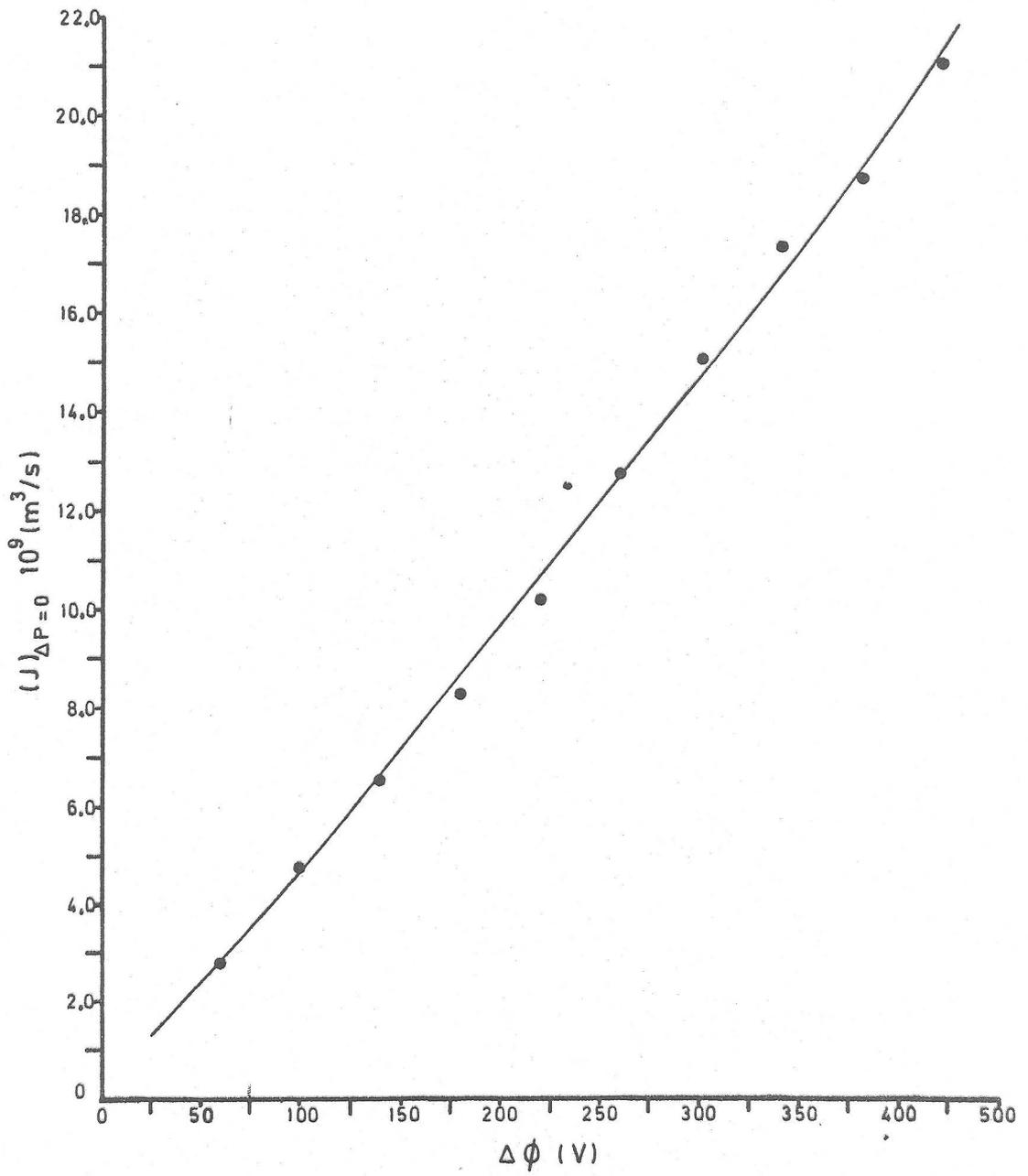


Fig IV. 3.5.5

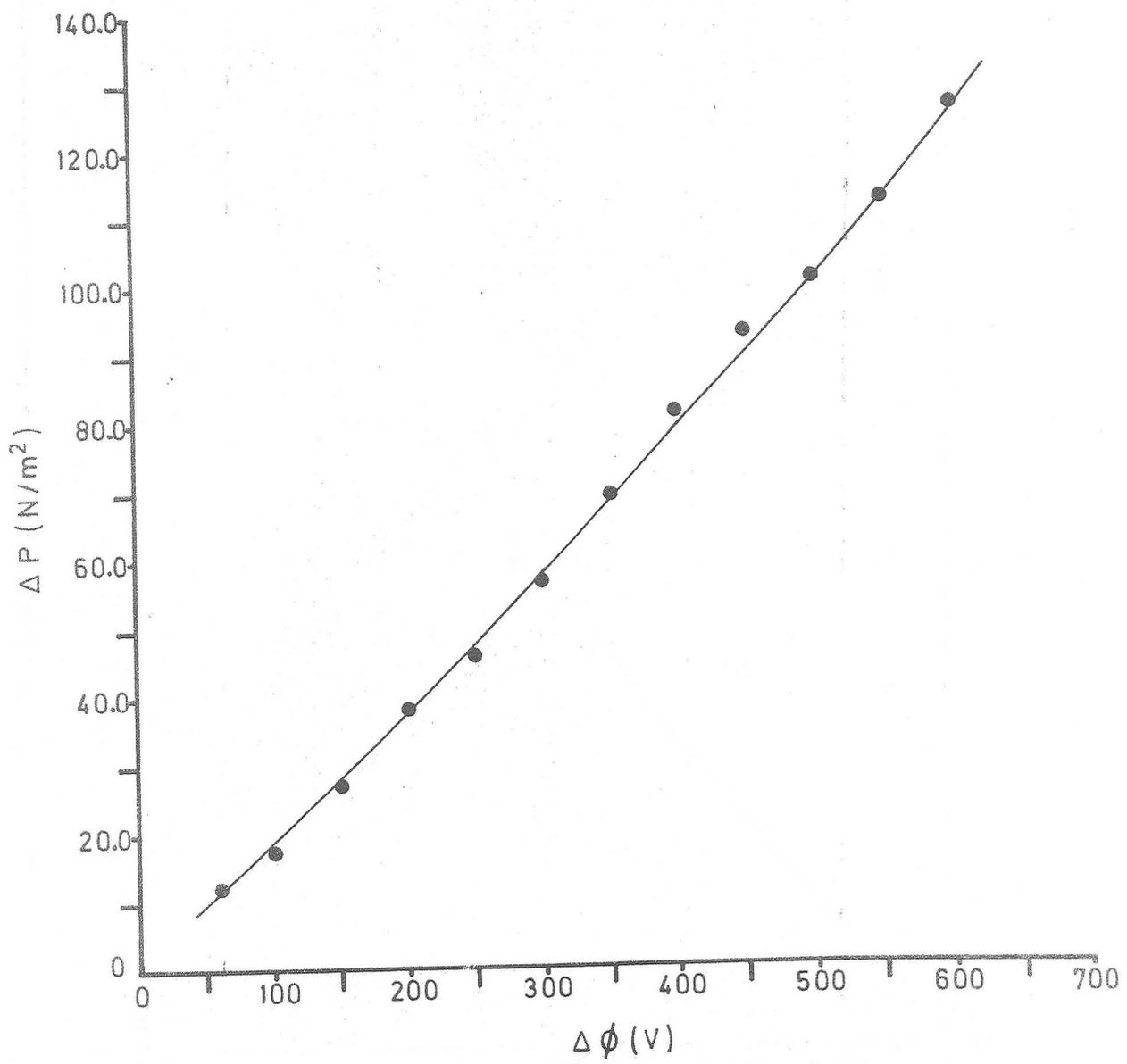


Fig. IV.3.5.6

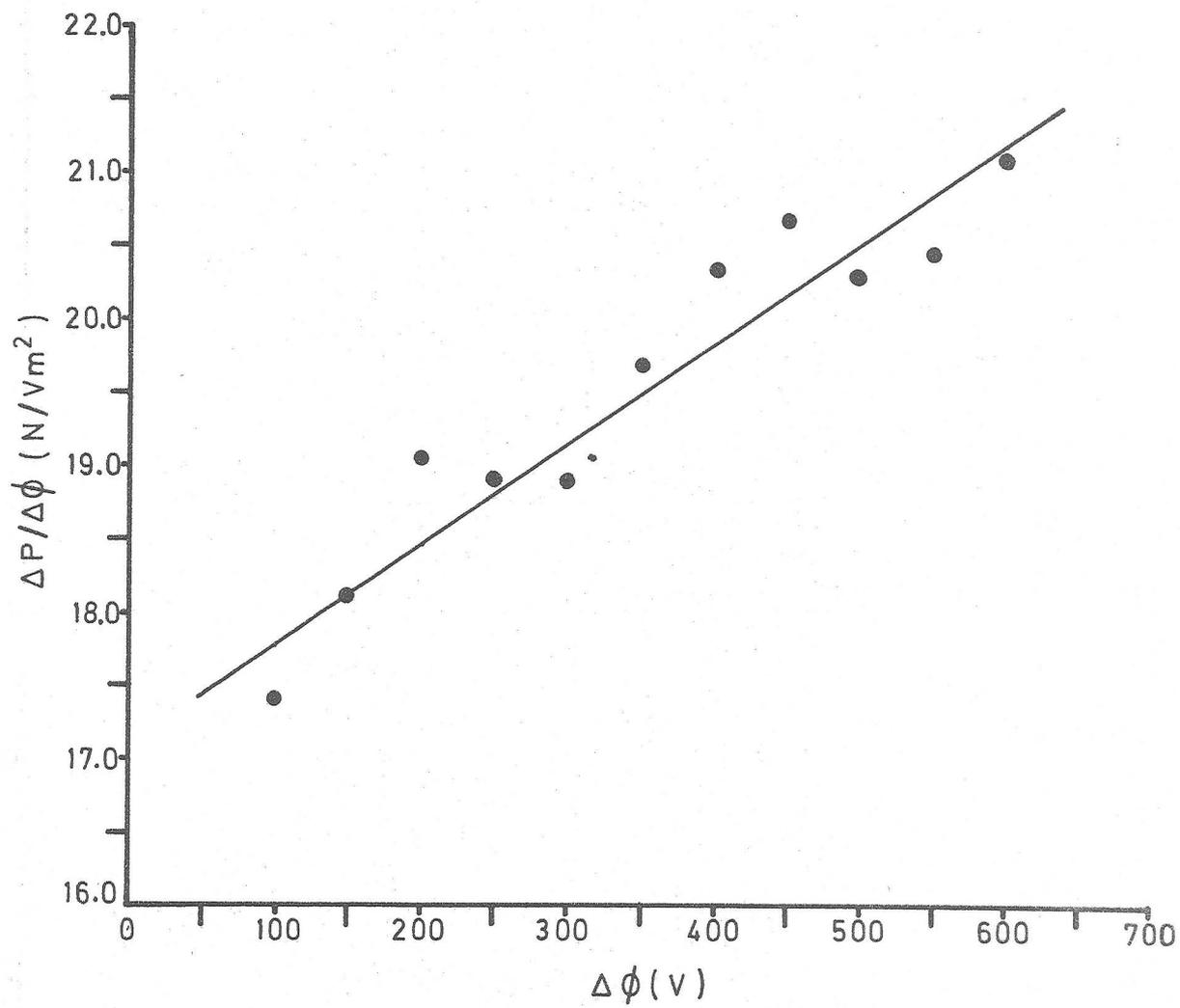


Fig. IV.3-5.7

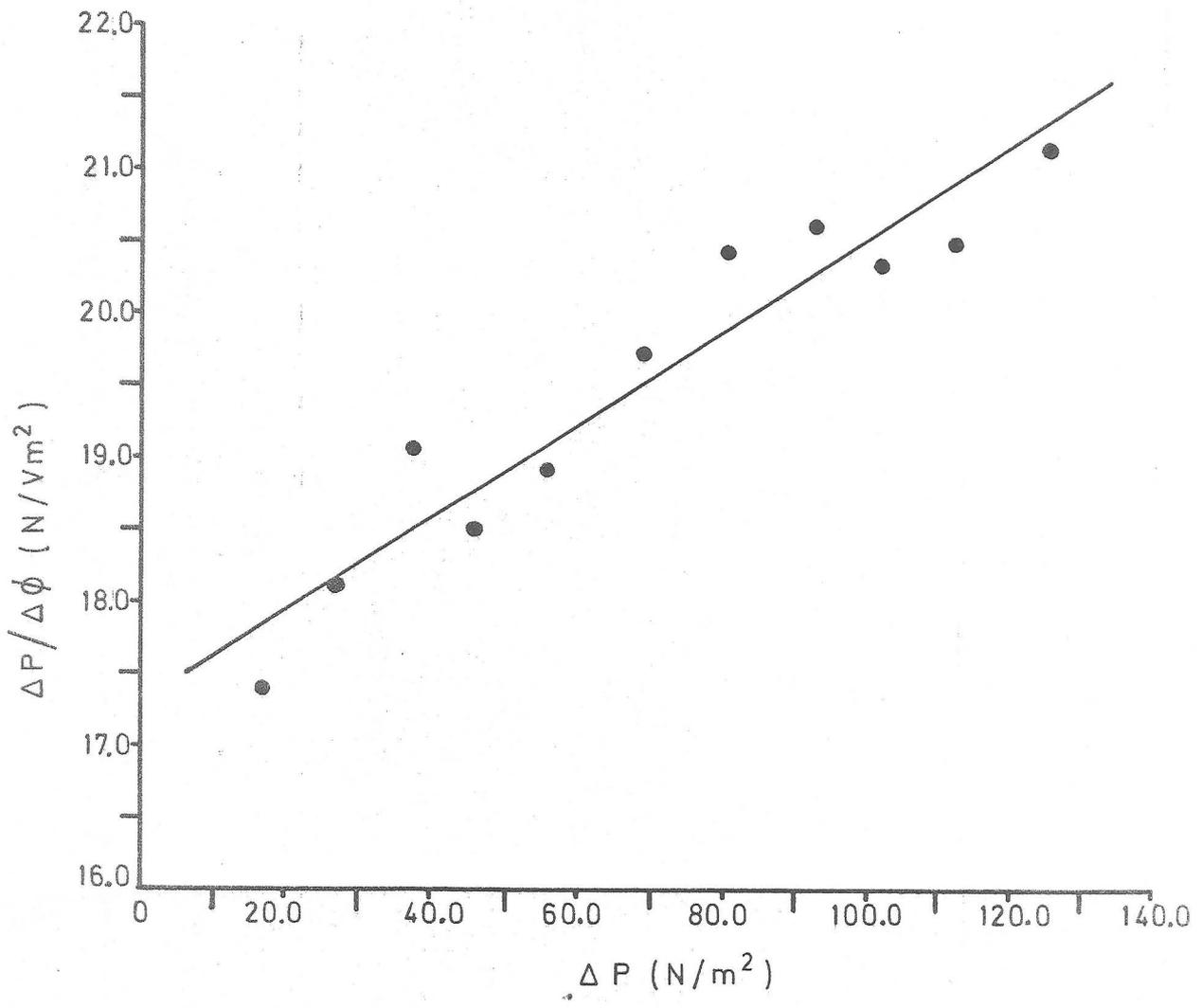


Fig. IV.3.5.8

IV.3.6.-SISTEMA PIREX-MEZCLAS ETANOL/AGUA.

La gráfica de la Figura IV.3.6.1. presenta los valores de $(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$, obtenidos en función de la tensión eléctrica $\Delta\phi$ aplicada, para las diferentes mezclas de etanol-agua empleadas. La Figura IV.3.6.2. representa la variación de $(J)_T$ con $\Delta\phi$ para las mezclas anteriores.

La expresión analítica que liga L_{12} con X_E viene dada por la ecuación:

$$L_{12} = 15'1 \cdot 10^{-11} - 39'7 \cdot 10^{-11} X_E + 30'5 \cdot 10^{-11} X_E^2,$$

con un $r^2 = 0'8405$ para $n=6$ y un $F_{4,2} = 9'7$ con un $\alpha = 0'10$.

Esta dependencia se observa gráficamente en la Figura IV.3.6.3.

La dependencia de $D.\phi$ con X_E viene dada por:

$$D.\phi = 5'85 \cdot 10^3 - 16'40 \cdot 10^3 X_E^2 + 12'93 \cdot 10^3 X_E^2,$$

con un coeficiente de determinación $r^2 = 0'7514$ para una muestra de tamaño $n=7$ y un $F_{5,2} = 9'40$, con un $\alpha = 0'10$.

TABLA IV.3.6.1.

$R=150-200$ (μm) $l=1.50 (cm)$	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta \phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
$X_E = 0.74$	4.63 ± 0.01	$-(3.77 \pm 0.08)$	0.9977	$F_{53,1} = 11232$ $F_{45,7} = 4.67$		160
				$F_{53,1} = 1007$ $F_{45,7} = 4.30$ $\alpha = 0.025$		
$X_E = 0.55$	5.06 ± 0.02	$-(4.38 \pm 0.21)$	0.9956	$F_{26,4} = 3.85$ $F_{31,1} = 3388$		120
				$F_{31,1} = 62.3$ $F_{26,4} = 3.82$ $\alpha = 0.10$		
$X_E = 0.32$	3.78 ± 0.01	$-(4.12 \pm 0.10)$	0.9969	$F_{33,5} = 4.1$ $F_{39,1} = 12117$		105
				$F_{39,1} = 62.5$ $F_{33,5} = 3.15$ $\alpha = 0.10$		

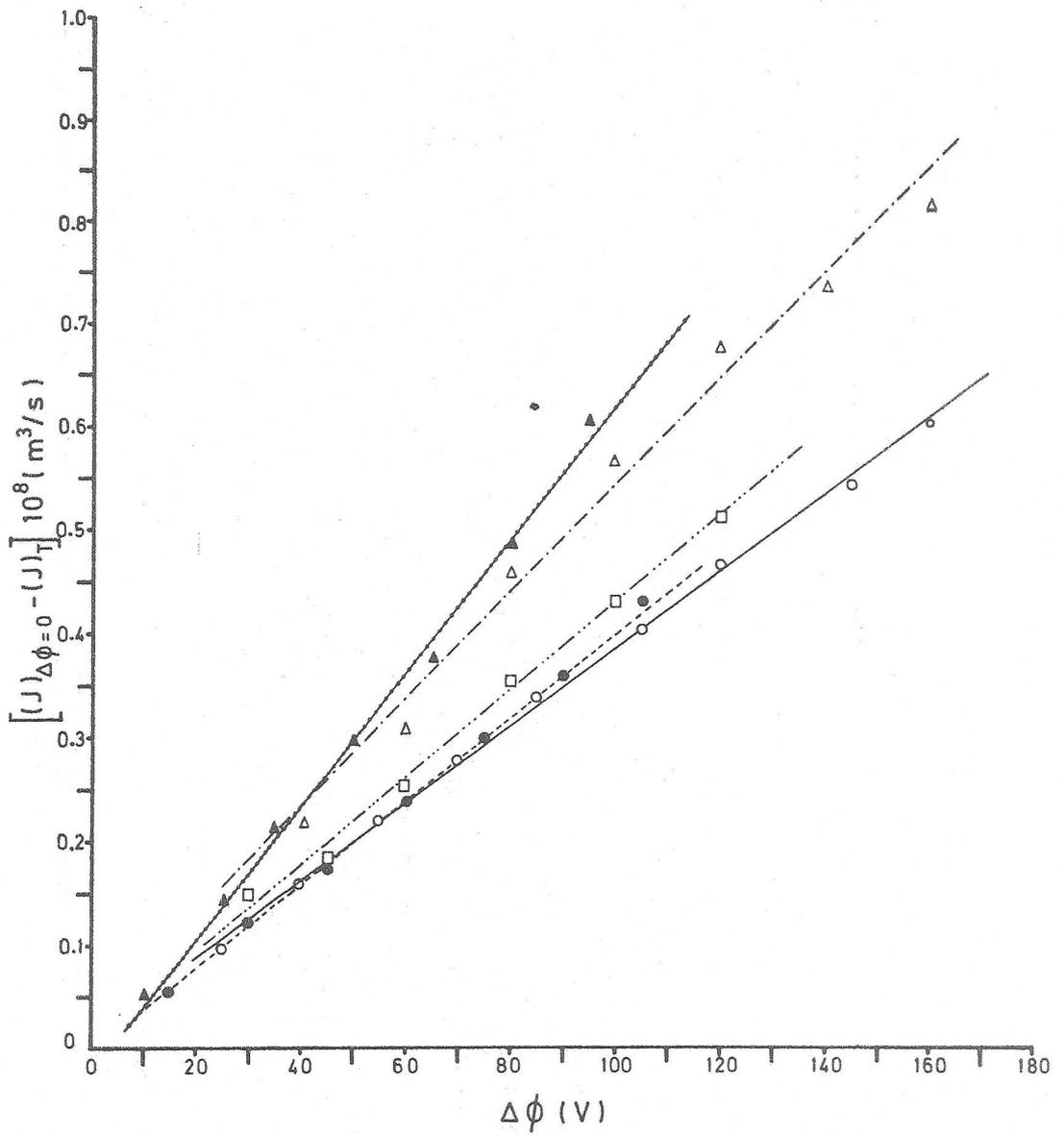


Fig. IV. 3.6.1

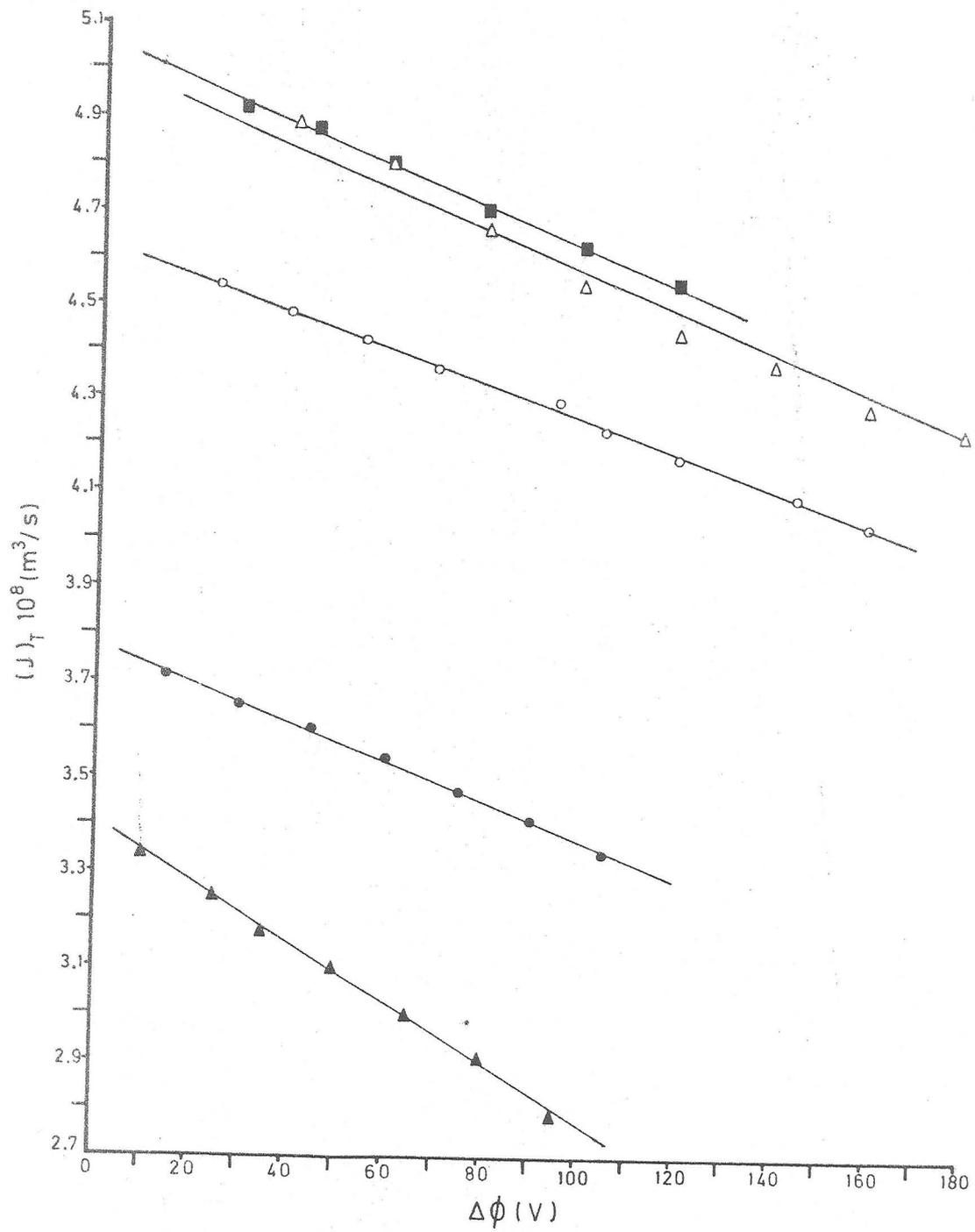


Fig. IV.3.6.2

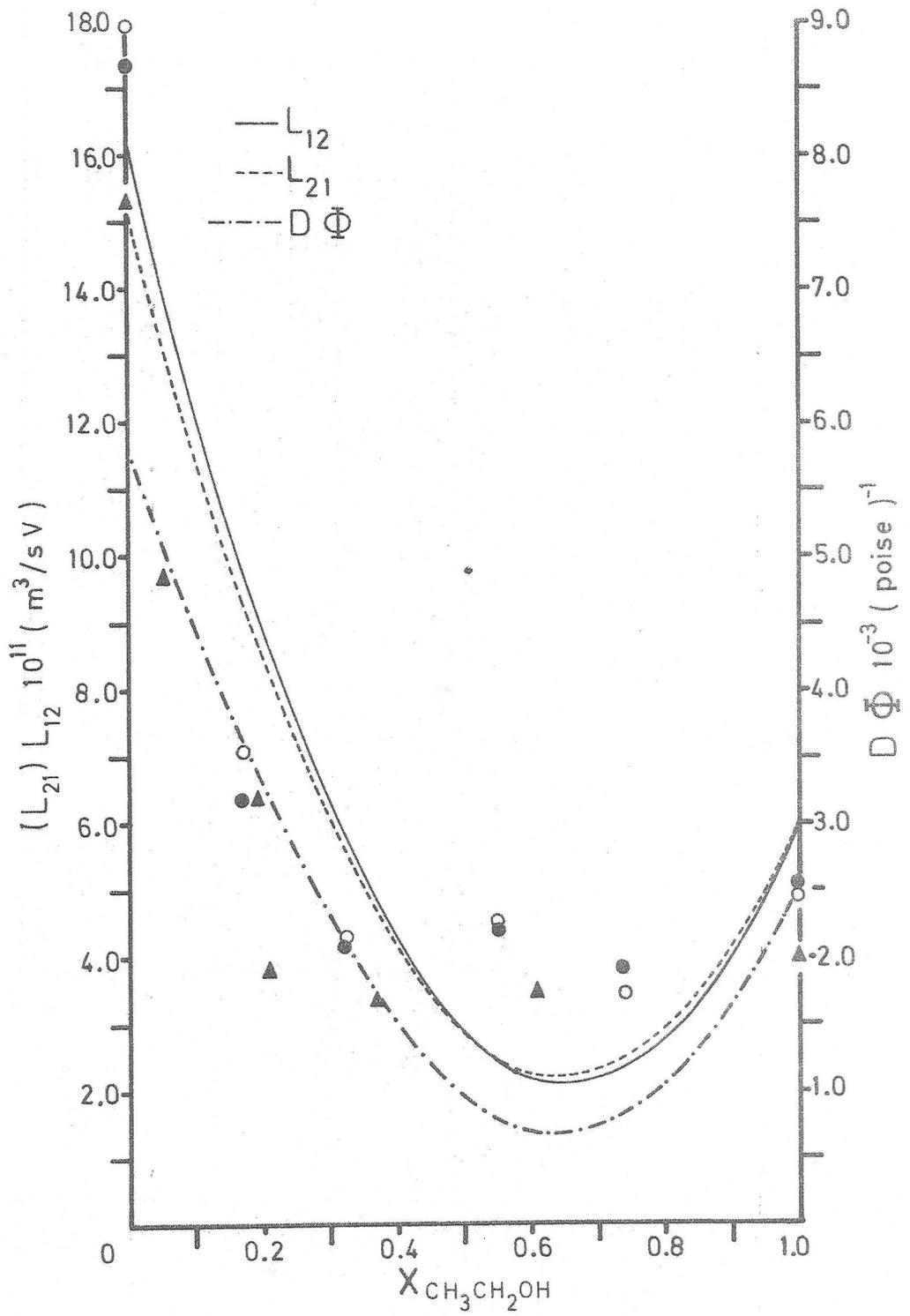


Fig. IV.3.6.3

TABLA IV.3.6.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
$X_E = 0'17$	$3'41 \pm 0'20$	$-(6'32 \pm 0'20)$	-0'9974	$F_{35,5} = 11'6$ $F_{41,1} = 7553$		95
				$F_{41,1} = 6283$ $F_{35,5} = 9'34$ $\alpha = 0'01$		
X =						
X =						

247

IV.3.7.-SISTEMA PIREX-ALCOHOL ISOPROPILICO.

La gráfica de la Figura IV.3.7.1. muestra la dependencia de $(J)_T$ con $\Delta\phi$ para diafragmas de espesor $l=1^{\circ}50$ cm y tamaño de partículas variable (150-200, 250-300 y 300-500 μm).

La influencia del tamaño, R , sobre el flujo electroosmótico se observa más fácilmente en la Figura IV.3.7.2. La Tabla IV.3.7.1. recoge los valores obtenidos de L_{12} y L_{122} ; estos últimos, como se observa, son muy pequeños y poco significativos, razón por la cual sólo se consideran los coeficientes L_{12} .

La Figura IV.3.7.3. presenta los valores de $(J)_T$ medidos en función del $\Delta\phi$ aplicado, para diafragmas con tamaño de grano entre 150-200 μm y espesor l variable (0^o50, 1^o00 y 1^o50 cm). La influencia del espesor del diafragma sobre el flujo electroosmótico se observa con más claridad en la gráfica de la Figura IV.3.7.1.

La Tabla IV.3.7.2. indica el valor de L_{12} y L_{122} para los diafragmas anteriores. De nuevo el coeficiente L_{122} resulta ser no significativo.

TABLA IV.3.7.1.

l=1'50 (cm)	$L_{11} \Delta P \cdot 10^8$ (m ³ /s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m ³ /sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10^{14}$ (m ³ /sV ²)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	5'01±0'01	-(3'50±0'03)	0'9993	F _{95,1} =64273 F _{81,12} =149	-(0'27±0'10)	710
				F _{95,1} =6328 F _{81,13} =3'31 α=0'01		
R ₂ 250-300 (μm)	5'65±0'02	-(2'53±0'04)	0'9965	F _{113,1} =16142'5 F _{97,15} =408	-(0'25±0'18)	830
				F _{113,1} =6330 F _{97,15} =2'99 α=0'01		
R ₃ 300-500 (μm)	7'89±0'03	-(2'19±0'06)	0'9909	F _{118,1} =6350 F _{103,14} =123'4	-(0'92±0'16)	600
				F _{118,1} =6338'5 F _{103,14} =3'12 α=0'01		

TABLA IV.3.7.2.

R 150-200 (μm)	$L_{11} \cdot \Delta p \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/Vs)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10^{14}$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
l_1 1'50 (cm)	5'01 \pm 0'01	-(3'50 \pm 0'03)	0'9993	$F_{95,1} = 64272$ $F_{81,13} = 149$	-(0'27 \pm 0'10)	710
				$F_{95,1} = 6323$ $F_{81,13} = 3'31$ $\alpha = 0'01$		
l_2 1'00 (cm)	6'08 \pm 0'03	-(3'55 \pm 0'08)	0'9954	$F_{85,1} = 9043$ $F_{73,11} = 52'0$	-(0'57 \pm 0'49)	350
				$F_{85,1} = 6324$ $F_{73,11} = 3'74$ $\alpha = 0'01$		
l_3 0'50 (cm)	6'77 \pm 0'02	-(3'35 \pm 0'10)	0'9936	$F_{91,1} = 6957$ $F_{77,13} = 82'5$	-(3'65 \pm 0'31)	175
				$F_{91,1} = 6326$ $F_{77,13} = 3'32$ $\alpha = 0'01$		

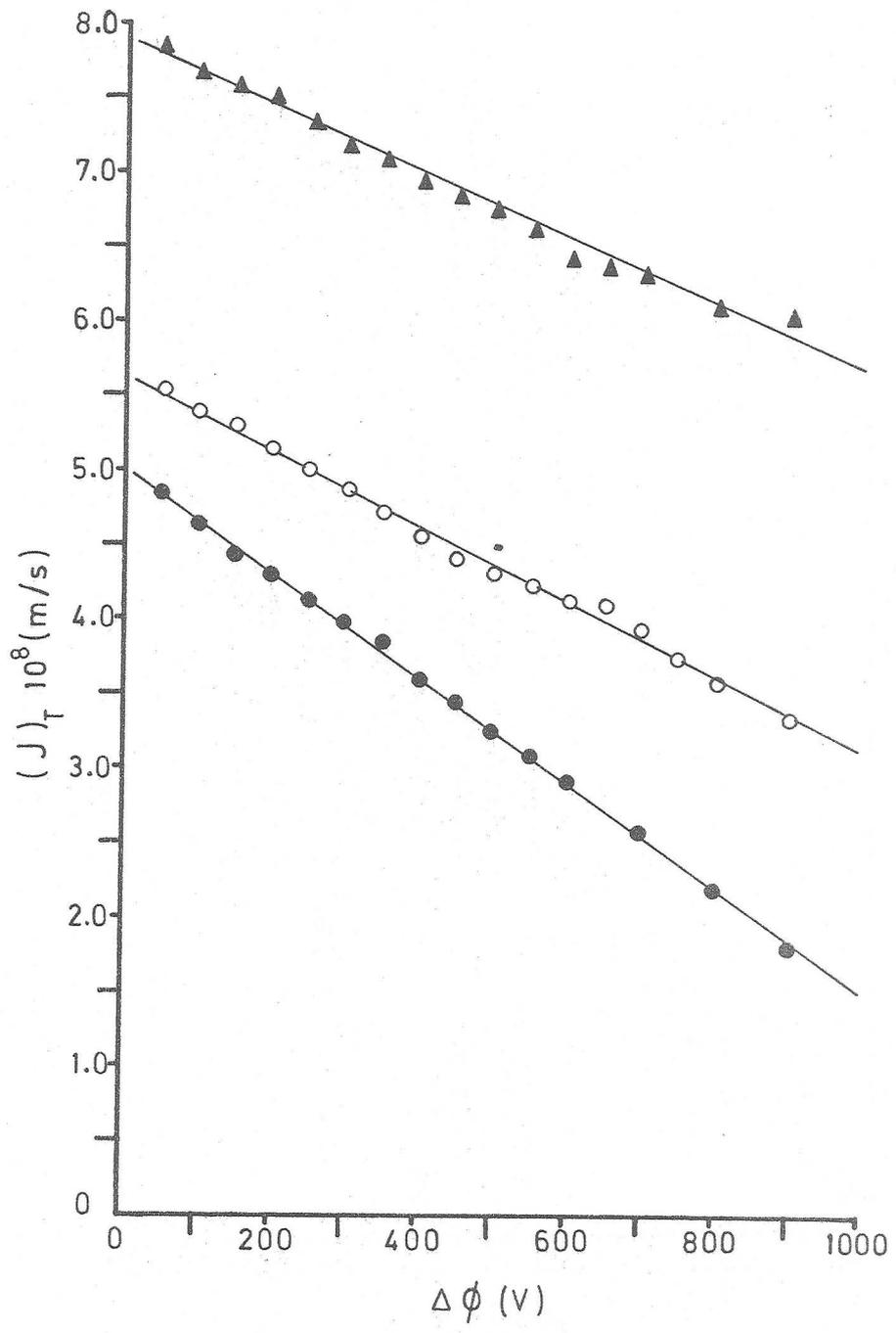


Fig. IV.3.7.1



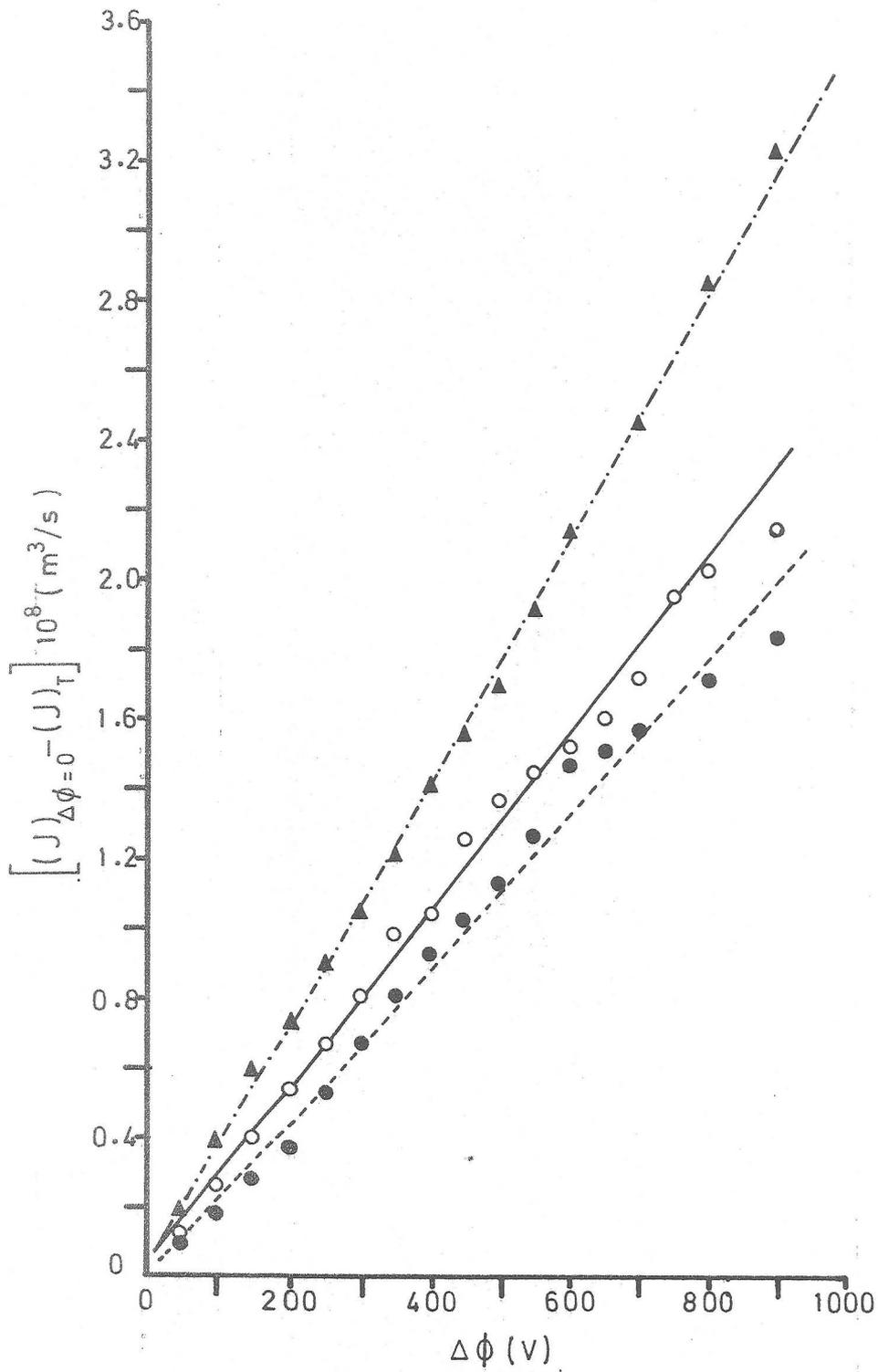


Fig. IV.3.7.2

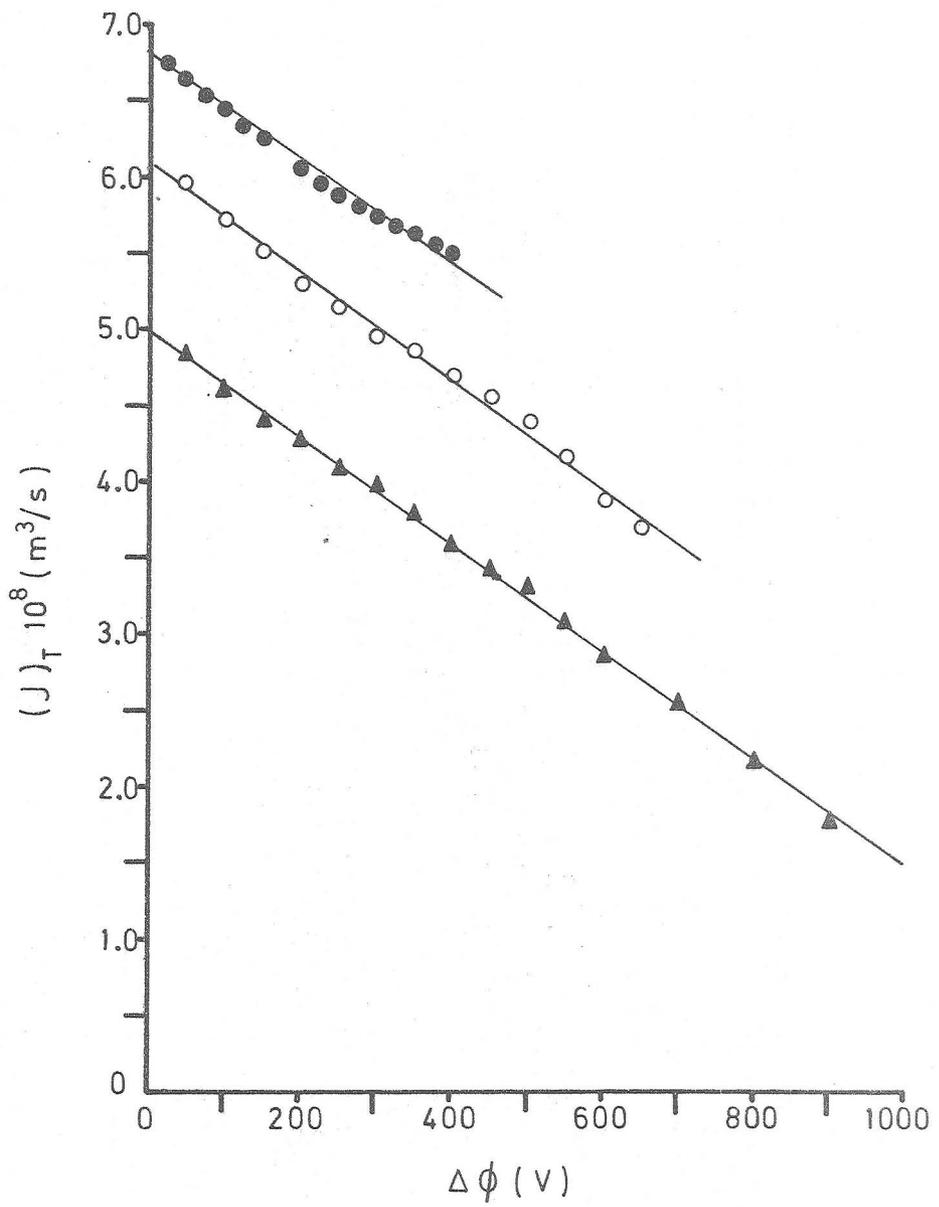


Fig. IV.3.7.3

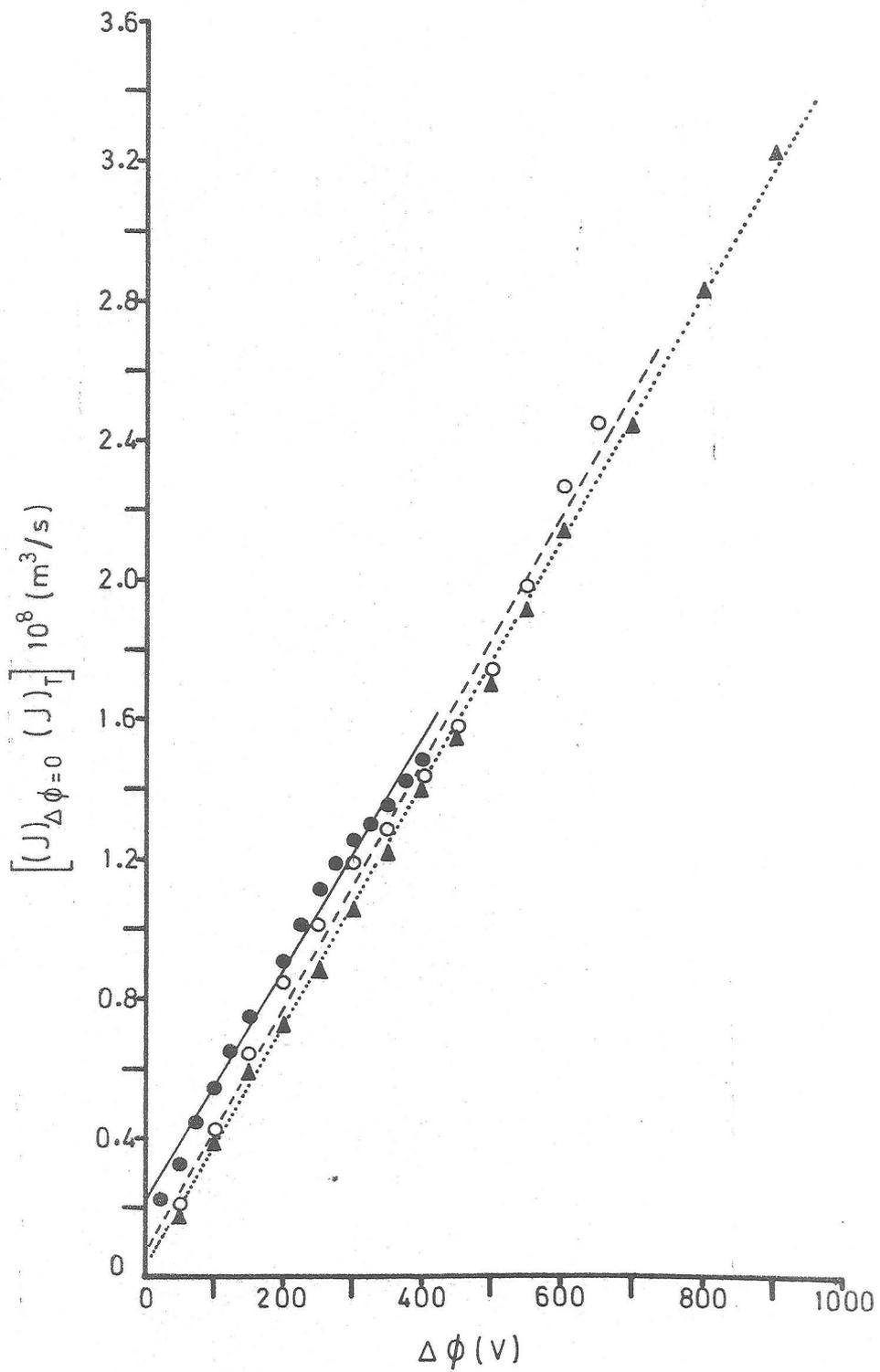


Fig. IV. 3.7.4

IV.3.8.-SISTEMA PIREX-MEZCLAS ALCOHOL ISOPROPILICO/AGUA.

La Tabla IV.3.8.1. presenta los resultados obtenidos en la determinación del coeficiente L_{12} para mezclas binarias de diferente fracción molar de alcohol isopropílico (X_{ISO}).

La expresión analítica que relaciona L_{12} con X_{ISO} es un polinomio de segundo orden que se muestra gráficamente en la Figura IV.3.8.1.:

$$L_{12} = 13^{\circ}64 \cdot 10^{-11} - 41^{\circ}42 \cdot 10^{-11} X_{ISO} + 32^{\circ}70 \cdot 10^{-11} X_{ISO}^2,$$

con un $r^2 = 0^{\circ}8269$ para $n=8$ y un $F_{6,2} = 11^{\circ}9$ y un $\alpha = 0^{\circ}10$.

El producto $D \cdot \phi$ depende de X_{ISO} según el siguiente polinomio de orden 2:

$$D \cdot \phi = 3^{\circ}85 \cdot 10^3 - 8^{\circ}05 \cdot 10^3 X_{ISO} + 5^{\circ}33 \cdot 10^3 X_{ISO}^2, \text{ con un}$$

$r^2 = 0^{\circ}7845$ para $n=10$ y un $F_{8,2} = 12^{\circ}7$ para un $\alpha = 0^{\circ}10$.

TABLA IV.3.8.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)	r	$F_{\text{experimental}}$	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				$F_{\text{teórica}}$		
$X_{150} = 0'82$	$4'78 \pm 0'01$	$-(2'22 \pm 0'04)$	$-0'9978$	$F_{74,1} = 16701$ $F_{63,10} = 40'8$	—	540
				$F_{74,1} = 6319$ $F_{63,10} = 4'06$ $\alpha = 0'01$		
$X_{150} = 0'68$	$4'69 \pm 0'01$	$-(2'72 \pm 0'03)$	$-0'9994$	$F_{84,1} = 64079$ $F_{71,12} = 3'64$	—	400
				$F_{84,1} = 6324$ $F_{71,12} = 3'52$ $\alpha = 0.01$		
$X_{150} = 0'48$	$4'56 \pm 0'004$	$-(2'29 \pm 0'03)$	$-0'9992$	$F_{59,1} = 35893$ $F_{50,8} = 10'4$	—	265
				$F_{59,1} = 6312$ $F_{50,8} = 5'07$ $\alpha = 0'01$		

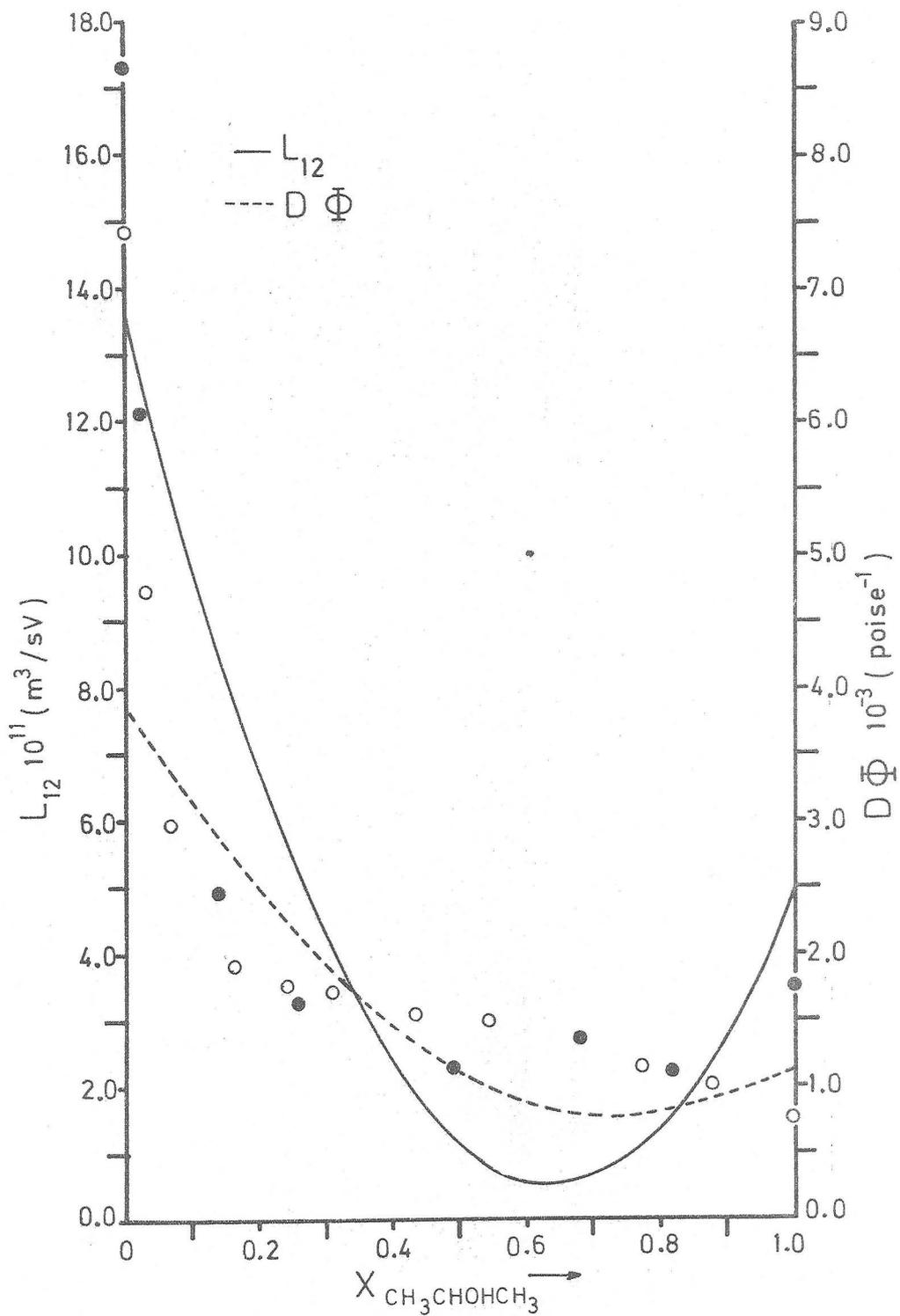


Fig. IV.3.8.1

TABLA IV.3.8.1.

R=150-200 (μm) l=1'50 (cm)	$L_{11} \cdot \Delta P \cdot 10^8$ (m^3/s)	$L_{12} \cdot 10^{11}$ (m^3/sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10$ (m^3/sV^2)	$\Delta\phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
$x_{150} = 0'26$	$3'78 \pm 0'01$	$-(3'26 \pm 0'06)$	-0'9969	$F_{61,1} = 9643$ $F_{52,8} = 3'17$	—	160
				$F_{61,1} = 252$ $F_{52,8} = 3'02$ $\alpha = 0'05$		
$x_{150} = 0'14$	$4'11 \pm 0'01$	$-(4'87 \pm 0'04)$	-0'9981	$F_{71,1} = 18485$ $F_{60,10} = 11'85$	—	130
				$F_{71,1} = 6318$ $F_{60,10} = 4'08$ $\alpha = 0'01$		
$x_{150} = 0'025$	$6'20 \pm 0'02$	$-(12'10 \pm 0'15)$	-0'9968	$F_{42,1} = 6300$ $F_{36,5} = 4'53$	—	70
				$F_{42,1} = 251$ $F_{36,1} = 4'30$ $\alpha = 0'05$		

IV.3.9.-SISTEMA FLUORITA-ACETONA.

La gráfica IV.3.9.1. muestra los valores medidos de $(J)_T$ en función de $\Delta\phi$ para un diafragma poroso de 1.50 cm de espesor y partículas de fluorita con un tamaño de 150-200 μm . La gráfica de la Figura IV.3.9.2. presenta los valores de

$(J)_{\Delta\phi=0} - (J)_T$ en función de $\Delta\phi$. La Tabla IV.3.9.1. muestra el valor de L_{12} para el diafragma anterior, así como el valor estimado de L_{122} , y el valor de $\Delta\phi$ por encima del cual la relación fenomenológica deja de ser lineal.

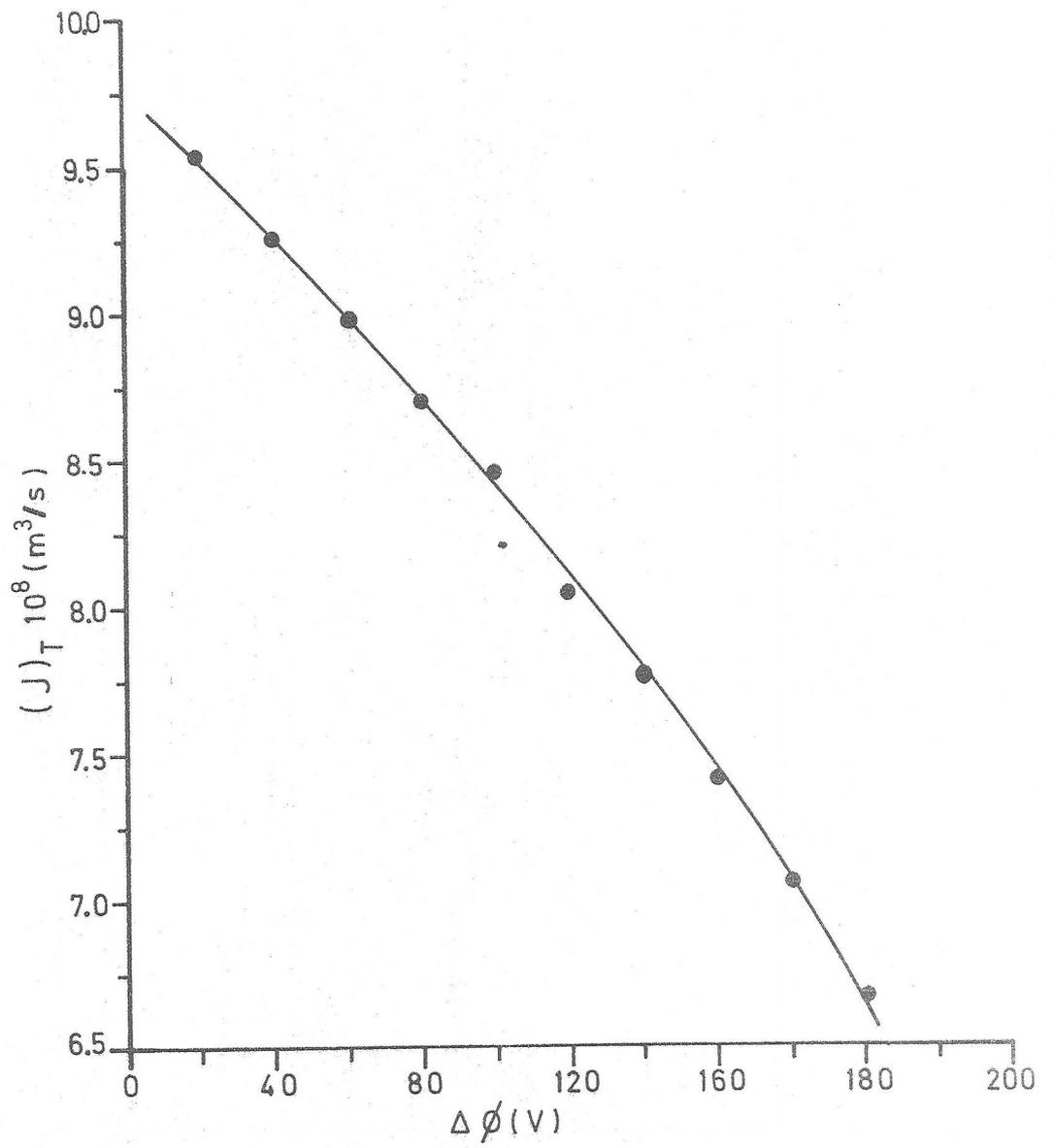


Fig. IV.3.9. 1

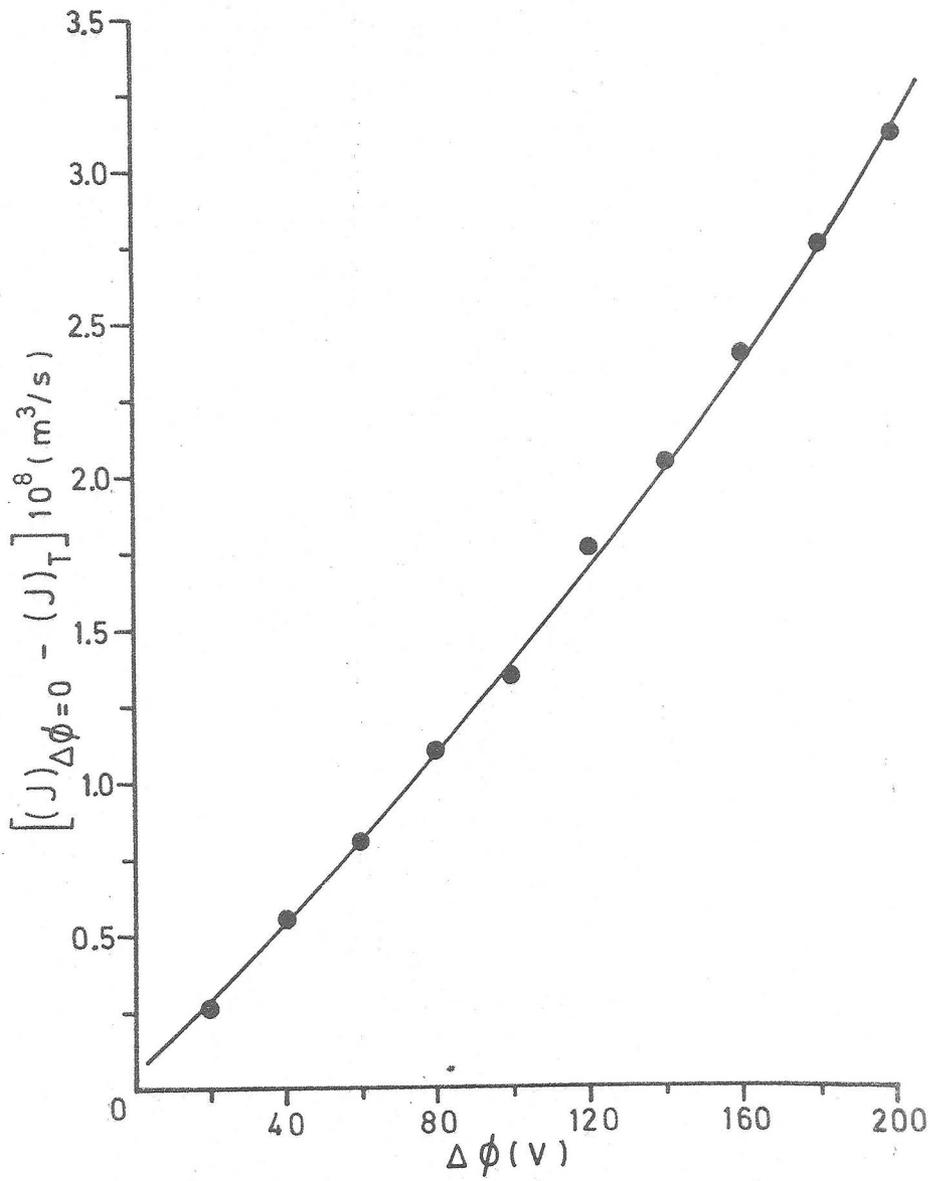
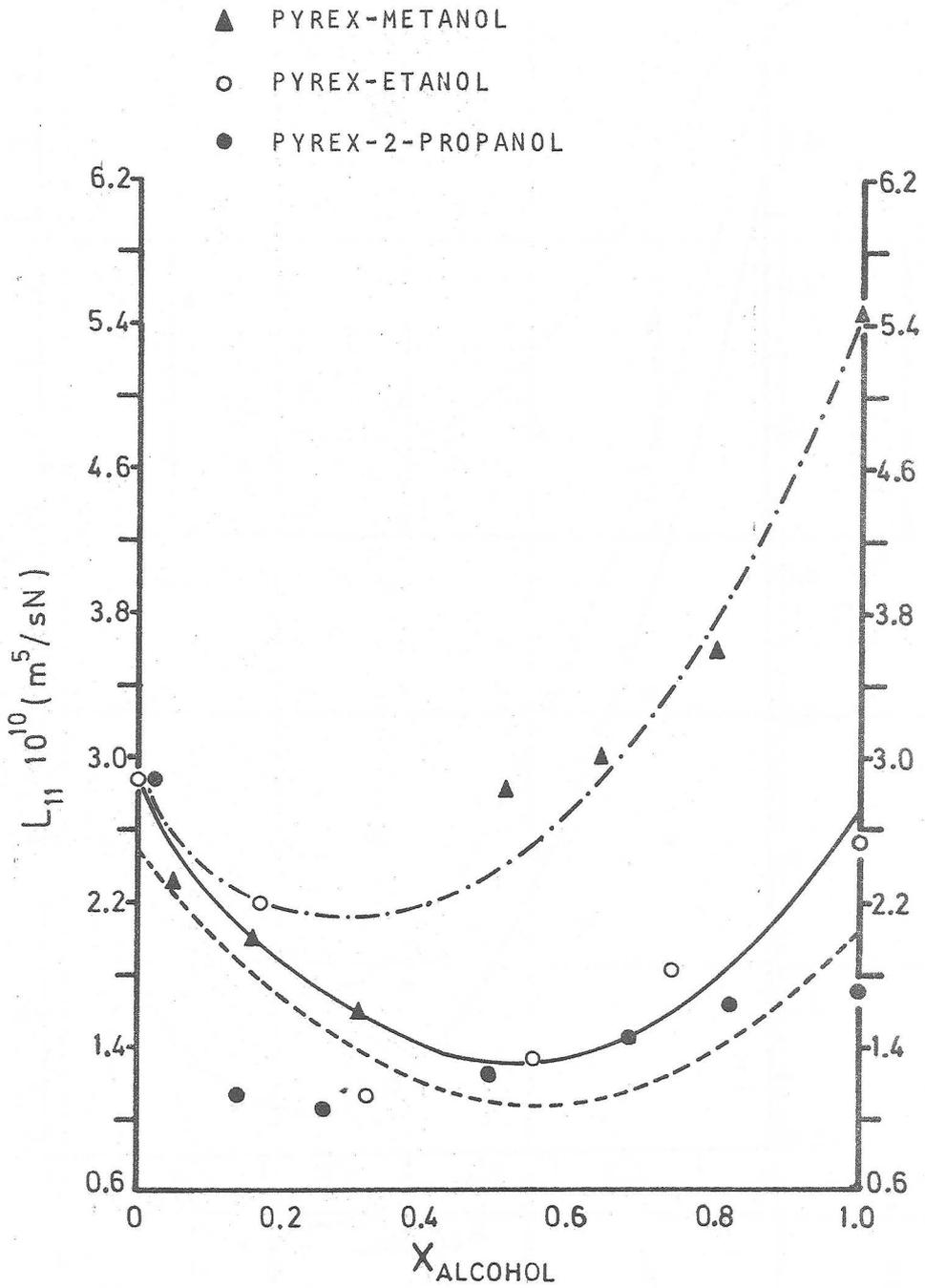
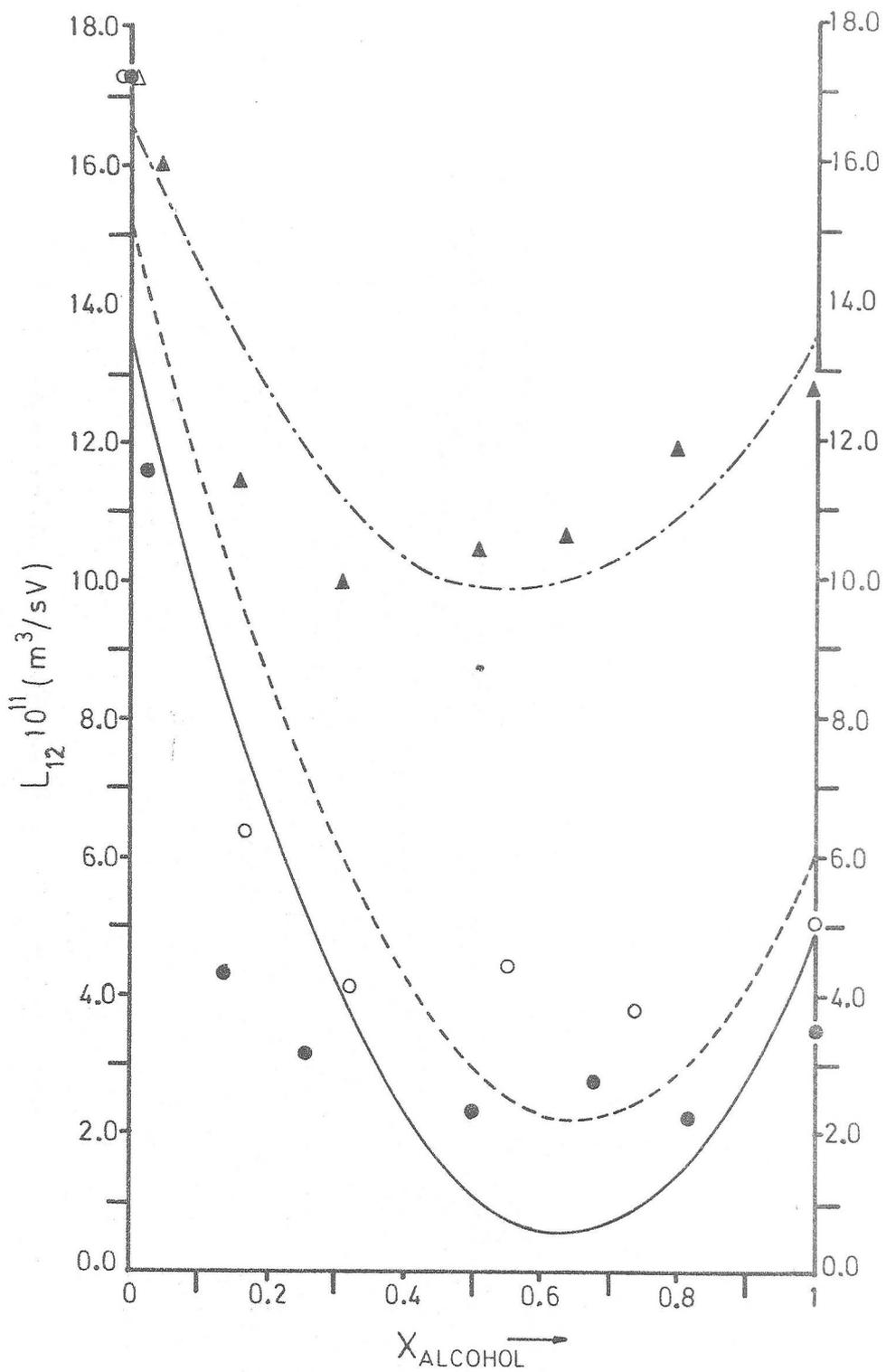


Fig. IV.3.9.2





- ▲ PYREX-METANOL
- PYREX-ETANOL
- PYREX-2-PROPANOL

TABLA IV.3.9.1.

l=1'50 (cm)	$L_{11} \Delta P \cdot 10^8$ (m ³ /s)	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	r	F _{experimental}	$L_{122} \cdot 10^{14}$ (m ³ /sV ²)	$\Delta \Phi$ linealidad (V)
				F _{teórica}		
R ₁ 150-200 (μm)	9'76±0'05	-(1'17±0'10)	0'9978	F _{52,7} =3'50 F _{60,2} =13499	-(1'86±0'45)	150
				F _{60,2} =19'5 F _{52,7} =3'32 α=0'05		
R ₂ 250-300 (μm)						
R ₃ 300-500 (μm)						

IV.4.-MEDIDAS DE POTENCIAL DE SEDIMENTACION.DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES FENOMENOLOGICOS L_{12} Y L_{11} .

IV.4.1.-INTRODUCCION.

La obtención experimental de valores reproducibles del potencial de sedimentación, por las razones que se expresan en el Capítulo II, es compleja y difícil. Esta es la razón por la cual, de los cuatro procesos electrocinéticos -potencial de flujo, electroósmosis, electroforesis y potencial de sedimentación- es éste último el menos estudiado. La aplicación de la Termodinámica de Procesos Irreversibles al estudio del potencial de sedimentación se debe, casi exclusivamente a DE GROOT y OVERBEEK que, en 1952, realizaron un tratamiento teórico mediante el cual obtuvieron las expresiones del término de producción de entropía, y por tanto, la forma de las ecuaciones fenomenológicas del potencial de sedimentación y la electroforesis. A nivel también de aportación teórica, JHA-ZAHARIA y THAKUR en 1971, han deducido una nueva ecuación para la producción de entropía (σ) en estos procesos.

La obtención experimental del coeficiente de acoplamiento

electrocinético L_{12} -magnitud de carácter extensivo-, que caracteriza la sedimentación de partículas sólidas en un medio líquido, ha sido realizada en muy pocas ocasiones; tan sólo RASTOGI y MISRA (1967) han determinado el valor de L_{12} pero trabajando con un dispositivo experimental y un método operativo poco apto para obtener resultados reproducibles. La investigación en este tema, por tanto, está por hacer, y nuestro propósito en este trabajo ha sido el de investigar la influencia de aquellos parámetros que, como la temperatura, el efecto de electrolitos, o el tamaño de las partículas que sedimentan, ejercen una influencia decisiva sobre este efecto electrocinético.

IV.4.2.-SISTEMA PIREX-AGUA.

Los resultados obtenidos en la medida del potencial de sedimentación, trabajando con el sistema Pirex-agua, se han ordenado del siguiente modo:

- 1°.-Dependencia de $\Delta\phi_s$ (potencial de sedimentación) con W (cantidad de material, en gramos, que sedimenta entre los electrodos).
- 2°.-Una vez obtenido el coeficiente L_{12} , de acuerdo con la ecuación II se muestra su dependencia con W y M .
- 3°.-Obtención del coeficiente L_{12}/M , siendo M la densidad de partículas existente entre los electrodos de la célula de medida.
- 4°.-Estudio de la variación de L_{12}/M con el tamaño de las partículas que sedimentan.
- 5°.-Dependencia de L_{12}/M con la temperatura.
- 6°.-Influencia que ejerce sobre el valor de L_{12}/M , la adición de electrolitos inorgánicos (ClK , Cl_2Ba y Cl_3Al).

Las medidas hechas de $\Delta\phi_s$ para cada uno de los valores de W , así como los resultados obtenidos de $L_{12} M$ y L_{12}/M se presentan en Tablas. La dependencia de L_{12}/M con la temperatura (t), y con la concentración de electrolitos, se muestran en sus respectivas gráficas.

1°.-Para ver la relación que liga $\Delta\phi_s$ con W se da a continuación la recta de ajuste que resulta en experiencias de sedimentación de partículas de 150-200 μm , a 25°C.

El coeficiente de correlación lineal resultó ser $r=0.9937$ para una muestra de tamaño $n=10$ y la recta de ajuste es:

$\Delta\phi_s = -(2.79 \pm 0.11)W - (0.30 \pm 0.10)$, el estadístico de prueba es $F_{9,1} = 63.2$ con un $\alpha = 0.036$.

La ordenada en el origen es, al igual que la pendiente, significativa al nivel de riesgo del 3.6%; corresponde a la diferencia de potencial existente entre los electrodos cuando no sedimentan partículas, y es debida a la asimetría existente entre los electrodos.

La relación existente entre $\Delta\phi_s$ y W resultó, para todos los demás tamaños de partículas, lineal.

2°.-La dependencia de L_{12} con W viene dada por la ecuación:

$$L_{12} = (7^{\circ}86 \pm 0^{\circ}70) \cdot 10^{-14} W + (0^{\circ}97 \pm 0^{\circ}64) \cdot 10^{-14}, \text{ con un}$$

$r = 0^{\circ}9945$ para una muestra de tamaño $n=10$, siendo el estadístico $F_{9,1} = 716^{\circ}8$ para un $\alpha = 0^{\circ}03$

3°.-Si deseamos caracterizar mediante un parámetro intensivo la sedimentación de partículas sólidas en un medio líquido, debemos obtener la dependencia de L_{12} con M , que resulta ser:

$$L_{12} = (4^{\circ}00 \pm 0^{\circ}14) \cdot 10^{-11} M + (1^{\circ}04 \pm 0^{\circ}25) \cdot 10^{-14}, \text{ con un}$$

$r = 0^{\circ}9952$ para una muestra de tamaño $n=10$, el estadístico de prueba es $F_{9,1} = 820$ con un $\alpha = 0^{\circ}03$.

4°.-Las Tablas IV.4.2. (1 a 4) muestran los valores de L_{12}/M para cuatro tamaños de partículas comprendidos entre 80 y 250 μm .

Como es evidente, el tiempo de sedimentación t_s (tiempo necesario para atravesar la distancia existente entre los electrodos) era distinto para cada uno de los tamaños utilizados. A continuación se presentan los valores de t_s ,

L_{12}/M y L_{11} correspondientes a cada una de las fracciones de material utilizado:

R (μm)	t_s (s)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ A $\text{cm}^2 \text{ erg}^{-1}$	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
250-200.....	$13 \pm 0 \pm 0 \pm 3$	$4 \pm 12 \pm 0 \pm 14$	$1 \pm 80 \pm 0 \pm 10$
200-150.....	19 ± 1	$4 \pm 63 \pm 0 \pm 20$	$1 \pm 40 \pm 0 \pm 05$
150-100.....	34 ± 2	$4 \pm 62 \pm 0 \pm 62$	$1 \pm 25 \pm 0 \pm 05$
100-80.....	54 ± 3	$4 \pm 86 \pm 0 \pm 30$	$1 \pm 60 \pm 0 \pm 05$

5°.-Las Tablas IV.4.2.1. y IV.4.2. (5-9) recogen los valores de L_{12} y L_{12}/M obtenidos cuando se dejan sedimentar partículas de igual tamaño R y se varía la temperatura del sistema. La dependencia de L_{12}/M con la temperatura t viene dada por la ecuación:

$$L_{12}/M = (0 \pm 205 \pm 0 \pm 005) \cdot 10^{-11} t - (0 \pm 54 \pm 0 \pm 11) \cdot 10^{-11}, \text{ siendo}$$

el coeficiente de correlación lineal $r = 0 \pm 9990$ para una muestra $n = 6$; siendo el estadístico de prueba $F_{5,1} = 2045$ con un $\alpha = 0 \pm 02$.

La gráfica de la Figura IV.4.1.1. muestra los valores de

L_{12}/M para cada t , así como la recta que ajusta esos valores experimentales.

6°.-La variación de L_{12}/M con la adición de electrolitos inorgánicos depende de la carga del ion, y de la posibilidad de que éste se adsorba específicamente en la doble capa eléctrica. Por esta razón se ha trabajado con los siguientes electrolitos: ClK , Cl_2Ba y Cl_3Al .

Las Tablas IV.4.2.(10-13) presentan los valores L_{12}/M obtenidos cuando partículas de vidrio Pirex sedimentan en disoluciones acuosas de ClK de concentración variable.

Si el electrolito añadido al medio acuoso es Cl_2Ba , se observa una variación más acentuada en el valor de L_{12}/M . Las Tablas IV.4.2. (14-17) recogen los valores de L_{12} y L_{12}/M para las distintas disoluciones.

Por último, las Tablas IV.4.2.(18-22) muestran los valores obtenidos de L_{12} y L_{12}/M , para disoluciones acuosas de Cl_3Al . La Figura IV.4.2.2. muestra la variación de L_{12}/M con la concentración de ClK , Cl_2Ba y Cl_3Al .

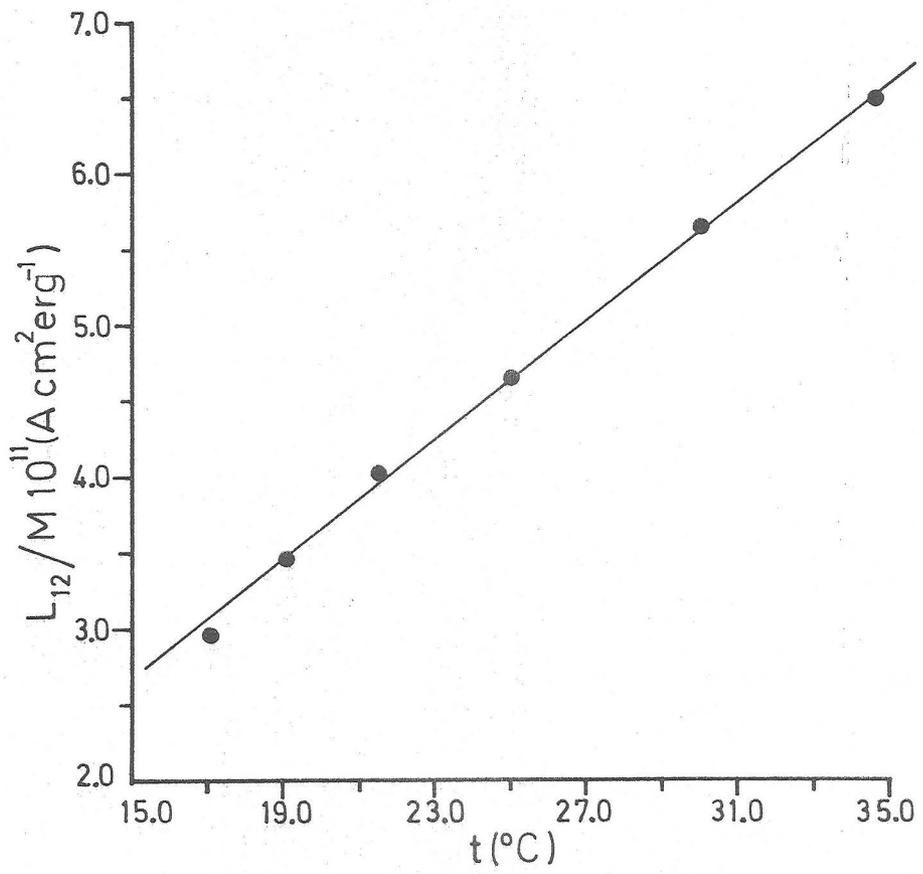


Fig. IV.4.2.1

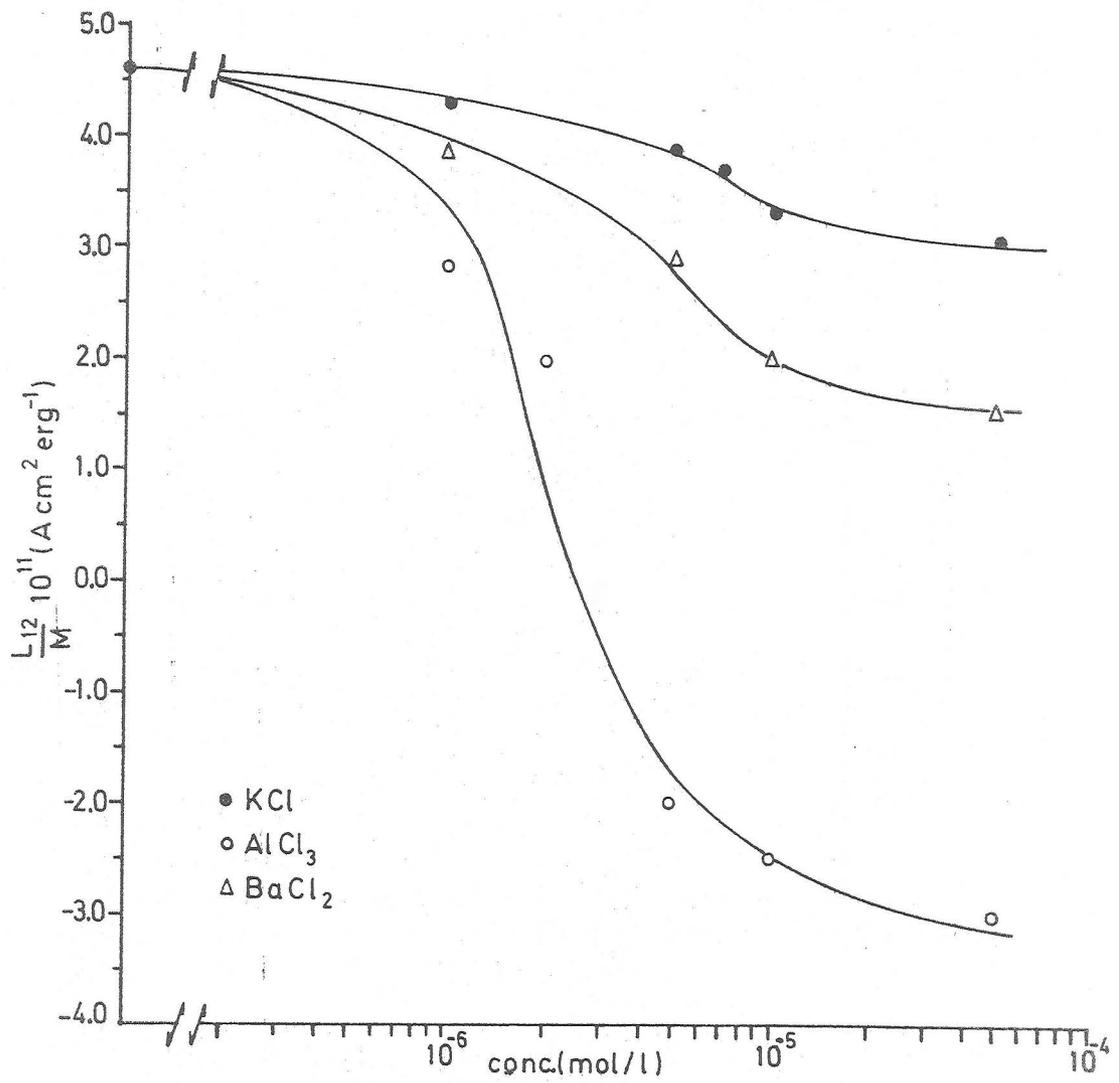


Fig. IV. 4.2.2

IV. 4. 3-SISTEMA CUARZO-AGUA.

Los resultados experimentales obtenidos con el sistema cuarzo-agua se han ordenado con un criterio idéntico al del sistema anterior:

1°.-Las Tablas IV.4.3 (1-3) muestran los valores obtenidos en tres series de medidas hechas con partículas de cuarzo de 150-200 μm ., que sedimentan en agua desionizada a la temperatura de 25^oC. De esta forma podemos analizar la reproducibilidad obtenida en series de medidas que se realizan en idénticas condiciones.

2°.-La dependencia de $\Delta\phi_s$ con W , obtenida en las condiciones expresadas en el primer punto, viene dada por la ecuación:

$$\Delta\phi_s = -(2^{\circ}43 \pm 0^{\circ}04) W + (0^{\circ}2 \pm 0^{\circ}1),$$
 siendo el coeficiente de correlación lineal $r = -0^{\circ}9989$ para una muestra de tamaño $n=10$ y un estadístico $F_{9,1} = 3506$ con un $\alpha = 0^{\circ}02$.

3°.-La dependencia de L_{12} con W viene dada por la ecuación:

$$L_{12} = (8.96 \pm 0.35) \cdot 10^{-14} W - (0.70 \pm 0.65) \cdot 10^{-14}, \text{ siendo}$$

$r = 0.9988$ para $n = 10$ y tomando el estadístico $F_{9,1}$ el valor de 3318 con un $\alpha = 0.01$

Para caracterizar el efecto de la sedimentación mediante un parámetro intensivo es necesario obtener la dependencia de L_{12} con M . Dicha dependencia viene dada por la ecuación:

$$L_{12} = (4.52 \pm 0.08) \cdot 10^{-11} M - (0.53 \pm 0.30) \cdot 10^{-14}, \text{ obteniéndose}$$

un $r = 0.9988$ para $n = 10$ y un estadístico $F_{9,1} = 3204.5$ con un $\alpha = 0.018$.

4°.-Las Tablas IV.4.3.1. y IV.4.3. (4-8) muestran los valores de L_{12}/M obtenidos cuando se hacen sedimentar partículas de distintos tamaños. A continuación se presentan los tiempos de sedimentación obtenidos para cada tamaño, así como los valores de L_{11} y L_{12}/M correspondientes.

R (μm)	t_s (s)	$L_{11} \cdot 10^6$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
200-150.....	$16^0 \pm 0^0 5$	$1^0 80 \pm 0^0 10$	$4^0 32 \pm 0^0 15$
150-100.....	28 ± 1	$1^0 40 \pm 0^0 05$	$4^0 48 \pm 0^0 63$
100-80.....	49 ± 2	$1^0 80 \pm 0^0 10$	$4^0 05 \pm 0^0 32$
80-60.....	62 ± 2	$1^0 90 \pm 0^0 10$	$4^0 63 \pm 0^0 40$
60-40.....	82 ± 3	$3^0 30 \pm 0^0 10$	$4^0 46 \pm 0^0 41$
40-20.....	112 ± 3	$5^0 40 \pm 0^0 50$	$4^0 55 \pm 0^0 50$

5°.-La introducción de un coeficiente intensivo, tal como L_{12}/M , nos permite estudiar la influencia de la temperatura (t) sobre el coeficiente electrocinético que caracteriza la sedimentación.

Las Tablas IV.4.3.1. y IV.4.3. (9-12) presentan los valores de L_{12}/M obtenidos para cada temperatura t .

La Figura IV.4.3.1. muestra la variación de L_{12}/M con t , siendo la expresión analítica que relaciona dichas variables:

$$L_{12}/M = (0^0 069 \pm 0^0 006) \cdot 10^{-11} + (2^0 70 \pm 0^0 15) \cdot 10^{-11}, \text{ con}$$

un $r=0^0 9848$ para $n=6$, siendo el estadístico F igual a

$F_{5,1} = 128.8$ con un $\alpha = 0.08$.

6°.-Las Tablas IV.4.3. (13-17) muestran los valores de L_{12}/M obtenidos cuando sedimentan partículas de cuarzo a 25 °C en disoluciones de ClK. Las Tablas IV.4.3. (18-21) nos suministran la misma información para disoluciones de Cl_3Al . Las Tablas IV.4.3. (22-26) se refieren a disoluciones de Cl_3Al .

La Figura IV.4.3.2. muestra la variación del coeficiente intensivo L_{12}/M con la concentración de ClK, Cl_2Ba y Cl_3Al .

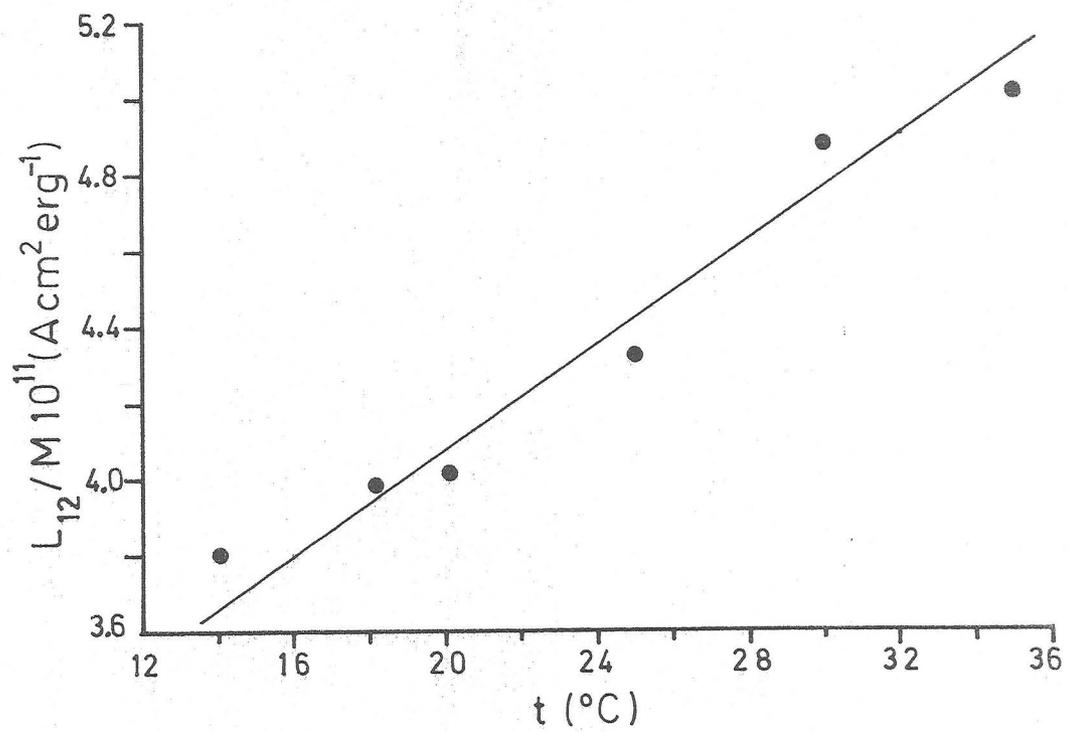


Fig. IV.4.3.1

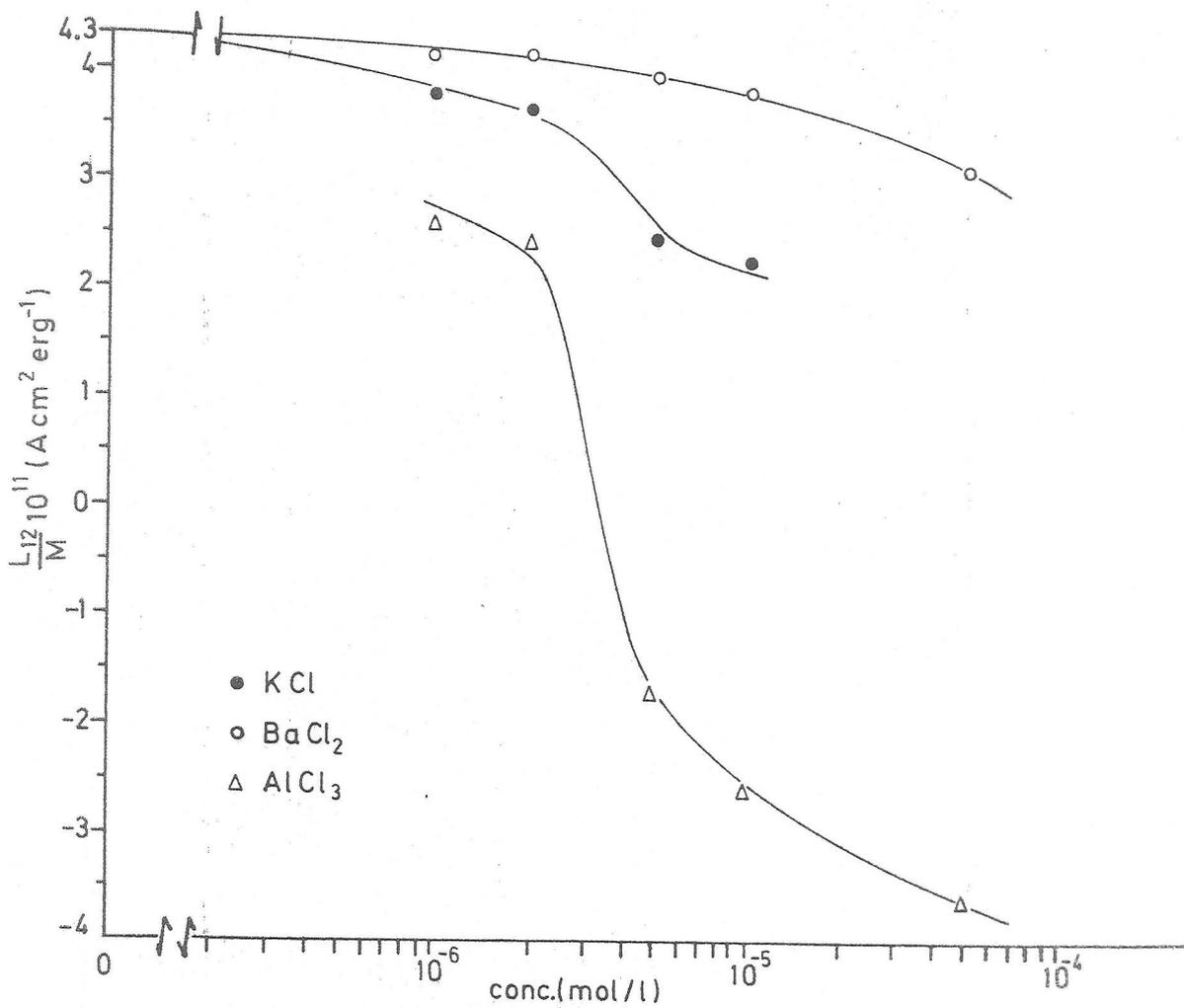


Fig. IV.4.3.2

IV.4.4 - SISTEMA FLUORITA-AGUA.

El sistema Fluorita-agua presenta, dado el carácter semisoluble de aquella, unas mayores dificultades para la obtención de potenciales de sedimentación; ello hace, incluso, que bajo ciertas condiciones, no puedan obtenerse los resultados experimentales.

La Tabla IV.4.4. muestra el valor de L_{12}/M obtenido cuando sedimentan partículas de tamaño 150-200 μm en medio acuoso y a la temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$.

La dependencia de $\Delta\phi_s$ con W y de L_{12} con M viene dada por las ecuaciones:

$$\Delta\phi_s = -(0^{\circ}58 \pm 0^{\circ}09) W + (0^{\circ}07 \pm 0^{\circ}12),$$

siendo $r=0^{\circ}9330$, para $n=8$, un $F_{7,1}=60^{\circ}4$ y con un $\alpha=0^{\circ}010$.

$$L_{12} = (3^{\circ}21 \pm 0^{\circ}45) \cdot 10^{-11} M - (1^{\circ}20 \pm 1^{\circ}15) \cdot 10^{-14}$$

$r=0^{\circ}9459$ para $n=8$ y un $F_{7,1}=61^{\circ}0$ con un $\alpha=0^{\circ}10$.

Como se observa, las ordenadas en el origen de ambas líneas rectas, no son significativas y debe considerarse que las rectas pasan por el origen.

TABLA IV.4.2.1.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	Agua	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'40 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M.10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
0'53	1'7	5'0	1'0	5'00
0'63	2'0	5'7	1'2	4'75
0'70	2'2	6'3	1'4	4'50
0'76	2'5	7'1	1'5	4'73
0'83	2'6	7'4	1'6	4'62
0'88	2'9	8'3	1'7	4'88
0'95	3'1	8'8	1'9	4'63
1'04	3'2	9'1	2'0	4'55
1'30	3'9	11'1	2'5	4'35
1'39	4'1	11'7	2'7	4'33
				$4'63 \pm 0'20$

TABLA IV.4.2.2.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	100-150 μm	Agua	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'25 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M. 10^3 (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
1'70	6'3	16'1	3'3	4'88
1'19	5'1	13'0	2'3	5'65
0'41	1'6	4'1	0'8	5'12
1'26	4'5	11'5	2'5	4'60
0'85	2'5	6'4	1'7	3'76
0'75	2'2	5'6	1'5	3'73
1'73	5'4	13'8	3'4	4'06
3'13	12'3	31'4	6'1	5'15
0'54	2'0	5'1	1'1	4'64
				$4'62 \pm 0'62$

TABLA IV.4.2.3.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	100-80 μm	Agua	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$4'86 \pm 0'28$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M. 10^3 (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'86	2'7	8'8	1'7	5'78
1'25	3'7	12'1	2'5	4'84
0'81	2'3	7'5	1'6	4'69
1'10	3'2	10'5	2'2	4'77
0'76	2'0	6'5	1'5	4'33
1'35	4'2	13'7	2'65	5'17
1'13	3'4	11'1	2'2	5'05
				$4'86 \pm 0'28$

TABLA IV.4.2.4.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	200-250 μm	Agua	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'80 \pm 0'10$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M · 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
1'05	2'0	8'6	2'1	4'10
0'75	1'4	6'0	1'5	4'00
2'07	4'0	17'1	4'1	4'17
2'11	3'9	16'7	4'1	4'07
0'85	1'6	6'9	1'7	4'06
2'04	4'0	17'1	4'0	4'28
2'92	5'2	22'3	5'7	3'91
2'18	4'4	18'9	4'3	4'40
1'57	3'0	12'9	3'1	4'16
3'10	5'7	24'4	6'1	4'00
				$4'12 \pm 0'14$

TABLA IV.4.2.5.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	Agua	$(17'2 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'12 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg^{-1})	M. 10^3 (g/cc)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg^{-1})
0'42	1'0	2'3	0'8	2'88
0'55	1'4	3'2	1'1	2'91
0'77	1'9	4'3	1'5	3'87
0'84	2'0	4'6	1'65	2'80
0'94	2'1	4'8	1'8	2'6
1'17	3'5	8'0	2'3	3'48
1'21	3'2	7'3	2'4	3'04
1'25	3'1	7'1	2'45	2'90
				$2'94 \pm 0'23$

TABLA IV.4.2.6.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	Agua	$(19'2 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'35 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'85	2'3	6'3	1'7	3'71
0'96	2'3	6'3	1'9	3'32
1'39	3'5	9'7	2'7	3'60
1'82	4'2	11'6	3'6	3'22
2'05	5'6	15'4	4'0	3'85
2'35	5'4	14'9	4'6	3'24
5'79	13'1	36'1	11'4	3'17
				$3'44 \pm 0'25$

TABLA IV.4.2.7.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	Agua	$(22'3 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'14 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M. 10^3 (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'49	1'6	3'7	1'0	3'70
0'75	2'6	6'1	1'5	4'07
0'95	3'4	7'9	1'9	4'16
0'96	3'4	7'9	1'9	4'16
0'85	2'8	6'5	1'7	3'82
1'45	5'0	11'6	2'8	4'14
				$4'03 \pm 0'18$

TABLA IV.4.2.8.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	Agua	$(29'7 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'63 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'70	2'3	7'6	1'4	5'43
0'72	2'5	8'3	1'4	5'93
0'78	2'6	8'6	1'5	5'73
0'82	2'6	8'3	1'6	5'20
1'20	4'3	14'3	2'4	5'96
1'75	5'8	19'3	3'4	5'68
				$5'65 \pm 0'27$

TABLA IV.4.2.9.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	Agua	$(34'6 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'55 \pm 0'5$
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/cm 3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'47	1'9	6'0	0'9	6'6
0'65	3'0	9'5	1'3	7'31
0'71	2'4	7'6	1'4	5'43
0'92	4'2	13.3	1'8	7'39
1'24	5'3	16'8	2'4	7'0
1'69	5'4	17'1	3'3	5'18
				$6'50 \pm 0'85$

TABLA IV.4.2.10.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	$5 \cdot 10^{-6} \text{M ClK}$	$(22.2 \pm 0.1)^\circ\text{C}$	2.95 ± 0.1
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
1.43	1.7	10.2	2.8	3.64
1.32	1.7	10.2	2.6	3.92
1.37	1.8	10.8	2.7	4.00
1.31	1.7	10.2	2.6	3.92
1.46	1.8	10.8	2.9	3.72
3.23	4.5	27.1	6.4	4.23
1.80	2.4	14.4	3.6	4.0
				3.9 ± 0.2

TABLA IV.4.2.11.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	$7 \cdot 10^{-6} \text{M ClK}$	$(22.3 \pm 1.1)^\circ\text{C}$	3.10 ± 0.1
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
1.24	1.4	8.9	2.4	3.71
1.25	1.4	8.9	2.4	3.71
1.63	2.0	12.7	3.2	3.97
1.65	2.0	12.7	3.2	3.97
1.71	2.1	13.3	3.4	3.91
2.53	2.5	15.8	5.0	3.16
				3.75 ± 0.3

TABLA IV.4.2.12

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	10^{-5}M ClK	$(23'2 \pm 0'1) ^\circ\text{C}$	$3'8 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'57	0'4	3'1	1'1	2'8
1'54	1'3	10'0	3'0	3'3
1'56	1'3	10'0	3'1	3'23
1'54	1'3	10'0	3'0	3'3
1'75	1'8	13'9	3'4	4'10
1'56	1'3	10'0	3'1	3'23
				$3'34 \pm 0'40$

TABLA IV.4.2.13.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	$5 \cdot 10^{-5} \text{M ClK}$	$(22'5 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$3'6 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
0'77	0'6	4'4	1'5	2'93
0'89	0'7	5'2	1'7	3'06
1'58	1'5	11'1	3'1	3'58
1'63	1'5	11'1	3'2	3'17
2'10	2'0	11'3	4'1	2'76
3'01	2'3	17'0	5'9	2'88
				$3'11 \pm 0'30$

TABLA IV.4.2.14.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μ	10^{-6} M Cl_2Ba	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'3 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
6'94	11'6	54'5	13'6	4'01
0'37	0'6	2'8	0'7	4'00
1'29	2'1	9'9	2'5	3'96
1'22	2'0	9'4	2'4	3'92
0'99	1'6	7'5	1'9	3'95
0'58	0'8	3'8	1'1	3'45
1'77	2'8	13'1	3'5	3'74
1'26	2'0	9'4	2'5	3'76
2'72	4'3	20'3	5'3	3'83
4'05	7'0	32'9	8'0	4'11
				$3'87 \pm 0'18$

TABLA IV.4.2.15.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$5 \cdot 10^{-6} \text{M Cl}_2\text{Ba}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$3'7 \pm 0'5$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
2'31	1'6	12'1	4'5	2'68
2'21	1'4	10'6	4'3	2'46
2'99	2'5	18'9	5'9	3'20
6'39	5'0	37'8	12'6	3'00
2'07	1'7	12'8	4'1	3'12
4'52	3'8	28'7	8'9	3'22
3'15	2'4	18'1	6'2	2'92
1'75	1'2	9'1	3'4	2'68
5'15	4'1	31'0	10'1	3'17
4'89	3'9	29'45	9'6	3'17
				$2'94 \pm 0'24$

TABLA IV.4.2.16.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$10^{-5} \text{M Cl}_2\text{Ba}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$4'8 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
3'09	1'1	10'8	6'1	1'77
3'24	1'2	11'8	6'4	1'84
1'39	0'6	5'9	2'7	2'20
4'49	2'0	19'6	8'8	2'23
3'47	1'3	12'7	6'8	1'97
1'97	0'8	7'8	3'9	2'00
1'33	0'5	4'9	2'6	1'98
2'99	1'0	9'8	5'9	1'66
5'90	2'4	23'5	11'6	2'03
2'45	0'9	8'8	4'6	1'91
				$1'95 \pm 0'17$

TABLA IV.4.2.17

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$5 \cdot 10^{-5} \text{M Cl}_2\text{Ba}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$5'7 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
4'18	1'3	15'1	8'2	1'84
1'83	0'5	5'8	3'6	1'61
5'50	1'4	16'3	10'8	1'51
3'36	0'9	10'5	6'6	1'60
4'99	1'2	14'0	9'8	1'43
1'90	0'5	5'8	3'7	1'57
3'45	0'9	10'5	6'8	1'54
				$1'59 \pm 0'12$

TABLA IV.4.2.18

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$10^{-6} \text{M Cl}_3\text{Al}$	(25'0 \pm 0'1)	1'9 \pm 0'1
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'27	0'4	1'6	0'5	3'20
0'88	1'2	4'65	1'7	2'74
1'56	2'0	7'8	3'1	2'52
2'35	3'6	14'0	4'6	3'04
4'35	6'6	25'6	8'5	3'01
1'39	1'8	7'0	2'7	2'60
1'36	1'8	7'0	2'7	2'60
1'63	2'2	8'5	3'2	2'66
3'75	5'6	2'7	7'4	2'93
6'95	10'6	41'1	13'6	3'02
				2'83 \pm 0'22

TABLA IV.4.2.19.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$5 \cdot 10^{-6} \text{M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$4'3 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
2'78	1'3	11'4	5'5	2'07
2'73	1'2	10'5	5'4	1'94
4'05	2'3	20'2	8'0	2'52
2'19	1'0	8'8	4'3	2'05
0'88	0'4	3'5	1'7	2'06
4'01	1'6	14'0	7'9	1'77
4'28	1'8	15'8	8'4	1'88
4'07	1'6	15'9	8'0	1'97
1'85	0'7	6'1	3'6	1'70
				$1'99 \pm 0'22$

TABLA IV.4.2.20

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$2 \cdot 10^{-6} \text{M Cl}_3\text{Al}$	$(2'4 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'4 \pm 0'1$
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$-L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/cm 3)	$-L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm 2 erg $^{-1}$)
1'43	1'1	5'4	2'8	1'93
1'67	1'4	6'9	3'3	2'09
1'05	0'9	4'4	2'1	2'10
1'22	1'0	4'9	2'4	2'04
1'60	1'3	6'4	3'1	2'16
2'01	1'6	7'8	3'9	2'00
2'52	2'0	9'8	4'95	1'98
2'62	2'1	10'3	5'1	2'02
3'65	2'9	14'2	7'1	2'00
0'75	0'6	2'9	1'5	1'93
				$2'01 \pm 0'06$

TABLA IV.2.21.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-200 μm	$10^{-5} \text{M } \text{Ca}_3\text{Al}_2$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$7'5 \pm 0'5$
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$-L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$-L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
3'13	1'1	16'8	6'1	2'75
2'96	0'9	13'8	5'8	2'38
3'20	1'0	15'3	6'3	2'13
4'08	1'3	19'9	8'0	2'50
4'28	1'4	21'4	8'4	2'55
1'97	0'6	9'2	3'9	2'35
1'85	0'6	9'2	3'6	2'55
5'15	1'7	26'0	10'1	2'57
4'63	1'5	23'0	9'1	2'53
2'75	0'9	13'8	5'4	2'55
				$2'52 \pm 0'11$

TABLA IV.4.2.22

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Pirex	150-100 μm	$5 \cdot 10^{-5} \text{M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1) ^\circ\text{C}$	24 ± 1
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$-L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$-L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
2'52	0'4	16'3	4'95	3'29
2'24	0'3	12'2	4'4	2'77
3'98	0'5	20'4	7'8	2'62
3'43	0'5	20'4	6'7	3'04
5'95	0'7	34'3	11'7	2'93
5'15	0'6	29'4	10'1	2'91
2'02	0'3	12'2	4'0	3'05
3'60	0'5	20'4	7'1	2'97
6'05	0'8	39'2	11'9	3'29
6'15	0'8	39'2	12'1	3'24
				$3'00 \pm 0'4$

TABLA IV.4.3.1.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'8 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'48	1'1	4'0	0'9	4'44
2'88	6'8	25'0	5'7	4'39
1'09	2'4	8'8	2'1	4'19
0'80	1'8	6'6	1'6	4'12
2'56	6'2	22'8	5'0	4'56
0'99	2'1	7'7	1'9	4'05
2'94	7'0	25'7	5'8	4'45
1'50	3'5	12'9	2'9	4'45
2'00	4'5	16'5	3'9	4'23
1'25	2'9	10'7	2'5	4'28
				$4'32 \pm 0'15$

TABLA IV.4.3.2.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(24.9 \pm 0.1)^\circ\text{C}$	2.9 ± 0.1
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M · 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
1.21	2.0	11.8	2.4	4.92
0.93	1.5	8.9	1.8	4.94
0.46	0.7	4.1	0.9	4.55
1.92	3.4	18.3	3.8	4.82
1.01	1.6	9.5	2.0	4.75
0.79	1.3	7.7	1.55	4.97
1.35	2.3	13.6	2.7	5.04
0.98	1.8	10.7	1.9	5.63
1.31	2.2	13.0	2.6	5.00
				4.96 ± 0.28

TABLA IV.4.3.3.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μ	Agua	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'7 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M.10 ³ (g/ cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
0'82	1'7	5'9	1'6	3'70
0'74	1'5	5'2	1'5	3'50
1'12	2'8	9'7	2'2	4'42
0'77	2'2	7'6	1'5	5'07
4'72	13'4	46'5	9'3	5'00
0'85	1'8	6'2	1'7	3'65
0'77	1'8	6'2	1'5	4'13
0'73	1'5	5'2	1'4	3'71
0'61	1'3	4'5	1'2	3'15
0'94	1'9	6'6	1'85	3'60
2'99	7'0	24'3	5'9	4'12
0'8	2'2	7'6	1'6	4'75
				$4'12 \pm 0'54$

TABLA IV.4.3.4.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	20-40 μm	Agua	(25'0 \pm 0'1) °C	5'4 \pm 0'1
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M. 10 ³ (g/ cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
3'21	2'8	30'9	6'3	4'90
1'34	1'0	11'0	2'6	4'23
5'04	4'9	54'0	9'9	5'45
1'17	0'8	8'8	2'3	3'83
3'90	3'5	38'6	7'7	5'01
1'79	1'5	16'5	3'5	4'71
2'46	1'9	21'0	4'8	4'37
0'89	0'6	6'6	1'75	1'75
1'51	1'2	13'2	3'0	4'40
2'90	2'5	27'6	5'7	4'84
				4'55 \pm 0'50

TABLA IV.4.3.5.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	60-40 μm	Agua	25'0 \pm 0'1	3'30 \pm 0'10
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M. 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
0'57	0'7	4'7	1'1	4'27
0'74	0'9	6'1	1'5	4'07
2'62	3'6	24'2	5'1	4'74
3'53	5'0	33'7	6'9	4'88
1'19	1'6	10'8	2'3	4'70
2'46	3'3	22'2	4'8	4'63
3'07	3'4	22'9	6'0	3'82
0'57	0'8	5'4	1'1	4'91
0'90	1'2	8'1	1'8	4'50
0'40	0'6	4'0	0'8	5'00
3'61	3'9	26'3	7'1	3'70
9'76	12'4	83'5	19'2	4'35
				4'46 \pm 0'41

TABLA IV.4.3.6.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	80-60 μm .	Agua	25'0 \pm 0'1	1'90 \pm 0'10
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M.10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
0'44	1'0	3'9	0'9	4'33
0'31	0'7	2'7	0'6	4'50
1'67	4'4	17'1	3'3	5'18
0'19	0'4	1'55	0'4	3'88
1'80	4'3	16'7	3'5	4'77
0'31	0'7	2'7	0'6	4'50
0'68	1'5	5'8	1'3	4'46
0'99	2'5	9'7	1'9	5'17
0'62	1'4	5'4	1'2	4'50
2'73	7'0	27'1	5'4	5'02
				4'18 \pm 0'38

TABLA IV.4.3.7.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	100-80 μm	Agua	25'0 \pm 0'1	1'8 \pm 0'1
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M.10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
0'38	0'8	2'9	0'7	4'14
0'59	1'2	4'4	1'2	3'67
0'31	0.5	2'9	0'5	4'80
3'5	7'3	26'8	6'9	3'88
3'33	8'2	30'1	6'5	4'63
5'24	10'4	38'2	10'3	3'71
0'81	1'7	6'2	1'6	3'90
3'48	7'4	27'2	6'8	4'00
0'88	1'9	7'0	1'7	4'12
1'03	2'2	8'1	2'0	4'05
8'92	17'6	64'7	17'6	3'7
				4'05 \pm 0'35

TABLA IV.4.3.8.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	100-150 μm	Agua	25'0 \pm 0'1	1'40 \pm 0'05
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M. 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
1'20	4'7	13'4	2'4	5'58
1'04	3'9	11'1	2'0	5'05
0'25	1'0	2'9	0'5	5'80
0'64	2'2	6'3	1'3	4'85
1'54	5'0	14'3	3'0	4'76
0'73	2'3	6'6	1'4	4'71
0'48	1'2	3'4	0'9	3'77
1'57	5'1	15'6	3'1	4'71
0'53	1'4	4'9	1'0	4'90
0'50	1'4	4'0	1'0	4'00
				4'84 \pm 0'63

TABLA IV.4.3.9.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(14'2 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'25 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M · 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
3'42	10'6	27'0	6'7	4'03
2'59	9'1	23'2	5'1	4'55
2'61	8'3	21'2	5'1	4'15
3'50	10'5	26'8	6'9	3'88
2'43	6'8	17'35	4'8	3'61
5'02	13'8	35'2	9'9	3'55
3'65	9'5	24'2	7'2	3'36
2'70	7'2	18'4	5'3	3'47
3'62	10'4	26'5	7'1	3'73
				$3'81 \pm 0'35$

TABLA IV.4.3.10

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(18'4 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'60 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M. 10^3 (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
1'06	2'7	8'8	2'1	4'19
0'74	2'0	6'5	1'5	4'33
1'09	2'7	8'8	2'1	4'19
1'25	3'4	11'1	2'5	4'44
0'82	2'1	6'9	1'6	4'31
0'70	1'6	5'2	1'4	3'71
0'53	1'2	3'9	1'0	3'90
0'70	1'6	5'2	1'4	3'75
0'54	1'0	3'3	1'1	3'00
0'69	1'6	5'2	1'4	3'75
				$3'95 \pm 0'41$

TABLA IV.4.3.11.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(20'2 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'60 \pm 0'05$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M.10 ³ (g/ cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
1'97	4'5	14'7	3'9	3'77
0'96	2'4	7'8	1'9	4'11
1'55	3'6	11'8	3'05	3'87
0'93	2'4	7'8	1'8	4'33
1'425	3'4	11'1	2'8	3'96
0'91	2'3	7'5	1'8	4'17
0'96	2'4	7'8	1'9	4'11
0'94	2'4	7'8	1'85	4'22
1'09	2'7	8'8	2'1	4'20
3'3	7'2	23'5	6'5	3'62
1'10	2'7	8'8	2'2	4'00
				$4'03 \pm 0'20$

300

TABLA IV.4.3.12.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(30'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'8 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M.10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
0'46	1'4	5'1	0'9	5'6
0'37	0'9	3'3	0'7	4'71
2'01	5'1	18'7	4'0	4'68
1'07	3'2	11'8	2'1	5'62
0'20	0'5	1'8	0'4	4'50
1'20	2'8	10'3	2'4	4'30
0'27	0'6	2'2	0'5	4'40
1'63	4'1	15'1	3'2	4'72
0'91	2'5	9'2	1'8	5'11
1'04	2'5	9'2	2'0	4'60
5'25	15'0	55'1	10'3	5'35
				$4'88 \pm 0'45$

TABLA IV.4.3.12.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	Agua	$(35'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'6 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M. 10^3 (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
1'47	2'6	13'8	2'9	4'76
4'32	10'5	55'7	8'5	6'55
2'56	4'6	24'4	5'0	4'88
5'17	10'2	54'1	10'1	5'35
2'24	4'2	22'3	4'4	5'07
0'94	1'8	9'6	1'85	5'19
1'57	2'3	12'2	3'1	3'94
2'38	4'8	25'5	4'7	5'42
2'40	4'7	25'0	4'7	5'32
				$5'16 \pm 0'65$

TABLA IV.4.3.13.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	10^{-6} M ClK	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'4 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/cm 3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm 2 erg $^{-1}$)
0'46	0'6	3'1	0'9	3'44
0'53	0'9	4'6	1'0	4'60
1'14	2'1	10'7	2'2	4'86
0'88	1'4	7'1	1'7	4'18
1'30	2'4	12'2	2'6	4'69
0'21	0'4	2'0	0'4	4'80
0'88	1'4	2'0	0'4	4'80
0'61	1'0	5'1	1'2	4'25
0'31	0'5	2'55	0'7	3'64
3'78	5'3	27'0	7'4	3'65
				$4'23 \pm 0'50$

TABLA IV.4.3.14.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	$2 \cdot 10^{-6} \text{ M ClK}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'7 \pm 1'8$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{ erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{ erg}^{-1}$)
0'70	1'5	5'5	1'4	3'93
0'64	1'4	5'1	1'3	3'92
3'17	5'5	20'2	6'2	3'26
0'94	1'9	7'0	1'85	3'78
0'62	1'3	4'8	1'2	4'00
0'80	1'7	6'2	1'6	3'88
1'10	2'7	9'9	2'2	4'50
1'70	3'9	14'3	3'3	4'33
1'14	2'6	9'5	2'2	4'32
1'33	2'9	10'6	2'6	4'08
1'07	2'6	9'5	2'1	4'52
				$4'05 \pm 0'35$

304

TABLA IV.4.3.15.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	$5 \cdot 10^{-6}$ M ClK	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$3'11 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm 3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm 2 erg $^{-1}$)
1'68	2'0	13'6	3'3	3'82
2'16	2'6	16'45	4'2	3'92
0'45	0'6	3'8	0'9	4'22
1'01	1'3	8'2	2'0	4'10
1'12	1'4	8'8	2'2	4'00
3'64	4'2	16'6	7'2	3'69
1'71	2'1	13'3	3'4	3'95
1'71	2'1	13'3	3'4	3'95
1'91	2'3	14'5	3'7	3'92
1'48	1'8	12'4	2'9	3'95
				$3'94 \pm 0'14$

TABLA IV.4.3.16

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	10^{-5} M ClK	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$3'8 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'54	0'5	3'9	1'1	3'54
0'74	0'7	5'4	1'4	3'86
2'08	1'7	13'2	4'0	3'30
0'42	0'4	3'1	0'8	3'88
0'88	0'8	6'2	1'7	3'65
1'55	1'4	10'9	3'05	3'57
2'06	2'0	15'5	4'05	3'83
1'70	1'8	14'0	3'3	4'24
0'90	0'9	7'0	1'8	3'89
4'54	4'2	32'6	8'9	3'66
				$3'74 \pm 0'24$

TABLA IV.4.3.17.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	$5 \cdot 10^{-5} \text{M ClK}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ \text{C}$	$10'0 \pm 0'5$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
1'28	0'4	8'2	2'5	3'88
2'05	0'6	12'2	4'0	3'05
2'38	0'6	12'2	4'7	2'60
2'45	0'6	12'2	4'8	2'54
1'15	0'3	6'1	2'3	2'65
2'46	0'7	14'3	4'8	2'98
2'46	0'6	12'2	4'8	2'54
10'11	3'7	75'5	19'9	3'79
4'55	1'6	32'7	9'0	3'63
2'95	1'0	20'4	5'8	3'52
				$3'06 \pm 0'45$

TABLA IV.4.3.18

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	$10^{-6} \text{Cl}_2\text{Ba}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$1'9 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M. 10^3 (g/ cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
0'26	0'5	1'9	0'5	3'8
0'75	1'5	5'8	1'5	3'9
0'19	0'4	1'55	0'4	3'8
2'48	5'2	20'2	4'9	4'12
1'15	2'2	8'5	2'3	3'7
0'98	1'8	7'0	1'9	3'68
1'74	2'9	11'2	3'4	3'29
0'51	0'8	3'1	1'0	3'10
2'55	5'0	19'4	5'0	3'8
1'54	3'2	12'4	3'0	4'13
				$3'75 \pm 0'3$

TABLA IV.4.3.19

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	$2 \cdot 10^{-6} \text{Cl}_2\text{Ba}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'9 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
0'59	0'4	4'0	1'2	3'33
0'98	1'0	5'9	1'9	3'11
1'57	2'1	12'4	3'1	4'00
1'58	2'1	12'4	3'1	4'00
1'46	2'0	11'8	2'9	4'07
1'04	1'0	5'9	2'0	2'95
0'62	0'7	4'1	1'2	3'42
0'58	0'4	4'0	1'1	3'64
2'19	2'5	14'8	4'3	3'44
1'50	2'1	12'4	2'95	4'20
				$3'62 \pm 0'41$

TABLA IV.4.3.20.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-100 μm	$5 \cdot 10^{-6} \text{M Cl}_2\text{Ba}$	$(25'0 \pm 1)'1)^\circ\text{C}$	$3'4 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
2'07	1'6	11'1	4'1	2'71
2'49	2'0	13'9	4'9	2'84
1'68	0'9	6'2	3'3	1'88
1'51	1'0	6'9	3'0	2'30
1'68	0'9	6'2	3'3	1'98
1'82	1'1	7'6	3'6	2'11
2'07	1'3	9'0	4'1	2'20
4'87	4'1	28'4	9'6	2'96
0'98	0'8	5'55	1'9	2'92
1'25	0'9	6'2	2'5	2'48
				$2'43 \pm 0'40$

TABLA IV.4.3.21.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-200 μm	10^{-5} M Cl_2 Ba	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$4'1 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/cm 3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm 2 erg $^{-1}$)
0'88	0'5	4'2	1'7	2'47
0'61	0'3	2'5	1'2	2'08
1'55	0'8	6'7	3'05	2'20
1'23	0'7	5'9	2'4	2'46
2'11	1'0	8'4	4'5	2'02
3'10	1'5	12'55	6'1	2'06
0'49	0'3	2'5	1'0	2'50
1'39	0'7	5'9	2'7	2'18
2'45	1'2	10'0	4'8	2'08
4'63	2'2	18'4	9'1	2'02
				$2'21 \pm 0'20$

TABLA IV.4.3.22.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	100-150 μm	$10^{-6} \text{M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'5 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{erg}^{-1}$)
0'25	0'2	1'0	0'5	2'00
1'82	1'9	9'7	3'6	2'70
0'21	0'2	1'0	0'4	2'50
1'40	1'4	7'1	2'8	2'54
0'64	0'7	3'6	1'3	2'77
1'65	1'3	6'6	3'2	2'06
0'53	0'5	2'55	1'0	2'55
1'60	1'6	8'2	3'1	2'65
1'01	1'0	5'1	2'0	2'55
1'90	2'1	10'7	3'7	2'89
				$2'5 \pm 0'27$

TABLA IV.4.3.23.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	100-150 μm	$2 \cdot 10^{-6} \text{ M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$2'9 \pm 0'1$
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M · 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
1'20	1'1	6'5	2'4	2'71
0'78	0'6	3'55	1'5	2'37
0'50	0'3	1'8	1'0	1'80
4'56	2'8	16'6	9'0	1'84
0'25	0'2	1'2	0'5	2'40
2'80	2'1	12'4	5'5	2'25
2'21	2'1	12'4	4'35	2'85
1'90	1'7	10'1	3'7	2'73
1'79	1'4	8'3	3'5	2'37
1'26	1'2	7'1	2'5	2'84
				$2'43 \pm 0'36$

TABLA IV.4.3.24.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-100 μm	$10^{-5} \text{M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1) ^\circ\text{C}$	$7'0 \pm 0'1$
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$-L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	M $\cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$-L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
1'43	0'5	7'1	2'8	2'5
1'96	0'7	10'0	3'9	2'56
1'74	0'6	8'6	3'4	2'53
1'26	0'4	5'7	2'5	2'28
0'95	0'3	4'3	1'9	2'26
1'53	0'5	7'1	3'0	2'37
2'03	0'7	10'0	4'0	2'50
3'15	1'2	17'1	6'2	2'76
1'26	0'4	5'7	2'5	2'28
4'05	1'6	22'9	8'0	2'86
				$2'49 \pm 0'20$

TABLA IV.4.3.25

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	150-100 μm	$5 \cdot 10^{-5} \text{ M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	21 ± 1
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$-L_{12} \cdot 10^{14}$ ($\text{A g cm}^{-1} \text{ erg}^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/cm^3)	$-L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($\text{A cm}^2 \text{ erg}^{-1}$)
2'44	0'4	17'1	4'8	3'56
1'26	0'2	8'6	2'5	3'44
2'49	0'4	17'1	4'9	3'49
1'82	0'3	12'9	3'6	3'58
3'07	0'5	21'4	6'0	3'57
4'28	0'7	30'0	8'4	3'57
5'50	0'9	38'6	10'8	3'57
7'32	1'2	51'4	14'4	3'57
6'11	1'0	42'9	12'0	3'58
5'24	0'9	38'6	10'3	3'75
				$3'57 \pm 0'07$

TABLA IV.4.3.26.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Cuarzo	100-150 μm	$5 \cdot 10^{-6} \text{ M Cl}_3\text{Al}$	$(25'0 \pm 0'1)^\circ\text{C}$	$4'6 \pm 0'1$
W (g)	$\Delta\phi_s$ (mV)	$-L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm^{-1} erg $^{-1}$)	$M \cdot 10^3$ (g/ cm^3)	$-L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm^2 erg $^{-1}$)
1'96	0'7	6'6	3'9	1'69
1'93	0'7	6'6	3'8	1'74
1'34	0'4	3'8	2'6	1'46
1'67	0'5	4'7	3'3	1'42
2'04	0'9	8'45	4'0	2'11
3'86	1'0	9'4	7'6	1'24
1'96	0'7	6'6	3'9	1'69
2'52	1'3	12'2	5'0	2'44
2'02	0'8	7'5	4'0	1'88
				$1'74 \pm 0'35$

TABLA IV.4.4.1.

MINERAL	GRANULOMETRIA	DISOLUCION	TEMPERATURA	$L_{11} \cdot 10^6 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
Fluorita	150-200 μm	Agua	25'0 \pm 0'1	5'1 \pm 0'5
W (g)	$-\Delta\phi_s$ (mV)	$L_{12} \cdot 10^{14}$ (A g cm ⁻¹ erg ⁻¹)	M · 10 ³ (g/cm ³)	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ (A cm ² erg ⁻¹)
1'11	0'5	5'2	2'2	2'36
1'21	0'6	6'2	2'4	2'59
1'54	0'8	8'3	3'0	2'77
1'84	1'0	10'4	3'6	2'89
0'86	0'4	4'1	1'7	2'41
0'99	0'6	6'1	2'0	3'05
1'25	0'6	6'1	2'5	2'41
1'30	0'8	8'2	2'6	3'15
				2'71 \pm 0'28

V DISCUSION DE RESULTADOS

V. DISCUSION DE RESULTADOS.

V.1. INTRODUCCION.

La discusión de los resultados experimentales que se presenta en este capítulo, se va a realizar siguiendo la lógica interna de la labor experimental realizada, es decir, se van a analizar conjuntamente los resultados obtenidos empleando un mismo tipo de célula, de forma que se unificará la discusión sobre el potencial de flujo y el flujo electroosmótico. A continuación se discutirán los resultados relacionados con el efecto electrocinético del potencial de sedimentación. Dentro de estos dos grandes bloques, la discusión se ordenará recogiendo los tópicos o aspectos fundamentales que planteamos en este trabajo. El esquema, en resumen, es:

- A) Discusión de los resultados obtenidos mediante los métodos de medida del potencial de flujo y del flujo electroosmótico.
- Análisis de la reproducibilidad en las determinaciones experimentales, y su influencia sobre el valor de los coeficientes fenomenológicos

- Análisis sobre la isotropía del diafragma poroso.
 - Influencia que sobre los coeficientes fenomenológicos ejerce la conformación del diafragma poroso:
 - espesor (l) del diafragma.
 - tamaño de las partículas (R) que lo forman.
 - Sobre la verificación de las relaciones de reciprocidad de Onsager.
 - Dependencia de los coeficientes fenomenológicos con la composición de mezclas binarias.
 - Dependencia del intervalo de linealidad de las relaciones fenomenológicas con el valor de la constante dieléctrica del medio.
 - Influencia de la conformación del diafragma sobre los coeficientes fenomenológicos L_{122} y L_{112} .
 - Obtención del rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos -potencial de flujo y electroósmosis.
- B) Discusión de los resultados obtenidos mediante el método de medida del potencial de sedimentación:
- Determinación del coeficiente electrocinético L_{12} .
 - Obtención de un coeficiente electrocinético de carácter

intensivo (L_{12}/M).

-Variación de L_{12}/M con el tamaño de las partículas que sedimentan.

-Efecto de los electrolitos inorgánicos sobre el valor de L_{12}/M .

-Variación de L_{12}/M con la temperatura.

V.2.-ANÁLISIS DE LOS COEFICIENTES FENOMENOLÓGICOS OBTENIDOS
MEDIANTE LOS MÉTODOS DE MEDIDA DEL POTENCIAL DE FLUJO Y
EL FLUJO ELECTROSMÓTICO.

V.2.1.-ALGUNAS CUESTIONES DE INTERÉS GENERAL RELACIONADAS
CON LA DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE FLUJO.

Los valores de la presión utilizada para generar el potencial de flujo, en experiencias diseñadas con el fin de determinar el coeficiente electrocinético L_{21} , -LORENZ (1952), BLOKHRA y PARMAR (1977), SRIVASTAVA y ABRAHAM (1977) -no suelen superar los 3 cm de mercurio. Las presiones aplicadas en el presente trabajo alcanzan valores de hasta 20 cm de Hg., tratando de esta manera de obtener posibles relaciones electrocinéticas no-lineales. Sin embargo, y a la vista del alto valor del coeficiente de correlación lineal r y a la alta significación de los coeficientes de ajuste obtenidos cuando a los puntos experimentales se les ajusta una línea recta, aceptamos que la relación que liga a $\Delta\phi_f$ con ΔP es una línea recta. Este resultado confirma las recientes conclusiones de HORN y ONODA (1977), los cuales encontraron que, aunque el flujo de líquido sea no-lineal, la relación que se obtiene entre $\Delta\phi_f$ e ΔP , cuando fluye agua a través de un lecho poroso formado con partículas

de sílice fundida, es una relación lineal.

En las gráficas de $\Delta\phi_f$ vs. ΔP que presentamos en el capítulo IV, se observa que las ordenadas en el origen (b) de las rectas de ajuste correspondientes toman valores distintos de cero. Así, en la Tabla IV.1.1.1. se relacionan las ordenadas en el origen de las tres rectas resultantes al ajustar los valores de $\Delta\phi_f$ vs. ΔP para tres diafragmas de igual conformación. En la bibliografía sobre el tema, pueden encontrarse numerosas citas en las que se da cuenta del mismo hecho, aunque, como han puesto de manifiesto recientemente BALL y FUERSTENAU (1973), no parece haber unanimidad de criterios en cuanto a las causas que lo justifican.

Así, SMITH y REYERSON (1943), trabajando con geles metalizados con níquel y disoluciones de nitrato de níquel, observaron, usando electrodos perforados de oro, que las líneas rectas $\Delta\phi_f$ vs. ΔP no pasaban por el origen.

BULL (1935) utilizando un capilar de vidrio Pirex a través del cual se hacía fluir una disolución de $\text{CNa } 10^{-4} \text{ M}$ en equilibrio con aquel, observó que, aunque la relación era lineal entre el potencial de flujo y la presión, las líneas rectas parecían tener un valor finito de la ordenada

en el origen, tanto si se empleaban electrodos de platino como si se empleaban electrodos de calomelanos.

En 1945, JONES y WOOD estudiaron los potenciales de flujo de la sílice en contacto con disoluciones de cloruro potásico. Los electrodos eran de Ag/ClAg y observaron que el valor medio de $\Delta\phi_f/\Delta P$ en una dirección era ligeramente diferente del correspondiente en la dirección opuesta. Ellos atribuyeron este hecho a "una asimetría, presumiblemente debida a ligeras diferencias en los potenciales de los electrodos usados".

RUTGERS y DE SMET (1952) llevaron a cabo medidas de potencial de flujo y electroósmosis con vidrio Jena en disoluciones de baja constante dieléctrica, observando que, aunque en las experiencias de electroósmosis se podía obtener un flujo aceptable, el potencial zeta calculado dependía, para varias disoluciones del voltaje aplicado.

PRAVDIC y MIRNIK (1958), utilizando electrodos de Ag/AgI, realizaron medidas con un diafragma de cuarzo, observando que las gráficas $\Delta\phi_f$ vs. ΔP eran líneas rectas, pero que no pasaban por el origen y variaban para cada diafragma. Estos autores utilizan la pendiente para el cálculo del potencial

zeta.

En 1959 ZUCKER admitía que el movimiento con respecto a los electrodos de una disolución de electrolitos puede producir una diferencia de potencial apreciable en aquellos electrodos. Asociando este fenómeno al llamado "efecto moto-eléctrico", que explica la diferencia entre la fuerza electromotriz del electrodo cuando la disolución de electrolito se mueve con respecto (f.e.m. dinámica) a él, y la f.e.m. estática. De esta manera ZUCKER explicaba la "asimetría" entre los electrodos de medida en el dispositivo de potencial de flujo.

HUNTER y ALEXANDER (1962) durante la realización de medidas del potencial de flujo en varios diafragmas, observaron la existencia de una diferencia de potencial grande (hasta 200 mV), que persistía cuando se anulaba el flujo de líquido. Realizaron un fuerte tratamiento químico a los electrodos de Pt que usaban, y el potencial de polarización casi desapareció. Sin embargo, las rectas no pasaban por el origen.

En conclusión cabe pensar, que estos efectos en los electrodos se han encontrado tanto en electrodos de Pt como en los de Au, Ag/ClAg, Ag/Ag y calomelanos.



En un reciente trabajo de KORPI y DE BRUYN (1972) se mantiene la tesis de que esos elevados valores en las ordenadas en el origen se deben a la utilización de electrodos polarizables, tales como los de Pt, citándose los trabajos de ROSS Y SHAIN (1956), que atribuyen estos potenciales de polarización a la formación o disolución de una capa de óxido de Pt, y de ANSON y LINGAME (1957), que demostraron que tales películas en los electrodos de Pt, existían, y que estaban constituidas por PtO y PtO₂.

Generalmente, para tener en cuenta el efecto del potencial de polarización de los electrodos, se resta -con su signo- al valor total medido de $\Delta\phi_f$. Sin embargo, como puntualizan KORPI y DE BRUYN, esta corrección no tiene en cuenta que el potencial de polarización cambia con el tiempo e incluso con la dirección del flujo.

En el trabajo de HORN y ONODA (1977) las rectas no pasan por el origen, demostrándose que es la polarización de los electrodos y no la falta de linealidad del flujo de líquido, la razón de aquel suceso.

En las gráficas de $\Delta\phi_f$ vs. ΔP , presentadas en esta Memoria, se observa en numerosas ocasiones que las ordenadas en el

origen son significativas. Sin embargo, este hecho no tiene gran trascendencia en la determinación del coeficiente electrocinético L_{21} , ya que es la pendiente de estas representaciones el parámetro necesario para su cálculo.

V.2.2.-ANÁLISIS DE LA REPRODUCIBILIDAD OBTENIDA EN LAS EXPERIENCIAS DE MEDIDA DEL POTENCIAL DE FLUJO.

En las Tablas IV.1.1.1., IV.1.3.1., IV.1.5.1., IV.1.7.1., se muestran los valores obtenidos de los coeficientes L_{21} y L_{22} para tres diafragmas de igual conformación, es decir, de igual espesor $l=1.50$ cm y tamaño de las partículas $R=150-200$ μm ; de esta forma podemos observar la dispersión entre los coeficientes que, en teoría, deben ser iguales para cada sistema respectivo. Esta dispersión, en la mayoría de los casos es del mismo orden de valor que el error obtenido en la determinación de cada coeficiente.

Generalmente, otros autores (RASTOGI-1966-, SRIVASTAVA-1977-) han encontrado que, con el sistema Pirex sinterizado-agua se obtiene una baja reproducibilidad en las medidas electrocinéticas que con él se realizan. En la Tabla IV.1.1.1. puede verse que el coeficiente L_{21} es prácticamente el mismo para

los tres diafragmas utilizados. Para mostrar ésto más claramente, se han representado en la Fig. IV.1.1.1. los valores de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP y la poca diferencia existente entre las pendientes de las tres rectas no indican que el coeficiente L_{21} es significativamente el mismo para los tres diafragmas. Sin embargo y teniendo en cuenta que las pendientes de aquellas rectas son iguales a L_{21}/L_{22} , pequeñas variaciones en el coeficiente L_{22} pueden explicar el por qué aquellas rectas no se superponen unas sobre otras. Para comprobar si esta era la razón, hemos representado (Fig. IV.1.1.6.) los valores de I_f (corriente de flujo) obtenidos al dividir $\Delta\phi_f$ por la resistencia eléctrica del diafragma, en función del ΔP aplicado. Se observa en la gráfica de la Fig. IV.1.1.6. que, efectivamente, se trata de una sólo recta cuya pendiente es precisamente el coeficiente L_{21} .

Las pequeñas diferencias existentes entre los tres valores de L_{22} se deben a que la conductividad del agua empleada en cada una de las experiencias ($\lambda_1=1.75 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2=1.35 \cdot 10^{-6}$, y $\lambda_3=1.60 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eran ligeramente diferentes en cada caso.

La expresión analítica que liga a I_f con ΔP es:

$$\vec{l}_f = -(0'235 \pm 0'001) \cdot 10^{-6} \Delta P - (0'24 \pm 0'13) \cdot 10^{-6}$$

con un coeficiente de correlación lineal $r = -0'9949$, siendo la muestra de tamaño $n = 38$ y el estadístico de prueba,

$$F_{37,1} = 3532'4, \text{ para un } \alpha = 0'02$$

Para el sentido de paso del líquido de izquierda a derecha:

$$\vec{l}_f = (0'242 \pm 0'001) \cdot 10^{-6} \Delta P + (0'17 \pm 0'11) \cdot 10^{-6}$$

con un coeficiente de correlación lineal $r = 0'9968$ para una muestra de tamaño $n = 38$ y un estadístico $F_{37,1} = 5619'6$ con un $\alpha = 0'01$.

Realizando el correspondiente cambio de unidades se obtiene, a partir de las pendientes de las rectas anteriores, que:

$$\vec{L}_{21} = (1'76 \pm 0'03) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{sV}$$

$$\vec{L}_{21} = (1'81 \pm 0'03) \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{sV}.$$

Estos coeficientes, obtenidos mediante las tres series de medidas realizadas coinciden, dentro del margen de error, con cada uno de los coeficientes L_{21} obtenidos individualmente.

Los únicos resultados de los coeficientes fenomenológicos L_{22} y L_{21} -para el sistema Pirex-agua- que se citan en la

bibliografía se deben a SRIVASTAVA y ABRAHAM (1976), dando los valores de $L_{22}=7.14 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ y $L_{21}=3.28 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{sV}$ que, como puede observarse, son del mismo orden de valor que los presentados en esta Memoria. Las diferencias hay que buscarlas por una parte, en el diferente tratamiento térmico y químico aplicado a ambos vidrios y por otra, a las temperaturas tan diferentes en que se realizan las experiencias; SRIVASTAVA y ABRAHAM (1976) trabajaron a una temperatura de 40°C , mientras que los resultados presentados en esta Memoria se obtuvieron a una temperatura próxima a los 20°C . Todos estos factores hacen que, presumiblemente, el disco de vidrio sinterizado utilizado por aquellos investigadores y el diafragma poroso empleado en este trabajo, tengan un poro con unas características geométricas y eléctricas bastantes diferentes y, como ya sabemos, los coeficientes L_{ik} son funciones muy sensibles de aquellas características.

En un trabajo posterior, SRIVASTAVA y col. (1977) empleando el mismo sistema, es decir, Pirex-agua e idéntico vidrio sinterizado (porosidad G-4), dan los valores de $L_{22}=5.50 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ y $L_{21}=11.03 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{sV}$. La dispersión existente entre los coeficientes obtenidos por los mismo autores prueba la sensibilidad de los coeficientes fenomenológicos

ante ligeros cambios en la conformación del tabique de vidrio sinterizado, y la falta de reproducibilidad de aquellos resultados.

En la Tabla IV.1.3.1. pueden observarse los valores de L_{22} y L_{21} para el sistema Pirex-metanol. Los tres diafragmas tienen igual conformación y la dispersión entre los coeficientes es un poco mayor que para el sistema anterior, aunque no llega nunca a superar un 15 % del valor medio obtenido con los tres diafragmas.

La gráfica de la Figura IV.1.3.1. presenta la dependencia de $\Delta\phi_f$ con ΔP , pudiendo observarse que las pendientes de las rectas de regresión son casi idénticas, y las pequeñas diferencias que existen son debidas a los valores algo diferentes del coeficiente L_{22} .

Los valores que se encuentran en la bibliografía para el sistema Pirex-metanol utilizando discos de vidrio sinterizado (porosidad G-4), se deben a:

INVESTIGADORES	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)	L_{22} (Ω^{-1})	t °C
RASTOGI y col.	0'40	$6'02 \cdot 10^{-3}$	35
(1970)	0'34	$7'04 \cdot 10^{-3}$	35
	0'52	$4'61 \cdot 10^{-3}$	35
SRIVASTAVA y ABRAHAM	6'25	$5'24 \cdot 10^{-5}$	40
(1976)			
SRIVASTAVA y col.	6'29	$2'50 \cdot 10^{-5}$	40
(1977)			

La dispersión referida a la media de los tres valores presentados por RASTOGI supone un 43%, y sorprende el alto valor encontrado por este investigador para el coeficiente L_{22} . En cuanto a los resultados de SRIVASTAVA, mientras que los dos coeficientes L_{21} se parecen bastante, resulta que uno de los coeficientes L_{22} es el doble que el otro. Todo lo anterior es aún más llamativo cuando se observa que todos los discos de vidrio Pirex sinterizado tienen la misma porosidad G-4, y sólo cabe pensar que la causa de estas dispersiones es la poca idoneidad de estos discos de fabricación industrial, para obtener valores reproducibles en las medidas

de estos efectos electrocinéticos.

Nuestros resultados presentan una reproducibilidad muy superior a la obtenida por RASTOGI y col. así como por SRIVASTAVA y col. quienes utilizan discos de vidrio Pirex sinterizado como elemento poroso y metanol como líquido permeante. Parece, por tanto, evidente que la porosidad de aquellos discos, es demasiado diferente como para utilizarlos en una investigación que trata de conseguir hasta parámetros de segundo orden, y aún mayores por parte de RASTOGI y col.

En la Tabla IV.1.5.1. se recogen los tres valores de L_{21} y L_{22} obtenidos en diafragmas de igual conformación para el sistema Pirex-etanol. La reproducibilidad obtenida con este sistema en las medidas del potencial de flujo permite afirmar que los valores determinados para el coeficiente L_{21} están dentro del margen de error asociado a cada coeficiente. La dispersión entre los valores de L_{21} supone sólo un 7% de la media de los tres coeficientes L_{21} .

La gráfica de la Figura IV.1.5.1. presenta las tres rectas de regresión obtenidas al ajustar los puntos experimentales de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP , la pequeña diferencia entre las

pendientes da una idea gráfica de la casi coincidencia entre los valores obtenidos de L_{21} .

La dispersión que se encuentra entre los coeficientes L_{22} para cada diafragma, se encuentra también dentro del error con que se determinan estos coeficientes.

No se encuentra en la bibliografía existente sobre la determinación de coeficientes electrocinéticos (L_{21}) ningún trabajo que estudie el sistema Pirex-etanol. La razón de esta escasez de trabajos referidos a dicho sistema es, probablemente, el bajo valor del cociente D/η (ver Tabla III.1), lo cual dificulta la medida del potencial de flujo, sobre todo, cuando se aplican presiones pequeñas.

La Tabla IV.1.7.1. nos muestra los valores obtenidos del coeficiente L_{21} con tres diafragmas de igual conformación para el sistema Pirex-alcohol isopropílico. En este caso la dispersión entre los valores de L_{21} es incluso inferior a los errores con que se determinan aquellos coeficientes, pues suponen únicamente un 2% del valor medio de los tres coeficientes.

Las diferencias que se observan entre los valores de L_{22} se

deben a pequeñas variaciones en la conductividad eléctrica del alcohol isopropílico utilizado en las experiencias ($\lambda_1=0.08 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2=0.10 \cdot 10^{-6}$ y $\lambda_3=0.12 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La gráfica de la Figura IV.1.7.1. presenta las tres rectas de regresión resultantes de ajustar los puntos de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP para los tres diafragmas de igual conformación. Puede observarse que las tres rectas casi se superponen, resultando así, que las pendientes (L_{21}/L_{22}) son prácticamente iguales.

Tampoco se encuentra en la bibliografía relacionada con la determinación del coeficiente electrocinético L_{21} ningún trabajo con el sistema Pirex-alcohol isopropílico. La relación D/η para dicho alcohol es la más pequeña (ver Tabla III. 4.) de cuantas se dan en este trabajo; consecuentemente la medida del potencial de flujo debería de resultar más difícil; sin embargo, y dado que el alcohol isopropílico posee una conductividad eléctrica muy pequeña, los potenciales que se generan al pasar este alcohol a través del diafragma poroso, son los más grandes (¡hasta 15 voltios!). Por contra, y como puede verse en la Tabla IV.1.7.1., los valores obtenidos para el coeficiente L_{22} , son los más pequeños.

V.2.3.-ANÁLISIS SOBRE LA ISOTROPIA DEL DIAFRAGMA POROSO.

El objetivo que tiene medir el potencial de flujo para los dos sentidos posibles de paso del líquido a través del diafragma poroso, es poder analizar la isotropía de aquel. Una vez obtenidos los coeficientes L_{21} y L_{21} , su disparidad o identidad nos informa sobre la anisotropía o, isotropía, que denominaremos electrocinética, por referirse al coeficiente electrocinético L_{21} , del diafragma poroso.

En la Tabla IV.1.1.1. puede verse para los tres diafragmas de igual conformación del sistema Pirex-agua, la semejanza entre los coeficientes L_{21} obtenidos para cada sentido de paso. Incluso en muchos casos la diferencia entre aquellos dos coeficientes es menor que el error con que se ve afectada la determinación de L_{21} . La gráfica de la Figura IV.1.1.5 indica cómo al presentar los valores de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP , las dos rectas son significativamente iguales, indicando con ello que el sentido de paso del líquido no influye en el valor del coeficiente electrocinético L_{21} . La Tabla IV.1.1.2. nos indica cómo, al trabajar con partículas de distinto tamaño, también se obtienen coeficientes L_{21} iguales -dentro del margen de error- en los dos sentidos.

La Tabla IV.1.1.3. nos muestra cómo al variar el espesor del diafragma, se llega a la misma conclusión anterior, es decir, el valor de L_{21} no depende del sentido con que el líquido atraviese el diafragma poroso.

Para el sistema Fluorita-agua, puede verse en la Tabla IV.1.2.1 y en la gráfica de la Figura IV.1.2.3, se comprueba también que el coeficiente L_{21} no depende del sentido de paso del líquido a través del diafragma. Cuando se varía el espesor del diafragma como puede verse en la Tabla IV.1.2.2., se sigue manteniendo la constancia de L_{21} con respecto al sentido de paso.

Para el sistema Pirex-metanol, como puede verse en la Tabla IV.1.3.1. y en la gráfica de la Figura IV.1.3.4., el coeficiente L_{21} tampoco varía significativamente con el sentido de paso del líquido. La variación del espesor o del tamaño de las partículas que forman el diafragma no cambia para nada la conclusión anterior (Ver Tablas IV.1.3.2. y IV.1.3.3.). Si el líquido que fluye a través del diafragma es una mezcla binaria (metanol-agua, en este caso) el coeficiente L_{21} sigue teniendo la misma propiedad (ver Tabla IV.1.4.1.) que en los casos anteriores, es decir, es independiente del sentido de paso del líquido.

Para el sistema Pirex-etanol y Pirex-etanol-agua (Ver Tablas IV.1.5.1., IV.1.5.2., IV.1.5.3. y IV.1.6.1.) se observa también que el coeficiente L_{21} es independiente del sentido de paso del líquido. La gráfica de la Figura IV.1.5.3. nos muestra cómo las rectas resultantes al ajustar los puntos experimentales de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP aplicado, no se observa ninguna diferencia apreciable entre la recta que ajusta los valores de $\Delta\phi_f$ obtenidos cuando el líquido iba de derecha a izquierda o en sentido contrario.

El signo menos que acompaña al coeficiente L_{21} indica que el sentido de paso del líquido era de izquierda a derecha; el signo más indica que el sentido de paso para la obtención de este coeficiente era de derecha a izquierda.

Los sistemas Pirex-alcohol isopropílico y Pirex-isopropílico-agua tampoco son excepciones en lo que se refiere a la independencia de L_{21} respecto al sentido de paso del líquido (ver Tablas IV.1.7.1., IV.1.7.2., IV.1.7.3. y IV.1.8.1.). La gráfica de la Figura IV.1.7.3. muestra la independencia de $\Delta\phi_f$ en función de ΔP aplicado para los dos sentidos, como para los otros sistemas la coincidencia de una recta sobre la otra es una prueba más de lo que afirmábamos anteriormente.

Para el sistema Fluorita-acetona, con un diafragma poroso de 1.50 cm y partículas de $150-200$ μm se observa que el coeficiente L_{21} es, también para este sistema, independiente del sentido de paso del líquido.

La independencia del coeficiente electrocinético L_{21} con el sentido en que atraviesa el líquido el diafragma poroso nos suministra una información fundamental a la hora de fijar el carácter tensorial de los coeficientes de acoplamiento o mütuos. Los diafragmas porosos utilizados son, "electrocinéticamente isótropos", lo cual, teniendo en cuenta el principio de Curie ("EN UN MEDIO ISÓTROPO NO PUEDE HABER ACOPLAMIENTO ENTRE FUERZAS Y FLUJOS GENERALIZADOS DE DISTINTO CARÁCTER TENSORIAL") nos permite afirmar que los coeficientes L_{21} y L_{12} son escalares, ya que los flujos J e I son vectores al igual que los gradientes de presión y de tensión eléctrica aplicados.

Generalmente, tratándose de tabiques o diafragmas formados con partículas de mineral, éstos tienen carácter isótropo. Sin embargo, RASTOGI y col. en 1970 trabajando con un diafragma poroso formado con cuarzo pulverizado de 125 μm , y un espesor de 1.10 cm, siendo el radio medio medio del poro

en este diafragma del orden de 10^{-3} cm , encontraron que los coeficientes de acoplamiento L_{12} y L_{21} eran sensiblemente distintos según fuera el sentido de paso del líquido. Después de realizar una amplia discusión sobre el carácter tensorial de los coeficientes de acoplamiento de primero y segundo orden, éstos autores llegan a la conclusión, que no por breve es menos sorprendente, de que "la asimetría de la membrana puede deberse a la existencia de una capa no uniforme de Araldite que se utilizó para fijar la membrana de cuarzo. Esto haría que la membrana fuera no-homogénea y asimétrica".

La existencia de membranas anisótropas es frecuente en los sistemas biológicos, en donde puede por tanto, haber acoplamiento entre fenómenos de diferente carácter tensorial, p.e. un flujo de materia con la afinidad de una reacción química.

V.2.4.-ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA QUE EJERCE LA CONFORMACION DEL DIAFRAGMA SOBRE EL VALOR DEL COEFICIENTE FENOMENOLOGICO L_{22} .

El coeficiente fenomenológica L_{22} es la inversa de la resistencia eléctrica del diafragma poroso. Las grandes discrepancias que se observan en la determinación del coeficiente L_{22} ,

por parte de otros autores (ver apartado V.2.2.) hace pensar que, tal vez, la conformación del diafragma poroso pueda ejercer una influencia diferente de la que lógicamente cabía esperar, es decir, que el coeficiente L_{22} sea mayor en los diafragmas de menor espesor y viceversa. A continuación analizaremos la influencia de la conformación del diafragma sobre el valor del coeficiente L_{22} .

En la Tabla IV.1.1.2. se presentan los valores del coeficiente L_{22} para el sistema Pirex-agua y diafragmas de igual espesor. Las variaciones que se observan entre aquellos valores se deben a la diferencia existente entre las conductividades del agua en los tres casos, así: $\lambda_1=1.35 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2=1.40 \cdot 10^{-6}$ y $\lambda_3=2.0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Un valor más bajo de la conductividad del líquido se traduce en un coeficiente L_{22} más pequeño, y viceversa.

La correspondencia entre el espesor del diafragma y ^{el} valor del coeficiente L_{22} se puede observar en la Tabla IV.1.1.3. Si fijamos como valor de referencia el coeficiente L_{22} del diafragma de 0.50 cm de espesor, encontramos que para 1.00 cm el coeficiente L_{22} es justamente la mitad, y el de 1.50 cm es 0.39 veces cuando debía de ser 0.33. Las conductividades del líquido

eran, respectivamente: $2^{\circ}0.10^{-6}$, $1^{\circ}40.10^{-6}$ y $1^{\circ}35.10^{-6}$
 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La Tabla IV.1.1.4. presenta los valores del coeficiente L_{22} para diafragmas de $0^{\circ}50 \text{ cm}$ de espesor y tamaño de las partículas variable. El valor más bajo de L_{22} para el tamaño $300-500 \mu\text{m}$ se debe a un valor de λ (conductividad del líquido) para el agua más pequeña.

Para el sistema Fluorita-agua, y dado el carácter semisoluble de aquella, se observa que los coeficientes L_{22} para este sistema son sensiblemente superiores a los del sistema Pírex-agua.

La disolución de una pequeña parte de la fluorita, al pasar el líquido a su través, motiva una elevación en la conductividad de aquel y, consecuentemente, del coeficiente L_{22} . La Tabla IV.1.2.1. recoge los valores de L_{22} para diafragmas de igual espesor siendo variable el tamaño de las partículas; los valores de λ son, respectivamente: $\lambda_1=26^{\circ}0.10^{-6}$, $\lambda_2=21^{\circ}0.10^{-6}$ y $\lambda_3=21^{\circ}0.10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La Tabla IV.1.2.2. nos permite observar cómo varía el coe-

ficiente L_{22} con el espesor del diafragma. Las conductividades (λ) del líquido eran, respectivamente: $26^{\circ}0 \cdot 10^{-6}$, $16^{\circ}0 \cdot 10^{-6}$ y $14^{\circ}0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; conductividades que explican por qué, si fijamos como valor de referencia el L_{22} correspondiente a $0^{\circ}50 \text{ cm}$, el coeficiente L_{22} para un diafragma de $1^{\circ}00 \text{ cm}$ es $0^{\circ}58$ veces el anterior en lugar de ser $0^{\circ}50$; y el coeficiente L_{22} para $1^{\circ}50 \text{ cm}$ es $0^{\circ}41$ veces cuando debería de ser $0^{\circ}33$ veces el L_{22} para un diafragma de 0.50 cm .

Para el sistema Pirex-metanol, la Tabla IV.1.3.2. nos muestra los valores del coeficiente L_{22} para diafragmas de espesor $1^{\circ}50 \text{ cm}$ y partículas de tamaño variable. El valor ligeramente superior de L_{22} para el diafragma de partículas cuyo tamaño está comprendido entre $250-300 \mu\text{m}$, se explica considerando que la λ del metanol resultó ser ligeramente superior, así: $\lambda_1 = 1^{\circ}25 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2 = 1^{\circ}50 \cdot 10^{-6}$ y $\lambda_3 = 1^{\circ}35 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Para diafragmas de espesor variable y partículas de tamaño constante ($150-200 \mu\text{m}$) la Tabla IV.1.3.3. nos presenta los valores de L_{22} para el sistema Pirex-metanol. La relación L_{22} -espesor l es casi perfecta. Si fijamos como valor unidad del L_{22} del diafragma de $0^{\circ}50 \text{ cm}$ de espesor, para $1^{\circ}00 \text{ cm}$ el coeficiente L_{22} es $0^{\circ}49$ veces el anterior cuando tenía que

ser 0'50 veces, y el de 1'50 cm. es 0'33 veces como resulta de la proporción entre los espesores.

Para el sistema Pirex-etanol la Tabla IV.1.5.2. nos muestra cómo varía el coeficiente L_{22} cuando se modifica el tamaño de las partículas. Para 250-300 μm se observa un valor de L_{22} más pequeño, la conductividad del etanol en este caso era $0'35 \cdot 10^{-6}$, mientras que en los otros dos casos oscilaba entre $0'45-0'55 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La Tabla IV.1.5.3. nos presenta los valores de L_{22} en función del espesor del diafragma. En este caso se observa que las conductividades en cada oportunidad son algo diferentes, resultando: $\lambda_1=0'55 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2=0'25 \cdot 10^{-6}$, y $\lambda_3=0'45 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Estas variaciones justifican la poca correspondencia obtenida entre L_{22} y el espesor del diafragma.

Para el sistema Pirex-alcohol isopropílico resulta, como puede verse en la Tabla IV.1.7.2., que el coeficiente L_{22} no depende del tamaño de las partículas que forman el diafragma debiéndose, como en los otros casos, las pequeñas variaciones en los valores de L_{22} a diferencias en la conductividad del líquido.

La Tabla IV.1.7.3. nos muestra los valores de L_{22} para diafragmas de espesor variable. Para el diafragma de 1'00 cm. su coeficiente L_{22} es igual a 0'56 veces el coeficiente L_{22} del diafragma de 0'50 cm. Para 1'50 cm de espesor la relación es 0'40 en lugar de 0'33.

El sistema Fluorita-metanol presenta unos valores de L_{22} muy parecidos a los obtenidos por el sistema Pírex-metanol, estando ello de acuerdo con el hecho de que la disolución de Fluorita-metanol es menos acusada que en medio acuoso. La Tabla IV.1.9.1. nos muestra los valores de L_{22} para diafragmas de espesor fijo, y partículas de tamaño variable. Las conductividades del metanol en estos casos eran: $\lambda_1=1'30 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_2=1'45 \cdot 10^{-6}$ y $\lambda_3=1'35 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; a la vista de estos datos se comprende fácilmente por qué el diafragma de partículas cuyo tamaño es 250-300 μm tiene un coeficiente L_{22} algo superior a los otros dos. La Tabla IV.1.9.2. muestra, para este sistema, cómo varía el coeficiente L_{22} con el espesor del diafragma. Considerando como valor de referencia el coeficiente correspondiente al diafragma de 0'50 cm de espesor resulta que: el L_{22} de 1'00 cm es 0'50 veces, el de 1'50 cm es 0'33 veces y el de 2'00 cm es 0'22 veces en lugar de 0'25. La correspondencia obtenida para este sistema entre L_{22}

y l es por tanto muy satisfactoria.

Podemos concluir, por tanto, que la dependencia de L_{22} con la longitud del diafragma y el tamaño de las partículas está, en general, bien definida.

V.2.5.-ANÁLISIS SOBRE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE MEZCLAS BINARIAS EN EL VALOR DEL COEFICIENTE L_{22} .

Las mezclas binarias que se han utilizado son: metanol-agua, etanol-agua y, alcohol isopropílico-agua, siendo el sustrato sólido de vidrio Pyrex.

La Tabla IV.1.4.1. nos muestra los valores de L_{22} para el sistema Pyrex-metanol-agua en función de la fracción molar de metanol. Como se deduce de ella, la relación entre L_{22} y X_M es no-lineal, pudiéndose afirmar, con un riesgo igual a 0.047, que los coeficientes de ajuste del polinomio de segundo orden son significativos. La razón de este tipo de dependencia podría deberse, de acuerdo con SRIVASTAVA y col. (1977), a las modificaciones estructurales que tienen lugar en el metanol acuoso debida a la existencia de puentes de hidrógeno.

La gráfica de la Figura IV.1.4.2. nos muestra la variación de L_{22} con X_M . La progresiva disminución de la conductancia eléctrica del sistema es evidente si se tiene en cuenta que la conductividad específica del metanol es casi tres veces más pequeña que la medida para el agua.

Para el sistema Pirex-etanol-agua los valores de L_{22} para cada X_E se muestran en la Tabla IV.1.6.1. Para este sistema la expresión analítica que relaciona los valores de L_{22} en función de X_E es un polinomio de segundo orden, siendo sus coeficientes de ajuste significativos con un riesgo del 0'047. Puesto que la relación que liga a la constante dieléctrica de la mezcla binaria con la fracción molar de X_E es significativamente lineal, hay que pensar que son otros factores, probablemente también los enlaces por puentes de hidrógeno, los causantes de la no-linealidad en la relación entre L_{22} y X_E .

La figura IV.1.6.1. nos muestra gráficamente la variación de L_{22} con X_E . No existe en la bibliografía ninguna referencia de trabajos que hayan utilizado este sistema. Igual ocurre con las mezclas binarias alcohol isopropílico-agua, con las cuales, la disminución de L_{22} con X_{ISO} es, la más pronunciada de los

tres casos estudiados. Si tenemos en cuenta que la conductividad del alcohol isopropílico es mucho más baja que la del metanol o etanol, tenemos así la explicación de esa rápida disminución.

Gráficamente puede verse la dependencia de L_{22} con X_{150} en la Figura IV.1.8.1. La función analítica que relaciona los valores de L_{22} con la X_{150} es un polinomio de segundo orden, mostrándose de nuevo que la no-linealidad es debida a cambios estructurales en el isopropílico al establecer puentes de hidrógeno como ocurría en los otros casos. Debemos hacer constar que la linealidad en la dependencia de la constante dieléctrica con la composición en la mezcla binaria alcohol isopropílico-agua se ha supuesto a la vista de los datos recogidos con 1-Propanol (SPIVEY y col., 1967), ya que no hemos encontrado ningún trabajo que nos proporcionase las constantes dieléctricas de las mezclas agua-2 propanol.

En resumen, la secuencia metanol-etanol-alcohol isopropílico determina en los valores del coeficiente L_{22} una disminución gradual como consecuencia lógica de que también es esa, la secuencia que sigue el valor de la conductividad de esos alcoholes.

V.2.6.-ALGUNAS CUESTIONES DE INTERES GENERAL RELACIONADAS
CON LAS EXPERIENCIAS DE MEDIDA DEL FLUJO DE VOLUMEN,
HIDRODINAMICO Y ELECTROOSMOTICO, Y DE LA PRESION
ELECTROOSMOTICA.

- A) El método dinámico e indirecto de medida del flujo electroosmótico que se ha utilizado en este trabajo nos informa , como puede verse en la ecuación 11.88 de la suma de los coeficientes L_{12} y $L_{112} \cdot \Delta P$. Por esta razón y dado que, aunque la tensión eléctrica aplicada $\Delta \phi$ esté dentro del intervalo en el que las ecuaciones fenomenológicas son lineales, el coeficiente L_{112} puede ser significativo, y esta es la razón por la que se ha obtenido sistemáticamente .
- B) Como puede verse en la Tabla IV.3.5.1. el valor del coeficiente L_{12} para el sistema Pirex-etanol es el mismo, dentro del margen de error, para los tres métodos de medida utilizados, es decir, el método indirecto, la medida de presiones electroosmóticas, y el método directo. Las diferencias que se observan entre los valores del coeficiente fenomenológico L_{122} son, sin embargo, más significativas. Si tenemos en cuenta que en el método indirecto el flujo electroosmótico se opone al hidrodinámico, la diferencia entre el coeficiente L_{122} obtenido por este método y el determinado según el directo, parece.

reforzar la teoría existente (RASTOGI, 1969) de que la no-linealidad de estos procesos -para valores suficientemente altos de la fuerza generalizada, en este caso, la diferencia de potencial eléctrico-, es debida a la interacción entre el flujo hidrodinámico, que se produce por el centro del capilar, y el flujo electroosmótico, que tiene lugar junto a las paredes del capilar.

El valor de L_{122} obtenido mediante medidas de presión electroosmótica está afectado por el carácter no estacionario de los valores medidos de presión electroosmótica. Como ya explicamos en III.2.3.2., el tiempo necesario para que se alcance el regimen estacionario en los valores de presión electroosmótica es tan elevado para nuestro sistema, que hace imposible su medida real, sin que se vea afectada la reproducibilidad de las medidas.

C) En otro orden de cosas, es importante hacer notar que, en las TABlas donde se muestran los valores de los coeficientes L_{12} , el signo menos que aparece, es consecuencia de la forma en que se aplicó la diferencia de potencial eléctrico, y por tanto, del sentido en que se produce el flujo electroosmótico, es decir, opuesto al flujo hidrodinámico provocado por la diferencia de presión hidrostática, ΔP , aplicada.

D) Es frecuente que las gráficas de $J_{\Delta\phi=0}$ vs. ΔP , cuya pendiente nos informa del valor del coeficiente L_{11} -permeabilidad hidrodinámica- tengan una ordenada en el origen significativa. De otra forma, se puede obtener un flujo de volumen apreciable cuando la presión aparente aplicada es cero. Si se extrapola la recta de regresión hasta el punto de corte con el eje de abscisas, se obtiene un valor de ΔP que sería el responsable de la existencia de la ordenada en el origen. El valor de este ΔP , que habría que añadir a todos los valores, obtenidos mediante la simple lectura de altura de la columna líquida, hay que interpretarlo como debido al efecto de sobrepresión de curvatura en la formación de la burbuja de aire que sale por el interior del frasco de Mariotte. Como ejemplo damos el ΔP , cuando $J_{\Delta\phi=0}=0$, obtenido para un diafragma de 1'50 cm de espesor y partículas de 250-300 μm (ver TABLA IV.2.1.2) y siendo agua el líquido permeante, resulta que: $\Delta P=40'2 \text{ N/m}^2$, mientras que la sobrepresión de curvatura es $\Delta P_c=2 \sigma/r=38'3 \text{ N/m}^2$, donde σ es la tensión superficial del agua y r el radio del tubo interior. Para el metanol esa sobrepresión de curvatura es 11'9 N/m^2 , para el etanol es 11'7 N/m^2 , para el alcohol isopropílico resulta ser 11'4 N/m^2 , y para la acetona es 12'5 N/m^2 .

V.2.7.-ANÁLISIS DE LA REPRODUCIBILIDAD EN LAS MEDIDAS DE

$J_{\Delta\phi=0}$. INFLUENCIA SOBRE EL VALOR DEL COEFICIENTE L_{11} .

En la Tabla IV.2.1.1. puede observarse cómo la dispersión entre los tres valores de L_{11} correspondientes al sistema Pirex-agua y a diafragmas de igual conformación, es decir, espesor de 1'50 cm y tamaño de las partículas entre 150-200 μm , es del mismo orden de valor que el error con que se determinan cada L_{11} . La dispersión, es decir, la diferencia entre el L_{11} mayor y el menor es igual a un 2% de la media obtenida con los tres valores de L_{11} . Como puede observarse, por el alto valor del coeficiente de correlación lineal y la alta significación de los coeficientes de ajuste lineales, así como del estadístico que informa de la bondad del ajuste, puede afirmarse con un riesgo de sólo el 2'5% que la relación que une a $J_{\Delta\phi=0}$ con ΔP es lineal en el intervalo de presiones aplicadas, es decir, el coeficiente cuadrático en ΔP , L_{111} no es significativo. Se cumple, por tanto, la Ley de Poiseuille (ecuación II. 47) que relaciona el flujo de volumen con el ΔP aplicado. La gráfica de la Figura IV.2.1.1. muestra la dos rectas de ajuste de los puntos experimentales de $J_{\Delta\phi=0}$ vs. ΔP para los dos sentidos de paso del líquido.

Los valores del coeficiente L_{11} para el sistema Pirex-agua que se reúnen en la bibliografía existente sobre el tema se refieren, todos ellos, a discos de vidrio Pirex sinterizado.

AUTORES	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)
Srivastava y col. (1976).....	0'14
Srivastava y col. (1977).....	0'14
Rastogi y Jha (1976).....	0'16

Confrontando los resultados anteriores para el coeficiente L_{11} , y los presentados en esta Memoria, se observa claramente que los diafragmas porosos que se han empleado aquí son bastante más permeables que los discos de vidrio sinterizado. De esta forma se evita la inercia inicial propia de los sistemas poco permeables y causa, por otra parte, de errores en la medida del flujo electrosmótico (Rastogi, 1969).

La Tabla IV.2.3.1. presenta los valores de L_{11} para diafragmas de igual conformación en el sistema Pirex-metanol. Puede observarse que la dispersión entre los valores de L_{11} es del mismo

orden de valor que el error cometido en la determinación de cada uno de ellos. Esta dispersión supone un 2% de la media obtenida con los tres valores anteriores de L_{11} .

La gráfica de la Figura IV.2.3.1. muestra todos los valores de $J_{\Delta\phi=0}$ vs. ΔP conseguidos en las tres series de medidas; la pendiente de dicha recta es igual $(5'33 \pm 0'03) \cdot 10^{-10} \text{ m}^5/\text{Ns}$, valor que -dentro del margen de error- coincide con cada uno de los coeficientes L_{11} obtenidos individualmente.

Los valores de L_{11} -para el sistema Pirex-metanol- que se encuentran en la bibliografía:

AUTORES	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m^5/Ns)
SRIVASTAVA y col. (1976).....	0'51
SRIVASTAVA y col. (1977).....	0'51
SINGH y col. (1977).....	650 (sic)

Existe otra referencia sobre el tema de BLOKHRA y col. (1967), pero las unidades que se dan para el coeficiente L_{11} son incorrectas. De nuevo se observa que los coeficientes L_{11} presen-

tados en esta Memoria son mayores que los que se citan en la bibliografía salvo el anormalmente elevado valor de SINGH y col.

Puesto que la dispersión de los coeficientes L_{11} presentados en esta Memoria es muy pequeña, no se analizará la reproducibilidad de las medidas en los demás sistemas, ya que no hay ninguna razón para pensar que la dispersión sea mayor.

V.2.8.-ANÁLISIS SOBRE LA ISOTROPIA DEL DIAFRAGMA POROSO EN RELACION A LA PERMEABILIDAD HIDRODINAMICA- L_{11} .

Como puede verse en la Tabla IV.2.1.1., para el sistema Pirex-agua y utilizando un diafragma poroso de 1'50 cm de espesor y unas partículas de tamaño comprendido entre 150-200 μm , la diferencia existente entre los coeficientes L_{11} para cada sentido de paso del líquido a través del diafragma es del mismo orden de magnitud que el error cometido en la determinación de L_{11} . Podemos concluir por tanto, que el coeficiente L_{11} no depende del sentido de paso del líquido.

El otro sistema en el que hemos estudiado la posible isotropía del diafragma, es el de Fluorita-agua. En la Tabla IV.2.2.2 se muestra para un diafragma de espesor 1'50 cm y tamaño de

las partículas de 150-200 μm , los valores que toma L_{11} cuando se hace pasar el líquido en los dos sentidos; como puede observarse la diferencia entre los dos coeficientes está dentro del error que se comete en la determinación del coeficiente L_{11} .

La no dependencia del coeficiente L_{11} con el sentido de paso del líquido a través del diafragma poroso nos lleva a la conclusión de que éste es "hidrodinámicamente isótropo", y por tanto el coeficiente L_{11} es un escalar. Por otra parte, las membranas pueden clasificarse según sea su organización capilar (KEDEM y KATCHALSKY, 1963) en membranas de estructura en serie o en paralelo. La no dependencia de L_{11} con la dirección de la fuerza (ΔP) demuestra que nuestro diafragma tiene una estructura capilar en paralelo, este resultado coincide con el encontrado por RASTOGI (1969), utilizando discos de vidrio sinterizado.

V.2.9.-INFLUENCIA DE LA CONFORMACION DEL DIAFRAGMA POROSO SOBRE EL COEFICIENTE L_{11} .

Los diafragmas porosos que se presentan en esta Memoria para cada sistema quedan caracterizados por dos variables: el espesor (1) y el tamaño de las partículas que lo forman (R).

Al coeficiente L_{11} se le ha denominado permeabilidad hidrodinámica, aunque otros autores lo nombran de distinta forma; así BLOKHRA y col. (1967) dicen que "está relacionado con la permeabilidad del líquido"; RASTOGI y JHA (1966) "permeabilidad ordinaria"; LORENZ (1953) lo llama simplemente "permeabilidad"; COOKE (1955) "conductancia hidrodinámica"; TOMBALAKIAN (1968) "resistencia hidrodinámica"; GYARMATI y SANDOR (1966) "conductividad hidrodinámica".

Como puede verse en la ecuación (II. 48) el coeficiente L_{11} obtenido, comparando la Ley de Poiseuille con la relación fenomenológica entre el flujo a tensión cero $J_{\Delta\phi=0}$ y el ΔP aplicado, es directamente proporcional al número de capilares (n) y a la cuarta potencia del radio del capilar, e inversamente proporcional a la longitud de aquél.

La TABla IV.2.1.1. muestra los valores de L_{11} para el sistema Pírex-agua y diafragmas de 1'50 cm. de espesor y partículas de distintos tamaños. Teniendo en cuenta los radios estimados de los poros (ver IV.1.1.) si el coeficiente L_{11} para las partículas de tamaño entre 150-200 μm fuese uno, y supuestos los demás parámetros que influyen en el valor de L_{11} constantes, el coeficiente L_{11} para el diafragma formado con partículas de

250-300 μm debería ser 3'9, y el de 300-500 μm , 9'65 veces el primero. En la realidad, como puede verse en la Tabla IV.2.1.2. los valores relativos obtenidos valen prácticamente 2 y 3 veces el primero, respectivamente. Es evidente que al aumentar el radio del poro aumenta el valor del coeficiente L_{11} ; sin embargo, no lo hace en la misma cuantía que prevee la teoría. Las razones de estas discrepancias hay que buscarlas en una doble dirección; por una parte, es muy probable que los demás parámetros que intervienen en la ecuación (II. 48) no sean exactamente los mismos para los tres diafragmas de la TABLA IV.2.1.2.; en especial, es difícil que el número n de capilares coincida. Por otra parte, los electrodos de Pt que limitan al diafragma poroso (con perforaciones entre 0'15-0'25 mm.) actúan como un amortiguador de las variaciones del flujo. La gráfica de la Figura IV.2.1.1 presenta la variación de $J_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP para los casos anteriores.

La TABLA IV.2.1.4. nos muestra para un espesor de 0.50 cm., cómo varía L_{11} en función del tamaño de las partículas que forman el diafragma. Fijando como 1 el valor del coeficiente L_{11} para el diafragma de 150-200 μm , resulta que el de 250-300 μm es 1'35 veces el anterior, y el de 300-500 μm 2'17 veces. La desviación respecto de los valores teóricos es ahora, aún

mayor que en el caso en que el espesor era 1'50 cm. Por esta razón y por otras que se expondrán en el apartado referente al flujo electroosmótico, se ha considerado como espesor más adecuado para su utilización en este tipo de experiencias, el de 1'50 cm.

La variación del coeficiente L_{11} con el espesor del diafragma puede verse en la Tabla IV.2.1.3 y en la gráfica de la Figura IV.2.1. 2 .

Según la ecuación anteriormente citada, si el coeficiente L_{11} para el diafragma de 0'50 cm fuese 1, para el de 1'00 cm debe ser 0'50 veces y el de 1'50 cm debe ser 0'33 veces el primero. En la práctica resultan los valores relativos 0'66 y 0.43 veces, respectivamente. Las desviaciones respecto de los valores teóricos, en este caso, no son tan acusadas.

En la Tabla IV.2.2.1 se presentan los valores obtenidos de L_{11} por el sistema Fluorita-agua para diafragmas de espesor $l=1'50$ cm y partículas de distinto tamaño. Si tenemos en cuenta los radios de los poros estimados mediante la ecuación II.131. y que se presentan en el apartado IV.1.2., se obtiene que, teóricamente, el coeficiente L_{11} del diafragma

formado por partículas de 250-300 μm debe ser 1'81 veces el L_{11} del diafragma de partículas 150-200 μm , y el de 300-500 μm , 3'41 veces el anterior. En la práctica se encuentran los valores relativos de 1'46 y 1'85 veces, respectivamente. Las razones de estas discrepancias son las mismas que se expusieron anteriormente, poniéndose de manifiesto, nuevamente, la clara desventaja de utilizar diafragmas con mayor tamaño de grano.

Es interesante destacar cómo los coeficientes L_{11} del sistema Fluorita-agua son, para las mismas circunstancias, algo inferiores al del sistema Pírex-agua; el carácter semisoluble de la fluorita hace que sus aristas estén más desgastadas y las partículas se compactan mejor, disminuyendo así algo la permeabilidad.

La variación del coeficiente L_{11} para el sistema Fluorita-agua con el espesor del diafragma se puede observar en la Tabla IV.2.2.2. También aquí los coeficientes L_{11} son algo inferiores a los del sistema Pírex-agua.

Para el sistema Pírex-metanol, la Tabla IV.2.3.2. nos muestra cómo aumenta el valor del coeficiente L_{11} cuando el tamaño de

las partículas, y por tanto el radio del poro, aumenta. Puede observarse que el valor máximo del ΔP aplicado ha de ser cada vez menor para los diafragmas formados con partículas mayores; al ser mayor el coeficiente L_{11} , la permeabilidad del diafragma es también mayor y, por tanto, para unos determinados valores de presión aplicada, el flujo de volumen a $\Delta\phi=0$ es tan grande que se afecta apreciablemente la reproducibilidad de las medidas experimentales. La gráfica de la Figura IV.2.3.2 muestra cómo la pendiente de las rectas de regresión de $J_{\Delta\phi=0}$ en función de ΔP es mayor para los diafragmas formados con partículas de tamaño mayor, de acuerdo con lo anteriormente expuesto.

La Tabla IV.2.3.3 presenta los valores obtenidos del coeficiente L_{11} para el sistema anterior y con diafragmas de espesor variable. Como resulta de la ecuación II.48, el coeficiente L_{11} mayor debe de ser el de espesor más pequeño, como así resulta, y la relación entre ellos debe ser 1 para el de 0.50 cm, 0.5 para el de 1 cm, y 0.33 para el de 1.50 cm. En la práctica resultan los valores relativos de 0.60 y 0.48, respectivamente, lo cual, como en otras ocasiones, permite contrastar la verosimilitud de la interpretación dada, sobre la base de la ecuación de Poiseuille, a la influencia de la conformación del tabique poroso. Es importante

observar que el $\Delta P_{J=0}$ obtenido de las rectas de regresión presentadas en la Figura IV.2.3.3 es no nulo, y los valores son, respectivamente, 40¹2, 62¹4 y 61¹4 N/m² que en parte son debidos a la sobrepresión de curvatura en la formación de las burbujas de aire que salen por el interior del frasco de Mariotte.

La Tabla IV.2.5.1 nos muestra los valores de L_{11} obtenidos para diafragmas de igual espesor $l=1^150$ cm y partículas de distinto tamaño. Como puede observarse el coeficiente L_{11} se hace mayor, conforme el tamaño de las partículas, y por tanto el radio del poro aumenta. Es importante destacar que en la Gráfica de la Figura IV.2.5.1 que presenta los valores de $J_{\Delta\phi=0}$ vs. ΔP para los tres diafragmas el valor de ΔP cuando $J=0$ se corresponden bastante bien con los valores calculados de la sobrepresión de curvatura (ver V.2.2.), es decir, 13¹4, 14¹6 y 28¹3 N/m² respectivamente.

La TABla IV.2.5.2. presenta los valores de L_{11} para el sistema anterior cuando se varía el espesor del diafragma. De la misma forma que hemos hecho con los otros sistemas, si tenemos en cuenta la ecuación 11.48, la relación entre los distintos L_{11} debe ser: 0¹50 cm de espesor, 1; 1¹00 cm

0⁵, 1⁵⁰ cm , 0³³; en la práctica resultan los valores relativos 0⁶³ y 0⁴³ veces el valor del coeficiente L_{11} para el diafragma de espesor 0⁵⁰ cm , respectivamente.

Las abscisas ΔP para $J=0$, como puede verse en la gráfica de la Figura IV.2.5.2. resultan ser muy próximas a la sobrepresión de curvatura del alcohol, es decir: 13⁴, 21⁶ y 14⁷ respectivamente.

La Tabla IV.2.7.1 nos muestra los valores de L_{11} para el sistema Pirex-alcohol isopropílico para diafragmas cuyas partículas tienen un tamaño diferente, resultando que, como en los demás casos, el coeficiente L_{11} es mayor para aquellos diafragmas con partículas de tamaño, y por tanto, tamaño de poro, mayor. La gráfica de la figura IV.2.7.1. nos presenta la dependencia de $J_{\Delta\phi=0}$ con ΔP para los diafragmas anteriores.

La sobrepresión de curvatura en el alcohol isopropílico es 11⁴ N/m² , y las abscisas ΔP cuando $J=0$ son: 10⁰, 12⁷ y 14⁴, respectivamente; parece, por tanto, evidente que éstos valores de presión se deben a las causas ya expuestas de formación de la burbuja de aire dentro del tubo interior del

frasco de Mariotte.

La Tabla IV.2.7.2 muestra los valores de L_{11} para diafragmas de espesor variable. Como puede observarse, y de acuerdo con la ecuación 11.48, el coeficiente L_{11} es mayor para los diafragmas de espesor menor, y viceversa. Los valores del coeficiente L_{11} relativos al que toma el diafragma de espesor 0'50 cm son, 0'68 y 0'42 respectivamente, para los diafragmas de espesor 1'00 cm y 1'50 cm.

La gráfica de la Figura IV.2.7.2. presenta la dependencia de $J_{\Delta\phi=0}$ con el ΔP aplicado, observándose la misma secuencia anterior entre las pendientes de las rectas de regresión. Las abscisas ΔP , cuando $J=0$, resultan ser: 10'0, 14'7 y 9'5 N/m^2 coincidiendo bastante bien con el valor de 11'4 N/m^2 de sobre-presión de curvatura.

La Tabla IV.2.9.1 nos presenta los coeficientes L_{11} obtenidos para el sistema Fluorita-metanol, con diafragmas de igual espesor y tamaño de las partículas variable. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el sistema Pírex-metanol (Tabla IV.2.3.2) se observa que en los dos primeros casos los coeficientes son muy parecidos, mientras que el último es

para el sistema Fluorita-metanol.

La gráfica de la Figura IV.2.9.1 nos muestra la dependencia de $J_{\Delta\phi=0}$ con el ΔP aplicado, para los tres diafragmas anteriores. Puede observarse que la pendiente, que es justamente igual al coeficiente L_{11} muestra la tendencia expuesta anteriormente.

La Tabla IV.2.9.2 nos presenta los valores de L_{11} obtenidos para el sistema anterior cuando se varía el espesor del diafragma. Los valores que se obtienen de los coeficientes L_{11} , relativos al valor que toma cuando el diafragma es de 0'50 cm de espesor, son 0'95, 0'79 y 0'61 respectivamente, para diafragmas de espesor 1'00 cm, 1'50 cm. y 2'00 cm. La gráfica de la Figura IV.2.9.2 nos muestra la dependencia de $J_{\Delta\phi=0}$ con el ΔP aplicado; los valores de la abscisa cuando $J=0$ valen: 23'0, 26'1, 40'9, 17'3 N/m² y, salvo el tercero, se aproximan bastante al valor de sobrepresión de curvatura para el metanol (ver apartado V.2.2.).

La Tabla IV.2.10.1 nos presenta el valor de L_{11} obtenido para el sistema Fluorita-acetona.

V.2.10.-INFLUENCIA DE LA VISCOSIDAD DEL MEDIO LIQUIDO SOBRE EL COEFICIENTE FENOMENOLOGICO L_{11} .

Como ya se ha dicho, del análisis de la ecuación 11.48., que relaciona el coeficiente L_{11} con los parámetros definidos en la Ley de Poiseuille, se observa que el coeficiente anterior es inversamente proporcional a la viscosidad absoluta del líquido. Por tanto, además de ^{por} la conformación del diafragma ((n)-número de capilares, (l)-longitud de aquellos y radio del poro-(r)), el coeficiente propio L_{11} se ve afectado por el valor que posee la viscosidad del medio líquido. A continuación vamos a relacionar, para los sistemas empleados, el valor del coeficiente L_{11} con la viscosidad del líquido.

En la Tabla III.1, presentábamos los valores de la constante dieléctrica D, y la viscosidad absoluta η ; recordemos ahora los valores de η , e introduzcamos la fluidez ϕ definida como la inversa de η , para los distintos líquidos utilizados.

LIQUIDO	$\eta \cdot 10^2$ (poise)	Φ (poise) ⁻¹
ACETONA	0'337	296'7
METANOL	0'623	160'5
AGUA	1'139	87'8
ETANOL	1'200	83'3
ISOPROPILICO	2'86	35'0

Vamos a considerar, para cada sistema, sólo el diafragma de espesor 1'50 cm , formado con partículas cuyo tamaño está comprendido entre 150-200 μm

SISTEMA	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m ⁵ /Ns)	Φ (poise) ⁻¹
PIREX-METANOL	5'45±0'05	160'5
PIREX-AGUA	2'82±0'02	87'8
PIREX-ETANOL	2'54±0'04	83'3
PIREX-ISOPROPILICO	1'70±0'01	35'0

Como puede observarse en la Tabla anterior, existe una relación directa entre el valor de ϕ y el de L_{11} . Veamos a continuación de una forma cuantitativa esa relación. Para ello, puesto que las características estructurales de los diafragmas utilizados son idénticas, en principio debe ser el valor correspondiente de ϕ el que determine la pauta en el cambio del coeficiente de permeabilidad, L_{11} . En efecto, comprobaremos que ésto es así, si un cambio en el valor de ϕ (al cambiar de líquido permeante) determina un cambio semejante en el valor del coeficiente L_{11} . Pues bien, si fijamos para el sistema Pirex-metanol el valor de ϕ_M y $(L_{11})_M$ iguales a la unidad, se obtiene que para el sistema Pirex-agua, ϕ_A es igual a 0'55 veces ϕ_M , y $(L_{11})_A$ es igual a 0'52 veces $(L_{11})_M$. Para el sistema Pirex-etanol resulta que, ϕ_E es igual a 0'52 veces ϕ_M y $(L_{11})_E$ es 0'47 veces $(L_{11})_M$. Por último para el sistema Pirex-alcohol isopropílico que se obtiene que ϕ_{ISO} es 0'22 veces ϕ_M y $(L_{11})_{ISO}$ es 0'31 veces $(L_{11})_M$. Se observa, por tanto que las diferencias existentes entre la permeabilidad hidrodinámica de los distintos sistemas, para una conformación dada de diafragmas, se deben exclusivamente a los diferentes valores de la fluidez que tiene cada líquido permeante.

SISTEMA	$L_{11} \cdot 10^{10}$ (m ⁵ /Ns)	ϕ (poise) ⁻¹
FLUORITA-ACETONA	11 ⁴² ±0 ¹⁵	296 ⁷
FLUORITA-METANOL	5 ⁶³ ±0 ⁰⁶	160 ⁵
FLUORITA-AGUA	2 ⁷¹ ±0 ⁰¹	87 ⁸

De la misma forma, cuando es la Fluorita el elemento utilizado para formar el diafragma, si fijamos como valor unidad la ϕ de la acetona y la permeabilidad hidrodinámica L_{11} del sistema Fluorita-acetona, resulta que la fluidez del metanol ϕ_M es 0⁵⁴ veces ϕ_{Ac} y el $(L_{11})_M$ es 0⁴⁹ $(L_{11})_{Ac}$. Para el sistema Fluorita-agua, su fluidez resulta ser 0³⁰ veces la de la acetona y el $(L_{11})_A$ es 0²⁴ veces $(L_{11})_{Ac}$. Por lo tanto, la conclusión para este caso es idéntica a la anterior; es la fluidez del medio líquido empleado, la responsable de los distintos valores que se obtienen para la permeabilidad hidrodinámica L_{11} .

V.2.11.-ANÁLISIS DEL COEFICIENTE L_{11} PARA MEZCLAS BINARIAS DE COMPOSICIÓN VARIABLE.

Las mezclas binarias que se han preparado son: Metanol-agua

Etanol-agua y alcohol isopropílico-agua. El diafragma utilizado es el de espesor 1'50 cm y partículas de un tamaño comprendido entre 150-200 μm

Si observamos la ecuación (II. 48.) vemos que el efecto de la composición de la mezcla binaria sobre el valor del coeficiente L_{11} , únicamente puede deberse al parámetro relacionado con el líquido, puesto que los demás parámetros dependen sólo de la conformación del diafragma, es decir, ni el número de capilares (n) ni el radio del poro (r), ni la longitud de aquellos (l) deben verse afectados por el hecho de que líquido permeante sea una mezcla binaria. Debe ser, por tanto, la viscosidad absoluta de la mezcla binaria quien determine la variación de L_{11} con la composición de aquella.

Comenzaremos por el sistema Pirex-metanol-agua. La Tabla IV.2.4.1 nos presenta los valores obtenidos de L_{11} para cada una de las mezclas binarias de metanol y agua preparadas. La Figura IV.2.4.1 nos muestra gráficamente la variación de los valores experimentales de L_{11} con la fracción molar de metanol (X_M); como puede observarse es una rama parabólica la curva que ajusta estos puntos experimentales, situándose el mínimo valor del coeficiente L_{11} en la fracción molar $X_M=0'31$. En la

misma figura se ha representado el valor de la fluidez, (inversa de la viscosidad absoluta de la mezcla, a la temperatura de las experiencias), para cada uno de los valores de X_M . Puede observarse que los puntos se ajustan a un polinomio de segundo orden con un riesgo menor del 0'01. El mínimo valor de la fluidez se sitúa para una mezcla binaria cuya $X_M=0'23$. Es evidente, por tanto, que la variación de L_{11} con X_M viene determinada por la forma en que varía la viscosidad absoluta de la mezcla binaria con la fracción molar de metanol.

En 1977 SRIVASTAVA y col., encontraron que la dependencia de L_{11} con la fracción molar de metanol para una mezcla binaria Metanol-agua que fluye a través de un disco de vidrio Pirex sinterizado, es lineal; resultando que:

$$L_{11} = (L_{11})_M X_M + (L_{11})_A X_A$$

Según estos autores esta dependencia es consistente con el modelo friccional de SPIEGLER (1958). SPIEGLER, en 1958, analizó los procesos de transporte en membranas iónicas introduciendo como hipótesis fundamental que: el equilibrio dinámico en el transporte de iones a través de la membrana se establece cuando las fuerzas termodinámicas generalizadas (eléctricas, de presión y osmótica) son equilibradas por

las fuerzas de fricción, encontrándose por último que los procesos de transporte causados por aquellas fuerzas pueden describirse en función de las concentraciones en volumen de los iones, del agua, del sólido y de ciertos "coeficientes de fricción" entre estos componentes.

Ya en la introducción del trabajo, SPIEGLER afirma que este modelo molecular es particularmente idóneo para las membranas cambiadoras de iones tales como las de polimetilacrilato y poliestiren-sulfónicas. Más adelante, este autor asegura que la aplicación cuantitativa de este modelo a materiales con poros macroscópicos, p. ej., capilares de vidrio, no es práctica por cuanto este medio contiene sólo una cantidad relativamente pequeña de contra-iones por unidad de volumen, que no puede ser determinada con exactitud.

A la vista del contenido real del trabajo de SPIEGLER, no parece claro cómo SRIVASTAVA y col. pueden justificar mediante este modelo una dependencia lineal entre L_{11} y X_M , cuando el parámetro que caracteriza esta dependencia -la fluidez del medio líquido- varía de forma no-lineal con la composición de la mezcla binaria, y el modelo friccional de SPIEGLER no puede aplicarse de una forma práctica a los discos de vidrio Pirex sinterizado.

SINGH y SINGH en 1977 realizaron determinaciones de L_{11} para la mezcla Metanol-agua pero no aportan ninguna explicación a la variación de L_{11} con X_M .

La Tabla IV.2.6.1 nos muestra los valores obtenidos de L_{11} para el sistema Pirex-etanol-agua y un diafragma de espesor 1'50 cm y partículas comprendidas entre 150-200 μm . La figura IV.2.6.2 nos presenta gráficamente cómo varía L_{11} con la composición de la mezcla binaria Etanol-agua, dicha variación viene dada por un polinomio de segundo orden (ver apartado IV.2.6). El valor mínimo de L_{11} se ha obtenido para una mezcla de composición $X_E=0'32$. La representación de la fluidez ϕ del etanol en función de su fracción molar nos indica que la relación ϕ , X_E es no-lineal, resultando que los puntos experimentales se ajustan convenientemente con un polinomio de segundo orden. El mínimo valor de la fluidez se encuentra para una mezcla cuya X_E es igual a 0'22. La correspondencia que se encuentra entre las dos variaciones, de L_{11} y ϕ con X_E , nos vuelve a indicar que es la dependencia de la fluidez con la composición de la mezcla binaria la responsable de que L_{11} dependa de X_E en una forma no-lineal.

La Tabla IV.2.8.1 nos muestra los valores de L_{11} obtenidos

para el sistema Pirex-agua-alcohol isopropílico para un diafragma de 1.50 cm y partículas de tamaño entre 150-200 μm . La figura IV.2.8.1 nos presenta gráficamente la variación de L_{11} con la fracción molar X_{150} de la mezcla binaria Alcohol isopropílico-agua. Como puede verse la curva que ajusta los puntos experimentales es un polinomio de segundo orden (ver IV.2.8). El valor mínimo de L_{11} se encuentra a $X_{150}=0.26$. En la misma figura se ha representado la variación de la fluidez con la fracción molar de alcohol isopropílico, que resulta también una relación no-lineal. El mínimo de ϕ se encuentra para un valor de $X_{150}=0.24$. El paralelismo de ambas curvas nos indica, otra vez, que es la fluidez quien provoca la dependencia no-lineal de L_{11} con X_{150} .

V.2.12.- INFLUENCIA DE LA CONFORMACION DEL DIAFRAGMA SOBRE LOS COEFICIENTE ELECTROKINETICOS L_{12} Y L_{21} .

Como ya se ha indicado repetidas veces, la conformación del diafragma viene definida por su espesor y por el tamaño de las partículas que lo forman. En este trabajo hemos demostrado que dicha conformación geométrica tiene una clara incidencia sobre el valor de los coeficientes electrocinéticos L_{21} y L_{12} .

destacando, además, las circunstancias que podrían afectar a la validez de las relaciones de ONSAGER.

La interpretación de los resultados experimentales, que haremos a continuación, está basada en la relación existente entre los coeficientes electrocinéticos que aparecen en las ecuaciones fenomenológicas de la Termodinámica de Procesos Irreversibles y los parámetros que aparecen en el tratamiento cinético de dichos fenómenos de transporte; de todos ellos, el potencial zeta es el más característico y es el que habitualmente se ha considerado en la discusión de los fenómenos electrocinéticos. Así por ejemplo, BLOKHRA y SINGHAL, en 1973, ya destacaban el paralelismo existente entre la evolución de los valores de ζ y la de los coeficientes fenomenológicos electrocinéticos. Como hemos destacado en el Capítulo II, la gran experiencia acumulada durante años en el estudio del potencial zeta puede ayudar a una mejor interpretación de los coeficientes puramente fenomenológicos, que aparecen en las ecuaciones termodinámicas. Pero también es cierta la viceversa, pudiéndose utilizar la experimentación termodinámica para confirmar, en su caso, la validez de unos determinados modelos microscópicos. Estamos, pues, ante un nuevo caso práctico en el que las teorías microscópicas y la observación, puramente

macroscópica, se complementan y refuerzan.

De acuerdo con la teoría clásica, lineal, de los procesos electrocinéticos (Vease 11.62 y 68), los coeficientes electrocinéticos se relacionan directamente, además de con el potencial zeta, con el radio al cuadrado del capilar utilizado, e inversamente con la longitud de aquel. Históricamente, los primeros trabajos se realizaron utilizando capilares de sección y longitud bien conocidas a los que se les aplicaban las ecuaciones especialmente obtenidas para ellos. Posteriormente, y por las razones que hemos expuesto en el capítulo III, hubo necesidad de ampliar el campo de experimentación a diafragmas o tabiques porosos cuyos número de capilares, forma y longitud no eran conocidos de antemano. Para estos diafragmas, las anteriores ecuaciones no eran estrictamente válidas, como es natural, y hubo necesidad de acudir a aproximaciones, mediante coeficientes correctivos, que tuviesen en cuenta las características específicas de estos nuevos sistemas. En otras ocasiones se han desarrollado modelos mucho más refinados matemáticamente, que en algunos casos han aportado sustanciales mejoras a la interpretación del fenómeno electrocinético.

A continuación, como base previa para la discusión de nuestros resultados experimentales, vamos a resumir las conclusiones más importantes, obtenidas por diversos autores, en lo referente a la determinación del potencial ζ en función de la conformación de capilares aislados y de diafragmas porosos de distintos materiales.

En 1933, WHITE y col. midieron el potencial de flujo en capilares de vidrio de diámetros comprendidos entre 110 y 415 μm , demostrando que el potencial zeta era independiente del radio del capilar en casi todo el rango estudiado, pero que, sin embargo, *por debajo de 10 μm , el valor de ζ descendía rápidamente.* En 1940 RUTGERS, trabajando con capilares de distintos radios observó que el potencial zeta calculado a partir de medidas de potencial de flujo y utilizando la ecuación de Smoluchowski-Helmholtz,

$$\frac{\Delta\phi_f}{\Delta P} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta\lambda} \quad (1)$$

mostraba una clara dependencia con el radio del capilar usado. La solución que propuso fue introducir un término correctivo que tuviera en cuenta el efecto de la conductividad superficial, que era al parecer, la causa de aquellas discre-

pancias entre los potenciales zeta obtenidos. Sin embargo, RUTGERS aseguraba que el mejor método para obtener los "potenciales zeta verdaderos" era utilizar como técnica de medida la electroósmosis ya que, como se ve en la ecuación de Smoludhowski-Helmholtz para la velocidad electroosmótica en capilares,

$$\frac{J_{\Delta P=0}}{\Delta \phi} = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta} \quad (2)$$

la conductividad no influye.

A este respecto, debemos recordar que los principales pre-supuestos teóricos que hace SMOLUCHOWSKI en el análisis de los procesos electrocinéticos son:

- a) Que el tamaño de las partículas o el radio del poro sea mucho más grande que el grosor de la doble capa.
- b) La relación entre el campo eléctrico aplicado y la velocidad del flujo de líquido es de naturaleza lineal.
- c) El valor del radio del capilar y su longitud no influye en los efectos electrocinéticos.
- d) Los potenciales zeta calculados por medio de la electroósmosis y del potencial de flujo son idénticos.

Está claro pues, que a la vista de los resultados anteriormente

citados, cabe pensar que algunos de aquellos presupuestos básicos no son del todo correctos.

Posteriormente, GRIGOROV y LEIBOWICH (1950) realizan un exhaustivo estudio del potencial de flujo y la electroósmosis en un amplio rango de valores de la intensidad del campo eléctrico, desde 20 a 172 V/cm, usando una membrana de homocapilares de varios radios ($r=150, 70, 35$ y $3 \mu\text{m}$) y longitudes ($l=0.4$ a 2.4 cm), y un bloque homocapilar de poliestireno ($l=110, 55, 30 \mu\text{m}$). Las experiencias se realizaban con disoluciones de ClK de relativamente alta concentración (10^{-3} moles/l), encontrándose, por tanto, valores de ζ bajos (10 a 30 mV), pero los fenómenos electrocinéticos, en esas condiciones de alta conductividad eléctrica, no se ven afectados por la conductividad superficial. El potencial de flujo no dependía de la longitud de los capilares, de acuerdo con la teoría de Smoluchowski, y dependía linealmente con la presión aplicada.

Con relación a la electroósmosis, GRIGOROV y LEIBOWICH observaron que se obtenían resultados acordes con la teoría de Smoluchowski, cuando la intensidad del campo eléctrico era suficientemente alta y la relación longitud-radio del capilar

era alta. En este caso los valores del potencial zeta obtenidos por el método del potencial de flujo y la electroósmosis eran idénticos.

En las medidas de flujo electroósmótico es frecuente encontrar en algunos manuales (DUKHIN y DERJAGUIN, 1974) que los resultados satisfactorios se logran con diafragmas suficientemente densos, hechos con partículas pulverizadas que posean una cierta resistencia, y con diafragmas de suficiente longitud.

Sin embargo, debemos tener muy presente que cuando se forman diafragmas porosos a partir de partículas pulverizadas, además del efecto de la conductividad superficial (aumento de la conductividad del medio sobre su valor en el seno del líquido por encontrarse dentro del capilar) se produce también el solapamiento de las dobles capas y el denominado efecto electroviscoso (el potencial de flujo da lugar a un flujo electroósmótico que se opone al flujo producido por la diferencia de presión, dando como resultado, que el flujo de volumen sea menor que el calculado por medio de la ecuación de Poiseuille. En estas condiciones, si la viscosidad se determina por medio de la anterior ecuación, se obtendrán valores mayores que el valor real. La viscosidad aparente se

incrementa enormemente cuando el diámetro capilar disminuye). De acuerdo con la teoría de CHURAYEV y DERJAGUIN (1966) se prevee un aumento de la viscosidad de varios diez por cientos, como debido al efecto electroviscoso. DERJAGUIN (1961) encontró incrementos de la viscosidad del líquido en el poro, entre doscientos cincuenta⁴ trescientos por ciento, aún cuando $\kappa r \approx 100$ (κ es la inversa del espesor de la doble capa eléctrica, y r es el radio del poro) y que atribuyó a la influencia de la capa límite. Al mismo tiempo, los decrecimientos observados en la velocidad del flujo (hasta un 40%) cuando se disminuye la concentración de electrolitos en el caso de *diafragmas de poro relativamente ancho* (HENNIKER, 1952 y STREET, 1961) *se pueden explicar por la influencia de la electroviscosidad.*

En resumen, se puede afirmar como hecho probado por numerosos investigadores la existencia de una disminución importante en el potencial zeta de elementos porosos, calculados mediante la electroósmosis o el potencial de flujo cuando el radio medio de los poros disminuye. Este hecho, como dicen DUKHIN y DERJAGUIN (1974) se puede deber a un aumento de la conductancia superficial o bien al solapamiento de las capas difusas. El solapamiento de las atmósferas difusas produce una caída del potencial de flujo del 10% en el caso de diafragmas

débilmente cargados, si $\kappa \cdot R > 50$ (siendo R el radio medio de las partículas que forman el diafragma). Si $\tilde{\psi}_d < 1$ y además $\kappa \cdot R > 50$, siendo $\tilde{\psi}_d = e\psi_d/KT$ y ψ_d el potencial eléctrico en el plano exterior de Stern, la conductancia superficial se puede despreciar. Este es por tanto uno de los límites de aplicabilidad de la teoría de Smoluchowski; el otro viene dado por la condición $\tilde{\psi}_d > 1$; hay sin embargo, un rango de valores de $\kappa \cdot R$ en el que el solapamiento de las capas difusas es pequeño, pero la teoría de Smoluchowski no es aplicable debido a la complicada influencia de la conductancia superficial. Este rango es más ancho que el anterior, siendo la carga del diafragma el parámetro determinante:

$$50 < \kappa \cdot R < 50 \exp. (\tilde{\psi}_d/2)$$

En general, las ecuaciones que tienen en cuenta la conductividad superficial para el cálculo del potencial zeta, y de esta manera evitar la influencia de la transferencia de iones en la doble capa en diafragmas porosos, no introduciendo directamente la conductancia específica superficial, ya que es casi imposible medirla, sino que sustituyen la λ en el seno del líquido por una λ_p que es la conductividad específica en el poro del diafragma y que, debido a la concentración iónica del poro cargado, es bastante mayor que la conductividad en

el seno del líquido. Según aseguran DERJAGUIN y DUKHIN (1974) la medida experimental de la resistencia eléctrica del diafragma es inversamente proporcional a λ_p , y el coeficiente de proporcionalidad C_d depende sólo de la geometría del poro. Mientras que en el caso de un sólo capilar C_d es igual a la razón del área transversal del poro a su longitud, con un diafragma es imposible calcularlo, dada la complejidad en la geometría del poro.

Sin embargo, MANEGOND y SOLF (1931) midieron la conductancia de membranas de colodión, considerando innecesarias las consideraciones geométricas para calcular C_d .

Pese a que BRIEKS, en 1928, propuso un método de medida de C_d con el fin de obtener λ_p , y de esta forma calcular la conductancia superficial, λ_s , como la diferencia entre λ_p y λ , otros autores, como OVERBEEK y WIEJA (1946) llegan a la conclusión de que en los casos en que existe una fuerte influencia de la conductancia superficial no se puede calcular exactamente el potencial zeta mediante medidas electrocinéticas en diafragmas porosos. El sistema que utilizaron estos investigadores consistía en un conjunto de capilares cortos de distintos radios, conectados en serie y en paralelo; se conseguiría así un diafragma modelo, y llegaron a la conclusión

de que la corrección introducida por BRIGGS:

$$\frac{\zeta}{\zeta_{sm}} = \frac{1 + \lambda_s}{\lambda} \quad (3)$$

conducía a valores de ζ , a pesar de la corrección, más pequeños que los verdaderos. Estas conclusiones se han visto posteriormente confirmadas (OVERBEEK y VAN EST, 1953), (DAVIES y RIDEAL (1961), (LI y DE BRUYN, 1966), (BUCHANAN y JAMES, 1966).

Casi al mismo tiempo, otros investigadores (HOLMES y col, 1965, MORIMOTO y SAKEMOTO, 1964, DOBIAS y UJEC, 1967) han utilizado la ecuación anterior sin conformar su aplicabilidad.

En 1956 FRIDRIKHSBERG, cuyos resultados eran coherentes con la ecuación introducida por BRIGGS, observó que los cambios en el área de los poros en casos reales se producía de una manera gradual, mientras que en el diafragma compuesto por OVERBEEK y WIGJA estos cambios de cilindro en cilindro se producían de una forma brusca. FRIDRIKHSBERG compuso un diafragma de poros cónicos, obteniendo entonces que ζ/ζ_{sm} era igual a la unidad, es decir, el potencial zeta verdadero y el obtenido

por la ecuación de Smoluchowski coincidían. A la vista de lo cual FRIDRIKHSBERG concluyó que, dependiendo de la geometría del poro la ecuación (V.3.) se acercaba o alejaba del valor verdadero ; llegados a este punto cabe preguntarse si ζ depende del tamaño de las partículas que forman el diafragma poroso. BULL y GORTNER, en 1932, midieron el potencial de flujo de varias fracciones de cuarzo pulverizado con la misma concentración de electrolitos $2 \cdot 10^{-4}$ moles/l. Cuando el tamaño de las partículas era superior a $100 \mu\text{m}$ el potencial de flujo no dependía del tamaño, lo cual es congruente con la teoría de Smoluchowski; sin embargo, por debajo de las $100 \mu\text{m}$ el $\Delta\phi_s$ presentaba una fuerte dependencia, tanto mayor cuanto mas pequeña eran las partículas. BULL y MOYER (1936) explicaron este hecho como debido también a la *conductancia superficial, la cual aumenta cuando el tamaño de las partículas disminuye*. SAMARTSEV y OSTRONNOV (1950) midieron el potencial de flujo de varias fracciones de cuarzo en polvo en disoluciones de ClNa de distintas concentraciones; la variación del potencial de flujo con r era idéntica a la encontrada por BULL y GORTNER. *La influencia de la conductancia superficial se incrementaba, cuando disminuía la concentración de electrolitos y el tamaño de las partículas.*

Los mejores resultados, como comentan ampliamente DERJAGUIN y DURKHIN (1974), cuando se tenía en cuenta la conductancia superficial fueron los obtenidos por ZHUKOV y FRIDEIKSBERG (1950). Estos investigadores observaron que en el rango de concentraciones de 10^{-4} a 10^{-3} moles /l con electrolitos 1:1,, las membranas de colodión de radios mas grandes -257 y 98 μm - mostraban un incremento en ζ_{Sm} conforme disminuía la concentración; con las membranas de poros más pequeños ζ_{Sm} tenía un máximo que estaba asociado a las concentraciones más altas. Se observaría además que, cuando la conductancia superficial se considera, las curvas para membranas de distinta porosidad, prácticamente se agrupan en una sola curva. Consecuentemente, si estos datos experimentales se analizan en función de la dependencia del potencial zeta con las dimensiones del poro, a concentración de electrolito constante, $\zeta(r)$ vendrá, después de introducir la corrección de conductancia superficial, caracterizado por una línea horizontal, y únicamente en la región de radio de poro muy pequeño ($\kappa \cdot r$ aproximadamente igual a 10) hay un rápido decrecimiento en el valor del potencial zeta hasta prácticamente cero a medida que disminuye el radio del poro. De acuerdo con lo expuesto anteriormente, esta disminución sería debida al solapamiento de las atmósferas difusas. A la vista de los

resultados encontrados por GRIGOROV y col. (1952) se podría concluir que la teoría de Smoluchowski, considerando el efecto de la conductancia superficial, permite la determinación de potenciales zeta verdaderos, es decir, *que el potencial zeta es una característica válida de la superficie, independientemente de su geometría*. Sin embargo, esta conclusión no es general y no puede extenderse a todos los sistemas, ya que, dependiendo de las propiedades específicas de cada sistema dado, *el potencial zeta puede variar al disminuir el tamaño de las partículas*. Así VERWEY (1941) encontró, aún cuando consideraba la conductancia superficial, que las propiedades electrocinéticas de una superficie de TiO_2 dependen de las dimensiones de las partículas. DOUGLAS y BURDEN (1959) obtuvieron valores diferentes del potencial zeta antes y después de la trituración de una muestra de ThO_2 .

Cuando se trabaja con medios líquidos de alta conductividad específica, el término de conductancia superficial se puede despreciar (DERJAGUIN y DURKHIN, 1974). Es interesante, por tanto, saber si en estas condiciones no aparecen elementos contradictorios con la teoría de Smoluchowski.

GRIGOROV y col. (1956) obtuvieron en medios electrolitos, los

potenciales zeta de nueve fracciones de partículas esféricas de poliestireno, resultando ser casi idénticos; la fracción de partículas de mayor tamaño estaba comprendida entre 350 y 210 μm , y las más pequeñas tenían menos de 40 μm . Un resultado similar se obtenía para tres fracciones de cuarzo pulverizado (88 a 53, 53 a 44, y 44 μm). GRIGOROV y THIKOMOLOVA (1957) establecieron que la altura de la columna del líquido producida por la electroósmosis en un diafragma de cuarzo pulverizado es, como prevee la teoría clásica, inversamente proporcional al cuadrado del tamaño de las partículas.

Digamos, finalmente, que el efecto de la conductancia superficial sobre los fenómenos electrocinéticos que se producen en diafragmas es considerablemente más complicado que cuando este tiene lugar en capilares, y todavía no se ha encontrado una solución exacta al problema (DERJAGUIN y DURKHIN, 1974).

Por otra parte, queremos destacar que, muy recientemente, se han desarrollado algunos trabajos que tienen por objeto analizar, desde el punto de vista teórico, la influencia del radio del poro y de su forma sobre los efectos electrocinéticos. Así, DESNER en 1963 analizaba los fenómenos electrocinéticos en micro-capilares cargados; RICE y WHITEHEAD en 1975 estudiaron el flujo electrocinético en un capilar muy delgado;

por último ANDERSON y KOH en 1977 han determinado los parámetros electrocinéticos para capilares de diferentes geometrías (circular, elíptica y rectangular).

Antes de estos trabajos, las distintas teorías existentes sobre la electroósmosis desde la de SMLUCHOWSKI (1913) hasta la de SCHAAD (1957) resuelven la ecuación de Poisson-Boltzmann en su aproximación lineal; esto supone, entre otras limitaciones, que el potencial eléctrico en la superficie del poro no sea mayor de 25 mV. A partir de estas teorías y relacionando sus resultados finales con los coeficientes electrocinéticos de carácter fenomenológico, se encuentra que estos deben de ser directamente proporcionales a la superficie del poro e inversamente a la longitud del capilar. Sin embargo, SCHAAD ya menciona que el flujo electroosmótico medido experimentalmente disminuye cuando se aumenta el radio del poro; las razones que aporta para resolver esta contradicción son dos: primera, no se considera, en la teoría clásica, que la aplicación del potencial eléctrico produce una cierta cantidad de iones, iones que se mueven y no son incluidos en las ecuaciones clásicas del transporte y segundo, el perfil de velocidades electroosmóticas e hidrodinámicas es más complejo que el supuesto por SMOLUCHOWSKI. Sin embargo, la solución definitiva de esa

contradicción se encontraba en la resolución de la ecuación de Poisson-Boltzmann para el intervalo no-lineal. En efecto, ANDERSON y KOH (1977) han obtenido la dependencia de lo que ellos denominan "coeficiente electroosmótico" con el radio y forma del poro, obteniendo el perfil del potencial eléctrico dentro del poro mediante la resolución numérica de la ecuación no-lineal de Poisson-Boltzmann.

Estos autores llegan a la conclusión de que el coeficiente electroosmótico y el aumento relativo de la conductividad del líquido al encontrarse dentro del poro, β , sólo son funciones de r , κ y K , siendo r el radio del poro, κ la inversa de la longitud de Debye y K un parámetro proporcional a la densidad superficial de carga.

La conclusión más importante del modelo teórico desarrollado por ANDERSON y KOH es que el coeficiente electroosmótico, para un poro circular, disminuye al aumentar el producto de $r \cdot \kappa$ y, si mantenemos constante κ y K , es decir, *si trabajamos con una misma interfase sólido-líquido, resulta que al aumentar el radio del poro del capilar, disminuye el coeficiente electroosmótico.*

El parámetro β aumenta cuando se disminuye el radio del

capilar, de forma que es casi 1 cuando $r \cdot \kappa > 10$ y K toma un valor entre 3 y 10, pudiendo ser la λ_p cerca de 100 veces λ cuando $r \cdot \kappa$ es próximo a 1. Sin embargo, es importante destacar que este resultado se ha obtenido para un capilar aislado.

Llegado este punto, vamos a proceder a realizar el análisis de nuestros resultados experimentales a la luz de lo anteriormente expuesto. De ellos queremos destacar los siguientes hechos:

1°.-Se ha encontrado para todos los sistemas sólido-líquido que los coeficientes L_{12} y L_{21} , en contra de lo previsto por las ecuaciones 11.62 y 68, que relacionan los coeficientes electrocinéticos con los parámetros microscópicos (RASTOGI, 1969), disminuyen de una forma clara y sistemática cuando el tamaño de las partículas, y por tanto el radio del poro, aumenta.

2°.-Para los sistemas Fluorita-agua y Fluorita-metanol se observa un buen acuerdo entre la variación de L_{12} y L_{21} con el espesor del diafragma, la conductividad del medio líquido debida a la disolución de la Fluorita es mucho más alta que para los sistemas equivalentes, es decir, Pirex-agua, Pirex-metanol, estos sistemas son ejemplos de

como la dependencia de los coeficientes electrocinéticos con el espesor del diafragma no se ajustan a lo previsto por las ecuaciones 11.62 y 68 .

3°.-La relación de reciprocidad de ONSAGER aplicada a los procesos electrocinéticos pone la condición de que los coeficientes L_{12} y L_{21} sean iguales.

Para medios polares como el agua y el metanol, hemos observado que, para los diafragmas de menor espesor no parece verificarse la relación de ONSAGER, sin embargo, para un espesor de 1'50 cm se verifica, dentro del margen de error, dicha relación.

En los medios no-polares (o no demasiado polares), como son el etanol y el 2-propanol, esta relación se verifica sea cual sea el espesor del diafragma. Para medios cuya conductividad es elevada, como ocurre con el sistema Fluorita-agua, también se verifica la relación de ONSAGER para cualquier espesor.

Analicemos, a la vista de lo expuesto anteriormente, la variación de los coeficientes L_{12} y L_{21} cuando se modifica el tama-

ño de las partículas.

Si observamos la Tabla IV.3.1.2 encontramos que el coeficiente L_{12} del sistema Pirex-agua disminuye sensiblemente cuando el tamaño de las partículas aumenta, siendo el espesor del diafragma 1^o50 cm. La misma tendencia se observa en el coeficiente L_{21} (ver Tabla IV.1.1.2.). Este hecho está en clara contradicción con lo que indica la ecuación (II. 62 .), es decir, no sólo no aumentan estos coeficientes con r^2 sino que disminuyen de una forma clara. Si el espesor del diafragma es 0^o50 cm , la disminución de L_{12} y L_{21} al aumentar r es todavía mayor (ver Tablas IV.3.1.4 y IV.1.1.4).

Aplicando el modelo teórico de ANDERSON y KOH parece que la contradicción se resuelve; el coeficiente electrocinético debe disminuir al aumentar el radio del poro como resulta teóricamente al resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann en su intervalo no-lineal. Sin embargo, cabe hacerse una pregunta, ¿no es posible que esa disminución se deba a una mayor influencia de la conductancia superficial?. La respuesta la encontramos fácilmente repasando las conclusiones a que llegaron algunos de los investigadores citados anteriormente y que estudiaron la influencia del tamaño de las partículas en el valor del potencial zeta; *la conductancia superficial aumenta*

cuando se disminuye el tamaño de las partículas (BULL y MOYER, 1936), (SAMARTSEV y OSTROMOV, 1950), (BULL y GOLTNEL, 1932), (ZHUKOV y FRIDRIKSBERG, 1950). Parece, por tanto, que la disminución de L_{12} con el aumento del radio del poro para el sistema Pirex-agua (ver IV.1.1.) no se debe al efecto de la conductancia superficial, sino que es un resultado experimental lógico y acorde con el modelo no-lineal de ANDERSON y KOH. Sin embargo, esto no quiere decir que^{en} estos diafragmas no esté presente la conductancia superficial, sino que la variación encontrada experimentalmente de L_{12} y L_{21} al aumentar el radio del poro es explicada por un modelo teórico no-lineal más adecuado que los clásicos lineales.

Sin embargo, es importante saber, de una forma cierta, si la conductancia superficial aumenta o disminuye con el radio del poro en los diafragmas utilizados en este trabajo. Para calcular la conductividad del líquido en el poro, hemos empleado el método de BRIGGS (1928), para lo cual se ha supuesto que los capilares que forman el diafragma son circulares. Es necesario saber, por tanto, el radio del poro y su número (ver IV.1.1.), así como la resistencia eléctrica del diafragma. Aplicando las ecuaciones

$$\lambda_d = C_d / R$$

$$C_d = n \cdot \pi r^2 / l$$

donde λ_d es la conductividad del líquido en el poro, C_d es una constante que depende de la geometría del poro, R es la resistencia eléctrica del diafragma y n el número de capilares, resulta que, $\lambda_{d1}=1.77 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{d2}=1.56 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\lambda_{d3}=1.97 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Mediante este cálculo aproximado, encontramos que la conductancia superficial ($\lambda_s = \lambda_p - \lambda$) es, en cada caso: $1.63 \cdot 10^{-5}$, $1.42 \cdot 10^{-5}$ y, $1.77 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, es decir, del mismo orden de valor en los tres casos. A partir de estos datos podemos concluir que la conductancia superficial no es la responsable de que el valor de los coeficientes L_{12} y L_{21} disminuyan al aumentar el radio del poro.

Analicemos a continuación el efecto electroviscoso en los diafragmas de radio de poro variable. Si tenemos en cuenta que los valores de $r \cdot \kappa$ estimados para estos diafragmas son: 44.7 , 63.3 y 78.75 (valores que deben tomarse como una aproximación, ya que en la determinación del radio del poro se utilizó el potencial zeta obtenido mediante la ecuación de Smoluchowski), podemos considerar que los fenómenos de transporte que tienen lugar en los diafragmas porosos son algo similares a los que se producen en diafragmas delgados. De acuerdo con este planteamiento, resulta que DRESNER (1963), analizando teóricamente los fenómenos electrocinéticos en microcapilares cargados,

encuentra que, para radios de 10 Å, el efecto electroviscoso tiene un máximo que supone un aumento de la viscosidad de un 25%; sin embargo RICE y WHITEHEAD (1965), estudiando teóricamente el flujo electrocinético en un capilar cilíndrico delgado, sitúan el máximo para un valor de 2.5 en donde la viscosidad aparente es 6 veces la real. Esto explicaría que al aumentar $\kappa.r$ desde 0 a 2.5 se produjera un aumento en la viscosidad aparente del medio líquido y, como consecuencia, una disminución de los coeficientes L_{12} y L_{21} . ANDERSON y KOH (1977) encuentran de forma teórica que el máximo efecto electroviscoso representa un 28% de aumento en la viscosidad, y se alcanza cuando $\kappa.r$ tiende hacia 0. En el trabajo de RICE y WHITEHEAD (1965) se emplea la aproximación de Debye-Huckel, es decir, que $\psi < 25$ mV y la variación del flujo electroosmótico y el potencial de flujo es directamente proporcional a $\kappa.r$. CHURAYEV y DERJAGUIN, en 1966, desarrollaron, basándose en el modelo de SELEZER (1951) para la electroósmosis y potencial de flujo en capilares delgados, otro modelo que permite conocer la variación de aquellos efectos con el radio del capilar. Para valores de ψ_d no demasiado altos se observa que si el valor de ψ_d permanece invariable, el potencial de flujo decrece monótonamente con $\kappa.r$, sin embargo, esto no implica necesariamente que el coeficiente L_{21} disminuya

cuando el radio del poro aumenta, ya que el potencial de flujo puede disminuir cuando el radio del poro aumenta, si el coeficiente L_{22} aumenta. Teniendo en cuenta que el efecto electroviscoso, según aseguran varios autores (DRESNER, 1963), (SIGAL, 1973), (ANDERSON y KOH, 1977) en un capilar cilíndrico, como máximo, puede suponer una reducción en la velocidad de un 40%, debemos de considerar que los resultados experimentales contradictorios con la teoría clásica se deben fundamentalmente a la falta de idoneidad de aquella teoría para describir la variación del efecto electroosmótico y el potencial de flujo con el radio del poro. Incluso DERJAGUIN y DURKHIN (1974), refiriéndose al efecto electroviscoso afirman que " el considerar los términos no-lineales de la ecuación de Poisson-Boltzmann hace que las medidas electrocinéticas tengan una mayor semejanza con la realidad".

La prueba más palpable de que la disminución de L_{12} y L_{21} no se debe al efecto de la conductancia superficial, es que, como puede verse en las Tablas IV.1.2.1. y IV.2.2.1. que nos suministran información sobre el valor de L_{12} y L_{21} para el sistema Fluorita-agua, también para este sistema, cuya conductividad específica en el seno del líquido es casi 20 veces superior a la medida en el sistema Pirex-agua, *los coeficientes electrocinéticos disminuyen cuando el radio aumenta.*

Para este sistema cuya medio líquido tiene una conductividad eléctrica tan elevada, el efecto de la conductancia superficial es totalmente despreciable, y por tanto la disminución de los coeficientes electrocinéticos cuando aumenta el radio del poro, vuelve a indicar que la ecuación (II. 62.) no explica totalmente los resultados experimentales encontrados en este trabajo. Modelos más refinados, como los ya citados de ANDERSON y KOH (1977), (CHURAYEV y DERJAGUIN, 1966), que obtienen el perfil de velocidades del flujo y el potencial eléctrico dentro del poro, con toda la complejidad que conlleva estudiar el transporte electrocinético en capilares delgados son los que mejor explican la realidad de los hechos experimentales.

Es importante destacar que estos modelos teóricos analizan el transporte electrocinético en un sólo capilar, y la complejidad que conlleva un diafragma poroso con un número de poros estimados, superior siempre a los 10 millones, sin una orientación definida de los capilares y a distancias muy próximas, con las consiguiente interacción electrodinámica, hace que los resultados acordes con aquellos modelos debamos considerarlo únicamente como indicativos.

Para el sistema Pirex-metanol las Tablas IV.1.3.2 y IV.3.3.2

nos muestran la variación de los coeficientes L_{21} y L_{12} con el tamaño de las partículas. Como puede observarse, también para este sistema, estos coeficientes disminuyen. Comparando los valores de los coeficientes anteriores se observa que para los diafragmas de partículas mayores existe una mayor diferencia entre ellos; así, para 250-300 μm la diferencia supone un 28% de la media y para 300-500 μm es un 19% de la media, sin embargo, para el tamaño de 150-200 μm se observa únicamente una dispersión del 2% sobre el valor medio. Si tenemos en cuenta que los valores de L_{21} son inferiores a los de L_{12} obtenidos a partir de medidas de electroósmosis y que el solapamiento de las capas difusas puede suponer una disminución del potencial de flujo de un 10%, parece que ésta es la razón que justifica aquellas diferencias.

Los valores de los coeficientes L_{12} y L_{21} para el sistema Pírex sinterizado-metanol que se citan en la bibliografía son:

AUTORES	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	t °C
SRIVASTAVA y col. (1977)	6'34	6'29	40
BLOKHRA y col. (1967)	4'76		40
SRIVASTAVA y col. (1976)	6'45	6'25	40
RASTOGI y col. (1970)	0'38	0'40	35
	0'40	0'34	
	0'53	0'52	
SINGH y SINGH (1977)	2'0		30

La dispersión entre los valores de distintos autores, como puede observarse, es muy grande, a pesar de que el sistema Pírex-metanol era el mismo para todos, es decir, un disco de vidrio Pírex sinterizado de porosidad G-4 y metanol de pureza superior al 99'9%.

Para los sistemas Pirex-etanol (Tablas IV.3.5.2. y IV.1.5.2.) y Pirex-álcohol isopropílico (Tablas IV.1.7.2. y IV.3.7.1.) se observa también que los coeficientes electrocinéticos disminuyen sensiblemente al aumentar el tamaño de las partículas que forman el diafragma poroso.

La verificación de la relación de ONSAGER ($L_{12}=L_{21}$) en estos dos sistemas es completa, observándose que siempre el valor más pequeño es el determinado mediante el método de medida del potencial de flujo. Esto, como ya dijimos anteriormente se debe a una disminución (aproximadamente 10%) del potencial de flujo debido al solapamiento de las capas difusas correspondientes a las dobles capas eléctricas de cada partícula

Para el sistema Fluorita-metanol sólo ha sido posible obtener los valores de L_{21} mediante medidas de potencial de flujo ya que el coeficiente electrocinético, en estas condiciones, es tan pequeño que ha sido imposible detectar el flujo electroosmótico. En la Tabla IV.1.9.1. puede verse como también para este sistema, el coeficiente L_{21} disminuye sensiblemente al aumentar el tamaño de las partículas; como ya dijimos anteriormente estos resultados son explicados coherentemente por los modelos que analizan el flujo electrocinético siguiendo un planteamiento no-lineal.

Analícemos ahora *la variación de los coeficientes L_{12} y L_{21} con el espesor del diafragma poroso* (ver Tablas IV.3.1.3. y IV.1.1.3) para el sistema Pirex-agua. Observemos que mientras los coeficientes L_{12} aumentan al disminuir el espesor, los obtenidos por el método de medida del potencial de flujo L_{21} se mantienen casi constantes. Como consecuencia, las diferencias relativas a la media de los dos valores L_{12} y L_{21} se hacen mayores al disminuir el espesor del diafragma: 0'03, 0'11 y 0'73 respectivamente y por lo tanto la relación de reciprocidad de ONSAGER parece no verificarse cuando el espesor del diafragma es inferior a un determinado valor crítico.

La disparidad entre los valores de L_{12} y L_{21} , no es un fenómeno observado únicamente por nosotros; HOLMES y col. (1965) encontraron que existía una gran disparidad entre las medidas realizadas mediante una "técnica cinética-electroosmótica" y las realizadas mediante el potencial de flujo cuando empleaba disoluciones ácidas a través de un tabique poroso de óxido de Torio. Estos autores justificaron estas discrepancias en base a la aparición de un mecanismo de absorción sobre la superficie de los óxidos (TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2) de determinados iones, que aumentaría extraordinariamente la conductancia superficial. Es interesante hacer notar que en este caso los valores medidos por medidos mediante la electroósmosis eran

mucho más pequeños que los obtenidos con el potencial de flujo, y según estos autores, estas diferencias se pueden relacionar con la "inexplicable variación de la constante de la célula" ($K_b = \lambda \cdot R$, siendo λ la conductividad eléctrica de una disolución de ClK y R la resistencia eléctrica del tabique poroso en esas condiciones) con la naturaleza del electrolito utilizado.

MASON y col. (1959), por su parte, justifican las diferencias obtenidas en la determinación del potencial zeta en diafragmas formados con fibras, mediante el potencial de flujo y la electroósmosis como debidas a la falta de similitud entre los campos eléctricos e hidrodinámicos, lo cual es cierto cuando $\kappa \cdot r < 1$.

A continuación, vamos a obtener la conductividad del líquido en el poro para los tres espesores de diafragmas utilizados. Antes, es necesario conocer el radio r del poro, y el número de capilares que se encuentran en el diafragma. Supondremos que los poros son circulares y que los capilares son de longitud idéntica al espesor del diafragma. Mediante la ecuación (II. 131.) obtenemos el radio, y una vez conocido éste, mediante la Ley de Poiseuille, obtenemos el número de capilares.

l (cm)	r (μm)	r_{ok}	n° de poros. 10^6	$\lambda_p \cdot 10^5$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\zeta \cdot 10^3$ (ν)
1 ^o 50	4 ^o 47	44 ^o 7	27 ^o 05	1 ^o 77	28 ^o 1
1 ^o 00	4 ^o 82	48 ^o 2	20 ^o 41	2 ^o 98	23 ^o 5
0 ^o 50	5 ^o 16	51 ^o 65	11 ^o 65	7 ^o 81	14 ^o 2

De la Tabla anterior se deduce que *la conductancia superficial aumenta cuando disminuye el espesor del diafragma*. Este aumento de la conductividad superficial debe de ser el responsable de que los valores obtenidos de L_{21} , en los diafragmas de espesor más pequeño, no coincidan con los de L_{12} . El hecho de que este aumento se deje notar en el valor del potencial de flujo general cuando el agua atraviesa al diafragma, y sin embargo no influye en el valor del flujo electroosmótico, es algo que no está claro, aunque RUTGERS (1945) también asegura que en la electroósmosis con capilares la conductancia superficial no influye.

Otro posible efecto, que podría aumentar el valor del coeficiente L_{12} , sería la polarización de la doble capa debido al campo eléctrico exterior; sin embargo, los valores de ese campo no superan nunca los 700 V/cm. y es difícil imaginar cómo campos eléctricos relativamente tan bajos pueden producir la pérdida en la simetría de la doble capa.

Teniendo en cuenta que la influencia del espesor sobre el valor de los coeficientes L_{12} y L_{21} se realizó con las partículas de $175 \pm 25 \mu\text{m}$, y que según citan DERJAGUIN y DURKHIN, 1974, el solapamiento de las capas difusas produce una disminución del 10% en el valor del potencial de flujo cuando

κR (siendo R el radio medio de las partículas) es superior a 50; no parece posible, por tanto, que el solapamiento de las atmósferas difusas de las dobles capas pueda justificar las diferencias entre aquellos coeficientes en diafragmas de espesor menor. Como conclusión, podemos decir que la disminución del coeficiente L_{21} respecto al obtenido para L_{12} se debe fundamentalmente a un aumento de la conductancia superficial, que es mayor cuando el espesor del diafragma es más pequeño, y que influye con mayor intensidad en el efecto del potencial de flujo. Desechamos la hipótesis de MASON y col. (1959), quienes explicaban las diferencias entre los valores del potencial zeta obtenidos por medio de los métodos de medida del potencial de flujo y electroósmosis, como consecuencia de la falta de idoneidad entre los campos hidrodinámicos y eléctricos, lo cual sería cierto si $\kappa R < 1$, pero en los casos presentados en esta Memoria, el producto del radio del poro por la inversa del grosor de la doble capa es bastante mayor que 1 (ver tabla anterior). Si tenemos en cuenta que existe una infraestimación en el cálculo del potencial zeta, obtenido mediante la ecuación SMOLUCHOWSKI para el potencial de flujo, resulta que el radio del poro estimado es más pequeño que el real, y por tanto κR debe ser aún mayor. Si calculamos r con

el potencial zeta corregido, resulta que: $r_k=100^{\circ}6$ para el diafragma de espesor $1^{\circ}50$ cm y partículas de tamaño comprendido entre $150-200 \mu\text{m}$; para los otros diafragmas resulta: $107^{\circ}5$ y $111^{\circ}0$, respectivamente. Como puede observarse, estos valores son bastante mayores que 1, y por lo tanto la hipótesis de MASON (1959) no tiene en este caso demasiada consistencia.

En el sistema Fluorita-agua (ver Tablas IV 1.2.2 y IV 3.2.1) la variación de los coeficientes electrocinéticos con el espesor del diafragma se aproxima en mayor medida a la prevista por la ecuación (11.62) que, como sabemos, relaciona a los coeficientes electrocinéticos con los parámetros obtenidos mediante un tratamiento cinético de estos efectos. Dado que la conductividad específica del medio líquido es casi 20 veces mayor que la del agua con el Pirex como sustrato sólido, hay que pensar que, en estas condiciones, la influencia de la conductancia superficial es despreciable. Este mismo hecho debe de ser la explicación del por qué para el sistema fluorita-metanol (cuya conductividad específica se vio aumentada dos veces por el simple contacto con la fluorita) la variación del coeficiente L_{21} con el espesor del diafragma sigue esa misma tendencia. Es importante hacer notar

que para el sistema Fluorita-agua, la relación de ONSAGER, al contrario de lo que ocurría en el sistema Pírex- agua, se verifica para todos los espesores del diafragma, como consecuencia de que la conductancia superficial, al ser en estas condiciones despreciable, no disminuye el valor del coeficiente L_{21} obtenido mediante medidas de potencial de flujo.

Para el sistema Pírex-metanol (ver Tablas IV 3.3.3 y IV 1.3.3), Pírex-etanol (Tablas IV 3.5.5 y IV 1.5.3) y, Pírex-alcohol isopropílico (Tablas IV 3.7.2 y IV 1.7.3) la dependencia de los coeficientes electrocinéticos con el espesor del diafragma es muy próxima a la observada en el sistema Pírex-agua, es decir, no varían sensiblemente cuando se modifica el espesor del diafragma. La razón de esta constancia en el valor de los coeficientes electrocinéticos debe ser la anteriormente expuesta, es decir, la conductancia superficial debe ser mayor en los diafragmas de espesor menor. Con la salvedad de que en los medios poco polares como el etanol y el alcohol isopropílico se verifica exactamente la relación de ONSAGER, lo cual hace pensar que en estos casos, o bien la influencia de la conductancia

superficial es más pequeña, o bien, influye igual que en las medidas de electroósmosis y potencial de flujo.

A continuación, vamos a exponer de forma resumida los valores obtenidos para los coeficientes L_{12} y L_{21} en cada sistema con un diafragma de 1.50 cm, formado por partículas de 150-200 μm , de esta forma observaremos más claramente la posible verificación de la relación de reciprocidad de ONSAGER:

SISTEMA	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)	$L_{21} \cdot 10^{10}$ (m^3/sV)
PIREX-AGUA	1.73 ± 0.08	1.79 ± 0.08
PIREX-METANOL	1.27 ± 0.05	1.24 ± 0.07
PIREX-ETANOL	0.48 ± 0.02	0.52 ± 0.03
PIREX-2 PROPANOL	0.350 ± 0.003	0.381 ± 0.011
FLUORITA-AGUA	1.39 ± 0.09	1.29 ± 0.04

Es importante hacer notar que algunos autores (GARRIDO ARILLA - 1975) han encontrado grandes diferencias entre los valores de L_{12} y L_{21} , que han justificado en base a la necesidad de considerar el coeficiente L_{112} en las

medidas de flujo electroosmótico; sin embargo, para los sistemas estudiados en esta Memoria se observa que este coeficiente, salvo para el sistema Pírex-Etanol, (ver Tablas IV 3.1.5, IV 3.1.6, IV 3.5.5 y IV 3.5.4) no es significativo. La relación de reciprocidad de ONSAGER, como ya hemos explicado anteriormente, se verifica para los diafragmas en que los efectos no considerados por la teoría de ONSAGER (1932) tienen una pequeña influencia.

V.2.13. RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES DEL MEDIO LIQUIDO Y LOS COEFICIENTES ELECTROKINETICOS. INFLUENCIA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DEL MEDIO SOBRE EL LIMITE DE LINEALIDAD DEL FLUJO ELECTROOSMOTICO.

Como se puede observar en la ecuación 11.62, los coeficientes electrocinéticos quedan caracterizados por dos tipos de parámetros, unos (r =radio del poro, l =longitud del capilar, n =número de capilares) están relacionados con la conformación del diafragma poroso; otros (D =constante dieléctrica, η =viscosidad) son características del medio líquido utilizado. A continuación, vamos a analizar cómo influyen estos últimos parámetros en el valor de los coeficientes L_{12} y L_{21} .

Presentamos a continuación los valores del producto $D \cdot \phi$, siendo ϕ la fluidez del líquido, definida como la inversa de su viscosidad absoluta, y D la constante dieléctrica.

LIQUIDO	D	$D \cdot \phi \cdot 10^{-2}$ (poise) ⁻¹	$L_{12} \cdot 10^{10}$ (m ³ /sV)	SOLIDO
AGUA	81'95	71'95	1'73±0'08	PIREX
ACETONA	20'70	65'51		"
METANOL	33'64	55'65	1'27±0'05	"
ETANOL	24'37	20'31	0'48 ±0'02	"
2-PROPANOL	19'65	6'87	0'350±0'003	"
AGUA	81'95	71'95	1'38±0'09	FLUORITA
ACETONA	20'70	65'51	1'17±0'10	"
METANOL	33'64	55'65	0'62±0'03	"

Se trata, por tanto, de saber si una variación en el término que caracteriza al medio líquido, es decir, el producto $D \cdot \phi$ se corresponde con una variación similar en el valor del coeficiente L_{12} . Si fijamos como valor de referencia el del sistema Pírex-agua, nos encontramos con que el término $(D \cdot \phi)_M$ del metanol es 0'77 veces el del agua, resultando que el $(L_{12})_M$ del Metanol-Pírex

es 0'73 veces el del sistema Pírex-agua. El término $(D.\Phi)_E$ del etanol es 0'28 veces el del agua y el coeficiente electrocinético del sistema Pírex-etanol es 0'30 el correspondiente al del sistema Pírex-agua. Por último se encuentra que $(D.\Phi)_{150}$ del alcohol isopropílico es 0'10 veces el del agua, y su coeficiente $(L_{12})_{150}$ es 0'20 veces el del agua. Se observa, por tanto, una buena correspondencia entre los valores del término $D.\Phi$ y el valor determinado del coeficiente electrocinético L_{12} ; únicamente, el sistema Pírex-alcohol isopropílico muestra un valor de L_{12} bastante más alto que el que cabe esperar por las características del alcohol isopropílico; la explicación puede estar en que la carga residual negativa del oxígeno funcional, se encuentra estabilizada por la acción de los dos grupos metilos, lo cual hace que aumente el potencial zeta y, por tanto, el coeficiente electrocinético L_{12} o L_{21} .

Para el sistema cuyo sustrato sólido es la Fluorita, encontramos que, si fijamos como valor de referencia el del sistema Fluorita-agua y, por tanto, como medio líquido el agua, resulta que el término $(D.\Phi)_{Ac}$ de

la acetona es 0'91 veces el del agua, y el coeficiente electrocinético L_{12} del sistema Fluorita-acetona es 0'85 veces el del Fluorita-agua. Para el sistema Fluorita-metanol, y teniendo en cuenta que únicamente ha sido posible determinar el coeficiente L_{21} , resulta que éste es 0'45 veces el del sistema Fluorita-agua, mientras que el término $(D.\Phi)_M$ del metanol es 0'77 veces el del agua.

Se puede concluir, por tanto, que la variación observada en el valor del coeficiente L_{12} o L_{21} , cuando se cambia el medio líquido es debida fundamentalmente a la variación que experimenta el producto de la fluidez por la constante dieléctrica del medio líquido.

Por otra parte, es posible establecer un estrecho paralelismo entre el valor de la constante dieléctrica del medio líquido que se utiliza en las experiencias de electroósmosis y el valor límite de diferencia de potencial eléctrico aplicada, por encima de la cual la relación flujo electroósmótico- tensión aplicada deja de ser lineal. Este valor es lo que llamamos "límite de linealidad" en

las experiencias electroosmóticas.

En 1967 BLOKHRA y col., afirmaban que el dominio de validez de la Termodinámica lineal del no-equilibrio dependía, cuando se estudiaban los efectos electrocinéticos aquí considerados, del valor de la constante dieléctrica.

En 1974 BLOKHRA y col., utilizando mezclas acuosas de metanol, observaron que los valores de constante dieléctrica más altos implicaban intervalos de validez de las relaciones fenomenológicas lineales más pequeños, de forma que, en una mezcla con el 75% de metanol, el límite de linealidad era 110 V, mientras que si la mezcla tiene un 25% de metanol el límite baja a 90 V.

BLOKHRA y SINGHAL, en 1973, obtuvieron que el límite de linealidad para el sistema Pírex sinterizado-formamida se encontraba en los 120 V, siendo la constante dieléctrica de la formamida a 20°C 109. Cuando utilizaban dimetilformamida como líquido permeante, el límite de linealidad era 160 V, siendo $D = 36.7$.

A continuación, vamos a presentar los límites de linealidad obtenidos para cada sistema de los utilizados por nosotros y los valores de la constante dieléctrica de cada uno de los líquidos; los diafragmas que se consideran tienen en todos los casos un espesor de 1.50 cm y un tamaño de las partículas comprendido entre 150-200 μ m.

SISTEMA	$\Delta\phi$ LINEALIDAD (V)	D
PIREX-AGUA	70	81'95
PIREX-METANOL	140	33'64
PIREX-ETANOL	180	24'35
PIREX-2 PROPANOL	710	19'65
FLUORITA-AGUA	25	81'95
FLUORITA-ACETONA	150	20'70

Se observa también que el intervalo de linealidad es tanto mayor, cuanto más pequeña es la constante dieléctrica del medio líquido. Destaca, sin embargo, que para el sistema Pírex-alcohol isopropílico, el intervalo de linealidad sea tan amplio; un resultado similar, aplicando tensiones mucho más elevadas, ha sido encontrado

por HADERMAN y col. (1974) en el sistema γ -Alúmina-alcohol isopropílico.

V.2.14. INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DE MEZCLAS BINARIAS SOBRE LOS COEFICIENTES L_{12} Y L_{21}

Las mezclas binarias que se han preparado son: metanol-agua, etanol-agua, y alcohol isopropílico-agua. El diafragma poroso utilizado tiene, para todas las mezclas binarias, la misma conformación -un espesor de 1'50 cm y un tamaño de partícula comprendido entre 150-200 μ m.

Por lo tanto, al ser la conformación del diafragma la misma en todos los casos, la variación de los coeficientes electrocinéticos con la composición de la mezcla binaria sólo puede deberse a los parámetros que caracterizan al medio líquido, es decir, al producto de $D \cdot \phi$ (siendo D la constante dieléctrica de la mezcla y ϕ la fluidez definida como la inversa de la viscosidad absoluta de la mezcla binaria). Los valores de la constante dieléctrica D de las mezclas agua-metanol se han tomado de GOSTING y ALBRIGHT (1946).

En la figura IV.3.4.1 se muestran los valores de $D \cdot \Phi$ para la mezcla metanol-agua en función de la fracción molar de metanol (X_M); como puede observarse en el apartado IV.3.6 la expresión analítica que ajusta estos valores es un polinomio de segundo orden, con un $\alpha \approx 0.10$. Los valores experimentales de L_{12} o L_{21} representados en función de X_M como puede verse en la figura IV.3.4.1, siguen la misma tendencia marcada por la dependencia de $D \cdot \Phi$ con X_M , es decir, la relación que une a los valores de L_{12} o L_{21} con X_M es no-lineal y viene determinada por los parámetros característicos de la mezcla binaria. Estos resultados contrastan fuertemente con los encontrados por SRIVASTAVA y col. (1977), los cuales afirman que la relación de los coeficientes electrocinéticos con la fracción molar de metanol es absolutamente lineal, sin considerar por su parte, cuál era la dependencia de los parámetros característicos del medio líquido con la composición de la mezcla binaria, y afirmando que ésta variación lineal estaba de acuerdo con el modelo friccional de SPIEGLER; sin embargo, como ya indicamos anteriormente este modelo no puede aplicarse en toda su

extensión a diafragmas porosos débilmente cargados, sino que, como asegura su autor, es especialmente útil para analizar los fenómenos de transporte iónico a través de membranas cambiadoras de iones.

El límite de linealidad varía de forma inversa a como lo hace la constante dieléctrica de la mezcla binaria; a continuación damos algunos de los valores para la mezcla metanol-agua.

X_M	D	$\Delta\phi$ linealidad (V)
0.00	78.49	70
0.16	67.90	70
0.31	59.35	80
0.51	49.54	100
0.64	44.14	140
1.00	33.64	150

Para el sistema Pírex-etanol-agua, como puede verse en la figura IV.3.6.1 los valores de L_{12} o L_{21} en función de la fracción molar de etanol siguen con gran aproximación la tendencia que marca la variación

de los parámetros característicos de la mezcla binaria etanol-agua. Es interesante observar que la constante dieléctrica de la mezcla (SPIEVY, 1967) que estamos analizando varía con la fracción molar de etanol de una forma lineal, y que es la fluidez quien sigue un modelo de regresión parabólico; la combinación de estos dos parámetros impone una dependencia no-lineal de los coeficientes L_{12} o L_{21} con X_2 . Parece, por tanto, claro, que son los parámetros característicos del medio líquido quienes marcan la dependencia de los coeficientes electrocinéticos del sistema Pírex-etanol-agua con la fracción molar de etanol.

También para este sistema la amplitud del intervalo de linealidad varía inversamente con el valor de la constante dieléctrica de la mezcla binaria; veamos algunos casos:

X_E	D	$\Delta\Phi$ LINEALIDAD (V)
0'00	78'49	70
0'17	58'68	95
0'32	46'68	105
0'55	35'48	120
1'00	24'35	180

Los valores de D se han tomado de SPIVEY y SHEDLOVSKY (1967).

Para el sistema Pirex-alcohol isopropílico-agua, como puede verse en la figura III.8.1.1, también, queda definida la variación de los coeficientes electrocinéticos L_{12} o L_{21} con la composición de la mezcla por la dependencia del parámetro $D \cdot \phi$, de manera que tanto este parámetro como el L_{12} o L_{21} presentan una relación no-lineal que viene influida fundamentalmente por el hecho de que la fluidez de la mezcla agua-alcohol isopropílico se ajusta en su variación con la fracción molar del alcohol isopropílico mediante un polinomio de segundo orden.

El intervalo de linealidad en el sistema Pirex-agua-alcohol isopropílico es también inversamente proporcional al valor de la constante dieléctrica de la mezcla binaria.

Veamos a continuación algunos casos.

X_{150}	D	$\Delta\phi$ linealidad (V)
-----------	---	--------------------------------

0°00	78°49	70
0°14	71°5	130
0°26	65°05	160
0°48	49°50	265
0°68	34°50	400
0°83	27°50	540
1°00	19°65	710

V.2.15.-ANALISIS DE LA INFLUENCIA QUE EJERCEN LA CONFORMACION DEL DIAFRAGMA Y LAS CARACTERISTICAS DEL MEDIO LIQUIDO EN LOS VALORES Y SIGNOS DE LOS COEFICIENTES NO-LINEALES L_{112} Y L_{122} .

¿A qué se debe la no-linealidad de los fenómenos electrocinéticos cuando la fuerza generalizada adquiere un determinado valor? Esta pregunta tiene distintas respuestas según a qué fenómeno electrocinético, de los cuatro posibles, se refiera,

y, en cualquier caso, no existe una única interpretación. Así, algunos autores, estudiando el flujo electroosmótico, han justificado la no-linealidad de la ecuación fenomenológica que relaciona el flujo de volumen con la diferencia de potencial eléctrico, afirmando que se debe a la no-constancia de los coeficientes propios, mientras que otros aseguran que son los coeficientes de acoplamiento los que no se mantienen constantes cuando $\Delta\phi$ aplicado sobrepasa un determinado valor.

BLOKHRA y col. (1967) observaron que en el sistema Pirex-metanol el coeficiente L_{12} aumentaba cuando el $\Delta\phi$ sobrepasaba el límite de linealidad, de manera que la no-linealidad de la relación fenomenológica se debería a la no-constancia del coeficiente electrocinético.

Los mismos autores, en 1974, utilizando una mezcla acuosa con metanol, aseguran que en este caso la relación no-lineal se debe también a la no-constancia del coeficiente L_{12} , que aumenta sensiblemente cuando el potencial eléctrico supera el límite de linealidad. Lo que no parece demasiado claro es cómo en medio acuoso se puede encontrar una relación electrocinética no lineal, evitando la electrolisis que se produce en estos medios.

SRIVASTAVA y AVASTHI (1972), estudiaron los efectos electroosmóticos en el sistema caolín-agua, resultando que el flujo electroosmótico depende linealmente de $\Delta \phi$, mientras que la presión electroosmótica por encima de los 35 V, deja de depender linealmente con $\Delta \phi$. La justificación que encuentran SRIVASTAVA y col. a esta relación no lineal es que el coeficiente propio L_{11} no permanece constante cuando se sobrepasa un determinado valor de la presión, mientras que los coeficientes L_{112} y L_{122} son iguales a cero y por lo tanto la no-linealidad de la presión electroosmótica es debida a la no-constancia del coeficiente propio L_{11} .

Las diferencias que se encuentran entre los trabajos de BLOKHRA y SRIVASTAVA pueden ser debidas a que los sistemas que utilizan son muy diferentes, tanto estructuralmente como desde el punto de vista electrocinético. Mientras que el primero utiliza un disco de vidrio sinterizado con un tamaño de poro, con toda seguridad, superior a 3 μm ; SRIVASTAVA compone con caolín un diafragma poroso de 3.5 cm de longitud, cuya estructura capilar es totalmente diferente, con radios de poro mucho más pequeños que en el otro caso. Parece, por tanto, claro que en el primer caso con un medio como el metanol, que permite llegar a valores de $\Delta \phi$ suficientemente altos como para

que se produzca una falta de linealidad por causas electrocinéticas, sea la falta de constancia de L_{12} la que determina el carácter de la relación fenomenológica, mientras que en el diafragma poroso sean las características hidrodinámicas, unido a que el medio líquido es agua y no se pueden aplicar tensiones eléctricas muy elevadas, las responsables de la no-linealidad observada en las medidas de presión electroosmótica.

La explicación que se ha encontrado a la no-linealidad observada en los diafragmas porosos de vidrio Pirex y fluorita que se presentan en esta Memoria, coinciden con las encontradas por BLOKHRA y col., es decir, *la falta de linealidad del flujo electroosmótico se debe a la no-constancia del coeficiente L_{12} , mientras que el coeficiente L_{11} no sufre variaciones apreciables cuando se sobrepasa el límite de linealidad.*

¿Qué significan a nivel microscópico los coeficientes electrocinéticos de segundo orden?

En 1952 RUTGERS y DE SMET, realizando medidas de flujo electroosmótico a través de capilares con medios apolares de muy baja constante dieléctrica (Benceno, dioxano, etc.), con el objetivo de determinar potenciales zeta, encontraron que existía

una cierta relación entre el potencial zeta determinado y la diferencia de potencial eléctrico $\Delta \phi$ aplicado:

$$\zeta = -0.03 \Delta \phi - 25.6$$

mientras que, si el medio líquido tenía una mayor constante dieléctrica, la relación entre ζ e $\Delta \phi$ era no-lineal e igual a:

$$\zeta = 77.10^{-6} (\Delta \phi)^2 - 0.15 \Delta \phi - 74$$

Estos resultados son de una gran importancia, puesto que demuestran que el valor del potencial zeta se puede ver afectado por el campo eléctrico exterior; en definitiva, que el potencial eléctrico $\Delta \phi$ puede modificar la estructura de la doble capa eléctrica, lo cual implica modificar la organización interna de las moléculas o iones que se encuentran absorbidos sobre el plano exterior de Helmholtz.

RASTOGI y SHABD muy recientemente, en 1977, han analizado la naturaleza del coeficiente fenomenológico no-lineal μ_{122} . El modelo desarrollado por estos autores se basa fundamentalmente (ver Capítulo 11.7) en considerar un potencial zeta efectivo que es la suma de $\Delta \psi$ (potencial debido a las cargas en la doble capa) y de $\Delta \chi$ (potencial dipolar debido a la

absorción de las moléculas del permeante dipolar, p.e. agua). Teniendo en cuenta que en el estado estacionario las fuerzas de tipo eléctrico se contrarrestan con las fuerzas viscosas, se encuentra una expresión del flujo electrosmótico que contiene un término cuadrático, cuyo coeficiente fenomenológico L_{122} es un vector relacionado con el momento dipolar asociado a las moléculas de permeante; por tanto, este coeficiente nos informa de la orientación de las moléculas del líquido dipolar que se encuentran absorbidas sobre la doble capa.

En la región lineal, las propiedades electrocinéticas están determinadas por el potencial zeta, siendo la contribución dipolar despreciable. Sin embargo, cuando aumenta $\Delta\Phi$, la contribución dipolar al potencial zeta se hace cada vez más significativa. De esta forma, la estructura de la doble capa es un factor significativo en la región no lineal.

En el modelo desarrollado por RASTOGI y col. (1977) no se interpreta el significado del coeficiente L_{112} , dado que, en la mayoría de los sistemas estudiados, este coeficiente

no es significativo. Sin embargo, teniendo en cuenta que el coeficiente anterior relaciona el flujo electroosmótico con la diferencia de potencial $\Delta\Phi$ y la diferencia de presión ΔP aplicada, si mantenemos constante la variable anterior (ΔP) el coeficiente L_{112} tiene el sentido de coeficiente lineal en $\Delta\Phi$, es decir, los parámetros que definen al coeficiente L_{112} son el potencial zeta que caracteriza la doble capa, y la fluidez del líquido.

Veamos a continuación la influencia de la conformación del diafragma sobre el valor del coeficiente cuadrático L_{122} . Como puede verse en las Tablas IV 3.3.3 y IV 3.7.2 para el sistema Pírex-metanol y Pírex-alcohol isopropílico el coeficiente L_{122} aumenta cuando el espesor del diafragma es más pequeño, y no varía apreciablemente cuando se modifica el tamaño de las partículas (ver Tablas IV 3.7.1 y IV 3.3.2). Para el sistema Pírex-etanol el coeficiente L_{122} no varía con el espesor (ver Tabla IV 3.5.3) y aumenta cuando disminuye el tamaño de las partículas (ver Tabla IV 3.5.2). Para este sistema el coeficiente L_{112} es significativo y cambia de signo cuando el espesor del diafragma es menor de 1.50 cm. Para el diafragma de

1.50 cm y partículas de tamaño variable el coeficiente L_{112} es del mismo orden y del mismo signo, es decir, para estos sdiaphragmas predomina el efecto de la tensión eléctrica sobre el de la presión (ver Tablas IV 3.5.4 y IV 3.5.5).

Es interesante relacionar el valor y signo del coeficiente L_{122} en función del líquido utilizado. Como puede verse en las gráficas de las figuras IV 3.5.2, IV 3.5.4 y IV 3.3.3., IV 3.3.5 la dependencia del flujo electroosmótico con $\Delta\phi$ en la zona no-lineal es completamente diferente. Mientras que para el sistema Pírex-metanol el flujo no-lineal es superior al que le correspondería si la relación fuese lineal (tendencia semejante a la encontrada por BLOKHRA - 1967- y RASTOGI -1970) para el sistema Pírex-etanol es justamente lo contrario . Si aceptamos la interpretación de RASTOGI para el coeficiente L_{122} , esto quiere decir que la orientación de las moléculas dipolares absorbidas de metanol y etanol cuando se aumenta la diferencia de potencial eléctrico es la contraria una respecto de la otra; la justificación de este comportamiento hay que buscarla en la forma de las dos moléculas, pues mientras el metanol tiene sólo

un grupo metilo y su oxígeno funcional tiene una relativamente alta carga negativa residual, el etanol tiene una cadena más larga y su facilidad para aparecer como ión es más pequeña que la del metanol. Un resultado similar a éste fue obtenido por BLOKHRA y SINGHAL (1973) cuando estudiaban el comportamiento electrocinético de un disco de vidrio Pírex sintetizado a través del cual fluía dimetilformamida o formamida, de manera que las curvas de flujo electrosmótico en función de la tensión aplicada se parece en cada caso a las presentadas en esta Memoria con etanol y metanol, respectivamente.

Este comportamiento del metanol y etanol se traduce de forma directa en el signo que toma el coeficiente L_{122} ; así, para el sistema Pírex-metanol los coeficientes L_{12} y L_{122} tienen igual signo, mientras que para el sistema Pírex-etanol los signos de L_{12} y L_{122} son justamente contrarios el uno del otro, indicando con ello que la orientación de los dipolos se opone al flujo de líquido a través del diafragma poroso debido al efecto electrosmótico.

El sistema Pírex-alcohol isopropílico muestra una dependencia entre el flujo electroosmótico y la diferencia de potencial eléctrico aplicada de tipo lineal; tan sólo cuando el espesor del diafragma es pequeño se observa un coeficiente cuadrático de cierta significación. Como ya sabemos, la constante dieléctrica del alcohol isopropílico es más pequeña que la de los alcoholes metanol y etanol estudiados en esta Memoria.

Por último, diremos que el sistema Fluorita-acetona presenta una relación no lineal entre el flujo electroosmótico y la tensión eléctrica aplicada.

V.2.16. CALCULO DEL RENDIMIENTO MAXIMO EN LA CONVERSION DE ENERGIA EN LOS PROCESOS ELECTROKINETICOS - POTENCIAL DE FLUJO Y ELECTROOSMOSIS.

Como vimos en el capítulo 11.9, el rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos (η_{\max}) es función, a través del coeficiente β (ecuación 11.122) de los coeficientes fenomenológicos

propios (L_{11} , L_{22}) y de acoplamiento (L_{12} o L_{21}). Se definen dos rendimientos máximos, uno relacionado con el potencial de flujo $-(\eta_{\max})_f$ y otro relacionado con el flujo electroosmótico $-(\eta_{\max})_e$.

En 1975, SRIVASTAVA y JAIN obtienen el η_{\max} correspondiente al flujo electroosmótico de agua a través de membranas arcillosas. SRIVASTAVA y ABRAHAM (1976) realizan el mismo estudio aplicandolo a mezclas binarias acetona-agua que fluyen electroosmóticamente a través de un disco de vidrio Pyrex sinterizado. El rendimiento obtenido en la conversión de energía que tiene lugar en los procesos electrocinéticos es, sin embargo, un parámetro tan indicativo del fenómeno, que nos ha parecido muy conveniente ampliar el campo de experimentación en este tema, e investigar cómo se modifica dicho parámetro, cuando se modifican las características estructurales del sistema, y no sólo el líquido permeante. Así, la influencia del tamaño del poro o del espesor del diafragma no ha sido estudiada por ningún autor anterior, y la sola posibilidad de mejorar este rendimiento variando dichas características justifica su estudio.

A continuación presentamos para los sistemas Pírex-metanol y Pírex-metanol-agua los valores obtenidos del rendimiento máximo. De esta forma, podemos analizar la influencia del espesor del diafragma, tamaño de las partículas y composición de la mezcla permeante.

$$l = 1.50 \text{ cm}$$

R (μm)	$(\beta)_f \cdot 10^5$	$(\eta_{\text{max}})_f \cdot 10^5$	$(\beta)_e \cdot 10^5$	$(\eta_{\text{max}})_e \cdot 10^5$
150-200	2.63	0.66	2.75	0.69
250-300	0.25	0.06	0.43	0.11
300-500	0.06	0.015	0.085	0.02

Se observa que el rendimiento máximo de estos procesos es extremadamente bajo y como consecuencia se desprende que toda la energía mecánica o eléctrica aplicada se disipa en forma de energía inutilizable debido a las intensas fuerzas de rozamiento existentes. Sin embargo, y en términos relativos, se observa que el rendimiento máximo aumenta cuando el tamaño de las partículas disminuye.

R= 150-200 μm

l (cm)	$(\beta)_f \cdot 10^5$	$(\eta_{\text{max}})_f \cdot 10^5$	$(\beta)_e \cdot 10^5$	$(\eta_{\text{max}})_e \cdot 10^5$
1'50	2'63	0'66	2'75	0'69
1'00	1'33	0'33	2'50	0'62
0'50	0'57	0'14	0'93	0'23

Cuando observamos la variación del rendimiento máximo con el espesor del diafragma se ve que este aumenta conforme el espesor del diafragma es mayor, pero se sigue manteniendo en unos valores tan bajos que es impensable la utilización de los procesos electrocinéticos como convertidores de energía.

R= 150-200 μm

l=1'50 cm

X_M	$(\beta)_f \cdot 10^5$	$(\eta_{\text{max}})_f \cdot 10^5$	$(\beta)_e \cdot 10^5$	$(\eta_{\text{max}})_e \cdot 10^5$
1'00	2'63	0'66	2'75	0'69
0'80	3'85	0'96	4'12	1'03
0'68	2'35	0'59	2'98	0'74
0'51	2'66	0'66	3'12	0'78
0'31	3'56	0'89	4'40	1'10
0'16	4'35	1'09	4'58	1'14
0'00	7'28	1'82	6'80	1'70

La dependencia de η_{\max} con la composición de la mezcla metanol-agua recuerda bastante la que existe entre L_{12} o L_{21} con X_M , de manera que existe una cierta tendencia por parte del rendimiento máximo a aumentar cuando disminuye X_M . Parece interesante que analicemos la variación de η_{\max} cuando se utilizan distintos líquidos como permeantes, considerando un diafragma de idéntica conformación.

SISTEMA	$(\eta_{\max})_f \cdot 10^5$	$(\eta_{\max})_e \cdot 10^5$
Pirex-agua	1'82	1'70
Pirex- metanol	0'66	0'69
Pirex-etanol	0'59	0'55
Pirex -isopropílico	3'20	2'75

V.3. DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE MEDIDAS DE POTENCIAL DE SEDIMENTACION. DETERMINACION DE L_{12} Y L_{12}/M .

V.3.1. INTRODUCCION.

Los sistemas que se han utilizado para la determinación

del coeficiente electrocinético mediante experiencias de sedimentación son, Pírex-agua, cuarzo-agua y fluorita-agua. También se ha estudiado la variación del coeficiente fenomenológico característico de la sedimentación de partículas sólidas en un medio líquido, con la concentración de distintos electrolitos. Los resultados obtenidos cuando las partículas sólidas se sedimentan son cuarzo o vidrio Pírex tienen una gran semejanza, mientras que en el caso de la fluorita, el carácter semisoluble de ésta es, motivo de un cierto aumento en la conductividad eléctrica del medio líquido y, por lo tanto, el potencial de sedimentación generado es tan pequeño que resulta complicada su detección.

En relación con la sedimentación y el potencial eléctrico generado, se han estudiado varios aspectos que, para su discusión, vamos a enumerar:

1º) Determinación de la dependencia existente entre el potencial de sedimentación, $\Delta\Phi_s$, con la cantidad de material que sedimentan en un volumen V entre los electrodos (W).

2°) Obtención del coeficiente electrocinético L_{12} .

3°) Introducción de un parámetro electrocinético de carácter intensivo que caracterice plenamente la sedimentación de partículas sólidas.

4°) Dependencia con el tamaño de las partículas del coeficiente intensivo L_{12}/M , siendo M la densidad de partículas existentes entre los electrodos de medida.

5°) Influencia de la temperatura sobre el valor del coeficiente L_{12}/M .

V.3.2. DEPENDENCIA DEL POTENCIAL DE SEDIMENTACION CON LA CANTIDAD DE MATERIAL EXISTENTE ENTRE LOS ELECTRODOS DE MEDIDA.

QUIST y WASHBURN en 1940 afirmaban que el potencial eléctrico generado cuando ^{las} partículas de un sólido sedimentan en un medio líquido, en régimen laminar y estacionario, era directamente proporcional a la cantidad de material contenido en el volumen existente entre los electrodos de medida. En 1975 BRUQUE y col. desarrollaban

un dispositivo para la medida de potencial de sedimentación, que permitía una gran reproducibilidad en las medidas de $\Delta\Phi_s$. Utilizando ese dispositivo se han realizado las medidas de potencial de sedimentación y a partir de ellas la determinación del coeficiente electrocinético L_{12} .

Como puede verse en IV. 4.2 y IV.4.3, los coeficientes de correlación que se obtienen cuando sedimentan en medio acuoso partículas de Pirex y cuarzo de 150-200 μm a 25°C son, respectivamente; -0.9937 y -0.9989 para muestras de tamaño $n=10$, estos valores tienen una significación muy elevada que permite asegurar ampliamente la dependencia entre el potencial de sedimentación y la cantidad de material que sedimenta entre los electrodos (W). Por ello, se realizó un análisis de regresión lineal, obteniéndose unos coeficientes de determinación: 0.9874 y 0.9978 . Un coeficiente de determinación tan alto nos indica que prácticamente toda la dispersión de los valores la tiene en cuenta la regresión, o sea, que la influencia de W se ve reflejada totalmente en la variación de $\Delta\Phi_s$, no haciendo falta realizar un análisis

de varianza por ser despreciable la falta de ajuste y el error experimental.

La dependencia, para los dos sistemas estudiados, es lineal, siendo sus pendientes negativas, lo cual indica que el potencial eléctrico generado por la sedimentación de partículas sólidas de Pírex o cuarzo es negativo. Es importante decir que la relación entre $\Delta\phi_s$ y W resultó lineal en todos los casos estudiados.

V.3.3. OBTENCION DEL COEFICIENTE ELECTROKINETICO

L_{12} . INTRODUCCION DEL NUEVO COEFICIENTE L_{12}/M .

Mediante la ecuación 11.150, podemos determinar el valor del coeficiente L_{12} ; sin embargo, es necesario conocer L_{11} -conductividad eléctrica del sistema. En los resultados que se presentan en esta Memoria se ha considerado igual a la conductividad eléctrica del medio líquido en el que sedimentan el cuarzo y el Pírex; ello supone despreciar sistemáticamente el efecto debido a la conductancia superficial de las partículas, esta influencia suele ser importante cuando se trabaja en condiciones de baja conductividad; la omisión de

este efecto suele ser, por otra parte, causa de la obtención de valores del potencial zeta anormalmente bajos. El error que se comete, sin embargo, es despreciable ya que, como ha demostrado ROY (1961), la conductancia superficial de las partículas de cuarzo con dimensiones semejantes a las utilizadas en este trabajo es del orden de $10^{-9} \Omega^{-1}$, muy inferior a la del agua desionizada empleada aquí.

El coeficiente de correlación lineal que se obtiene para los valores experimentales de L_{12} y W para los sistemas Pírex-agua y cuarzo-agua, para partículas de 150-200 μm y una temperatura de 25°C es, respectivamente; 0.9925 y 0.9988, lo cual hace muy significativa la correlación, de manera que es una línea recta quien ajusta los puntos experimentales de L_{12} y W . Los coeficientes de determinación en aquellos dos casos son: 0.9851 y 0.9976 respectivamente, lo cual nos indica que toda la variabilidad del coeficiente L_{12} es atribuible a W .

Los únicos trabajos que, hasta hace bien poco tiempo, tenían por objeto la determinación del coeficiente L_{12}

característico de la sedimentación, se debían a RASTOGI y MISRA (1967). El coeficiente L_{12} , como puede verse en la ecuación 11.151, que lo relaciona con los parámetros obtenidos según un tratamiento cinético, es un coeficiente extensivo; esto impide que se puedan correlacionar resultados logrados por diferentes investigadores, y lo que es más importante que se pueda analizar la influencia del tamaño de las partículas que sedimentan sobre el valor del coeficiente electrocinético, lo cual es equivalente, siguiendo un tratamiento microscópico, a determinar el intervalo de validez de la teoría de SMOLUCHOWSKI (tamaño de las partículas mucho más grande que el espesor de la doble capa eléctrica), así como la influencia de la temperatura y la adición de electrolitos al medio líquido, sobre el valor del coeficiente electrocinético.

Se debe a GONZALEZ CABALLERO, HIDALGO, BRUQUE y PARDO (1978) la introducción de un coeficiente electrocinético de carácter intensivo, que permita resolver el problema anteriormente expuesto, con el fin de estudiar el potencial de sedimentación mediante un tratamiento termodinámico irreversible.

Dividiendo el coeficiente L_{12} por la densidad de partículas $(g/cm^3)_M$, que se encuentra entre los electrodos ($V = 509^{+0}_{-0.1} cm^3$), se obtiene un nuevo coeficiente electrocinético L_{12}/M que tiene carácter intensivo; de esta forma, podemos indicar que el sistema Pírex-agua queda caracterizado por un coeficiente $L_{12}/M = (4^{+63}_{-0.20}) \cdot 10^{-11} A cm^2 erg^{-1}$, con un coeficiente propio $L_{11} = (1^{+40}_{-0.05}) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$, mientras que el sistema cuarzo-agua a la temperatura de $25^\circ C$, como el anterior, tiene un valor de $L_{12}/M = (4^{+32}_{-0.15}) \cdot 10^{-11} A cm^2 erg^{-1}$ y siendo $L_{11} = (1^{+80}_{-0.10}) \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

Comparemos el valor de L_{12}/M encontrado en esta investigación, para el sistema Pírex-agua, con los que se pueden calcular a partir de los datos suministrados por otros autores:

AUTORES	SISTEMA	$L_{12}/M \cdot 10^{11}$ ($A cm^2 erg^{-1}$)	$L_{11} \cdot 10^6$ ($\Omega^{-1} cm^{-1}$)	t/ $^\circ C$
QUIST Y WASHBURN	PIREX-AGUA	4 ⁷⁷	1 ⁴⁰	
RASTOGI	"	8 ⁷⁷	2 ⁶⁸	35
GONZALEZ- CABALLERO y otros	"	4 ⁶³	1 ⁴⁰	25

La Tabla anterior es la prueba de que el coeficiente L_{12}/M permite correlacionar los resultados obtenidos por distintos autores, allí podemos observar cómo utilizando los datos de potencial de sedimentación encontrados por otros autores, se puede obtener el nuevo coeficiente intensivo L_{12}/M , de forma que los resultados encontrados en esta investigación coinciden casi totalmente con los determinados a partir de los datos de QUIST y WASHBURN, mientras que el obtenido a partir de los datos de RASTOGI y MISRA resulta casi el doble, las razones de esta gran discrepancia deben estar en los diferentes valores de L_{11} y de la temperatura a la cual se realizaron las medidas de sedimentación; tampoco se puede olvidar que el tratamiento térmico, como han demostrado O'CONNOR y BUCHANAN (1956) puede modificar fuertemente las características eléctricas de la interfase sólido-líquido, siendo muy probable que los vidrios utilizados no hayan tenido el mismo tratamiento térmico y químico.

V.3.4. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS SOBRE EL COEFICIENTE L_{12}/M .

En las Tablas resumen que se presentan en los apartados

IV.4.2 y IV.4.3 se muestran los valores de L_{12}/M obtenidos para diferentes tamaños de las partículas que sedimentan. La temperatura a la cual se realizaron las medidas del potencial de sedimentación era $(25.0 \pm 0.01)^\circ\text{C}$. De la observación de esta serie de resultados experimentales se desprende directamente que la variación del tamaño de las partículas utilizadas no tiene ningún efecto apreciable en la sedimentación. Las pequeñas diferencias que se observan hay que atribuir las a las ligeras diferencias existentes en la conductividad eléctrica del medio acuoso. Obsérvese, por otra parte, el aumento en la conductividad cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño; la presencia de mayor cantidad de finos justifica la gran variabilidad de la conductividad en las sucesivas determinaciones del potencial de sedimentación.

En la Bibliografía no existe suficiente información sobre el tipo de dependencia que analizamos. Sólo RASTOGI y MISRA (1967) afirman que existe dependencia del coeficiente electrocinético (L_{12}) con el tamaño de las partículas, aunque de sus resultados experimentales, lo que se deduce es que la dependencia es con la densidad

de partículas que sedimentan entre los electrodos. Realmente, como afirman ELTON y PEACE (1960), el gradiente de potencial desarrollado (y por tanto, el coeficiente electrocinético L_{12}), debe depender de la cantidad de partículas por unidad de volumen de suspensión, pero no del tamaño de dichas partículas. Este resultado supone, por tanto, que, nos encontramos en el intervalo de validez de la teoría de SMOLUCHOWSKI.

Los resultados experimentales presentados en esta Memoria confirman, por tanto, la independencia del coeficiente L_{12}/M respecto del tamaño de las partículas, dentro del intervalo de tamaño que hemos considerado.

V.3.5. DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE L_{12}/M CON LA TEMPERATURA.

Se ha determinado la dependencia del coeficiente L_{12}/M para los sistemas Pírex-agua y cuarzo-agua con la temperatura t . Las gráficas de las figuras IV.4.2.1 y IV.4.3.1 nos muestran los valores determinados de L_{12}/M con t .

De acuerdo con RASTOGI y MISRA el coeficiente L_{12} es función de la temperatura y de un factor estructural, G , que depende únicamente de la forma y el tamaño de las partículas. Para un sistema dado, $L_{12} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \dots$ donde a, b y c son constantes y T la temperatura absoluta. En nuestro caso, la representación de L_{12}/M frente a t nos ha permitido observar que la dependencia para los sistemas Pírex-agua y cuarzo-agua es lineal (ver IV.4.2 y IV.4.3).

La interpretación de esta dependencia se debe buscar, a nivel microscópico; por una parte, como indica la ecuación II.153. el coeficiente L_{12}/M depende del cociente D/η y, por otra parte, es posible que el potencial zeta varíe como consecuencia de la agitación térmica; veamos cómo varían estos dos términos con la temperatura.

t (°C)	L_{12}/M $A_{cm}^2 \text{erg}^{-1}$	$D/n(1-\rho_2/\rho_1)$ $(cP)^{-1}$	$\zeta/4\pi$ (mV)	SISTEMA
17°2	2°98	41°51	7°08	Pfrex-agua
19°2	3°44	43°27	7°95	
22°3	4°03	45°99	8°76	
25°0	4°63	48°37	9°57	
29°7	5°65	52°52	10°76	
34°6	6°50	56°68	11°47	
				Cuarzo-agua
14°2	3°81	43°82	8°69	
18°4	3°95	47°98	8°23	
20°2	4°03	49°76	8°10	
25°0	4°32	54°52	7°92	
30°0	4°88	59°51	8°20	
35°0	5°16	64°49	8°00	

Algunos autores, al término $\zeta/4\pi$, lo denominan "momento de la doble capa", y su variación con la temperatura hay que interpretarla como una modificación de la estructura y grosor de la doble capa eléctrica.

Mientras que para el sistema Pírex-agua, el momento de la doble capa aumenta con la temperatura, la variación de L_{12}/M con t para el sistema cuarzo-agua se debe fundamentalmente a la variación de D/η con la temperatura, permaneciendo para este sistema, el momento de la doble capa prácticamente invariable.

V.3.6. DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE L_{12}/M CON LA CONCENTRACION DE ELECTROLITOS.

Se ha determinado la dependencia de L_{12}/M con la concentración de cloruro de potasio, bario y aluminio, con objeto de poner de manifiesto la influencia de la carga de estos cationes sobre la cuantía y el signo de dicho coeficiente electrocinético. El Pírex y el cuarzo tienen un comportamiento muy similar en lo que se refiere a la variación del coeficiente electrocinético con la concentración de electrolitos (ver figuras IV.3.2 y IV.2.2). Como se observa en estas figuras, el efecto de las sales de potasio y bario es el de una disminución progresiva del coeficiente L_{12}/M con la concentración. Este comportamiento es típico de los electrolitos que, en la teoría microscópica de la

doble capa eléctrica, se denominan "indiferentes". Los iones K^+ y Ba^{++} poblarían el plano exterior de Helmholtz con densidad creciente a medida que se aumenta la concentración, acentuando paralelamente el efecto de compresión de la doble capa, con lo cual el potencial desarrollado se reduce cada vez más, aunque sin invertir su signo. Este efecto es más acentuado en el caso de los iones Ba^{++} , ya que, como han demostrado GONZALEZ-CABALLERO y otros (1975), su afinidad por la superficie es mayor que la de los K^+ . La afinidad de los iones Al^{3+} es tan acusada, sin embargo, que el coeficiente L_{12}/M invierte su signo bruscamente en el intervalo de concentraciones de $2-5 \cdot 10^{-6} M$.

VI CONCLUSIONES

VI. CONCLUSIONES

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, se pueden considerar las siguientes conclusiones y aportaciones:

- 1.- Se ha diseñado expresamente para este trabajo una célula de medida, con electrodos móviles, que, además de servir para la determinación de los coeficientes fenomenológicos característicos del potencial de flujo y la electroosmosis, en condiciones de gran reproducibilidad, ha permitido, por primera vez, modificar las variables más características del diafragma poroso utilizado, como son su espesor y el tamaño del poro, así como componer diafragmas de distintos materiales.
- 2.- El coeficiente L_{21} , para todos los sistemas aquí estudiados, no depende del sentido de paso del líquido a través del diafragma, por lo cual se puede afirmar que es isótropo y, por tanto, dado el carácter vectorial del flujo de cargas y del gradiente de presión aplicada, el coeficiente L_{21} es un escalar.

- 3.- La dependencia del coeficiente L_{22} con el espesor del diafragma, indica que aquél es mayor para los diafragmas de espesor más pequeño, y viceversa. En general, L_{22} no depende apreciablemente del tamaño de las partículas que forman el diafragma poroso, aunque se observa una cierta tendencia a disminuir cuando el tamaño de las partículas aumenta.
- 4.- La dependencia del coeficiente L_{22} con la composición de mezclas binarias (metanol-agua, etanol-agua y alcohol isopropílico-agua) es no-lineal. La razón de este tipo de dependencia podría deberse a las interacciones que tienen lugar en las disoluciones acuosas de los alcoholes, como consecuencia de la existencia de puentes de hidrógeno. La secuencia de mayor a menor, para una misma composición, es la siguiente: metanol, etanol y alcohol isopropílico.
- 5.- Se ha comprobado que, para el intervalo lineal de la relación fenomenológica que existe entre el flujo de volumen y el gradiente de potencial eléctrico aplicado, el valor del coeficiente L_{12} para el sistema Pirex-etanol es el mismo, dentro del margen de error, para los tres

métodos de medida utilizados, es decir, el método directo, la medida de presiones electroosmóticas, y el método indirecto, en el que el flujo electroosmótico se opone al flujo hidrodinámico. Las diferencias que se observan entre los valores del coeficiente fenomenológico no-lineal L_{122} son, sin embargo, más significativas y ello refuerza la teoría existente de que la no-linealidad de estos procesos se debe a la interacción entre el flujo hidrodinámico, que se produce por el centro del capilar, y el flujo electroosmótico, que tiene lugar junto a las paredes del capilar.

6.- Se ha demostrado que el coeficiente L_{11} es independiente del sentido de paso del líquido a través del diafragma poroso, lo cual implica que éste es "hidrodinámica - mente isótropo". Por ello, teniendo en cuenta el carácter vectorial del flujo de volumen a tensión eléctrica nula, y del gradiente de presiones aplicados, se concluye que el coeficiente propio L_{11} es un escalar. Este resultado indica que el diafragma poroso tiene una estructura capilar en paralelo. El coeficiente L_{11} es, por otra parte, mayor para aquellos diafragmas de menor espesor y partículas de mayor tamaño, y viceversa.

- 7.- Se ha demostrado que los diferentes valores de la permeabilidad hidrodinámica, L_{11} , para los sistemas estudiados, con un diafragma de conformación dada, se deben exclusivamente a los valores de la fluidez que tiene cada líquido permeante. Cuando el sustrato sólido es de vidrio pirrex la secuencia de mayor a menor es: metanol-agua-etanol-alcohol isopropílico. Cuando el diafragma poroso se forma con partículas de fluorita, la secuencia es: acetona-metanol-agua.
- 8.- Se ha encontrado que, para todos los sistemas sólido-líquido utilizados en este trabajo, los coeficientes electrocinéticos L_{12} y L_{21} , en contradicción con lo que prevee la teoría clásica de la electroósmosis y el potencial de flujo, disminuyen de una forma clara y sistemática cuando el tamaño de las partículas, y por lo tanto, el radio del poro, aumenta. Nuestros resultados, sin embargo, confirman, las previsiones teóricas del modelo no-lineal desarrollado recientemente por ANDERSON y KOH.
- 9.- Se ha encontrado que, en medios polares (agua y metanol), existe un determinado espesor crítico del diafragma, por debajo del cual parece no verificarse la relación de $0n-$

sager ($L_{12} = L_{21}$). Se ha demostrado que los coeficientes L_{21} obtenidos mediante medidas del potencial de flujo son más pequeños que los L_{12} , obtenidos a partir de medidas de flujo electroosmótico, como consecuencia de que el efecto de disminución del potencial de flujo producido por la conductancia superficial es mayor en los diafragmas de menor espesor. En los sistemas fluorita-agua y fluorita-metanol, en los que la conductividad eléctrica en el seno del líquido es relativamente elevada y, como consecuencia, el efecto de la conductividad superficial es pequeño, la relación de Onsager se verifica para todos los espesores de diafragma utilizados.

10.- En los medios poco polares (etanol y alcohol isorropílico) la relación de Onsager se verifica independientemente del valor que tenga el espesor del diafragma, lo cual hace pensar que en estos casos, o bien la influencia de la conductancia superficial es pequeña, o bien influye por igual a las medidas de electroosmosis y potencial de flujo.

11.- La variación observada en el valor del coeficiente L_{12} o L_{21} , para un diafragma de conformación dada, cuando

se cambia el líquido permeante, es debida fundamentalmente a la variación que experimenta el producto de la fluidez por la constante dieléctrica del líquido utilizado.

12.- Para diafragmas de igual conformación (1,50 cm y 150-200 μm) se ha demostrado que la dependencia no-lineal de los coeficientes electrocinéticos con la fracción molar del alcohol que forma parte de la mezcla binaria agua-alcohol (metanol, etanol, e isopropílico) viene determinada por la forma de la dependencia del término $D \cdot \phi$ (D = constante dieléctrica de la mezcla, ϕ = fluidez de la mezcla binaria) con esa misma fracción molar de alcohol.

13.- El coeficiente fenomenológico L_{122} para el sistema Pirex-metanol es de signo contrario al correspondiente del sistema Pirex-etanol. A la luz del modelo de Rastogi y Shabd (1977), ello indica que las moléculas dipolares de estos alcoholes, que se encuentran adsorbidas en la doble capa eléctrica, se orientan de forma opuesta cuando el potencial eléctrico supera el límite de linealidad. Para el sistema Pirex-alcohol isopropílico

este coeficiente tiene muy poca significación, siendo ello consecuencia de la poca orientabilidad de las moléculas de alcohol isopropílico, adsorbidas en la doble capa eléctrica.

14.- El rendimiento máximo en la conversión de energía en los procesos electrocinéticos es extremadamente bajo indicándose con ello que toda la energía mecánica o eléctrica aplicada se disipa en forma de energía inútilizable, como consecuencia de las intensas fuerzas de rozamiento existentes. Sin embargo, y en términos relativos, se observa que el rendimiento máximo aumenta cuando el tamaño de las partículas disminuye, y la misma tendencia se observa cuando el espesor del diafragma aumenta. Cuando se consideran sistemas con una misma conformación de diafragma, se observa que la tendencia de mayor a menor es: alcohol isopropílico-agua-metanol-etanol.

15.- Se ha definido un coeficiente electrocinético que caracteriza, como magnitud intensiva, el fenómeno de la sedimentación de partículas sólidas en un medio líquido. Sólo mediante este coeficiente es posible estable-

cer comparaciones entre los resultados obtenidos por diferentes investigadores.

- 16.- El tamaño de las partículas de vidrio Pirex, en un margen de 40-250 μm , y de cuarzo, entre 20-200 μm , no influye apreciablemente en el valor del coeficiente L_{12}/M .
- 17.- La relación que existe entre el coeficiente electrocinético L_{12}/M y la temperatura es lineal en todos los casos estudiados y su pendiente es positiva. Sin embargo, mientras que para el sistema Pirex-agua el aumento de la temperatura provoca, además de un aumento del término D/η , modificaciones en la estructura y grosor de la doble capa eléctrica, aumentando el momento $(\zeta/4\pi)$ de esa doble capa, para el sistema cuarzo-agua la variación de L_{12}/M con t se debe fundamentalmente a la variación del término D/η con la temperatura.
- 18.- El efecto de los electrolitos ClK y Cl_2Ba sobre el coeficiente L_{12}/M es el de una disminución progresiva de éste con la concentración, teniendo tanto el cuarzo como el vidrio Pirex un comportamiento muy similar. Los iones K^+ y Ba^{2+} poblarían el plano exterior de Helmholtz

con densidad creciente a medida que se aumenta la concentración, acentuando paralelamente el efecto de compresión de la doble capa, con lo cual el potencial desarrollado se reduce cada vez más, aunque sin invertir su signo. La afinidad de los iones Al^{3+} es tan acusada que el coeficiente L_{12}/M invierte su signo bruscamente en el intervalo de concentraciones de $(2-5) \cdot 10^{-6}$ M.

VII BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

ANDERSON, J.L. WEI, H.K. - Electrokinetic parameters for capillaries of different geometries
J. Coll. I. Sc. 59(1), 149-158, (1977)

ANSON, F.C. y LINGAME, J.J. - Chemical evidence for oxide films on platinum electromeric electrodes
J. Amer. Chem. Soc. 79, 4901-4904, (1957)

BALL, B. y FUERSTENAU, D.W. - A review of the measurement of streaming potential
Miner. Sci. Engng. 5(4), 267-277, (1973)

BEARMAN, B. y KIRKWOOD, J.G. - Statistical Mechanics of transport processes. XI Equations of transport in multi-component systems
J. Chem. Phys. 28(1), 136-145, (1958)

BIKERMAN, J.J. - Physical Surfaces, vol. 20, p. 410
Academic Press, N.Y. - 1970

BLOKRA, R.L., KAUL, C.L., SONI, J.R., y JALOTA, S.K. - Non-Equilibrium Thermodynamics studies of electrokinetic effect
I. Methanol.

Elect. Act. 12 , 773-777, (1967)

BLOKHRA, R.L. y SINGHAL, T.C. - Non-Equilibrium Thermodynamics studies of electrokinetic effects. III Amides.

Electr. Chem.- Interf. Electrochemistry 48, 353-357, (1973)

BLOKHRA, R.L y SINGHAL, T.C - Non-Equilibrium Thermodynamics of electrokinetic effects .IV Aqueos-methanol.

Electr. Chem.-Interf. Electrochemistry 57, 19-25, (1974)

BLOKHRA, R.L. y PARMAR, M.L. - Non-Equilibrium Thermodynamics studies of electrokinetic effects VI. Electroosmosis of acetonitrile.

J. Coll. I. Sc. 51(1), 214, (1975)

BLOKHRA, R.L. y PARMAR, M.L. - Non-Equilibrium Thermodynamics studies of electrokinetic effect. Part. IX- streaming potential during flow of acetonitrile-methanol mixtures through sintered Pyrex-glass.

Ind. J. Chem. 15(A), 384-385, (1977)

BOOTH, F. - Sedimentation potential and velocity of solid-spherical particles.

J. Chem. Phys. 22(12), 1956-1968, (1954)

BRIGGS, T.R. - The determination of the ζ -potential on cellulose - a method.

J. Phys. Chem. 32 , 641-675 (1928)

BRUQUE, J.M., GONZALEZ CABALLERO, F. y, PARDO, G. - Dispositivo para medidas de potencial de sedimentacion . Determinacion del potencial- ζ del vidrio Pyrex.
An. Fis. 71(3), 239-243, (1975)

BUCHANAN, A.S. y JAMES, S.P. - Electrochemistry of the interface between some Aluminosilicate crystals and salt solutions. II Electrokinetic change.
J. Phys. Chem. 70 , 3454, (1966)

BULL, H.B. - Electrokinetics XV. The use of inert electrodes in measuring the streaming potential.
J. Am. Chem. Soc. 57 , 259-260 (1935)

BULL, H.B. y GORTNER, R.A. - Studies on electrokinetic potential VII. The temperature coefficient of the ζ -potential.
J. Phys. Chem. 35 , 456-466 (1931)

BULL, H.B. y GORTNER, K. - Electrokinetic potentials X. The effects of particle size on the potential.
J. Phys. Chem. 36 , 111-119, (1932)

COOKE, C.E. - Study of electrokinetic effects using sinusoidal pressure and voltage.
J. Chem. Phys. 23(12), 2299-2303, (1965)

COOPER, W.D. y DURNO, A.E. -Temperature dependence of electrokinetic phenomena : electrophoresis of Graphon and electroosmosis at the Pyrex-aqueous electrolyte interface.

Coll. - Polym. Sci. 256, 991-994, (1978)

CHAPMAN, D.-A contribution to the theory of electromcapillarity.

Philos. Mag. 25 , 475, (1913)

CHURAYEV, N.V. y DERJAGUIN, B.V.- New method of the streaming potential.

Kolloid Z. h. 38 , 751-760, (1966)

DAVIES , J.T. y RIDEAL, E.K. -Interfacial phenomena
Academic Press N.Y. -1961-

DERJAGUIN, B.V. y DURKHIN, R.-Surface Colloid Science n° 7
Jhon Wiley Ed. -1974-

DOBIAS, B. y SPURNY, J.- Apparatus for the study of ζ -potential mineral solution phase boundaries by electroosmosis through mineral diaphragms.

Chem. Listy 53, 274-277, (1959)

DOBIAS, B. y UJEC, E.-Determination of the electrokinetic potential by measurement of the flow potential.

Tenside 4, 252-257, (1967)

DOUGLAS, H.W. y WALKER, R.A.-The electrokinetic behavior of Iceland Spar against aqueous electrolyte solutions.
Trans. Faraday Soc. 40, 559-568, (1950)

DOUGLAS, H.W. y BURDEN, J.- Surface charge and sedimentation of thoria suspensions (I) Electrophoretic behavior of thoria particles in aqueous solutions of acids, alkalies, and various salts.
Trans. Faraday Soc. 55, 350-355, (1959)

DRESNER, L.-Electrokinetic phenomena in charged microcapillaries
J. Phys. Chem. 67, 1635-1640, (1963)

EDELEN, D.G.B.-A non-linear Onsager theory of irreversibility
Int. J. Engng. Sci. 10, 481-490, (1972)

ELTON, G.A.H.-Electroviscosity I. The flow of liquids between surfaces in close proximity.
Proc. Royal Soc. (London) 194(A), 259-274, (1948)

FITTS, D.D.-Non-Equilibrium Thermodynamics
Mc Graw-Hill Ed.-1962-

GARRIDO ARILLA, J.-Relaciones fenomenológicas no-lineales de los procesos electrocinéticos en líquidos dieléctricos
Tesis Doctoral Univ. de Valencia (1975)

GONZALEZ CABALLERO, F.- Estudio sobre los potenciales de flujo y sedimentación. Aplicación a las propiedades electrocinéticas del cuarzo y la fluorita de Sierra Albarrana (Córdoba)

Tesis Doctoral Universidad de Granada (1974).

GONZALEZ-CABALLERO, F., PARDO, G. y BRUQUE, J.M.- Comportamiento electrocinético del cuarzo en disoluciones de electrolitos inorgánicos

An. Fis. 71(1), 41-46, (1975)

GONZALEZ-CABALLERO, F., HIDALGO, R., BRUQUE, J.M. y PARDO, G.- Potencial de sedimentación del cuarzo en medio acuoso. Determinación de coeficientes fenomenológicos.

"75 Aniversario- Real Sociedad de Física y Química", Madrid, 1978.

GONZALEZ-CABALLERO, F., PARDO, G., HIDALGO, R. y BRUQUE, J.M.- Determination of the Electrokinetic coefficient L_{12} from sedimentation potential measurement.

J. Non-Equilib. Thermodyn. 4, 119-126 (1979)

GORING, D.A. y MASON, S.G.- Zeta-potential measurement by the stream-compression method.

Can. J. Res. 28B, 323-338 (1950).

GORTNER, R.A.- Electrokinetics XXIII. Electrokinetics as a tool for the study of the molecular structure of organic compounds.

Trans. Faraday Soc. 36, 63-68 (1940).

GOSTING, L.J. y ALBRIGHT, P.S.- Dielectric constants of the methanol-water from 5 to 65°C.

J. Am. Chem. Soc. 68, 1061-1063 (1946).

GOUY, G.- Sur la fonction electrocapillaries.

Ann. Phys. Soc. 9, 7, 129 (1817).

GRAHAME, D.C.- The electrical double layer and the theory of electrocapillarity.

Chem. Rev. 41, 441-501 (1947).

GRIGOROV, O.N. y LEIBOWICH, M.G.- Capillary systems of a definite geometrically regular form (II)- electroosmotic transport and streaming-potential.

Kolloid Z.h. 12, 175-183 (1950).

GRIGOROV, O.N. y TIKHOMOLOVA, V.- Electroosmosis in capillary systems of different changes and structure.

Kolloid Zh. 19, 406-411 (1957).

GROOT, S.R. de y MAZUR, P. y OVERBEEK, J.Th.G.- Non equilibrium of the sedimentation potential and electrophoresis.

J.Chem.Phys. 20(12), 1825-1829 (1952).

GROOT, S.R. de y MAZUR, P.- Non Equilibrium Thermodynamics pag. 2, 438, Ed. North-Holland (1969).

GYARMATI y SANDOR, J.- Thermodynamics of electrokinetic phenomena I.

Colloid J.R. 28, 299-304 (1966).

GYARMATI, I. y SANDOR, J.- Thermodynamics of electrokinetic phenomena II.

Colloid J.R. 28, 305-309 (1966).

GYARMATI, I. y SANDOR, J.- Thermodynamics of electrokinetic phenomena. III. Electrokinetic phenomena in capillaries.

Colloid, J.R. 28, 668-674 (1966).

HADERMANN, A.F., WATERS, P.F. y WOOD, J.W.- High-voltage electroosmosis. Pressure-voltage behavior in the system -Alumina- 2 Propanol.

J.Phys.Chem. 78(1), (4), 65-69 (1974).

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS-
Ed. Chemical Rubber. 57th. Edición.

HANLEY, J.H.- Thermodynamics of transport phenomena in
membrane systems.

J.Chem.Ed. 44(2), 717-723 (1967).

HELMHOLTZ- Studien uber electrische Grenzsichten.

Ann.Phys.Chem. 7, 337-382 (1879).

HENNIKER, J.C.- Retardation flow in narrow capillaries.

J.Coll.Sci. 7, 443-446 (1952).

HOLMES, H.F., SHOUP, C.S. y SECOY, C.H.- Electrokinetic pheno-
mena at the Thorium oxide -aqueous solution interface.

J.Phys.Chem. 69, 3148-3155 (1965).

HORN J. y ONODA, G.V.- Streaming potential and non-creeping
flow in porous beds.

J.Coll.I.Sci. 61(2), 272-277 (1977).

HUNTER, R.J. y ALEXANDER E.A.- The measurement of electrokinetic
potentials.

J.Coll. Sci. 17, 781-788 (1962).

JHA K.H., ZAKARIA Md. y THAKOR, M.C.- A new entropy equation for electrophoresis and sedimentation potential and temperature dependence of the new interaction rate constant.

J. Ind. Chem. Soc. 48(10), 895-900 (1971).

JHA, K.H.- Apparatus for testing phenomenological equation of electroosmosis of water.

Ind. J. Chem. 6, 541-542 (1968).

JONES, G., WOOD, L.A.- The measurement of potentials at the interface between vitreous silica and solutions of KCl by the streaming-potential method.

J. Chem. Phys., 13, 106-121 (1945).

KATCHALSKY, A. y CURRAN, P.F.- Non-Equilibrium Thermodynamics in Biophysics.

Ed. Harvard University Press. pag. 113-1965.

KEDEM, O. y KATCHALSKY, A.- Criteria of active transport

J. Gen. Physiol. 45, 143-145 (1961).

KEDEM, O. y KATCHALSKY, A.- Permeability of composite membranes. Part 2.- Parallel elements.

Trans Faraday. Soc. 59, 1931-1940 (1963).

KORPI, G.K. y DE BRUYN, P.L.- Measurement of streaming potentials.

J. Coll. I. Sc. 40(2), 263-266, (1972).

LAVENDA, B.H.- Thermodynamics of Irreversible Processes.
Ed. McMillan Press - pag. 25, 80- (1978).

LEE, Ch.H.- Note: Permeation properties in laminated membranes.

Separat. Sci. 9(6), 479-485 (1974).

LEVINE, S., NEALE, G., y EPSTEIN, N.- The prediction of electrokinetic phenomena within multiparticle systems. II. Sedimentation potential.

J. Coll. I. Sc. 57(3), 424-437, (1976).

LI H.C. y De BRUYN P.L.- Electrokinetic and adsorption studies on quartz.

Surface Sci 5, 203-209 (1966)

LORENZ P.B.- The phenomenology of electro-osmosis and streaming potential.

J. Phys. Chem. 57, 775-777 (1952).

LORENZ P.B.- Electrokinetic processes in parallel and series combinations.

J. Phys. Chem. 57, 341-343 (1953)

LORENZ P.B.- Electrokinetic relations in the quartz-acetone system.

J. Phys. Chem 57, 430-434 (1953).

LURIE O. y WAGENSBERG J.- Termodinámica de la evolución biológica.

Scient. Am. 30, 102-113 (1979).

MANES M.- On the thermodynamic and rates of some membrane processes.

J. Coll. Sci. 20, 990-999 (1951).

MAZUR P. y OVERBEEK J. TH._ On electro-osmosis and streaming potential in diaphragms. II general quantitative relationship between electro-kinetic effects.

Rec. trav chim. 70, 83-91, (1951)

MIKULECKY O.C. y CAPLAN S.R._ The choice of reference frame in the treatment of membrane transport by Non-Equilibrium Thermodynamics.

J. Phys. Chem. 70(10), 3049-3056 (1966).

MILLER O.G.- Thermodynamic of Irreversible Processes.

The experimental verification of the Onsager reciprocal relations.

Chem. Rev. 51, 15-37, (1960).

MILLER R.J. , OVERMAN A.R. y KING J.M.- Non-linear water flow through sintered glass membranes.

Soil Sc. 110(2), 140-145 (1970)

MORIMOTO, T., HIRATA, V. y KITAKA, S.- Electrokinetic potential of lead (2) sulfate.

B.Chem. S.J., 38, 566-561, (1965).

MOSSMAN, C.E. y MASON, S.G.- Surface electrical conductance and electrokinetic potential in networks of fibrous materials.

Can.J. Chem. 37, 1153-1164, (1959).

NICOLIS, G., WALLENBORN, J., y VELARDE, M.G.- On the validity of Gibbs law in strongly coupled systems.

Physica, 43, 263-276, (1969).

O'CONNOR, D.J. y BUCHANAN, A.S.- Electrokinetic properties and surface reactions of quartz.

Trans. Faraday.Soc., 52, 397-402, (1956).

ONSAGER, L.- Reciprocal relations in irreversible processes I.

Phys. Rev. 31, 405-426 (1931).

ONSAGER, L.- Reciprocal relations in irreversible processes. II.

Phys. Rev. 33, 2265-2279 (1931).

ONSAGER, L.- Deviations from Ohm's law in weak electrolytes. J. Chem. Phys. 2, 599-615 (1934).

OSTERLE, J.F.- A unified treatment of the Thermodynamics of Steady-State energy conversion.

Appl. Sci. Res. RA, 425-434, (1963).

OSTERLE, J.F.- Electrokinetic energy conversion.

J. Appl. Mechanics , 161-164, (1964).

OVERBEEK, J.Th.G. y WIGJA, P.W.D.- Electroosmosis and streaming potential in diaphragms.

Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 65, 556-563, (1946).

OVERBEEK, J.Th.G. y Van EST.- Electroosmosis and streaming potential in diaphragms. Electrokinetic effects in diaphragm Electrokinetic effects in networks of capillaries.

Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 72, 97-104, (1953).

PEACE, J.B. y ELTON, G.A.H.- The measurement of sedimentation potentials on some solid surfaces in aqueous media by use of sedimentation potential measurement.
J. Chem. Soc., 2186-2190, (1960).

PRAVOIC, V. y MIRNIK, M.- Electrokinetic studies in dispersed systems. I. A streaming potential device.
Croat. Chem. Acta. 30, 113-118 (1958).

PRIGOGINE, I.- Etude Thermodynamique des phénomènes irréversibles.
Ed. Dunod. Paris. 1947.

QUIST, J.D. y WASHBURN, E.R.- A study of electrokinetics.
J. Ann. Chem. Soc. 63, 3169-3172, (1940).

RASTOGI, R.P. y JHA, K.H.- Cross-phenomenological coefficients III Studies on electroosmosis.
J. Phys. Chem. 70, 1017-1024, (1966).

RASTOGI, R.P. y JHA, K.M.- Cross-phenomenological coefficients Part. IV- Electroosmosis of acetone.
Trans. Faraday Soc. 62, 585-594, (1966).

RASTOGI, R.P. y MISRA, B.M.- Cross-phenomenological coefficients. Part. 7- Electrophoresis and sedimentation potential.

Trans. Faraday. Soc. 63, 584-590, (1967).

RASTOGI, R.P. y MISRA, B.M.- Cross-phenomenological coefficients. Part 9- Electrophoresis and sedimentation potential in Pyrex-Acetone and quartz-water systems.

Trans Faraday Soc. 63, 2926-2930, (1967).

RASTOGI, R.P., SINGH, K. y SINGH, S.N.- Membrane characteristics from measurements of electroosmosis.

Ind. J. Chem. 6, 466-467, (1968).

RASTOGI, R.P., SINGH, K., y SRIVASTAVA, M.L.; Cross-phenomenological coefficients. Part XI. Non-linear transport equations.

J. Phys. Chem. 73, 46-50, (1969).

RASTOGI, R.P., SINGH, K. y SINGH, S.N.- Non linear phenomenological equation for electroosmosis. Part XII.

J. Phys. Chem. 73, 1593-1595, (1969).

RASTOGI, R.P.- Irreversible Thermodynamics of electroosmotic effects.

J. Scient. Ind. Res. 28, 284-292, (1969).

RASTOGI, R.P., SRIVASTAVA, M.L. y SINGH, S.N.- Cross-phenomenological coefficients. Part XII. Electro-osmotic transport in membranes.

J. Phys. Chem. 74 (15), 2960-2965, (1970).

RASTOGI, R.P. y SHABD, R.- Non-linear electroosmotic flux equation.

J. Phys. Chem. 81(20), 1933-1955, (1977).

RASTOGI, R.P., SINGH, K., KUMAR, J. y KHAN, J.- Electrokinetic studies on ion-exchange membranes. 5- Streaming potentials.

J. Phys. Chem. 81(22), 2111-2118, (1977).

RAVINA, I. y ZASLAVSKY, V.- Non-linear electrokinetics phenomena I. Review of Literature.

Soil. Science. 106(1), 60-66, (1968).

RICE, C.L. y WHITEHEAD, R.- Electrokinetic flow in charged microcapillaries.

J. Phys. Chem. 69, 4017-4022, (1965).

ROSS, J.W. y SHAIN, I.- Oxidation of Pt. electrodes in potentiometric redox titrations.

Anal. Chem. 28, 548-553, (1956).

ROY, C.B.- Determination of zeta-potential of quartz particles in dilute solutions of KCl.

J. Ind. Chem. Soc. 38(11), 903-906, (1961).

RUTGERS, A.J.- Streaming potentials and surface conductance.
Trans. Faraday Soc. 36, 69-80, (1940).

RUTGERS, A.J. y De SMET, M.- Researches on electroendosmosis.
Trans Faraday Soc. 41, 758-771, (1945).

RUTGERS, A.J. y De SMET, M.- Electroosmosis. Streaming
potentials and surface conductance.
Trans. Faraday Soc. 42, 102-111, (1946).

RUTGERS, A.J. y De SMET, M.- Electrokinetic potentials and
electrical conductance in solutions of low dielectric constants.
Trans. Faraday Soc. 46, 635-643, (1952).

SCHAAD, M.- Theoretical bases of electroosmotic phenomena.
Ann. Geofis. 10, 23-40, (1957).

SELTZER, G.I.- Streaming potential in narrow capillaries
Kolloide, Zh. 13, 273-282, (1951).

SENGUPTA, M.- The sedimentation of non-conducting solid
spherical particles (some numerical estimates from Booth's
theory).

J. Coll. I. Sc., 26, 240-243, (1968).

SIGAL, V.L.- Structure of a diffuse double layer of cylindrical colloidal particles.

Dissertation- Inst. of Coll. and Water Chem.- Kiev-1973.

SINGH, K. y SINGH, J.- Electro-Kinetic transport of water, methanol and their binary mixtures.

Coll. Polym. Sci. 255, 379-383 (1977).

SMITH, G.W. y REYERSON, L.H.- The electrokinetic (zeta) potential of thin metal films.

J. Phys Chem. 47, 656-668, (1943).

SMOLUCHOWSKI, M.V.- Handbuch der Elektrizitat und des Magnetismus.

Vol. II pag. 366. Barth-Leipzig-1912.

SMOLUCHOWSKI, M.V.

Handbuch der Elektrizitat und des Magnetismus. Vol. II. Pag. 385. Graetz-Leipzig, 1921.

SOMASUNDARAN, P.- The effect of van der Waals interaction between hydrocarbon chains on solid-liquid interface properties.

Ph.D.Thesis- University of California, Berkeley (1963).

SPIEGLER, K.S.- Transport processes in ionic membranes.
Trans. Faraday Soc. 54, 1403-1428, (1958).

SPIVEY, H.O. y SHEDLOVSKY, Th.- Studies of electrolytic
conductance in alcohol-water mixtures. I. Hydrochloric
acid, Sodium chloride and Sodium acetate at 0.25 and 35°C in
Ethanol-water mixtures.

J. Phys. Chem. 71(7), 2165-2170, (1967).

SRIVASTAVA, R.C. y PAL, R.- Non-equilibrium Thermodynamics
of transport processes through membranes.
Ind. J. Chem. 7, 1025-1027, (1969).

SRIVASTAVA, R.C. y ABROL, I.P.- Non-linear Thermodynamics
of irreversible processes and flow of water through soils.
Soil. Sci. 102, 416-417, (1966).

SRIVASTAVA, R.C. y AVASTHI, P.K.- Non-equilibrium Thermody-
namics of electro-osmotic effects in Kaolinite-water
system.

Kolloid Z. Polymer 250, 253-260, (1972).

SRIVASTAVA, R.C. y AVASTHI, P.K.- Electro-osmotic effects in
a Bentonite-water system

J. Hidrol. 20, 37-47, (1973)

SRIVASTAVA, R.C. y JAIN, A.K.- Electroosmosis of water through a cellulose acetate membrane.

J. Polym. Sci. 13, 1603-1611, (1975).

SRIVASTAVA, R.C. y JAIN, A.K.- Non-equilibrium Thermodynamics of Electroosmosis of water through composite clay membranes 3- Electro-Kinetic energy conversion.

J. Hidrol. 25, 3339-3351, (1975).

SRIVASTAVA, R.C. y ABRAHAM, M.G.- Non-equilibrium Thermodynamics of electroosmosis of liquid mixtures studies on acetone-water mixtures.

J.C.S. Faraday I. 72, 2631-2637, (1976).

SRIVASTAVA, R.C. y ABRAHAM, M.G.- Non-equilibrium Thermodynamics of liquid mixtures. Studies on acetone-methanol mixtures.

J. Coll. I. Sc. 57(1), 53-65, (1976).

SRIVASTAVA, R.C., ABRAHAM, M.G. y JAIN, A.K.- Electroosmosis of liquid mixtures. Studies on aqueous methanol.

J. Phys. Chem. 81(9), 906-908, (1977).

SRIVASTAVA, R.C., JAIN, A.K., y UPADHAY, S.K.- Electroosmosis of water through a colloidal membrane.

J. None-Equilib. Thermodyn. 3, 83-93, (1978).

STAVERMAN,- Non-equilibrium Thermodynamics of membrane processes.

Trans. Faraday Soc., 48, 176-185, (1952).

STERN, O.- Zur theorie der elektrolytischen droppelchicht.
Z. Elektrochem. 30, 508-516, (1924).

STREET,N.- Electrokinetic effects in laboratory permeability measurements.

Producers. Monthly 25, 12-14, (1961).

TIKHOMOLOVA,K.P. y SAROVA,N.V.- Electroosmosis in layered porous systems.

Iuzhenermo Fizicheskii 20(1), 56-62, (1971).

TOMBALAKIAN,A.S.- Phenomenological coefficients foe volumen flow across an ion-exchange membrane.

J. Phys. Chem. 72(5), 1566-1570, (1968).

TREMAINE,J.H. y LAUFFER,M.A.- The charge effect in sedimentation.

J. Phys. Chem. 64, 563-573, (1960).

VINK,H.- Thermodynamic treatment of membrane processes.

Z. Phys. Ch.F. 71 , 51-60, (1970).

WHITE, H., URBAN, F. y KRICK, E.T.- Stream potential determinations on glass capillaries of various sizes. J. Phys. Chem. 36, 120-129, (1932).

WOOD, L. A.- An analysis of the streaming potential method of measuring the potential at the interface between solids and liquids.

J. Am. Chem. Soc., 68, 432-441, (1946)

ZHUKOV, P.N. y FRIDRIKHSBERG, S.- Electrokinetic characteristics of a capillary systems III The electrokinetics potential.

Kolloid Z.h. 12, 25-31, (1950).

ZUCKER, G.L.- Critical evaluation of streaming potential measurement.

D.Sc. Thesis. Columbia University (1959).

APENDICE

Hasta la fecha, salvo en los trabajos de GARRIDO ARILLA, (1975), la obtención de coeficientes fenomenológicos de segundo y tercer orden, se ha realizado sin comprobar, mediante tests de significación de los coeficientes o de bondad del ajuste, si esos coeficientes eran significativamente distintos de cero y si el modelo de regresión elegido era realmente el que ajustaba los puntos experimentales. Por estas razones, hemos entendido que el tratamiento de los datos obtenidos era un punto importante en la investigación de los coeficientes fenomenológicos no lineales.

A continuación, presentamos el Programa, en lenguaje BASIC, para el ajuste polinómico por mínimos cuadrados, con análisis de la varianza y tests de significación, desarrollado expresamente para el tratamiento de los datos que se presentan en esta Memoria.

PROGRAMA BASIC PARA AJUSTE POLINOMICO POR MINIMOS
CUADRADOS CON ANALISIS DE LA VARIANZA Y TEST DE SIGNIFICACION

```
10 REM AJUSTE POLINOMICO MINIMOS CUADRADOS
20 REM INICIALIZACION DE VARIABLES
30 DIM X[100],Y[100],AC[10,10],BC[10],CI[10,10]
40 DIM DC[10],EC[1,10],FC[10],VC[10],N[100]
50 DIM HC[10,10],LC[10],PC[100]
60 MAT X=ZER
70 MAT Y=ZER
80 MAT P=ZER
90 W=N=G=S1=S2=S3=S4=S5=S6=S7=S8=S9=R1=R9=0
100 R=P=Y0=R5=Y1=0
110 DISP "GRADO MAXIMO=";
120 INPUT G
130 MAT A=ZER[G+1,G+1]
140 MAT C=ZER[G+1,G+1]
150 FOR I=1 TO 10
160 BC[I]=DC[I]-EC[I,I]=FC[I]=VC[I]=LC[I]=0
170 NEXT I
180 BC[1]=1
190 END
```

```

10 REM ENTRADA DE DATOS E INDICACION DE ERROR
20 REM EN CASO DE NO HABER INICIALIZADO
30 IF W=0 THEN 60
40 DISP "VARIABLES DESCONOCIDAS";
50 END
60 IF N#0 THEN 250
70 DISP "IDENTIFICACION=";
80 INPUT N$
90 PRINT N$
100 PRINT
110 P=0
120 DISP "FACTOR DE ESCALA=";
130 INPUT E0
140 PRINT "FACTOR DE ESCALA="E0
150 PRINT
160 DISP "ENTRADA SIMPLE:SI=1:NO=0";
170 INPUT D0
180 IF D0=1 THEN 480
190 PRINT
200 PRINT "NO"TAB10"TENSION"TAB34"V"TAB41"T"TAB49"FLUJO"
210 DISP "TENSION:X=;NO EXPE.K=";
220 INPUT X[P+1],K
230 WRITE (15,240)X[P+1]
240 FORMAT 5X,F12.4
250 IF D0=1 THEN 480
260 FOR I0=1 TO K
270 B[I2]=X[P+1]
280 DISP "VOL.:V=;TIEMPO:T=";
290 INPUT V,T
300 REM
310 REM CALCULO DEL FLUJO
320 REM
330 Y=E0*V/T

```

```

330 Y=E0*V/T
340 Y[P+1]=Y[P+1]+Y
350 WRITE (15,360)N+1,V,T,Y
360 FORMAT F4.0,25X,F8.2,F7.2,F12.6
370 Y=FNX1
380 REM
390 REM FNC, FUNCION FICTICIA PARA CORREGIR
400 REM ERRORES DENTRO DE UN GRUPO
410 REM
420 NEXT I0
430 Y[P+1]=Y[P+1]+2/K
440 F[P+1]=SOR(Y[P+1]/K)
450 PRINT TAB60,F[P+1]
460 P=P+1
470 GOTO 180
480 MAT P=Y
490 PRINT "N0."TAB9"TENSION"TAB22"FLUJO"
500 DISP "TENSION:X=#FLUJO:Y="
510 INPUT X[P+1],Y[P+1]
520 B[2]=X[P+1]
530 Y=Y[P+1]*E0
540 WRITE (15,550)N+1,B[2],Y
550 FORMAT F4.0,2F12.6
560 Y=FNX1
570 P=P+1
580 GOTO 500

```

```

10 DEF FNX(Z)
20 REM OBTENCION MATRICES ECUACIONES NORMALES
30 REM Y PARAMETROS PARA ESTADISTICA
40 FOR I=2 TO G+1
50 B[I+1]=B[I]*B[2]*(I*(G+1))
60 D[I]=D[I]+B[I]*Y*Z
70 NEXT I
80 D[1]=D[1]+Y*Z
90 FOR I=1 TO G+1
100 FOR J=I TO G+1
110 A[I,J]=A[I,J]+B[I]*B[J]*Z
120 A[J,I]=A[I,J]
130 NEXT J
140 NEXT I
150 S1=S1+B[2]*Z
160 S2=S2+B[2]*I*Z
170 S3=S3+Y*Z
180 S4=S4+Y*Y*Z
190 S5=S5+B[2]*Y*Z
200 N=N+Z
210 RETURN 0

```

```

10 REM ESTADISTICOS DE LA MUESTRA
20 REM Y SUMA DE CUADRADOS TOTAL S7
30 S8=SQR((S2-S1^2/N)/(N-1))
40 S9=SQR((S4-S3^2/N)/(N-1))
50 R9=(S5-S1*S3/N)/(N-1)/S8/S9
60 PRINT
70 PRINT "NO. PUNTOS="N
80 PRINT
90 PRINT "X: MEDIA="S1/N;TAB25"DESV.TIP.="S8
100 PRINT "Y: MEDIA="S3/N;TAB25"DESV.TIP.="S9
110 PRINT
120 PRINT "COEFICIENTE CORRELACION="R9
130 PRINT
140 S7=S4-(S3^2)/N
150 END

```

```

10 REM CORRECCIONES ENTRADA SIMPLE
20 DISP "ANULAR:TENSION,FLUJO=";
30 INPUT X[P+1],Y[P+1]
40 B[2]=X[P+1]
50 Y=Y[P+1]*E0
60 Y=FNX(-1)
70 X[P+1]=0
80 P=P-1
90 END

```

```

10 DEF FNC(Z)
20 REM CORRECCION ENTRADA COMPUESTA
30 IF I0=K THEN 41
40 RETURN 0
41 DISP "CORRECCIONES: SI=1, NO=0=";
42 INPUT A1
43 IF A1=0 THEN 120
50 DISP "ANULAR VOL.=V; TIEMPO=T=";
60 INPUT V,T
70 Y=V*E0/T
80 Y[P+1]=Y[P+1]-Y
90 PRINT "ANULADOS",TAB20,"V="V,TAB30"T="T
100 Y=FNX(-1)
110 I0=I0-1
120 RETURN 0

```

```

10 REM ANALISIS DE LA VARIANZA Y TEST DE SIGNIFICACION
20 REDIM V[G1+1]
30 R=R+1
40 FOR I=1 TO G1+1
50 V[I]=((S7-S6)/(N-G1-1))*C[I,I]
60 PRINT "V("I-1")="V[I]
70 NEXT I
80 F[R]=((S6/G1)/((S7-S6)/(N-G1-1)))
90 PRINT "ESTADISTICO DE PRUEBA:F="G1","N-G1"="F[R]
100 DISP "T:ALFA/2,"P-G1-1"AL NIVEL DEL A0%=";
110 INPUT T0,A0
120 IF T0=0 THEN 200
130 PRINT "INTERVALOS DE ESTIMACION COEFICIENTES"
140 PRINT " DE AJUSTE AL NIVEL DEL "A0%"
150 FOR I1=1 TO G1+1
160 Y2=T0*SQR(V[I1])
170 PRINT "Y("I1-1")="B[I1]+-Y2
180 NEXT I1
190 IF D0=1 THEN 340
200 Y0=0
210 F2=0
220 FOR K0=1 TO P
230 Y0=Y0+Y[K0]
240 NEXT K0
250 REM
260 REM MEDIA CUADRADOS FALTA DE AJUSTE
270 REM
280 Y1=Y0-((D[1]+2)/N)
290 F2=((Y1-S6)*(N-P))/((P-G1-1)*(S7-Y1))
300 PRINT
310 PRINT "TEST BONDAD DEL AJUSTE"
320 PRINT
330 PRINT "ESTADISITICO DE PRUEBA:F="P-1-G1","N-P"="F2
340 END

```

```

10 REM ANALISIS DE LA LINEALIDAD
20 DISP "X:MIN,X:MAX,INCREMENTO,ALFA=";
30 INPUT A,B,C,D
40 FOR I=A TO B STEP C
50 R5=B[3]*(I+2)
60 R5=ABS(R5)
70 Y1=ABS(B[1]+B[2]*I)
80 IF R5>(D*Y1) THEN 110
90 Y1=0
100 NEXT I
110 PRINT "LIMITE DE LINEALIDAD V="I"VOLTIOS"
120 END

```

```

10 FORMAT F3.0,2F12.8
20 REM CALCULO COEFICIENTES DEL POLINOMIO
30 REM Y SUMA CUADRADOS REGRESION S6
40 IF N <= G THEN 380
50 DISP "GRADO POLINOMIO=";
60 INPUT G1
70 IF G1 <= G-N THEN 100
80 DISP "PUNTOS INSUFICIENTES, G1>G ";
90 END
100 MAT H=ZERO(G1+1,G1+1)
110 MAT C=ZERO(G1+1,G1+1)
120 MAT L=ZERO(G1+1)
130 MAT E=ZERO(1,G1+1)
140 MAT B=ZERO(G1+1)
150 MAT V=ZERO(1)
160 REM
170 REM MATRIZ VARIANZA, H
180 REM
190 FOR I=1 TO G1+1
200 FOR J=I TO G1+1
210 H(I,J)=H(I,J)
220 H(J,I)=H(I,J)
230 L(I)=L(I)
240 NEXT J
250 NEXT I
260 MAT C=INV(H)
270 MAT B=C*L
280 MAT E=TRN(B)
290 PRINT "COEFICIENTES"
300 PRINT
310 FOR I=1 TO G1+1
320 WRITE (15,10)"B ("I-1")="B(I)
330 NEXT I
340 MAT V=E*L
350 S6=V(I)-(S3+2)/N
360 PRINT "COEFICIENTE DETERMINACION:R12="S6/S7
370 END
380 DISP "PUNTOS INSUFICIENTES";
390 END

```