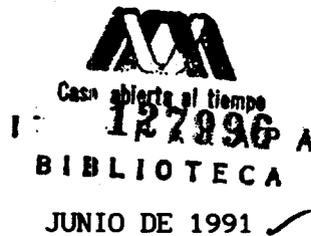


DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO
EN LA MEZCLA SEUDOBINARIA:
AGUA-ETILENGLICOL + 1-BUTANOL.

TESIS QUE PRESENTA EL
✓ FIS. ANDRES FRANCISCO ESTRADA ALEXANDERS
PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN FISICA
ASESOR: DR. FRANCISCO GUZMAN L.F.



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

✓ DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

2-1-83
P
f

AGRADECIMIENTOS

ES UN GRATO DESEO Y MOTIVO DE SATISFACCION PODER MANIFESTAR AQUI UN RECONOCIMIENTO AL DR. FRANCISCO GUZMAN LOPEZ-FIGUEROA EN AGRADECIMIENTO POR HABER FUNGIDO COMO ASESOR DE ESTE TRABAJO DE TESIS. SON POCAS LAS PALABRAS QUE YO PUDIERA ESCRIBIR CON LA FINALIDAD DE EXPRESAR LA PROFUNDA Y SINCERA GRATITUD QUE EL ME HA INSPIRADO. GRACIAS PANCHO, POR TU TIEMPO, POR LA FORMACION CIENTIFICA QUE RECIBI DE TI Y POR LA AMISTAD QUE ME HAS BRINDADO Y CON LA CUAL ME HAS DISTINGUIDO SIEMPRE.

TAMBIEN DESEO AGRADECER A LOS MIEMBROS DEL AREA DE FISICOQUIMICA DE FLUIDOS POR EL APOYO E INTERES QUE HACIA MI INVESTIGACION SIEMPRE MOSTRARON Y EL GRATO AMBIENTE DE TRABAJO EN EL QUE ESTA SE DESARROLLO. Y DE MANERA MUY ESPECIAL DESEO AGRADECERLE AL DR. PABLO LONNGI V. POR TODAS LAS FINAS ATENCIONES QUE RECIBI DE SU PARTE Y POR SU GRAN DISPOSICION Y ENTUSIASMO TANTO PARA LA DISCUCION DE RESULTADOS COMO EN LAS ASESORIAS TECNICAS PARA LA ESCRITURA DE ESTA TESIS.

INDICE.

INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I. ECUACION DE ONDA ACUSTICA.....	5
1.- Ecuación de onda para un fluido ideal.....	7
2.- Efectos disipativos en la propagación del sonido.....	14
CAPITULO II. RELACIONES TERMODINAMICAS.....	19
1.- Fluido simple.....	19
2.- Mezclas ideales y mezclas reales.....	23
CAPITULO III. DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES..	26
1.- Regla de fases.....	26
2.- Diagramas de fases.....	27
CAPITULO IV. TECNICAS EXPERIMENTALES DE ULTRASONIDO.....	34
1.- Métodos ópticos.....	34
2.- Métodos eléctricos.....	38
CAPITULO V. EXPERIMENTO Y RESULTADOS.....	47
1.- Método de superposición de pulsos.....	47
2.- Técnica y dispositivo experimental.....	49
3.- Descripción del equipo electrónico.....	55
CAPITULO VI. ANALISIS Y CONCLUSIONES.....	65
APENDICE	72
REFERENCIAS.....	78

INTRODUCCION

En el estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos es de suma importancia conocer su comportamiento ante la variación de algunos campos externos, tales como presión, temperatura, concentración -en el caso de mezclas, soluciones, etc.- o algún otro. La termodinámica clásica nos enseña como relacionar el comportamiento de las propiedades del fluido con las variables termodinámicas si conocemos algún potencial termodinámico - energía libre, energía interna, etc. - y de ahí deducir la ecuación de estado del fluido.

Dos formas existen para determinar estos potenciales; la primera es a través de cálculos mecánico-estadísticos proponiendo una forma particular en la interacción entre las partículas que componen al fluido y tratar de predecir el comportamiento del mismo, el cual debe de confrontarse con medidas experimentales o simulaciones por computadora. Desafortunadamente estos cálculos requieren de una gran cantidad de tiempo de cómputo si uno desea encontrar predicciones muy precisas, y la mayor de las veces, es indispensable el uso de las computadoras para resolver los cálculos involucrados.

La segunda forma es determinar las propiedades de las sustancias midiéndolas directamente de los experimentos y de ahí inferir el comportamiento general. Sin embargo, aquí también existen dificultades, ya que no se tiene acceso directamente a los potenciales termodinámicos, sino más bien a otro tipo de variables, que están relacionadas con las derivadas de los potenciales termodinámicos. Además, la información que se obtiene para cada sustancia no puede extrapolarse a otra sustancia, ni a mezclas de una sustancia conocida con otras.

Dado que el carácter de este trabajo es de corte experimental vamos a dejar de lado la forma teórica y a reconocer a las propiedades a las que tenemos acceso experimentalmente.

Las variables termodinámicas que comúnmente se utilizan son la temperatura, la presión, la densidad y la concentración. Además, tenemos a las propiedades calorimétricas, como son los calores específicos a presión y volumen constante, el coeficiente térmico de presión, el coeficiente de expansión térmica (expansividad). Todas éstas nos sirven para obtener información sobre las derivadas de los potenciales termodinámicos.

Por otro lado se encuentran las propiedades mecánicas, como las compresibilidades isotérmicas e isentrópicas, que proporcionan información de las relaciones entre las variables termodinámicas (información sobre la ecuación de estado), así como la velocidad del sonido.

Para poder determinar los potenciales termodinámicos por la vía experimental se requieren al menos de dos propiedades del fluido, que deben ser una de tipo calorimétrico y otra de tipo mecánico y realizar un proceso de integración para llegar a las expresiones analíticas.

En las últimas décadas y ante lo arduo que resulta medir la compresibilidad isotérmica, la mayoría de los investigadores se inclinan a medir la velocidad del sonido, ya que esta última está relacionada con la compresibilidad isentrópica. A partir de estas medidas se determina la compresibilidad isotérmica β_t que está relacionada con la compresibilidad isentrópica β_s (García-Colín 1987, Rowlinson 1982) por

$$\beta_t = \beta_s + \frac{TV\alpha_p^2}{C_p}$$

donde T es la temperatura, V es el volumen, α_p es el coeficiente de expansión térmica y C_p es la capacidad calorífica a presión constante.

Es interesante determinar la compresibilidad isotérmica ya que es una de las magnitudes preferentemente utilizadas en las teorías de líquidos.

En la actualidad se han desarrollado varias técnicas para determinar la velocidad del sonido en fluidos, algunas de las cuales dan una precisión de unas cuantas partes por millón y en ocasiones llegan hasta 10^{-7} (Papadakis 1972). Es por ello que los datos obtenidos de la velocidad del sonido son una prueba más severa para la validez de la ecuación de estado en lugar del análisis de datos PVT.

Dada la gran resolución que permiten las técnicas actuales para la determinación de la velocidad del sonido, algunos investigadores han reportado recientemente que con estas medidas se puede llegar a estudiar fenómenos de micelas en mezclas líquidas. (Aicart 1987)

En el Laboratorio de Termodinámica del Area de Fisicoquímica de Fluidos de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAMI) se ha tenido un gran éxito en las mediciones de la velocidad del sonido para sustancias puras (Chávez 1977, Chávez et. al. 1981, 1983, 1986) y se desea extender esta técnica experimental dentro del estudio exhaustivo de mezclas y sus propiedades termodinámicas, además de ser importante el valor de la velocidad del sonido per se y de tratarse de una prueba in situ, no-destructiva y sumamente sensible.

La finalidad de esta tesis es presentar los resultados de la determinación de la velocidad del sonido en la mezcla pseudobinaria agua-etilenglicol + 1-butanol así como la correlación que existe entre ella y algunos fenómenos de saturación en la superficie (abatimiento de la tensión superficial y máximo de estabilidad de espumas).

En efecto, este comportamiento es análogo al de sistemas que micelan, i.e. presentan una saturación en la superficie a cierta concentración y una agregación molecular (micelas) a concentraciones

mayores del tensoactivo. No se puede, sin embargo, pensar que en la mezcla pseudobinaria agua-etilenglicol + 1-butanol se formen micelas; el hidrocarburo (butanol) es una cadena corta en comparación con el tamaño de las moléculas de los tensoactivos típicos, que provocan la formación de micelas en ciertas mezclas parcialmente miscibles. Por todo esto se eligió como sistema para medir la velocidad del sonido.

En el capítulo I se desarrolla la ecuación de onda acústica repasando brevemente los efectos disipativos en la propagación del sonido, que dan lugar a la absorción del sonido en el medio.

En el capítulo II se presentan las relaciones entre la velocidad del sonido y las propiedades termodinámicas del fluido. En el capítulo III se revisan los diagramas de fases para mezclas multicomponentes con un enfoque general y el de la mezcla pseudobinaria en forma particular.

En el capítulo IV se describen los métodos empleados actualmente en la determinación de la velocidad del sonido, poniendo énfasis en los llamados métodos de pulsos, ya que uno de ellos es el que se empleó en este trabajo. En el capítulo V se incluyen el desarrollo experimental y los resultados obtenidos y finalmente en el capítulo VI se discuten los resultados y la perspectiva a futuro de esta línea de investigación.

CAPITULO I

ECUACION DE ONDA ACUSTICA.

La experiencia que tenemos en la apreciación del sonido es sui generis; ésta se logra a través de la interacción de nuestros órganos auditivos con lo que se llama sonido y la interpretación que de él damos por una serie de mecanismos cognoscitivos innatos.

Desde el punto de vista físico el sonido lo entendemos como una perturbación en un medio elástico (sólido o fluido) que se propaga con velocidad finita, y que al pasar ésta, el medio vuelve al estado en el que se encontraba antes de la perturbación.

En este capítulo se revisa el comportamiento real de una onda de sonido considerando los efectos disipativos de la energía en la transmisión del sonido; veremos bajo qué circunstancias ésta se puede tratar como el caso de un fluido ideal despreciando los efectos disipativos.

Vamos a adoptar en este momento el modelo de que todo medio material es un continuo y que cada elemento de volumen de tamaño diferencial lo podemos describir con un vector de posición \vec{r} ; con esto nos olvidamos de la estructura molecular de la materia y la justificación física que tenemos para hacer esto es que todo elemento de volumen que consideremos en el medio, siendo muy pequeño a escala macroscópica, contiene una gran cantidad de moléculas como para poderlas apreciar individualmente.

Esto es válido siempre y cuando el tamaño característico de la perturbación (longitud de onda) sea mayor que las distancias intermoleculares. Las perturbaciones a las que nos referimos se describen matemáticamente con ondas viajeras las cuales tienen como características importantes su capacidad de transportar ímpetu y energía, y no están localizadas. En un medio (sólido o viscoelástico)

pueden existir tanto ondas longitudinales como transversales, mientras que en el seno de un fluido sólo pueden existir ondas longitudinales.

Dependiendo de la frecuencia de estas ondas se han clasificado de la siguiente forma, infrasonido (< 20 Hz), audible (20 Hz - 20 kHz), ultrasonido (20 kHz-1 GHz) e hipersonido (> 1 GHz).

A continuación vamos a describir la ecuación que gobierna la perturbación en el medio elástico (nos restringiremos a hablar de fluidos) teniendo en cuenta que se hará uso de la hipótesis de linealidad de las ecuaciones, la cual consiste en suponer que la amplitud de la perturbación es pequeña, por lo cual el desplazamiento de cualquier elemento de volumen alrededor de su posición de equilibrio es pequeña.

Existen al menos dos maneras de encontrar las ecuaciones de evolución de las ondas en un medio material que son equivalentes. Una es partiendo de las ecuaciones de Newton para un elemento de volumen para encontrar la ecuación que gobierna el movimiento, haciendo una hipótesis de desplazamiento pequeño. La otra es partiendo de las ecuaciones fundamentales de la hidrodinámica haciendo una aproximación de ellas y quedándose con ecuaciones lineales.

La primera de éstas es la que revisaremos aquí ya que es la presentación que aparece tradicionalmente en la bibliografía de ultrasonido (Rossi 1983, Matheson 1965, Bathia 1966), mientras que la otra la desarrollaremos en el apéndice.

Antes de revisar la ecuación de onda para un fluido vamos a definir algunas variables importantes:

1).- Vector desplazamiento $\vec{\xi}$, es el desplazamiento desde la posición de equilibrio \vec{r}_0 de un elemento de volumen en el fluido a la posición instantánea $\vec{r}(t)$ que tiene al tiempo t

$$\xi(\vec{r}_0, t) = \vec{r}(t) - \vec{r}_0.$$

ii).- Velocidad del elemento de volumen $\vec{v}(\vec{r}, t)$ está definida como

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \partial \xi / \partial t.$$

iii).- La deformación de los elementos de volumen es consecuencia de la presión de sonido p . Esta es la variación de la presión hidrostática p_s y la presión instantánea $p'(\vec{r}, t)$

$$p(\vec{r}, t) = p'(\vec{r}, t) - p_s.$$

iv).- A la variación relativa de la densidad se le conoce como condensación s y está definida como

$$s(\vec{r}, t) = [\rho'(\vec{r}, t) - \rho] / \rho.$$

donde ρ es la densidad de masa estática y $\rho'(\vec{r}, t)$ es la densidad de masa instantánea.

1.- Ecuación de onda para un fluido ideal.

En este momento consideraremos que todo elemento diferencial de volumen está caracterizado por un vector de posición \vec{r} , al cual denotaremos partícula de aquí en adelante. La descripción del medio se logra con tres ingredientes, las ecuaciones de Newton en forma local, la ecuación de continuidad de masa y la ley de compresibilidad que gobierna la deformación de las partículas. Veamos cada una de estas leyes de la física.

En la figura 1 se representa una partícula del fluido (elemento de volumen en forma de paralelepípedo) localizada por el vector de posición \vec{r} ; si la masa de la partícula es m y su volumen dV , la segunda ley de Newton nos señala que

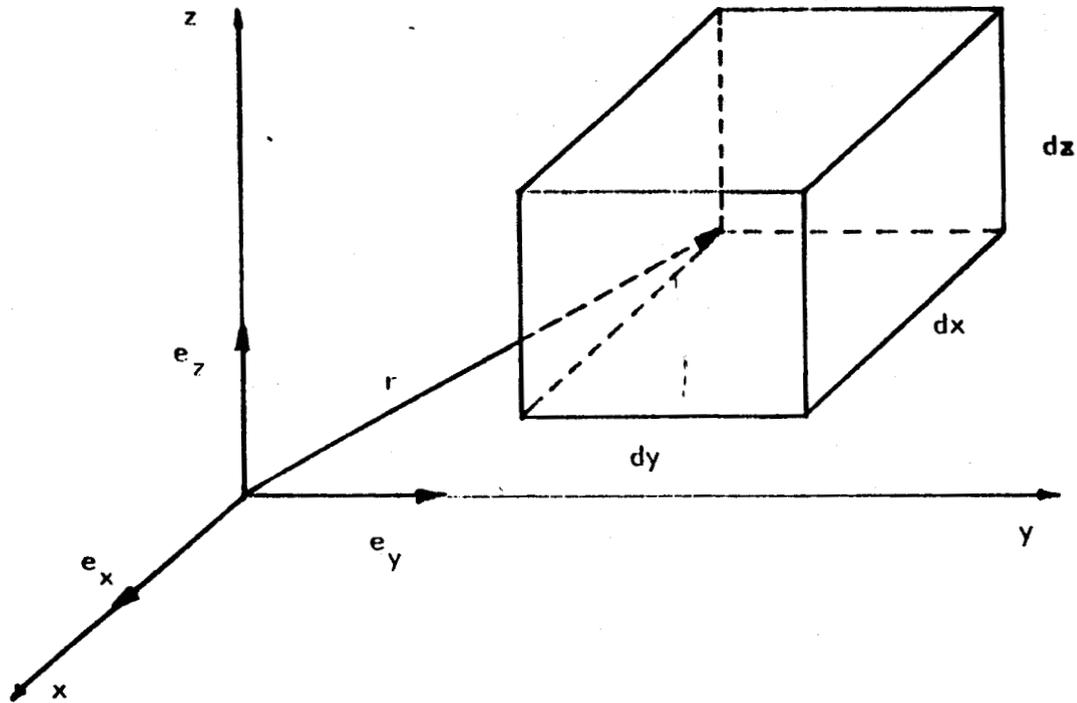


Fig. 1.- Partícula o elemento de volumen del fluido.

$$d\vec{F} = m d\vec{v}/dt,$$

siendo $d\vec{F}$ un diferencial de fuerza que actúa sobre la partícula y $d\vec{v}/dt$ la derivada de la velocidad con respecto al tiempo. La forma explícita de $d\vec{v}/dt$ es

$$d\vec{v}/dt = \partial\vec{v}/\partial t + \partial\vec{v}/\partial x \cdot \partial x/\partial t + \partial\vec{v}/\partial y \cdot \partial y/\partial t + \partial\vec{v}/\partial z \cdot \partial z/\partial t,$$

ya que \vec{v} es un campo cuyas variables independientes son \vec{r} y t donde se tiene que $\vec{r} = \vec{r}(x, y, z)$. La fuerza por unidad de área que actúa en la partícula la podemos considerar como consecuencia de las presiones hidrostáticas de las partículas adyacentes; hagamos esto con las caras cuya normal está dirigida a lo largo del eje x; la componente de la fuerza en esta dirección será

$$dF_x = [p(x) - p(x + dx)] \cdot dy \cdot dz.$$

Al desarrollar en serie de Taylor el cambio en la presión cuando pasa de x a $x + dx$ y truncar a primer orden queda

$$p(x + dx) = p(x) + \partial_x p \cdot dx,$$

donde se entiende que $\partial_x p = \partial p / \partial x$. Los términos de orden superior los despreciamos y con ello se escribe la componente x de la fuerza

$$dF_x = - \partial_x p \cdot (dx \, dy \, dz) = - \partial_x p \cdot dV.$$

Haciendo algo similar con las otras direcciones se puede escribir que la fuerza sobre la partícula es

$$d\vec{F} = - dV \text{ grad } p$$

donde $\text{grad } p$ es el gradiente de la presión. De aquí en adelante denotaremos al volumen de la partícula simplemente como V .

Si consideramos que las $\partial_t x$, $\partial_t y$, $\partial_t z$ son las componentes de la velocidad \vec{v} , la derivada de ésta se escribe

$$d\vec{v}/dt = \partial_t \vec{v} + \vec{v} \cdot \text{grad } \vec{v}.$$

Al primer término de esta ecuación se le llama aceleración local y establece el cambio temporal de la velocidad mientras que el segundo término se conoce como aceleración convectiva y corresponde a la variación espacial de la velocidad en un cierto tiempo t ; en la hipótesis de pequeños desplazamientos la aceleración convectiva es despreciable con respecto a la aceleración local y la ecuación de movimiento se linealiza como sigue

$$\text{grad } p = - \rho \partial_t \vec{v} \quad (1)$$

donde ρ es la densidad de la partícula definida de la manera usual: $\rho = m/V$. Cuando no se desprecia la aceleración convectiva se obtiene la llamada ecuación de Euler.

La ecuación de conservación de masa la obtenemos de la siguiente forma. Sabemos que $m = \rho'V$; como la masa es la misma durante el tiempo resulta al diferenciarla

$$\delta V/V + \delta \rho' / \rho' = 0.$$

En la hipótesis de pequeños desplazamientos $\delta \rho' / \rho'$ se aproxima al parámetro de condensación s , mientras que V lo aproximamos al volumen en reposo V_s . Con esta consideración se obtiene que

$$s = -\delta V/V_s.$$

La variación del volumen δV la entendemos como el desplazamiento de las caras paralelas del volumen de la partícula ya que su deformación es muy pequeña; si descomponemos este cambio δV en tres contribuciones debidas a las caras dirigidas a lo largo de los ejes coordenados x, y, z , entonces

$$\delta V = \delta V_x + \delta V_y + \delta V_z.$$

El cambio del desplazamiento en las caras paralelas de la partícula desde x hasta $x+dx$ será, en primera aproximación,

$$\delta \xi_x = \xi_x(x+dx) - \xi_x(x) = \partial_x \xi_x \cdot dx,$$

con lo que δV_x se escribe como sigue:

$$\delta V_x = \delta \xi_x dy dz = \partial_x \xi_x \cdot V_s.$$

Haciendo lo mismo para cada par de caras se obtiene

$$\delta V = V \operatorname{div} \vec{\xi},$$

y al derivar la condensación con respecto al tiempo resulta que

$$\partial_t s + \operatorname{div} \vec{v} = 0, \quad (2)$$

que es la forma de la ecuación de continuidad.

A continuación deduciremos la ley de compresibilidad local. Cuando a un fluido compresible se le comprime con una cierta presión δp sufre un cambio de volumen δV expresado como

$$\delta p = -K \delta V/V,$$

donde K es el módulo de compresibilidad del bulto del fluido y estará relacionado con la compresibilidad β como su recíproco. K es independiente de δp y de δV en la hipótesis de pequeños desplazamientos, pero depende del estado termodinámico del fluido en reposo y de la forma como se realiza el proceso. En la mayoría de los casos se puede suponer que este cambio es reversible y adiabático, por lo cual el módulo de compresibilidad corresponde al adiabático K_s . Teniendo esto en cuenta se puede sustituir el cambio de presión por la presión del sonido p y el cambio de volumen por la condensación s , de tal forma que la ley de compresibilidad localmente se escribe como

$$p = K_s s. \quad (3)$$

Con las tres ecuaciones fundamentales (1), (2) y (3) podemos construir la ecuación de onda para la presión, la densidad o la velocidad. Hagámoslo para la presión. Sustituimos s en la ecuación (2) por su valor en términos de p de la ecuación (3), derivamos con respecto del tiempo y tenemos:

$$K_s^{-1} \partial_t^2 p + \partial_t \operatorname{div} \vec{v} = 0.$$

Invirtiendo el orden para realizar las derivadas temporales y espaciales podemos escribir:

$$K_s^{-1} \partial_t^2 p + \operatorname{div} \partial_t \vec{v} = 0.$$

Tomamos ahora la ecuación (1) y despejamos $\partial_t \vec{v}$ y calculamos la divergencia, con lo que se tiene

$$\operatorname{div} \partial_t \vec{v} = - \operatorname{div}(\operatorname{grad} p) / \rho = - (\operatorname{lap} p) / \rho,$$

y finalmente se obtiene

$$\operatorname{lap} p - (\rho / K_s) \partial_t^2 p = 0, \quad (4)$$

que es la ecuación de onda para la presión, en donde se define la velocidad del sonido como $U_0^2 = (K_s / \rho) = (\beta_s \rho)^{-1}$; para la velocidad \vec{v} también se puede obtener una ecuación de onda.

Escribimos la ecuación (1) en términos de s , con ayuda de la ecuación (3) y con la definición de U_0 se tiene

$$\partial_t \operatorname{grad} s = - \partial_t^2 \vec{v} / U_0^2,$$

tomamos el gradiente de la ecuación de continuidad (2) e intercambiamos el orden de las derivadas temporales y espaciales resultando

$$\partial_t \operatorname{grad} s = - \operatorname{grad}(\operatorname{div} \vec{v}),$$

y recordando la identidad vectorial del rot ($\operatorname{rot} \vec{v}$) se tiene

$$\operatorname{grad}(\operatorname{div} \vec{v}) = \operatorname{lap} \vec{v} + \operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{v}),$$

con lo que obtenemos la siguiente ecuación para \vec{v} :

$$\text{lap } \vec{v} + \text{rot} (\text{rot } \vec{v}) - \partial_t^2 \vec{v} / U_0^2 = 0.$$

Debido a que no existen efectos disipativos, pues se trata de un fluido ideal, se puede considerar que el $\text{rot } \vec{v} = 0$ y con ello se encuentra la ecuación de onda para la velocidad de la partícula:

$$\text{lap } \vec{v} - \partial_t^2 \vec{v} / U_0^2 = 0. \quad (5)$$

El desplazamiento $\vec{\xi}$ está relacionado con la velocidad \vec{v} y también para éste se puede escribir una ecuación de onda

$$\text{lap } \vec{\xi} - \partial_t^2 \vec{\xi} / U_0^2 = 0.$$

en donde se ha realizado una integración con respecto al tiempo. La constante de integración se ha tomado como cero.

Consideremos ahora una onda longitudinal que se propaga a través del eje x. El vector desplazamiento $\vec{\xi}$ tendrá sólo una componente distinta de cero que es $\xi_x(x, t)$; las derivadas espaciales con respecto a y y z son nulas y la ecuación de onda para el desplazamiento es

$$\partial_x^2 \xi - \partial_t^2 \xi / U_0^2 = 0, \quad (6)$$

en donde hemos eliminado el subíndice x a ξ_x . Si se trata de una onda plana que viaja en la dirección positiva de las x, la solución a la ecuación de onda será

$$\xi(x, t) = \xi_0 \exp i(\omega t - kx),$$

en donde ω es la frecuencia angular de la onda y k es el número de onda y están relacionadas con la velocidad de fase U_0 por:

$$U_0 = \omega/k.$$

Se encuentra que tanto ξ , v , p y ρ' satisfacen ecuaciones de onda y la solución es de la misma forma.

2. - Efectos disipativos en la propagación del sonido.

Una manera más real de considerar la propagación del sonido en un fluido es tomar en cuenta la viscosidad del medio (fricción interna) y la conductividad térmica ya que las zonas contiguas de rarefacción y compresión producen gradientes térmicos que en un medio con cierta conductividad térmica provoca un flujo de calor que disipa al sonido. Cabe señalar que en adelante se supondrá válida la hipótesis de equilibrio local.

a) En el caso de la viscosidad, Rayleigh (1877) mostró que la presión efectiva que desplaza a las partículas, bajo el efecto de la viscosidad, es

$$p = (4\eta_s)/3 \partial_t (\partial_x \xi), \quad (7)$$

donde η_s es la viscosidad cortante. La ecuación de onda (ec. 6) queda escrita entonces como

$$U_0^2 \partial_x^2 \xi - \partial_t^2 \xi + (4\eta_s / 3\rho) \partial_x^2 \partial_t \xi = 0, \quad (8)$$

en donde el último término es un factor amortiguante en la solución de la ecuación. Este factor tiene que ver con la absorción del sonido en el medio y que para medios poco disipativos se puede ignorar. Además, como consecuencia de introducir el tercer término en la ecuación (8), resulta que U_0 ya no es una constante sino que depende de la frecuencia de la onda y se tiene que la solución para la ecuación (8) es

$$\xi(x, t) = \xi_0 \exp(-\alpha x) \exp[i\omega (t - x/U)],$$

donde U es la velocidad del sonido y α el coeficiente de absorción y tienen la siguiente expresión

$$U(\omega) = U_0 [2(1+\Omega^2) / [1+\sqrt{(1+\Omega^2)}]]^{1/2},$$

$$\alpha(\omega) = \omega/U [(U/U_0)^2 / \sqrt{(1+\Omega^2)}] - 1]^{1/2},$$

donde se ha definido una frecuencia adimensional Ω como

$$\Omega = (4\omega\eta_s) / (3\rho U_0^2).$$

En el caso en que Ω es mucho menor que la unidad se pueden aproximar las expresiones anteriores

$$U(\omega) = U_0 \quad (9. a)$$

y

$$\alpha(\omega) = \omega\Omega/2U = (2\omega^2\eta_s / 3\rho U_0^3). \quad (9. b)$$

En la práctica, cuando uno mide la absorción encuentra un valor mayor que el predicho por (9.b); algunos autores han manifestado que esto se puede corregir (Matheson 1971, Van Dael 1948) al sustituir, en la expresión de la presión efectiva de Rayleigh (7), a la viscosidad cortante η_s por $\eta_s + \eta'$,

$$p = [(4\eta_s)/3 + \eta'] \partial_t (\partial_x \xi),$$

donde η' es la llamada viscosidad de bulto. El considerarla cero o distinta de cero es lo que marca la diferencia entre las teorías clásicas de absorción y dispersión del sonido y las modernas.

b) La conducción de calor ocurre debido a que la temperatura del fluido no es la misma en todo punto, existiendo un flujo de calor \vec{q} de la región de mayor temperatura hacia la región de menor

temperatura. Este flujo no obedece a un movimiento macroscópico del fluido y puede existir incluso en un fluido en reposo. Si la diferencia de temperaturas $\Theta = T - T_0$ y sus variaciones son pequeñas, entonces la ley de Fourier para el flujo de calor es

$$\vec{q} = -\kappa \text{ grad } \Theta,$$

y la ley de la conservación de la energía se escribe

$$\partial_t Q + \text{div}(M\vec{q}/\rho) = 0,$$

en donde κ es la conductividad térmica y M la masa molar y Q es el calor. Relacionando ambas ecuaciones se obtiene

$$\partial_t Q = (M \cdot \kappa / \rho) \text{ lap } \Theta. \quad (10)$$

Con esta expresión escribimos la primera ley de la termodinámica como

$$c_v \partial_t \Theta - p / \rho^2 \partial_t \rho - \kappa / \rho \text{ lap } \Theta = 0, \quad (11)$$

donde al simplificar la masa molar, c_v es la capacidad calorífica a volumen constante por unidad de masa.

En el caso general, una de las ecuaciones de estado tiene la forma

$$p = p(\rho, T),$$

de modo que recordando que p , ρ y Θ son las variaciones de la presión, la densidad y de la temperatura ocasionada por la onda sonora, se escribe

$$p = (\partial p / \partial \rho)_T \cdot \rho + (\partial p / \partial T)_\rho \cdot \Theta. \quad (12)$$

Juntando las ecuaciones (1), (2), (11) y (12) se tiene un sistema de ecuaciones de 4 incógnitas; si se propone una solución armónica para todas ellas como $Y(x,t) = Y_0 \exp i(\omega t - kx)$, queda un sistema de ecuaciones algebraicas para k que tiene una sola solución distinta de la trivial

$$k^2 = (\omega/U_0)^2 \cdot [1 - i\lambda] / [1 - i\lambda(c_v/c_p)], \quad (13)$$

donde

$$\lambda = (k^2 \kappa) / \rho \cdot \omega \cdot c_v$$

y

$$c_v/c_p = (1/U_0^2) \cdot (\partial p / \partial \rho)_T.$$

Como se ve, la expresión de k^2 no es una forma explícita de k , ya que k está contenida en el factor adimensional λ . Sin embargo, para la mayoría de los líquidos, el valor de λ es pequeño, por ejemplo para el agua es del orden de $2 \cdot 10^{-7}$ y aún para el caso de metales líquidos es pequeño; para el potasio es del orden de $6 \cdot 10^{-4}$ (Beyer 1967). Por esto es usual aproximar k como ω/U_0 en λ y utilizar ésta expresión en la ecuación (13). Como k^2 es un número complejo podemos proponer que k tenga la forma

$$k = k_r - i\alpha,$$

obteniéndose las siguientes soluciones para k_r y α :

$$k_r = \omega/U_0 \quad (14.a)$$

y

$$\alpha = [\omega^2 \kappa / 2c_v \rho U_0^3] (1 - c_v/c_p). \quad (14.b)$$

De nueva cuenta la absorción resulta proporcional a ω^2 como en el caso de la viscosidad; se acostumbra llamar la absorción clásica α_c a la suma de las absorciones dadas por las ecuaciones (9.b) y (14.b), teniendo la expresión

$$\alpha_c = \omega^2 / (2\rho U(\omega) \cdot U_0^2) [(4\eta_s)/3 + (\gamma-1)\kappa / c_p], \quad (15)$$

donde γ es la razón de las capacidades caloríficas (C_p / C_v). En esta última expresión es usual aproximar $U(\omega)$ por U_0 , que es el valor de la velocidad del sonido a bajas frecuencias, ya que la dispersión debida a la absorción clásica es casi siempre despreciable; por ello es común encontrar en la bibliografía que el denominador de la expresión (15) es remplazado por U_0^3 o por $U(\omega)^3$ (Van Dael 1968).

Estas ecuaciones son las ecuaciones básicas para describir el comportamiento macroscópico de la absorción y la velocidad del sonido en un fluido. Debemos resaltar que si la amplitud del sonido es grande los efectos no lineales de las ecuaciones deben de tomarse en cuenta, como se muestra en el apéndice.

Existen correcciones a estas ecuaciones -ecs. (9.a) y (15)- asociados con otros procesos de dispersión del sonido debidos a la frecuencia. Estas tienen su origen en tratamientos desde el punto de vista molecular, donde se da una primera interpretación a los parámetros macroscópicos que producen la dispersión del sonido en términos de tiempos de relajación y transferencia de energía, al verse afectados los estados moleculares promedio por una perturbación externa, como lo es el sonido. (Matheson 1971, Van Dael 1968)

CAPITULO II

RELACIONES TERMODINAMICAS.

En este capítulo se describen las relaciones que guarda la velocidad del sonido con algunas propiedades termodinámicas en el caso de las sustancias puras y de las mezclas (García-Colín 1987, Rowlinson 1982, Van Dael 1968). Para las mezclas se parte del estudio de las llamadas mezclas ideales y de ahí se obtiene la representación más adecuada para la descripción termodinámica de la velocidad del sonido en una mezcla real.

1.- Fluido simple.

Las propiedades adiabáticas de los fluidos sobre la superficie PVT están descritos por tres coeficientes:

1) el coeficiente de expansión térmica

$$\alpha_s = 1/V (\partial V/\partial T)_s; \quad (1)$$

2) la compresibilidad

$$\beta_s = -1/V (\partial V/\partial p)_s; \text{ y} \quad (2)$$

3) el coeficiente de presión térmica

$$\gamma_s = (\partial p/\partial T)_s. \quad (3)$$

Los tres coeficientes están relacionados entre sí por la regla cíclica

$$\alpha_s = -\beta_s \cdot \gamma_s. \quad (4)$$

La compresibilidad está además relacionada con otras

cantidades termodinámicas como son

$$\beta_s = \beta_t / \gamma, \quad (5)$$

$$\beta_s = \beta_t - TV\alpha_p^2 / C_p, \quad (6)$$

$$1/\beta_s = 1/\beta_t + TV\gamma_v^2 / C_v, \quad (7)$$

donde γ es la razón de los calores específicos (C_p / C_v), β_t es la compresibilidad isotérmica, α_p es el coeficiente de expansión a presión constante y γ_v es el coeficiente de presión térmico a volumen constante. Los otros coeficientes adiabáticos cumplen las relaciones:

$$\alpha_s = \alpha_p - C_p / TV\gamma_v \quad (8)$$

y

$$\gamma_s = \gamma_v + C_v / TV\alpha_p. \quad (9)$$

Estos coeficientes pueden ser derivados de la ecuación de estado con ayuda de las ecuaciones (5)-(9) y por supuesto conociendo las capacidades caloríficas. Estas últimas se pueden obtener por una integración ya que es bien sabido que

$$(\partial C_p / \partial p)_T = -T (\partial^2 v / \partial T^2)_p \quad (10)$$

y

$$(\partial C_v / \partial v)_T = T (\partial^2 p / \partial T^2)_v. \quad (11)$$

Resulta entonces claro que la precisión de los datos PVT debe ser muy buena y algunas constantes de integración deben ser conocidas para la obtención de los coeficientes adiabáticos. Aunque la ecuación de estado sea muy precisa, eso no garantiza que los valores de las capacidades caloríficas derivados de ellos sean confiables y pueden

llegar a diferir considerablemente de resultados experimentales. Esto puede ocurrir si el mejor ajuste que se logra de los datos PVT es resultado de interpolaciones; las derivadas parciales de las expresiones así ajustadas pueden llegar a carecer de significado físico.

Hay técnicas experimentales que miden directamente tanto la compresibilidad isotérmica como la isentrópica (Staveley et. al. 1955) con una exactitud de algunas partes en cien, pero están restringidas a pocas sustancias y en intervalos de presión y temperatura que no presenten muchas dificultades experimentales. Algunos de los problemas experimentales que se tienen al tratar de determinar directamente β_s , se pueden evitar si los cambios que se producen en las variables termodinámicas PVT, son oscilatorios alrededor de los valores de equilibrio y en donde el periodo de oscilación sea, por un lado lo suficientemente pequeño para que no haya flujos netos de calor y, por el otro lado, lo suficientemente grande para que el sistema a cada instante alcance un estado de equilibrio termodinámico. Una onda de sonido cumple con estos requisitos.

Como se vió en el capítulo anterior la expresión para la velocidad del sonido, cuando el proceso es adiabático, es

$$U_0^2 = (\partial p / \partial \rho)_s = 1 / (\rho \beta_s), \quad (12)$$

y con ayuda de las relaciones de Maxwell así como de otras relaciones termodinámicas

$$p = -(\partial u / \partial V)_s,$$

donde u es la energía interna molar, podemos escribir U_0 como

$$U_0^2 = V^2 / M (\partial^2 u / \partial V^2)_s, \quad (13)$$

en donde M es el peso molecular y V es el volumen molar. Con esto

resulta claro que la velocidad del sonido es una cantidad intensiva. Otras transformaciones pueden obtenerse para U_0 utilizando las ecuaciones (5) a la (7)

$$U_0^2 = \gamma / \rho \cdot \beta_t,$$

$$U_0^2 = 1/\rho \cdot [\beta_t - TV\alpha_p^2 / C_p],$$

$$U_0^2 = 1/\rho \cdot [1/\beta_t + TV\gamma_v^2 / C_v],$$

finalmente otra expresión que relaciona la velocidad del sonido con la energía libre de Helmholtz molar f es

$$U_0^2 = \gamma V^2 / M (\partial^2 f / \partial V^2)_T. \quad (14)$$

Todas estas relaciones son válidas si la ecuación (12) es válida; ello implica que el proceso debe ser isentrópico y reversible, situación que se satisface si las ecuaciones hidrodinámicas se pueden linealizar como se muestra en el apéndice. Esto está directamente relacionado con una amplitud pequeña. Sin embargo, esto no implica absorción cero. La absorción del sonido es función de la viscosidad, la conductividad térmica y la frecuencia. Si la frecuencia de la onda es pequeña la absorción también lo será.

Debido a la aparición de la absorción la suposición de que el sonido es un proceso isentrópico y reversible parece contradictoria. Uno esperaría entonces que los resultados experimentales no se relacionaran directamente con la ecuación (12). Pero resulta que la velocidad medida U_{EXP} no cambia al variar únicamente la frecuencia, es decir, U_{EXP} no es función de la frecuencia. Esto ocurre en el intervalo de frecuencias correspondientes al ultrasonido. La constancia en U_{EXP} indica que ésta debe coincidir U_0 y por lo tanto estamos en el caso de una Ω muy pequeña. Por todo esto es posible utilizar las expresiones simplificadas $U(\omega)$ y $\alpha(\omega)$ del capítulo I.

2.- Mezclas ideales y mezclas reales.

En mezclas de gases y líquidos aparece una variable adicional a las ya mencionadas, la composición. En principio esto no debería generar mayores problemas y todas las expresiones de la sección 1 de este capítulo continúan siendo válidas y aplicables a la mezcla como un sistema termodinámico -ecs. (1) a la (14)-, y tan sólo hay que agregar el subíndice "mix" a las ecuaciones.

Las dificultades surgen al tratar de obtener las propiedades termodinámicas de la mezcla como la suma aritmética de las propiedades de las sustancias puras pesadas con algún factor dependiente de la composición. Esto último sólo se puede hacer para gases a muy bajas densidades y con ayuda de expresiones tipo desarrollo virial.

Para mezclas líquidas lo que se acostumbra es definir una mezcla ideal (IH) y asociarle propiedades de exceso a las variables termodinámicas. Por ejemplo, para una mezcla binaria ideal las propiedades que la definen son

$$V^{IH} \equiv x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (15)$$

$$C_p^{IH} \equiv x_1 (C_p)_1 + x_2 (C_p)_2, \quad (16)$$

$$C_v^{IH} \equiv x_1 (C_v)_1 + x_2 (C_v)_2, \quad (17)$$

donde V_1 , $(C_p)_1$ y $(C_v)_1$ son las propiedades de las sustancias puras a la misma temperatura y presión de la mezcla. Con estas definiciones uno es capaz de escribir la compresibilidad isentrópica, la compresibilidad isotérmica y la velocidad del sonido de la mezcla como

$$\beta_t^{IH} \equiv -1/V^{IH} (\partial V^{IH}/\partial p)_{T,x} = \varphi_1 (\beta_t)_1 + \varphi_2 (\beta_t)_2, \quad (18)$$

$$\beta_s^{IH} = \varphi_1 \cdot \gamma_1 / \gamma^{IH} \cdot (\beta_s)_1 + \varphi_2 \cdot \gamma_2 / \gamma^{IH} \cdot (\beta_s)_2, \quad (19)$$

$$U^{IM2} = 1/\rho^{IM} \cdot [1/\beta_t^{IM} + TV^{IM} \gamma_v^{IM2} / C_v^{IM}], \quad (20)$$

$$1/U^{IM2} = \rho^{IM} [\beta_t^{IM} - TV^{IM} \alpha_p^{IM2} / C_p^{IM}], \quad (21)$$

donde φ_i es la fracción volumétrica definida

$$\varphi_i = x_i V_i / (x_i V_i + x_j V_j). \quad (22)$$

En las mezclas reales hay propiedades que se desvían de aquellas de una mezcla ideal. Uno define funciones de exceso que dan la diferencia entre el valor numérico de alguna propiedad de la mezcla real y aquel valor hipotético que resultaría de determinar esa propiedad si la mezcla se comportara como ideal. Las propiedades de exceso que se requieren son

$$V^E \equiv V - V^{IM} \quad (23)$$

y

$$C_p^E \equiv C_p - C_p^{IM}. \quad (24)$$

Con estas definiciones la compresibilidad isotérmica queda escrita como

$$(\beta_t)_{mix} = (V^{IM} + V^E)^{-1} \cdot [\beta_t^{IM} V^{IM} - (\partial V^E / \partial p)_{T,x}]. \quad (25)$$

Esta derivada, mantiene una variable intensiva constante -la temperatura- y se puede escribir como la suma de dos términos: el primero se refiere a la contribución como si fuese una mezcla ideal y el segundo nos indica la manera en que se desvía el comportamiento real del ideal al cambiar p .

Otras derivadas que mantienen una variable extensiva constante no cumplen con una regla tan simple como la descrita en el párrafo anterior, tal es el caso de la compresibilidad isentrópica y

consecuentemente la velocidad del sonido. La manera en que se transforman las relaciones para la compresibilidad isentrópica es

$$\beta_s - \beta_s^{IH} = (\beta_t - \beta_t^{IH}) - T \cdot [V\alpha_p^2 / C_p - (V\alpha_p^2 / C_p)^{IH}], \quad (26)$$

donde

$$\beta_t - \beta_t^{IH} = -(V^E/V) \cdot \beta_t^{IH} - 1/V (\partial V^E / \partial p)_T \quad (27)$$

y

$$\alpha_p - \alpha_p^{IH} = -(V^E/V) \cdot \alpha_p^{IH} + 1/V (\partial V^E / \partial T)_p \quad (28)$$

Para garantizar que las relaciones termodinámicas normales pueden ser aplicadas a todas las funciones de exceso, se prefiere no utilizar el nombre de compresibilidad de exceso para $\beta_t - \beta_t^{IH}$, ni el de coeficiente de expansión de exceso para $\alpha_p - \alpha_p^{IH}$.

La velocidad del sonido puede ser entonces comparada con la de la mezcla ideal mediante las ecuaciones

$$1/U^2 = 1/\gamma V^2 \cdot [\gamma^{IH} \cdot V^{IH2} / U^{IH2} - M \cdot (\partial V^E / \partial p)_T] \quad (29)$$

y

$$1/U^2 - 1/U^{IH2} = \{ \rho \beta_t - \rho^{IH} \beta_t^{IH} - TM \cdot [\alpha_p^2 / C_p - \alpha_p^{IH2} / C_p^{IH}] \}. \quad (30)$$

Las ecuaciones (26) a (30) ofrecen las mejores perspectivas para la interpretación de resultados, ya que quedan expresadas en términos simples de funciones de exceso como lo son V^E , $(\partial V^E / \partial p)_T$ y $(\partial V^E / \partial T)_p$.

CAPITULO III.

DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En un sistema multicomponente el equilibrio termodinámico se representa por medio de diagramas de fase que son la extensión de aquellos que uno utiliza en el estudio de sustancias puras. Aquí revisaremos los diagramas de fase correspondientes a sistemas binarios y ternarios que se presentan como mezclas líquidas, poniendo énfasis en el equilibrio líquido-líquido y en el líquido-vapor (Rowlinson 1982); en ésta última región se midió la velocidad del sonido para el sistema pseudobinario agua-etilenglicol + 1-butanol.

En el estudio de sistemas termodinámicos de más de una fase en coexistencia es muy usual recurrir a la llamada regla de fases de Gibbs, para conocer cuantos grados de libertad posee un sistema en equilibrio. Esta regla de fases es la base para el estudio del equilibrio de fases y es de importancia fundamental en la representación de dicho equilibrio por medio de los denominados diagramas de fases.

1.- Regla de fases.

Un estado de equilibrio particular está caracterizado por el número y la identidad de las fases presentes y la regla de fases expresa la relación existente, en equilibrio, entre el número de fases presentes P , el número de componentes C y los grados de libertad F . La regla puede escribirse

$$P + F = C + 2.$$

Para los sistemas en donde no se lleva a cabo una reacción química, el número de componentes es simplemente el número de especies químicas distinguibles. Los grados de libertad son el número de variables intensivas que se requieren para fijar el estado

termodinámico del sistema. Las variables que comúnmente se utilizan son temperatura, presión y composición de las fases.

Por ejemplo, para un sistema binario -mezcla de dos componentes- que presenta una fase líquida en coexistencia con su vapor, los grados de libertad que existen en equilibrio serán dos (composición y temperatura, composición y presión o presión y temperatura). En un sistema ternario -mezcla de tres componentes- que presentan las mismas características que el caso anterior los grados de libertad serán tres (dos composiciones y temperatura; presión, temperatura y una composición; etc).

2.- Diagramas de fases.

Es muy común representar los estados de equilibrio termodinámico de un sistema multicomponente por diagramas en donde las variables termodinámicas son las coordenadas en ese espacio. Estos son los llamados diagramas de fase. Según la regla de fases, los grados de libertad son el número de dimensiones que se necesitan para representar en el diagrama los estados de equilibrio. Por ello, para una mezcla binaria se requiere de dos dimensiones que son generalmente temperatura y composición. Diagramas de mezclas binarias se presentan en la figura 2. En este trabajo se destacan los equilibrios entre fluidos, es decir, sólo nos interesan los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido.

En esos diagramas se observan puntos importantes que vamos a comentar. Primero, por encima de la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS); los dos líquidos son miscibles en todas proporciones. Es decir, esta temperatura es la máxima temperatura a la cual es posible obtener dos fases líquidas a la presión dada.

Segundo, la temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI), caracteriza la disminución de la solubilidad mutua con el aumento de la temperatura. Cuando una mezcla presenta una TCSI las

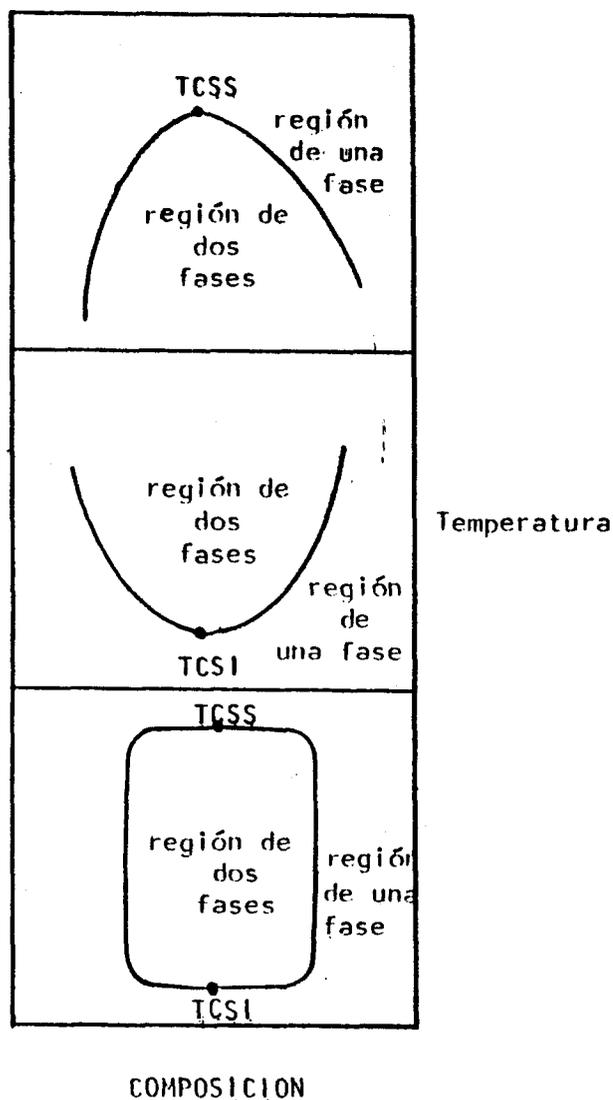


Fig. 2.- Estabilidad de fases en tres mezclas binarias.

solubibilidades mutuas se incrementan cuando la temperatura es disminuida y por debajo de la TCSI los dos líquidos son miscibles en todas proporciones.

Por último, hay mezclas en las cuales se cierra la curva que delimita la región de coexistencia de dos fases líquidas y presentan tanto una TCSS como una TCSI. En los diagramas de fase de la figura 2 se representan mezclas líquidas binarias, donde en la región interior

al domo aparece la separación de fases, lugar en donde la mezcla presenta dos fases líquidas en coexistencia con su vapor. La razón para estos tipos de comportamiento depende de las propiedades de exceso en la mezcla (entropía de exceso, energía libre de Gibbs de exceso, etc.).

La adición de una tercera componente produce una mayor variedad de comportamientos en los diagramas de fase. Para un sistema ternario, se requiere de tres dimensiones y se utiliza generalmente un prisma para representar los diagramas de fase.

La base del prisma se elige muy convenientemente como un triángulo equilátero y cada vértice representa una componente pura. Las composiciones de ellas (proporciones en la mezcla) se indican como la distancia, de cualquier punto en el interior del triángulo a cada lado de éste, aprovechando la propiedad de que la suma de estas distancias es siempre la altura del triángulo. Esto recuerda que la suma de las composiciones es igual a la unidad.

La altura del prisma representa a la otra variable, por lo general la temperatura. Un corte a lo largo de la coordenada de la temperatura en este prisma -tetrahedro de fases- representa una isoterma del sistema ternario -triángulo equilátero- en donde los domos que se presenten serán la extensión de los domos en los diagramas de mezclas binarias. Es decir, estos lugares geométricos representan regiones en composición donde existen tres fases líquidas, dos fases líquidas o una fase líquida, en coexistencia con su vapor.

Las mezclas que se denominan pseudobinarias son aquellas en que para un par de componentes se fija y se mantiene constante una composición relativa entre ellas, mientras que la composición de una tercera componente es variada; lográndose así manejar el par de proporciones fijas como si se tratara de una componente pura o pseudocomponente. La región de dos fases líquidas, si existe, es muy parecida a las mezclas binarias como se muestra en la figura 3. Sin

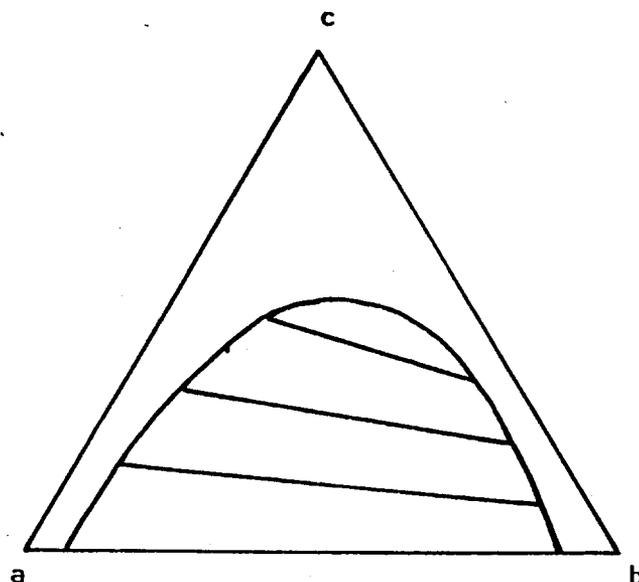


Fig. 3.- Diagrama de fases a T y p fijos para una mezcla ternaria donde únicamente un par de ellas son parcialmente miscibles. Los vértices a, b y c representan las componentes puras del sistema.

embargo, hay una distinción importante en las coordenadas de la figura 2 con respecto a las coordenadas de la figura 3.

Las coordenadas para el sistema pseudobinario (con T y p fijas) son combinaciones lineales de las composiciones, mientras que en un sistema binario siempre se tiene a un campo, ya sea presión o temperatura, como una coordenada; esto inclusive sucede con el diagrama de fases de una sustancia pura.

En este trabajo se estudió el sistema ternario agua + etilenglicol + 1-butanol -que como sólo dos de sus componentes son parcialmente miscibles se puede transformar en el pseudobinario agua-etilenglicol + 1-butanol-, en donde se mantuvo la restricción de que la razón de composición entre el agua y el etilenglicol fuese siempre la misma, trayendo consigo que los grados de libertad se reduzcan a dos, que fueron la composición del butanol y la

temperatura. Por ello se estudiaron isotermas de la velocidad del sonido de la mezcla en función de la concentración del butanol y en la región en que todavía no aparece la segunda fase líquida como se puede apreciar en el diagrama de fase de este sistema en la figura 4.

La razón de medir la velocidad del sonido en la mezcla pseudobinaria agua-etilenglicol + 1-butanol fue que en este sistema, como en algunos otros -acetato de metilo + etilenglicol, agua + butoxietanol, etc.-, ocurren fenómenos superficiales interesantes.

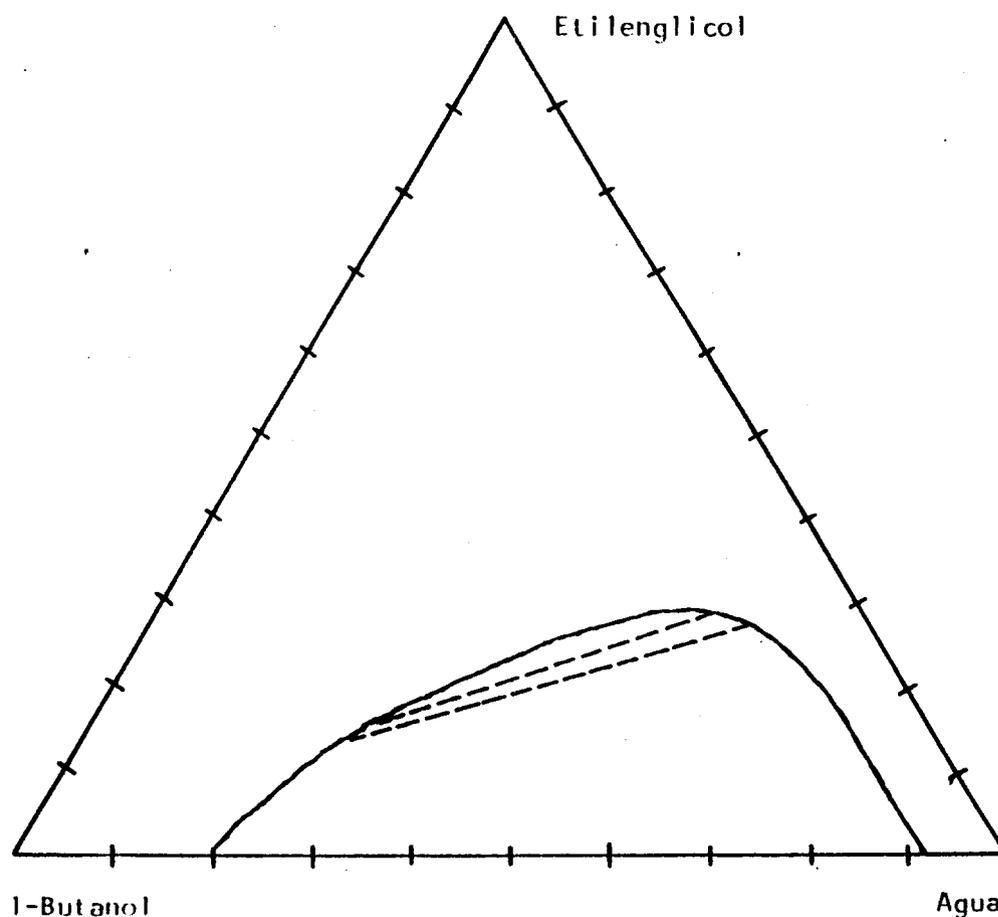


Fig. 4.- Diagrama de fases a 20 °C del sistema 1-butanol, etilenglicol y agua. Las composiciones se miden en fracción masa. La línea sólida representa la región de dos fases líquidas.

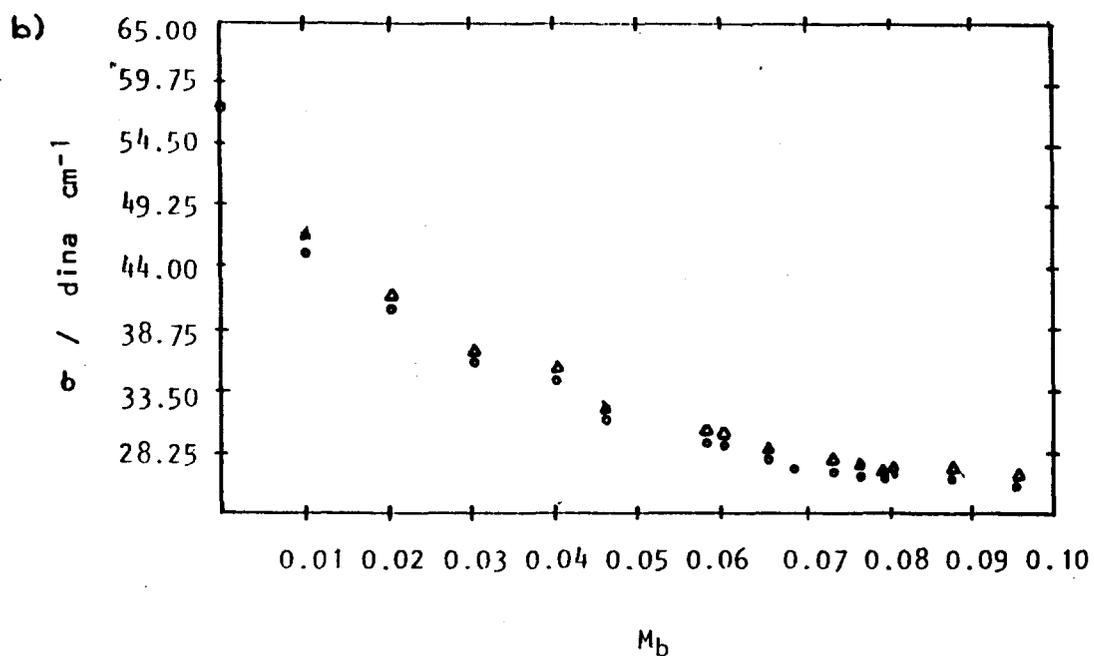
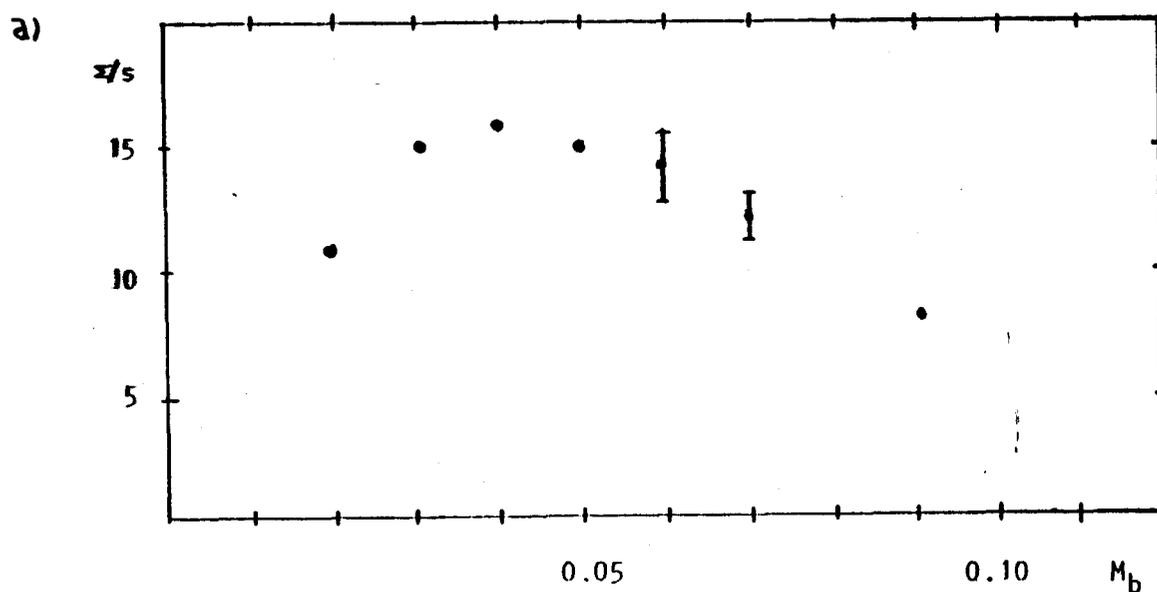


Fig. 5.- Gráficas de fenómenos superficiales que presenta la mezcla pseudobinaria (agua-etilenglicol, 75%-25%, y 1-butanol); a) estabilidad de espuma $\Sigma = Ah/G$, con A el área de la columna de espuma de altura h mantenida mediante un gasto G constante y b) abatimiento de la tensión superficial σ . Ambas como función de la fracción masa m_b del butanol.

Estos tienen que ver con una saturación de la superficie al ir aumentando la concentración de butanol -que actúa como tensoactivo- antes de llegar a la región en que la mezcla se separa en dos fases líquidas (véase la figura 4 con el diagrama de fases).

Recientemente F.Guzmán (1989) encontró que en este sistema ocurre un comportamiento anómalo en la estabilidad de su espuma, distinto al encontrado por Ross (1976) y que se creía era el comportamiento universal en las espumas. Posteriormente R. Remís (1989) encontró un abatimiento en la tensión superficial del mismo sistema, que estaba correlacionado con el máximo de estabilidad de espuma encontrado por F.Guzmán (1989). Las gráficas de ambos comportamientos se muestran en la figura 5 como función de la fracción masa del butanol y manteniendo fija la razón de las composiciones de las otras componentes así como la temperatura.

Fue por ello que se decidió medir la velocidad del sonido en este sistema para ver si con esta técnica era posible observar un comportamiento que afirmara la existencia de algún tipo de agregado en el bulto de la mezcla, precursor a la segregación en dos fases de este sistema.

CAPITULO IV.

TECNICAS EXPERIMENTALES DE ULTRASONIDO.

En este capítulo se analizan las técnicas experimentales utilizadas en la determinación de la velocidad del sonido en un medio (fluido o sólido). Podemos clasificar estos métodos en dos grandes grupos: los métodos ópticos y los métodos eléctricos.

En los métodos ópticos destacan el de difracción y el de dispersión de Brillouin. En los métodos eléctricos se tienen los de interferometría, reverberación y las técnicas de pulsos. Haremos un comentario y una descripción breve de todos estos y se enfatizarán las técnicas de pulsos, una de las cuales es la que se utilizó en este trabajo.

1.- Métodos ópticos.

a) Método de difracción óptica (Strauch & Decius, 1966). En 1932 Lucas y Biquard, y Debye y Sears, separadamente mostraron que una onda ultrasónica podía actuar como una rejilla de difracción para un haz de luz incidiendo perpendicularmente a ella.

Las sucesivas compresiones y rarefacciones en la onda sonora alteran periódicamente el índice de refracción del medio y a pesar de que tal rejilla está en movimiento con la velocidad del sonido, la velocidad de la luz es tan grande en comparación con la velocidad del sonido que la rejilla es prácticamente estacionaria con una distancia entre líneas igual a la longitud de la onda sonora.

En el dispositivo experimental (véase figura 6) se emplea luz monocromática la cual se enfoca en un haz paralelo, se hace pasar a través del líquido y después se enfoca sobre un detector tal como una placa fotográfica o un fotomultiplicador.

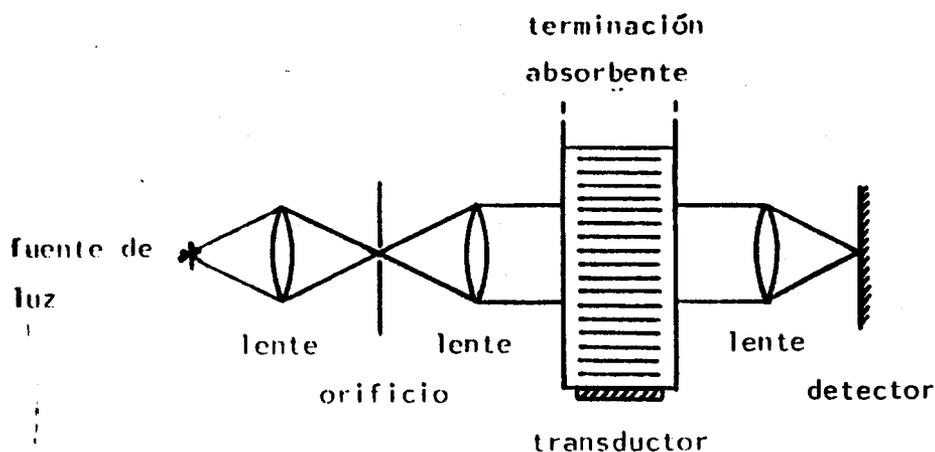


Fig. 6.- Método de difracción óptica para el estudio de la propagación ultrasónica.

Una onda sonora continua es enviada a través del líquido desde el transductor (piezoeléctrico) hasta una terminación absorbente. El coeficiente de absorción del sonido en el líquido puede determinarse al medir la intensidad de la luz difractada por diferentes partes de la onda sonora. La velocidad del sonido puede calcularse a partir del ángulo de difracción θ usando la relación de Bragg

$$n \lambda_1 = 2 \lambda_s \text{ sen } \theta,$$

donde n es el orden de la línea difractada, λ_1 la longitud de onda de la luz y el espaciado de la rejilla es la longitud de onda λ_s del sonido; el producto de λ_s y la frecuencia sonora da la velocidad del sonido en el líquido.

La determinación de la velocidad del sonido a través de esta técnica puede hacerse dentro del 0.1%. La principal ventaja de esta técnica radica en que no requiere ningún sistema mecánico de precisión, pero su desventaja es la limitación en el control de la presión y la temperatura.

b) Dispersión de Brillouin (Fleury & Chiao, 1966). En su teoría de calores específicos de sólidos, Debye (1912) sugirió que las vibraciones térmicas naturales de los átomos podrían interpretarse como un conjunto de ondas longitudinales y transversales (fonones) moviéndose en todas direcciones y con frecuencias superiores a 10^{13} Hz. Del mismo modo, el movimiento térmico al azar de moléculas en un líquido puede ser considerado como el resultado de un gran número de ondas longitudinales.

A frecuencias hipersónicas ($> 10^9$ Hz.) el estudio de ondas producidas por transductores se hace sumamente difícil, si no es que imposible, porque en ese intervalo su eficiencia es muy baja; por lo que es preferible estudiar las ondas sonoras presentes en el líquido de manera natural. Brillouin (1922) sugirió que esto podría servir para investigar la dispersión de luz por el líquido.

Si una onda de luz pasa a través del líquido, ella misma genera un dipolo eléctrico oscilante en cada punto. Este radia energía electromagnética en todas las direcciones, pero si el líquido es perfectamente homogéneo el vector suma de la energía dispersada en cualquier dirección, excepto hacia adelante, es cero. El movimiento térmico de las moléculas ocasiona inhomogeneidades y una modulación periódica del poder dispersivo del líquido. De esta manera el haz de luz sufre una reflexión de Bragg por la rejilla de difracción formada por la modulación térmica.

Dado que la luz es reflejada por una onda sonora en movimiento, sufre un corrimiento Doppler. La magnitud de este corrimiento de frecuencia es determinado por la componente de la velocidad del sonido en dirección del haz luminoso $U \cdot \cos(\pi/2 - \theta)$, donde θ es el ángulo de difracción de Bragg. El corrimiento Doppler en frecuencia $\delta\nu$ para la luz de frecuencia ν es

$$\delta\nu/\nu = \pm 2U/c \text{ sen } \theta,$$

donde U es la velocidad del sonido y c la velocidad de la luz. La luz dispersada consiste en un doblete dividido simétricamente alrededor de la frecuencia incidente.

De las últimas dos ecuaciones se puede obtener la velocidad del sonido. Después de algunas manipulaciones algebraicas se obtiene que la separación de la luz dispersada respecto de la luz incidente es igual a la frecuencia de la onda sonora responsable de la dispersión. La longitud de la onda sonora queda determinada por la relación de Bragg y así la velocidad del sonido puede ser calculada.

Además del estudio detallado de la teoría de la dispersión puede obtenerse una relación para la intensidad de la luz dispersada, y para la forma y ancho de las líneas de Brillouin. Por último es posible obtener el coeficiente de absorción de la onda sonora en el líquido.

La intensidad de la luz dispersada es muy pequeña y el desplazamiento de las componentes de Brillouin del haz incidente es

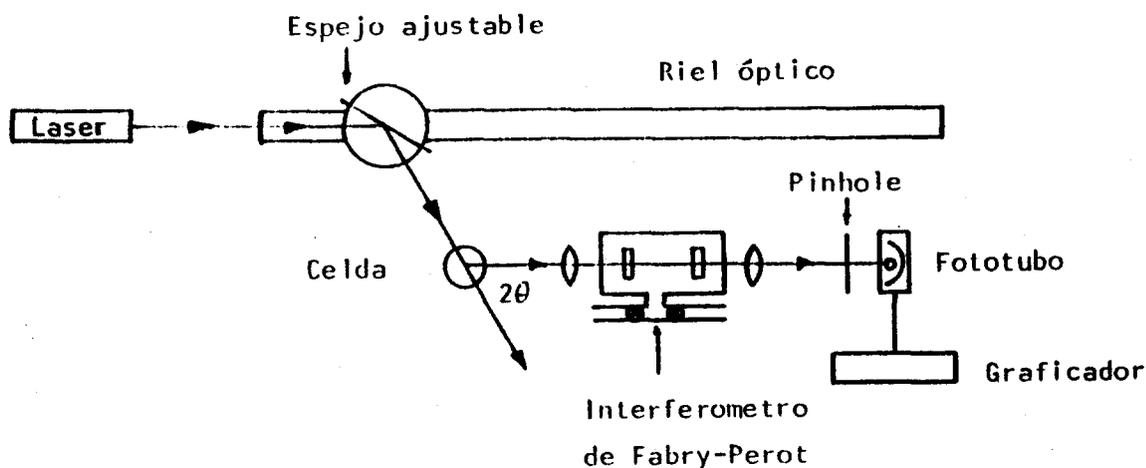


Fig. 7.- Aparato para observar la dispersión de Brillouin como función del ángulo.

menor que 10 GHz en un líquido. Por lo tanto se requiere de una luz monocromática de mucha intensidad e interferometría óptica para la detección. Con láser es posible obtener valores de la velocidad del sonido con mejor precisión que $\pm 0.1\%$.

La figura 7 muestra un típico dispositivo experimental para estudiar la dispersión espontánea de Brillouin en líquidos. El ángulo de dispersión así como la frecuencia del sonido observada, pueden ser variados al mover el espejo ajustable a lo largo del banco óptico.

El principal requerimiento para la precisión en mediciones es que el ángulo θ de dispersión se pueda conocer con precisión, además de ser muy importante el control de temperatura y que el líquido empleado esté libre de partículas extrañas.

2.- Métodos eléctricos.

a) Interferómetro acústico de longitud variable (Gammon & Duslin, 1976). Esta técnica acústica es la más usada en la medición de velocidad del sonido en gases y a muy bajas densidades es frecuentemente el único método práctico. El interferómetro acústico también es útil para medir la absorción y velocidad del sonido en líquidos.

La técnica interferométrica presenta dos versiones. La clásica es el interferómetro de un solo cristal, que fue primero usado por Pierce (1925), el cual se ilustra esquemáticamente en la figura 8. Consiste en un transductor T, usualmente un cristal de cuarzo, el cual es excitado con un oscilador. La frecuencia del oscilador es ajustada hasta que coincide con la frecuencia natural de resonancia del cristal, que así vibra con apreciable amplitud.

La superficie en movimiento del cristal genera una onda sonora plana (por lo menos considerada así en la región de Fresnel) la cual viaja a través del fluido hasta un reflector plano R que es mantenido

paralelo a la superficie del cristal y que puede ser desplazado normalmente al cristal a lo largo de la dirección del haz sonoro.

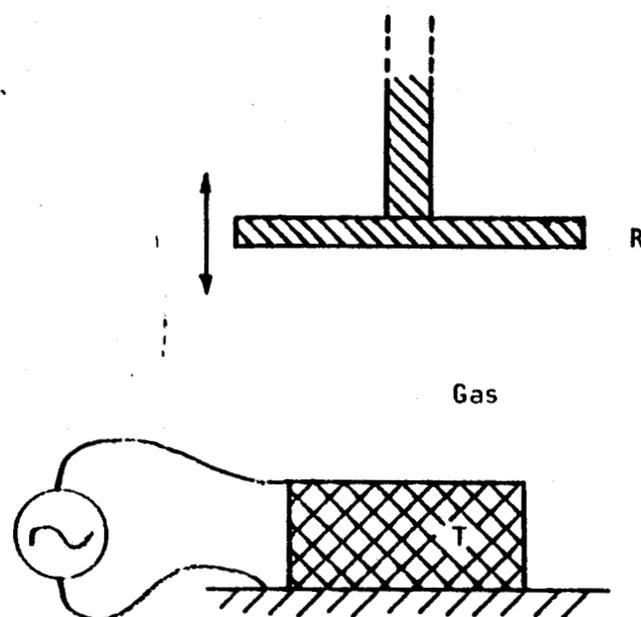


Fig. 8.- Principio de operación del interferómetro acústico: T, transductor dorado en sus caras; R, reflector móvil.

Cuando la distancia entre el transductor y el reflector es un número entero de semilongitudes de ondas, se establece una onda estacionaria en la columna del fluido. La onda reflejada que regresa a la superficie del cristal está entonces defasada 180° con el movimiento del cristal, resultando en un decrecimiento de la amplitud de la oscilación del cristal que es acompañada por una disminución de la corriente alterna que pasa por él.

Midiendo la corriente en el cristal, que presenta estrechos mínimos, y determinando la distancia recorrida por el reflector entre sucesivos mínimos se puede obtener directamente el tamaño de la semilongitud de onda sonora a la frecuencia del oscilador. De ambas, frecuencia y longitud de onda, se puede calcular la velocidad del sonido.

La otra alternativa es el llamado interferómetro de dos cristales (Greenspan, 1950; Popov & Yakovlev, 1969). En este sistema el reflector es sustituido por un segundo transductor, mismo que produce una salida eléctrica proporcional a la intensidad del sonido en su superficie.

El interferómetro es generalmente operado en la región de Fraunhofer, a suficiente distancia para que la intensidad reflejada sobre el emisor sea tan pequeña que la onda estacionaria pueda considerarse ausente.

En estas condiciones la amplitud de la onda sonora en el receptor varía exponencialmente con la distancia entre cristales, mientras que la fase de la onda recibida varía linealmente con la distancia; la velocidad es determinada por comparación de las fases de las señales de entrada en el emisor y salida en el receptor, ya sea electrónicamente o por la simple técnica de figuras de Lissajous.

Con interferometría acústica fácilmente se obtiene una precisión del 0.1% pero se presenta una muy seria dificultad técnica: es necesario mantener el paralelismo entre emisor y reflector (o receptor) dentro de unas cuantas longitudes de onda de luz.

Pérdida de paralelismo causa que los mínimos de corriente se ensanchen en el primer caso, o que se perturbe seriamente la señal de salida en el segundo caso, con la resultante disminución de la precisión en la medición de la velocidad del sonido.

b) Reverberación (O.B. Wilson & R.W. Leonard, 1954). En este método se mide directamente la razón de decaimiento de la vibración de una esfera llena de líquido del que se desea conocer la velocidad del sonido. Conociendo la absorción de la onda sonora en el líquido y midiendo esta razón de decaimiento D en la vibración del resonador se puede determinar la velocidad del sonido según lo han mostrado Ohsawa

y Wada (1967), por la relación

127996

$$D = [-(A/d) \ln(1-\beta) + \alpha] \cdot U,$$

donde d es el diámetro de la esfera y U es la velocidad del sonido; A es una constante dimensional y β representa las pérdidas de las paredes del contenedor: depende de la geometría, las dimensiones y el modo de vibración del contenedor y de las propiedades del líquido.

Ni A ni β se pueden calcular de primeros principios y por ello no es posible determinar la velocidad de propagación del sonido de una manera absoluta.

En su defecto, se realiza una calibración con un líquido de características similares del cual se conozca su velocidad U_{ref} y su absorción α_{ref} y se mide en ambos casos la razón de decaimiento D . Si la β es la misma para ambos líquidos entonces la diferencia de las absorciones será

$$\alpha - \alpha_{ref} = D/U - D_{ref}/U_{ref}.$$

Este procedimiento ha mostrado ser útil en el estudio de soluciones diluidas en donde una comparación puede ser hecha entre el solvente y la solución (Kurtze & Tamm, 1953).

La manera de medir la razón de decaimiento D es permitiendo a la esfera vibrar en una campana al vacío a través de unos transductores piezoeléctricos pegados al recipiente (véase figura 9), soportándola tan sólo con unas cuerdas ligeras en forma de triángulo.

La esfera al ser excitada produce una vibración radial de tamaño finito la cual decae; dicho decaimiento es detectado por un transductor receptor que transforma las vibraciones en señales eléctricas, las cuales son rectificadas, demoduladas y amplificadas mediante de un amplificador logarítmico. Midiendo el nivel de la señal

eléctrica recibida al principio y final de un intervalo de tiempo, tomando el valor absoluto de la diferencia de estos valores y dividiéndolos entre el intervalo de tiempo se obtiene el valor de D.

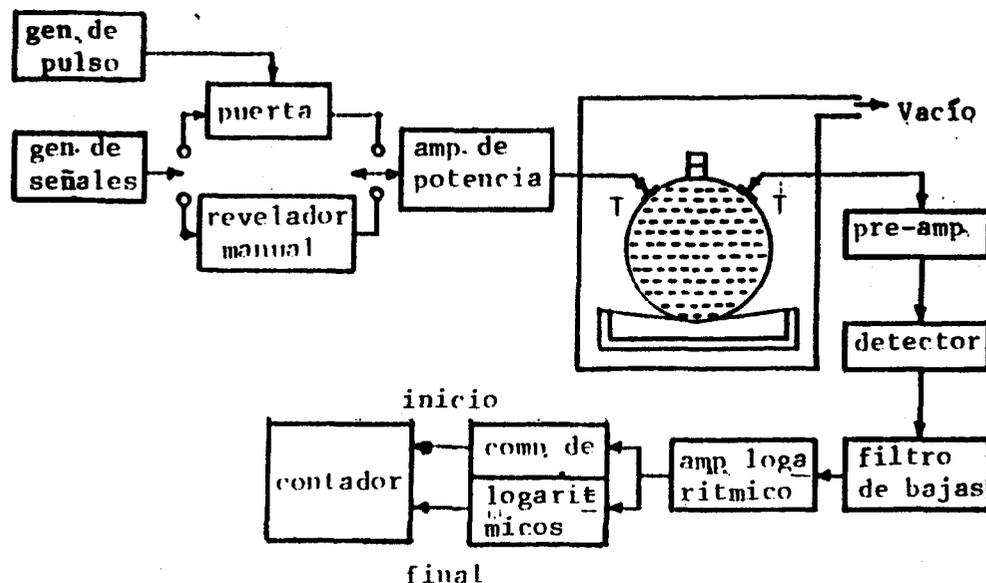


Fig. 9.- Método de reverberación para el estudio de la absorción y velocidad del sonido: T, transductores.

Las dificultades que ofrece este método es que no siempre se puede garantizar que tan sólo se está excitando un modo radial en la esfera, y pueden aparecer modos tangenciales los cuales son rápidamente amortiguados por las pérdidas viscosas en la interfase; además requiere conocer muchos líquidos para la calibración del dispositivo, pues la β depende también del líquido de estudio.

c) Técnicas de pulsos (J.R. Pellam & J.K.Galt, 1946). Estas técnicas son las más utilizadas en la actualidad para la realización de medidas ultrasónicas en líquidos y sólidos. Los pioneros en estas técnicas fueron Pellam & Galt en 1946 y desde entonces se puede decir que se han desarrollado algunas variantes de estos métodos entre los que destacan, por su utilidad y precisión, los siguientes: el método

de "sing-around" (SA), traslape de ecos (PEO) y superposición de pulsos (PS), generalmente identificados por sus siglas en inglés.

A continuación describiremos los dos primeros y dejaremos el último para el siguiente capítulo ya que fue el método utilizado en este trabajo.

1) Sing-around (Cedrone & Curran, 1954). La idea central de esta técnica es muy simple. Se inicia un pulso eléctrico que excita a un piezoeléctrico emisor y éste genera un tren de ondas en la muestra. En el otro extremo se coloca otro transductor que recibe la señal. Esta señal sirve para disparar de nuevo al generador de pulsos de tal manera que una vez iniciado el proceso éste se automantiene con la señal acústica transmitida por el fluido.

Contando con qué frecuencia se dispara el generador y conociendo la separación entre transductores se tiene una estimación cercana del valor de la velocidad del sonido en el fluido.

Claramente el tiempo que tarda en propagarse la señal a través del fluido es menor que el tiempo al cual se están generando los subsecuentes pulsos, por los retrasos en el disparo del generador, el nivel de disparo y la transmisión de la señal en los circuitos electrónicos.

Por lo tanto, el tiempo determinado como el recíproco de la frecuencia con la que se dispara la señal, es mayor que el tiempo de tránsito de la señal en el medio. Por eso se necesita corregir el tiempo calculado. Una vez corregido el tiempo y conociendo la distancia de separación de los transductores se determina la velocidad del sonido en el fluido.

Con esta técnica se puede obtener una precisión de algunas partes en mil en la determinación absoluta de la velocidad del sonido; sin embargo, cambios relativos de la velocidad del sonido se pueden

medir con una precisión de 100 ppm.

ii) Traslape de ecos (Papadakis, 1964, 1967). En esta técnica, como en la anterior, la idea fundamental es conocer el tiempo de tránsito de una señal en un medio (fluido) sabiendo la distancia de separación de los transductores.

La idea es mandar un pulso a la muestra y ver el patrón de ecos que se forma, ya que la señal rebota entre un transductor y un reflector (u otro transductor). Estos ecos decaen en amplitud debido a la absorción del sonido en el medio.

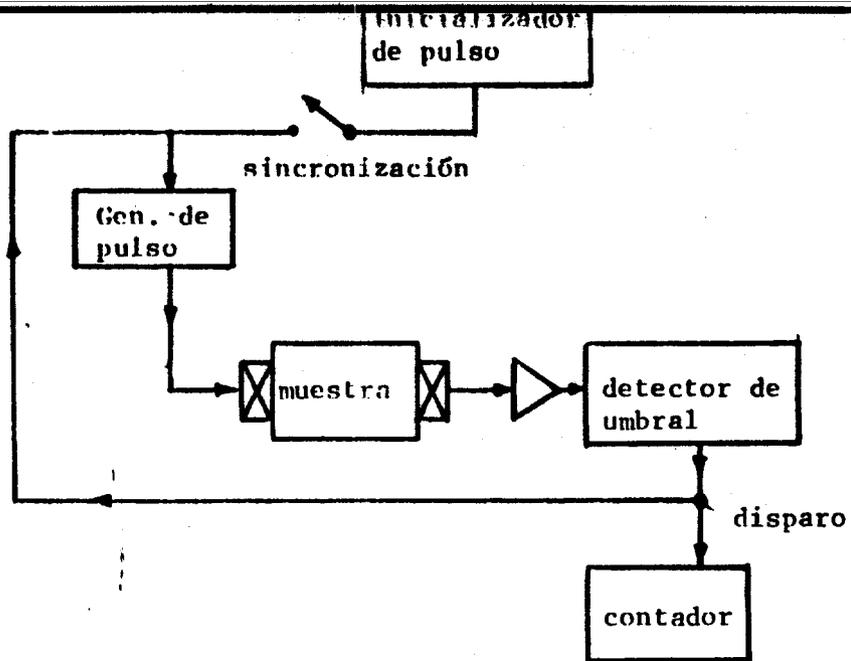
La frecuencia de repetición es dividida por un número entero grande (por ejemplo 1000) permitiendo que todos los ecos de un pulso se vean atenuados antes de la aplicación del siguiente pulso. El traslape de los ecos, se refiere entonces a la elección de dos ecos cualesquiera de un pulso, los cuales se traslapan en el osciloscopio al manejar el eje x de éste con una frecuencia cuyo período es el tiempo de viaje entre las señales de interés.

El empalme de los ecos se logra en el "tiempo de visión" del osciloscopio, y no se realizan en "tiempo real". Dependiendo de la forma en que se seleccionan los ecos a empalmar y de cuantos viajes ha dado la señal a traslapar, el tiempo de barrido en el osciloscopio es escogido. Con esta técnica se alcanza una precisión en la medición de la velocidad del sonido de algunas partes por millón.

La precisión de esta técnica se debe a que hace la superposición o empalme de los ecos ciclo a ciclo del tren de ondas que viaja en la muestra. Diagramas mostrando la disposición del equipo electrónico de ambos métodos se observan en la figura 10.

Esta última técnica es muy versátil y por ello es tan socorrida en la actualidad y hasta hace un par de años la gran desventaja que presentaba ante las demás técnicas de pulsos era su

a)



45.

b)

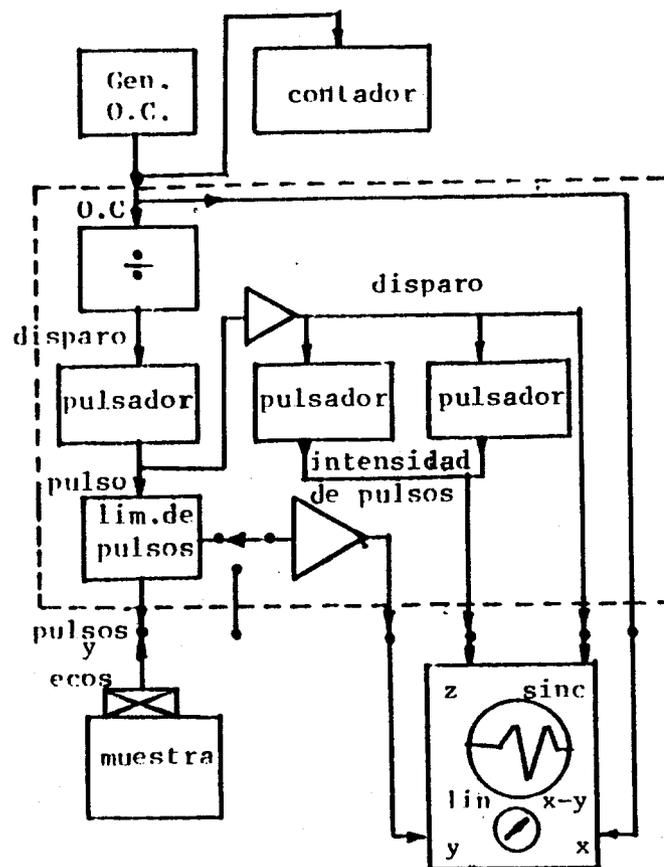


Fig. 10.- a) Diagrama de bloques simplificado del sistema "sing-around" para la medida de la velocidad del sonido. b) Diagrama de bloques del equipo utilizado para el método de traslape de ecos.

deficiencia para ser automatizada.

Sin embargo, gracias al avance en los circuitos lógicos y los circuitos integrados ha surgido recientemente una nueva técnica (K. Negita & H. Takao, 1989) que aparentemente rescata las ventajas de las técnicas PS y PEO aunque todavía hay que realizar algunas pruebas con este sistema para determinar la precisión que alcanza.

En esta parte se han descrito a grandes rasgos y resaltado las facetas importantes de estas técnicas de pulsos para la determinación de la velocidad del sonido; hay que señalar que los detalles de operación y de medición han sido omitidos y que para una revisión más extensa existe una amplia bibliografía que se incluye en este trabajo (Papadakis 1976).

En cualquiera de sus variantes, las técnicas de pulsos presentan ventajas adicionales de las que ya se han mencionado a la precisión alcanzada sobre otros métodos. No se requiere de ninguna parte móvil en todo el dispositivo. Las mediciones pueden realizarse con cantidades relativamente pequeñas de líquido; menos de 100 cm^3 son por lo general suficientes y en caso necesario esta cantidad puede reducirse considerablemente. Se puede trabajar con celdas cerradas manteniéndose la presión fija en el sistema. No tiene más limitación que la temperatura de Curie del transductor.

CAPITULO V.

EXPERIMENTO Y RESULTADOS.

En este capítulo describiremos el método que se siguió en la realización de los experimentos y el equipo experimental que se utilizó.

1.- Método de superposición de pulsos (McSkimin, 1961; McSkimin & Andreatch, 1962).

En este método la idea esencial es determinar el tiempo que le lleva a un tren de ondas atravesar un medio de longitud bien determinada; la manera de encontrar este tiempo es lo que marca la diferencia con respecto a otros métodos.

Así pues, en el método de superposición de pulsos se manda un pulso eléctrico hasta un transductor (cristal piezoeléctrico) que transforma la señal eléctrica en un tren de ondas acústico; el transductor está delimitando la región donde está contenido el fluido. Otro transductor, que se encuentra al otro extremo de la región, transforma la señal acústica que viaja por el fluido en una señal eléctrica de nueva cuenta. Parte de la onda acústica recibida por el transductor receptor es transformada pero parte es reflejada al medio y así sucede en cada choque de la onda con los transductores.

Estas señales reflejadas son ecos del tren de ondas original y la salida de la información eléctrica (transductor receptor), se conecta al osciloscopio y en él se observa el patrón del tren de ondas y de sus respectivos ecos.

La separación en el tiempo de dos ecos consecutivos nos dice cuanto tiempo tardó en viajar la señal entre los dos transductores en dos ocasiones, es decir, el tiempo que tardó la señal en viajar de "ida" y "vuelta" .

Si se conoce con suma exactitud la longitud recorrida y el pulso eléctrico se repite con una frecuencia tal que éste coincida con el eco del pulso precedente entonces en el osciloscopio se observa un patrón de interferencia constructiva. Esto implica que el tiempo de viaje de la señal es igual al tiempo entre emisión de pulsos; éste último es simplemente el recíproco de la frecuencia de repetición de los pulsos.

Midiendo esta frecuencia de repetición de los pulsos (o su período, que es el tiempo de tránsito de la señal entre los transductores) y conociendo la longitud que separa a los dos transductores l se determina la velocidad de propagación del sonido en el medio, supuesta constante, con la simple fórmula

$$U = 2lf = 2l/t, \quad (1)$$

donde f (t) es la frecuencia (el período) de repetición de los pulsos cuando hay interferencia constructiva en el osciloscopio.

Cabe señalar en este punto que la señal enviada al emisor y la señal del receptor son diferentes. El potencial eléctrico típico de los pulsos que excitan al transductor y que provienen de un generador de pulsos es del orden de unas decenas a unos cientos de volts (con lo cual se tiene garantizado el régimen de amplitud pequeña en la propagación del sonido). En contraste, dado que la amplitud de los ecos decae exponencialmente, el orden de magnitud de la señal producida por el primero de ellos es de unos cuantos milivolts (5 a 30 dependiendo de variables externas como separación entre transductores, temperatura, concentración, etc.).

Es por ello que el uso de un amplificador para la señal del receptor es de suma importancia. Además, las impedancias características de los transductores son, en la mayoría de los casos, muy diferentes a las impedancias de los equipos electrónicos por lo

que se debe tratar de acoplarlas para lograr una buena señal de respuesta, carente de ruido, que se observe en el osciloscopio.

Podríamos resumir que el método de superposición de pulsos consiste en obtener una interferencia constructiva entre el pulso emitido y los ecos de los pulsos precedentes. Al superponerlos físicamente en la muestra y al tener esta condición se mide el tiempo de tránsito (recíproco de la frecuencia de repetición) del pulso en el medio.

Una de las principales ventajas que ofrece esta técnica es la posibilidad de automatizarlo mediante un complejo método de modulación de la tasa de repetición de los pulsos que emite el generador de pulsos (McSkimin & Andreatch, 1967).

La incertidumbre que se alcanza con este sistema es de ± 0.1 ppm. Sin embargo no se pueden utilizar pulsos de banda ancha ni se pueden trabajar con barras retardadoras (buffer rods), típicas para estudios en sólidos.

2.- Técnica y dispositivo experimental.

En la sección anterior se ha descrito las generalidades de la técnica de superposición de pulsos para medir la velocidad del sonido. En esta sección complementaremos las particularidades de la técnica y el dispositivo que se empleó.

En la técnica de superposición de pulsos resulta importante definir el criterio de superposición adecuadamente. Ya que el criterio para la superposición de los ecos influye determinantemente en los resultados para la determinación de la velocidad del sonido.

Por ello, lo primero que hicimos fue realizar una prueba de calibración con el propósito de establecer un criterio de superposición confiable y ajustándonos a éste medir la velocidad del

sonido.

Con esta prueba se pretendieron dos cosas: saber como funcionaba el equipo experimental y como se comparaban los datos medidos para agua destilada con otras referencias. Los datos que se utilizaron como referencia fueron los reportados por Greenspan & Tchlegue (1954) y M. Chavéz & V. Sosa (1986) para agua destilada.

Las diferencias, que se muestran en la figura 11, fueron del orden de 3 partes en 1500 (0.2%) con el criterio de superposición que se adoptó; con éste es fácil visualizar en el osciloscopio la superposición de los ecos.

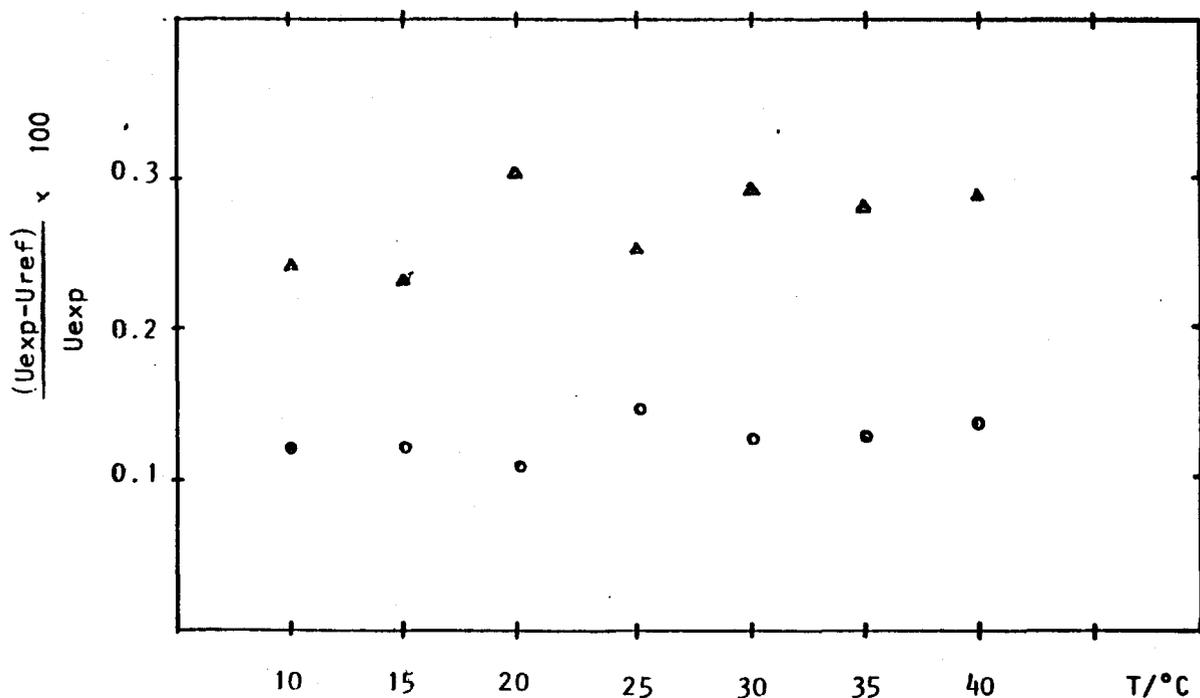


Fig. 11.- Resultados del criterio de superposición empleando agua destilada como sistema de referencia. La gráfica muestra las diferencias entre los resultados de este trabajo y los obtenidos por \circ M. Chavéz (1986) y \blacktriangle M. Greenspan (1957).

Modificando ligeramente el criterio de superposición las diferencias se podrían reducir hasta 0.03% con respecto a las referencias; sin embargo, para que la superposición resulte definida en la pantalla del osciloscopio, se requiere de un amplificador para altas frecuencias con poca distorsión. La carencia de éste realmente incrementa la incertidumbre en la medida del tiempo. Esto trae consigo un aumento en la incertidumbre al determinar la velocidad del sonido.

Como se mencionó el objetivo es medir la velocidad del sonido en la mezcla pseudobinaria agua-etilenglicol + 1-butanol, como función de la fracción masa del 1-butanol (m_b). Para ello se partía de la seudocomponente "pura" (agua 75% - etilenglicol 25%), es decir una fracción masa $m_b=0$ hasta una mezcla $m_b=0.085$ en incrementos de 0.005, manteniendo la mezcla a presión atmosférica y una sola fase líquida.

El diagrama de fases que se muestra en la figura 4 del capítulo tres nos indica que la aparición de la segunda fase líquida está alrededor del 10% en masa del butanol en torno de los 20 °C. El intervalo de temperaturas al que se midió la velocidad del sonido fue de los 15 °C a los 25 °C. Aunque hubiera sido deseable cubrir todo el intervalo de composición de una sola fase homogénea no se pudo medir mas allá del 8.5% debido a que la absorción del sonido aumenta significativamente a partir del 6.5% y no se contaba con un equipo capaz de amplificar sin distorsionar la señal.

Se hicieron algunos intentos de construir un amplificador de altas frecuencias con el uso de amplificadores operacionales pero su limitación en respuesta a la frecuencia hizo imposible llevar a la práctica alguno de los diseños intentados.

La figura 12 muestra un corte longitudinal de la celda que se ha utilizado para medir la velocidad del sonido, tanto en este trabajo como en otros anteriores (M. Chávez 1986). La celda está hecha de cobre con lo que el control de la temperatura se favorece.

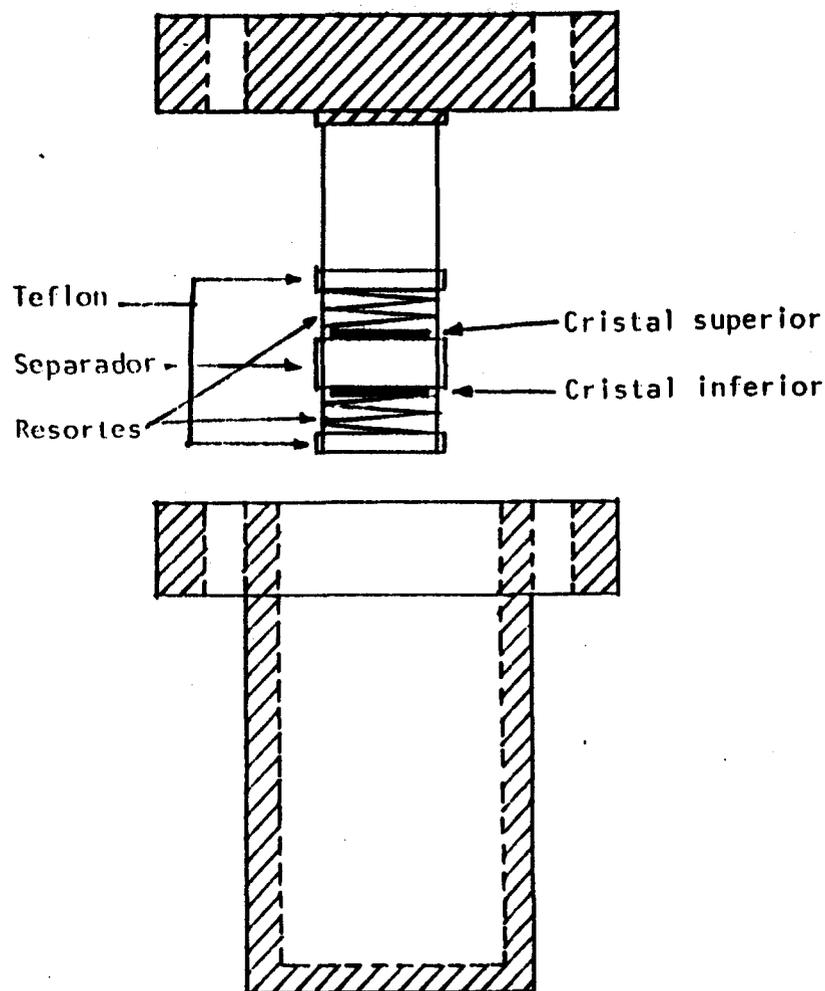


Fig. 12.- Corte longitudinal esquemático de la celda. Se muestra la disposición del tubo separador en el interior de la celda.

La capacidad de la celda es aproximadamente de 210 cm^3 . Esta celda tiene una tapa que cierra herméticamente y en su interior se coloca la mezcla a medir. El tubo separador, que está en el interior de la celda (como se muestra en la figura 12), es la parte central del sistema electroacústico. Además del tubo separador, se cuenta con los transductores para completar el sistema electroacústico y para delimitar la región en donde se va a medir la velocidad del sonido de la mezcla. El nivel de la mezcla en el interior debe cubrir

completamente el sistema electroacústico. Con ésto se garantiza que la observación corresponde a una propiedad del seno del líquido y no de la superficie.

Se tiene un acceso a su interior, por medio de un orificio, que sirve para añadir masa y cambiar la composición de la mezcla. Por ello no se necesita abrir la celda en cada ocasión que se añade masa. En el orificio se adaptó una aguja de jeringa que se encuentra fija. Con ayuda de una jeringa, que se puede conectar y desconectar de la aguja, se aumentaba la masa del butanol.

Las sustancias que se utilizaron fueron obtenidas de marcas comerciales y se utilizaron sin purificación adicional. El grado de pureza es de reactivo, siendo el siguiente: agua destilada Sigma, pura y libre de CO_2 , etilenglicol Baker 99.8% y 1-butanol Baker 99.0%.

Las masas fueron medidas en una balanza digital Mettler mod. PL 1200 con resolución de centésima de gramo y la incertidumbre asignada al incremento de la fracción masa fue menor del 0.01%, tomando en consideración el manejo de las sustancias al momento de incrementar la masa de butanol en la mezcla.

La masa de butanol que se añadía, primero se pesaba en la balanza digital y después se transfería a la jeringa para ser inyectada al interior de la celda. Para poner en la jeringa el butanol era necesario desconectar la jeringa de la aguja. El tiempo en que se realizaba esta operación era muy corto en comparación con el tiempo de observación. Por esto se considera que el sistema siempre estuvo cerrado.

En la tapa también están las conexiones que llevan el pulso eléctrico a los electrodos; éstos son unos resortes que aprietan a los transductores (cristales de cuarzo corte X) contra el tubo separador, que está hecho de acero inoxidable tipo 316.

Los soportes del tubo separador así como de los electrodos son de material aislante, para evitar cortos, e inertes químicamente, para evitar disoluciones con la mezcla a medir (el teflón es un muy buen material para construir estos soportes).

El tubo separador es plano y de caras paralelas dentro de la resolución con la que se pudo medir. Su longitud fue medida a 20.0 ± 0.5 °C con un micrómetro electrónico con resolución de $2 \cdot 10^{-7}$ m, por comparación con un juego de bloques patrón. Se midieron las diferencias entre éstos y el tubo separador en 8 puntos a lo largo de su circunferencia. El promedio de estas medidas fue de 19.847 mm.

El resultado se observa en la figura 13. Las correcciones a la longitud del tubo separador por cambios en la temperatura (± 5 °C) se

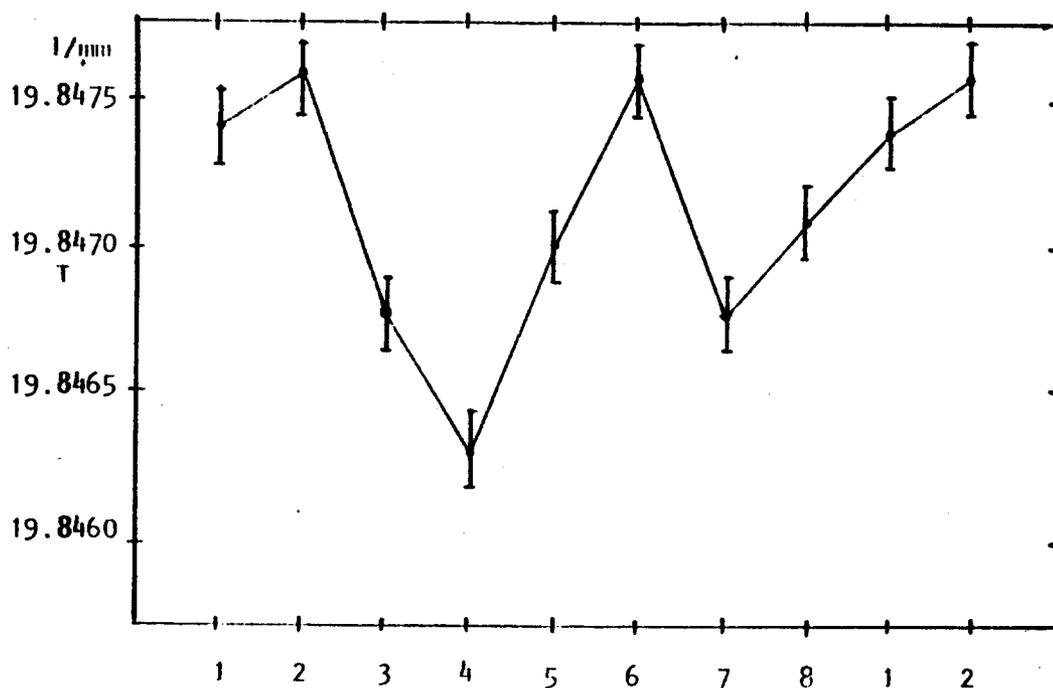


Fig. 13.- Longitudes del tubo separador comparadas contra bloques patrón, a lo largo de ocho puntos en su circunferencia, para determinar la longitud promedio.

calcularon con el valor del coeficiente de expansión lineal del acero 316 (M. Chávez, 1986) alrededor de los 20.0°C . Estas correcciones son del orden de $1.6 \cdot 10^{-6}\text{m}$, sin embargo, no modifican la determinación de la velocidad del sonido. Esto se debe a que la incertidumbre con que se determina la velocidad es más grande que el cambio que le produce la corrección por temperatura a la longitud del separador.

El diámetro de los transductores es de 2.54 cm (una pulgada) y su frecuencia de resonancia es de 5 MHz. Las caras de los transductores están doradas para proporcionar un buen contacto eléctrico.

La celda se coloca en el interior de un baño termostático muy uniforme, bien aislado, de aproximadamente 20 litros de capacidad, con el que se obtiene un control de temperatura de $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$.

La temperatura se midió con un termómetro de resistencia de platino marca Guildline con resolución de hasta la milésima de kelvin. Sin embargo dado el control del baño se decidió medir hasta la centésima de kelvin.

Se observó también que una fluctuación en la temperatura del orden de algunas centésimas de kelvin no afectaba al valor medido para el tiempo de viaje de los ecos. Es decir, con la resolución del osciloscopio que se utilizó, la superposición de los ecos no se modificaba con las fluctuaciones en la temperatura del baño. Por esto se estimó que las isotermas están bien caracterizadas.

3.- Descripción del equipo electrónico.

Para llevar a cabo la generación de trenes de ondas es preciso utilizar al menos tres generadores de señal. La figura 14 muestra el diagrama de bloque del equipo electrónico.

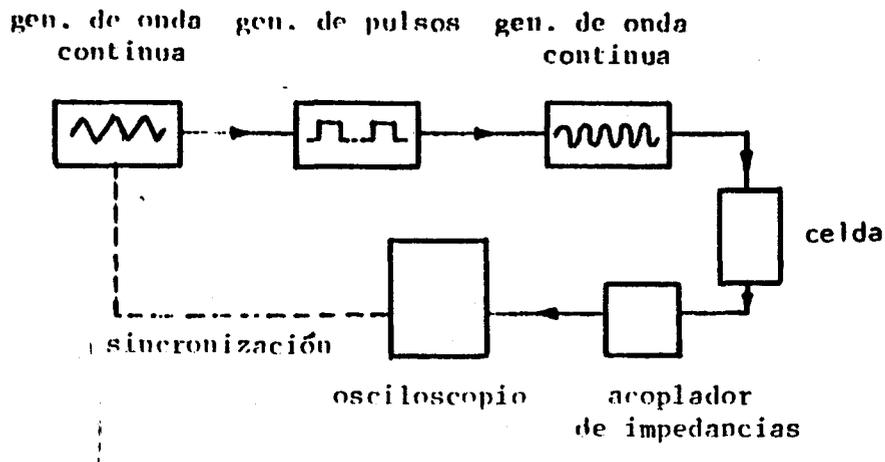


Fig. 14.- Diagrama de bloque del equipo electrónico utilizado para la generación de los pulsos.

Dos de los generadores están montados en el mismo equipo, un generador de señales marca Wavetec Mod. 146, estos generadores son independientes; el otro era también Wavetec mod. 134. Estos generadores trabajan hasta frecuencias de 10 MHz, 0.1MHz y 2MHz, respectivamente.

La frecuencia de las señales armónicas que conforman al tren de ondas fue de 5 MHz, forzando a los transductores a vibrar a su frecuencia de resonancia. El ancho del tren se controla con el generador Wavetec mod. 134, que se varió hasta obtener la mejor respuesta. Esta se consiguió con trenes de cinco ciclos lo cual equivale a un pulso (ancho del tren de ondas) de $1 \cdot 10^{-6}$ s. La amplitud pico-pico del pulso que excitaba a los transductores fue de 10 V.

A la salida de la muestra se colocó un acoplador de impedancias Matec mod. 60 que hace más eficiente la transmisión de la señal, a pesar de las distintas impedancias que tienen los transductores y el resto del equipo electrónico. Este se ajustó para obtener la respuesta más limpia en el osciloscopio y no se cambió en el transcurso de las mediciones, aunque el inconveniente que se

presenta es la generación de dobletes y triplete en los ecos de segundo y tercer viaje respectivamente. Sin embargo, si esto se tiene presente al superponer las señales no presenta mayor dificultad para realizar la medición.

Finalmente, la señal se observaba en un osciloscopio Tektronix mod. 7603. Este cuenta con un módulo contador universal de tiempo que es capaz de medir la frecuencia de una señal armónica así como su período y ahí se determinó directamente el tiempo de viaje del pulso; esto da una mayor comodidad para obtener las lecturas ya que este tiempo aparece en la pantalla del osciloscopio como una información digital.

La resolución con que se determina el tiempo de viaje del pulso es equivalente a la resolución con que se mediría la frecuencia de repetición de los pulsos, es decir:

$$\delta t/t = \delta f/f.$$

Una vez colocada la muestra en el interior del baño termostático y alcanzado el equilibrio térmico, se procedía a determinar la condición de superposición de los ecos ajustando la frecuencia de repetición.

Para esto se utilizaba el generador auxiliar del Wavetec 146, en donde la falta de un control fino era suplido por la paciencia del operador y repetibilidad de las observaciones, las cuales nunca fueron menos de dos veces.

Es importante señalar que en esta técnica, al momento de superponer los trenes de ondas con sus ecos, la forma del paquete varía, pues se tiene la suma de muchas ondas, las cuales además tienen un espectro de frecuencias por ser un tren de ondas finito. En nuestro caso las componentes de Fourier en frecuencias están muy compactas alrededor de la frecuencia central de 5 MHz. (δf es del orden de 0.5

MHz lo cual implica una dispersión del 10% alrededor de 5 MHz)

En un medio dispersivo estos efectos pueden producir una incertidumbre grande en el momento de maximizar la interferencia constructiva cuando se realiza la superposición; para el sistema que se estudió no se presentó este problema.

Tomada la lectura del tiempo se procedía a aumentar la concentración de butanol agregando masa a la muestra a través de la jeringa y agitando vigorosamente para garantizar la mezcla uniforme.

Después de esto se esperaba un tiempo para alcanzar el equilibrio termodinámico otra vez. Este lapso variaba según la temperatura, siendo en promedio, de 25 minutos después de la agitación.

El tiempo para realizar las mediciones, i.e. observar la superposición de los ecos, nunca era mayor a diez minutos.

La incertidumbre asignada a la velocidad del sonido se derivó de un cálculo elemental de propagación de incertidumbres que, según las incertidumbres de los datos experimentales, fue del orden del 0.03%, aunque estimamos que en realidad la incertidumbre absoluta es de $\pm 2.7 \text{ ms}^{-1}$ ya que el criterio de superposición está desviado en aproximadamente 0.2%, siempre en la misma dirección, de los valores obtenidos en la calibración con agua.

De cualquier forma la velocidad del sonido está determinada, en el peor de los casos, con una incertidumbre del 0.2%, lo cual es aceptable dadas las limitaciones del equipo experimental.

Cabe también mencionar que se consideró innecesario corregir los datos por efectos de difracción del sonido, ya que dada la geometría del sistema, nos encontramos en la región de Fresnel y los valores típicos de las correcciones son del orden de $1 \cdot 10^{-9}$ s, valor

que es menor que la incertidumbre con la que se midió el tiempo entre ecos que es en casi todos los casos de $3 \cdot 10^{-9}$ s.

Se presentan en las figuras 15 a 17 las gráficas de las isothermas medidas para el sistema pseudobinario agua-etilenglicol + 1-butanol al cambiar la concentración del butanol por añadir masa de butanol a la mezcla. En las tablas I a III se reportan los valores experimentales de las isothermas medidas. Cabe señalar que se expresa la concentración en fracción masa m_b .

Hay que mencionar que no se ha hecho un ajuste polinomial pues no se cuenta con un modelo contra el cual confrontar los resultados y se ha optado, por el momento, por realizar un ajuste visual el cual nos da la información relevante del sistema.

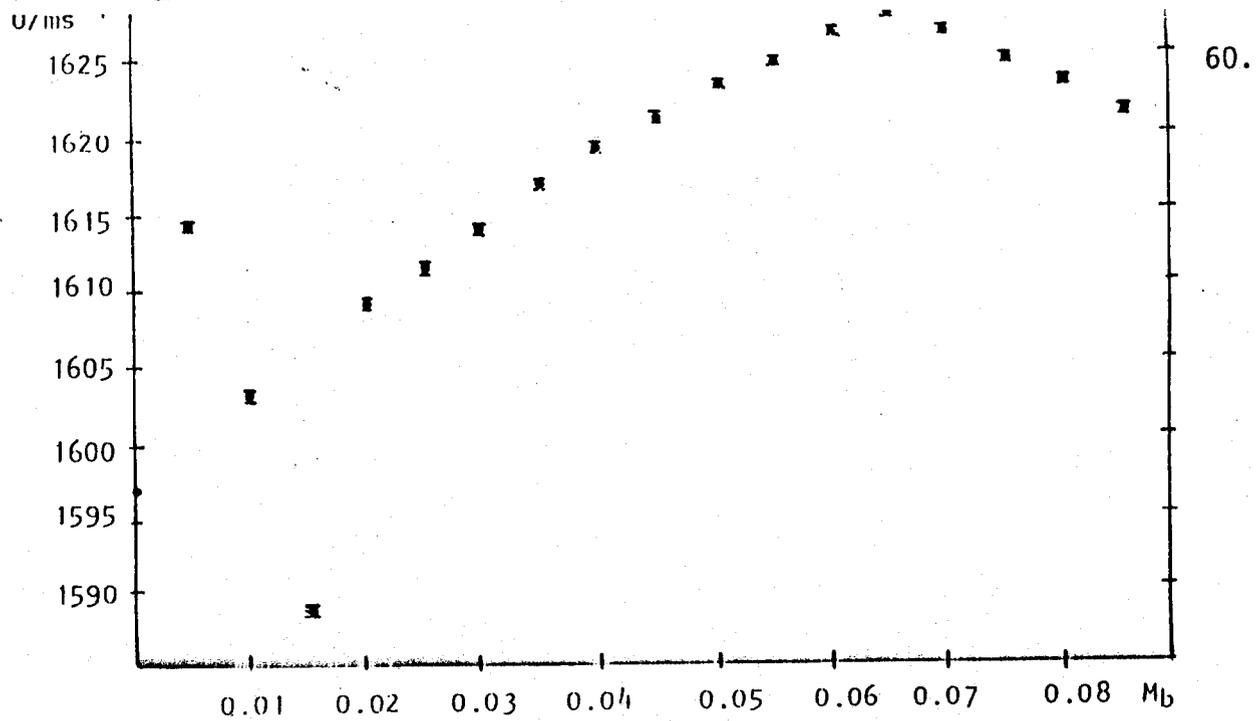


Fig. 15.- Isoterma a 15°C de la velocidad del sonido en función de la fracción masa del butanol del sistema agua-etilenglicol + 1-butanol.

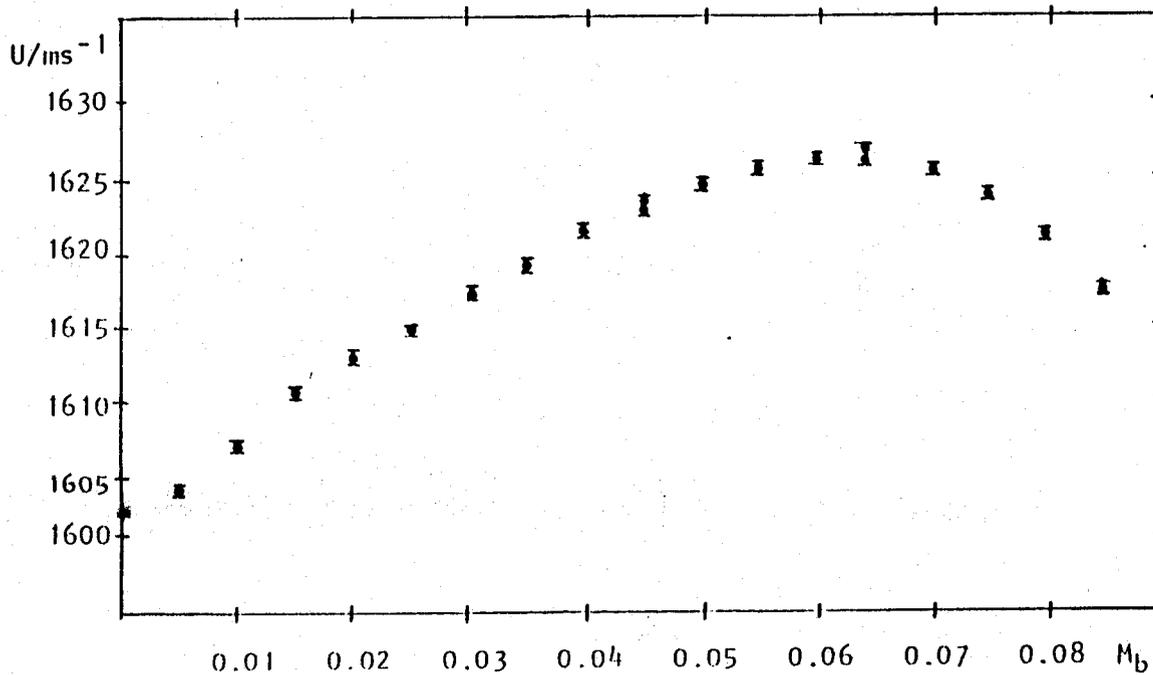


Fig. 16.- Isoterma a 20°C de la velocidad del sonido en función de la fracción masa del butanol del sistema agua-etilenglicol + 1-butanol.

127996

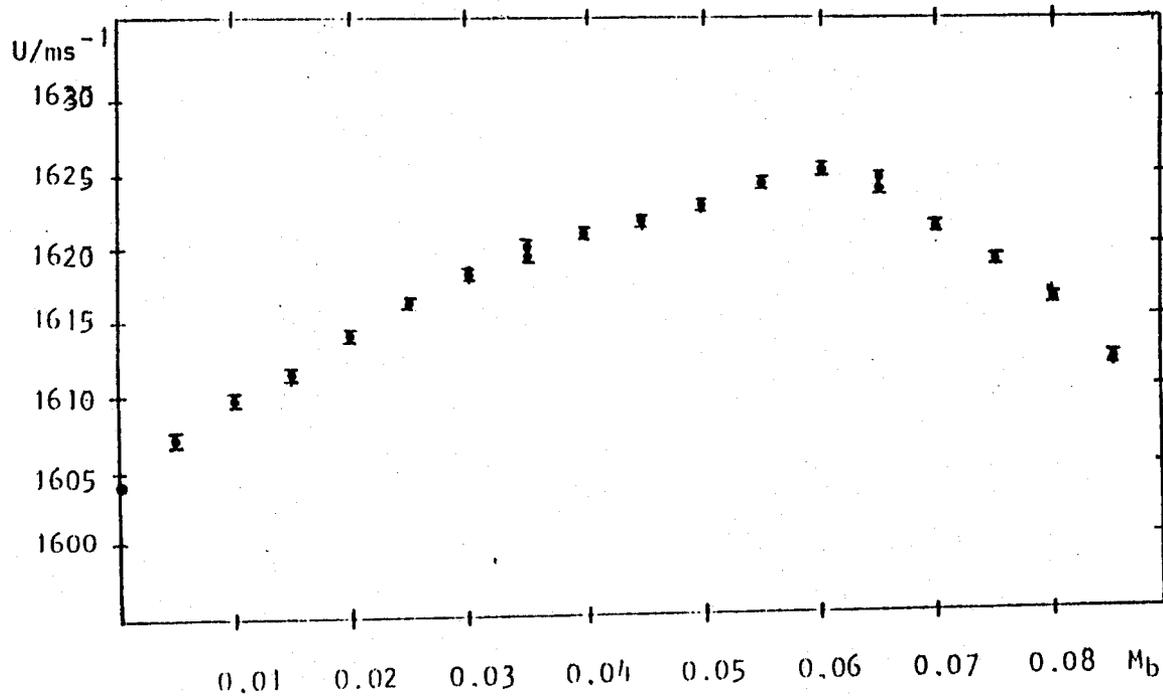


Fig. 17.- Isotherma a 25°C de la velocidad del sonido en función de la fracción masa del butanol del sistema agua-etilenglicol + 1-butanol.

TABLA I.- Resultados experimentales a la temperatura de 15°C.
Las incertidumbres reportadas en las columnas son las incertidumbres típicas del experimento.

$T = 15.00 \pm 0.02^\circ\text{C},$ $M_{\text{pseudo}} = 178.45 \pm 0.02 \text{ g},$
 $l = 1.9847 \pm 0.00005 \text{ cm}.$

$M_b/\text{g} \pm 0.03$	$t/\mu\text{s} \pm 0.004$	$m_b \pm 0.0002$	$U/\text{ms}^{-1} \pm 0.3$
0	24.854	0	1597.0
0.89	24.584	0.0050	1614.8
0.90	24.766	0.0100	1602.7
0.88	24.983	0.0149	1588.9
0.98	24.666	0.0200	1609.1
0.94	24.616	0.0248	1611.5
0.97	24.589	0.0300	1614.4
0.91	24.552	0.0348	1615.8
0.94	24.516	0.0399	1619.1
0.97	24.487	0.0448	1621.0
0.95	24.460	0.0498	1622.9
1.01	24.441	0.0548	1624.0
1.00	24.420	0.0598	1625.5
0.99	24.407	0.0646	1626.3
1.00	24.423	0.0698	1625.3
1.05	24.446	0.0746	1623.7
1.03	24.477	0.0796	1621.9
1.03	24.493	0.0846	1620.7

TABLA II.- Resultados experimentales a la temperatura de 20°C.
Las incertidumbres reportadas en las columnas son las incertidumbres típicas del experimento.

$T = 20.00 \pm 0.02^\circ \text{C},$
 $M_{\text{pseudo}} = 177.65 \pm 0.02 \text{ g},$
 $l = 1.9847 \pm 0.00005 \text{ cm}.$

$M_b / \text{g} \pm 0.03$	$t / \mu\text{s} \pm 0.004$	$m_b \pm 0.0002$	$U / \text{ms}^{-1} \pm 0.3$
0	24.777	0	1602.1
0.88	24.743	0.0049	1604.3
0.90	24.697	0.0099	1607.2
0.91	24.648	0.0149	1610.4
0.92	24.614	0.0199	1612.7
0.93	24.584	0.0249	1614.6
0.90	24.550	0.0297	1616.9
0.95	24.522	0.0347	1618.7
0.95	24.485	0.0397	1621.2
0.97	24.462	0.0447	1622.7
0.97	24.446	0.0496	1623.7
0.98	24.428	0.0546	1624.9
1.00	24.416	0.0596	1625.7
1.01	24.418	0.0646	1625.6
1.00	24.427	0.0695	1625.0
1.02	24.458	0.0745	1623.0
1.05	24.496	0.0795	1620.4
1.04	24.549	0.0844	1616.9

TABLA III.- Resultados experimentales a la temperatura de 25°C.
 Las incertidumbres reportadas en las columnas son las incertidumbres típicas del experimento.

$T = 25.00 \pm 0.02^\circ\text{C},$ $M_{\text{pseudo}} = 176.26 \pm 0.02 \text{ g},$
 $l = 1.9847 \pm 0.00005 \text{ cm}.$

$M_b/\text{g} \pm 0.03$	$t/\mu\text{s} \pm 0.004$	$m_b \pm 0.0002$	$U/\text{ms}^{-1} \pm 0.3$
0	24.737	0	1604.6
0.91	24.700	0.0051	1607.0
0.87	24.660	0.0100	1609.7
0.90	24.627	0.0150	1611.8
0.92	24.591	0.0200	1614.2
0.92	24.559	0.0250	1616.3
0.94	24.528	0.0300	1618.3
0.94	24.512	0.0350	1619.5
0.93	24.498	0.0399	1620.3
0.97	24.482	0.0450	1621.4
0.96	24.468	0.0499	1622.3
1.01	24.444	0.0551	1623.9
0.99	24.433	0.0600	1624.6
0.98	24.456	0.0649	1623.1
1.04	24.487	0.0700	1621.0
1.01	24.521	0.0750	1618.8
1.04	24.563	0.0800	1616.0
1.04	24.629	0.0850	1611.7

ANALISIS Y CONCLUSIONES.

En este capítulo se hace una recopilación de los objetivos de la tesis, las preguntas que se querían contestar y los resultados obtenidos en el experimento. También se analiza el método así como sus incertidumbres. Al final se comentan las perspectivas de esta línea de investigación.

El planteamiento de la tesis se puede resumir de la siguiente forma. Para mezclas líquidas que micelan se observa un comportamiento característico. Este consiste en la aparición de un máximo en la estabilidad de espumas y un abatimiento en la tensión superficial, conforme se satura la superficie, al aumentar la composición del componente tensoactivo. Recientemente se mostró (Aicart 1987) que por técnicas ultrasónicas se podía estudiar el comportamiento de las mezclas que micelan en función de la concentración del tensoactivo.

Las micelas son agregados moleculares de decenas de moléculas relativamente largas; el tamaño de estas moléculas tensoactivas, por lo general cadenas de hidrocarburos con una cabeza polar, es de decenas de angstrom. El tamaño característico de estas micelas es de cientos de angstrom. Lo interesante de la mezcla pseudobinaria es que el tamaño de las moléculas, que actúan como tensoactivo, son cuando menos un orden de magnitud menor que las tensoactivas. Por esto, no podemos pensar que este sistema forme micelas.

Sin embargo, la mezcla pseudobinaria que se estudió en este trabajo, también presenta fenómenos de saturación en la superficie (F. Guzmán 1989, R. Remis 1988) análogos al de los sistemas que micelan. La interrogante que motivó el trabajo fue la siguiente: ¿es capaz la velocidad del sonido de manifestar un comportamiento particular, al cambiar la concentración, qué se pudiese correlacionar con los fenómenos superficiales ya observados?

Dos puntos apoyaban esta inquietud; el primero era que la mezcla pseudobinaria presentaba un comportamiento similar al de sistemas que micelan cuando se estudió la estabilidad de su espuma y su tensión superficial. El segundo se refería a que las técnicas ultrasónicas ya habían arrojado resultados positivos en el estudio de sistemas que micelan. La gran resolución de aquellas prometía ser suficiente para observar pequeños cambios en la velocidad del sonido en sistemas con agregación pero no micelares.

Teniendo lo último en cuenta se consideró importante estudiar la velocidad del sonido en la mezcla pseudobinaria agua-etilenglicol + 1-butanol.

Las figuras 15 a 17 presentan las gráficas de los resultados obtenidos al medir la velocidad del sonido como función de la fracción masa del butanol en la mezcla agua-etilenglicol + 1-butanol. Estas gráficas representan el cambio isotérmico de la velocidad del sonido debido al cambio en la concentración de la mezcla. Los valores graficados son los correspondientes a las tablas I a III.

Las barras de incertidumbre que se muestran en estas figuras son representativas de las incertidumbres típicas que se obtienen de los valores experimentales. De este modo, las incertidumbres asociadas a la fracción masa del butanol no son apreciables en la escala de la figura y en casi todos los casos son las mismas.

Esto último ocurre, no obstante, que la incertidumbre de la masa del butanol aumenta al añadir masa de este compuesto a la mezcla. La incertidumbre de la fracción masa casi no cambia debido a que para su cálculo se realiza una división y al nunca ser la masa añadida mayor del 9% del total de la masa de la mezcla el efecto de ir sumando incertidumbres se ve cancelado con el de aumentar la masa del butanol.

En cuanto a las incertidumbres asociadas a la velocidad del

sonido resultan ser siempre del mismo orden ya que la incertidumbre de los tiempos es más o menos la misma para todas las medidas. Por otro lado, en lo que respecta a la longitud del tubo separador, se realizaron las correcciones por efectos de temperatura sin que éstas contribuyeran a un cambio sustancial en los valores calculados ya que la magnitud de la corrección es del orden, o menor, a la incertidumbre misma.

Es oportuno señalar que la repetibilidad y estabilidad en las medidas -que aseguran el estado de equilibrio termodinámico- quedaron confirmadas al tomar datos, bajo las mismas condiciones, en distintos días encontrándose siempre valores coincidentes dentro de la incertidumbre de las medidas.

Las isotermas de la velocidad del sonido muestran un comportamiento similar. Resalta el máximo en la curva alrededor del 6% en fracción masa del butanol. Las barras de incertidumbres en la velocidad U , derivada por la expresión (1) del capítulo anterior, son visiblemente menores que el cambio en los puntos experimentales, fuera de la región del máximo.

El comportamiento es más regular para las isotermas de menor temperatura. Esto se justifica porque es más difícil el control de temperatura alrededor de 25°C por el baño que se utilizó. Sin embargo, el comportamiento de la velocidad del sonido en la figura 17, en general, es bastante semejante al de las otras dos.

La concentración a la que ocurre el máximo, a cada temperatura medida, se presenta en la tabla IV, junto con las concentraciones a las que ocurre el máximo de estabilidad de espumas y el mínimo en la tensión superficial encontrados anteriormente en este sistema. Esta tabla es útil para comparar las concentraciones a las que se presentan los comportamientos peculiares del sistema.

TABLA IV.- Diferencias en concentración para los tres experimentos realizados con la mezcla pseudobinaria agua-etilenglicol + 1-butanol. Las cantidades en los cuadros expresan la fracción masa del butanol m_b a la que se tiene el comportamiento descrito.

	T = 15°C	T = 20°C	T = 25°C
MAXIMO DE ESTABILIDAD DE ESPUMAS	0.045 ± 0.007	0.045 ± 0.007	0.045 ± 0.007
MAXIMO DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO	0.065 ± 0.002	0.063 ± 0.002	0.060 ± 0.002
MINIMO DE LA TENSION SUPERFICIAL	0.078 ± 0.003	0.075 ± 0.002	0.073 ± 0.003

Como se aprecia en la tabla IV, las concentraciones en donde ocurren estos fenómenos interesantes no son exactamente las mismas e inclusive, no se traslapan los valores tomando en cuenta sus incertidumbres. Sin embargo, podemos argumentar algo al respecto.

En dos de estos experimentos (F.Guzmán y R.Remis) el sistema tenía que ser abierto, mientras que en este trabajo se mantiene cerrada la celda la mayor parte del tiempo. Los momentos en que se agregaba material y que se abría la celda fueron una parte de tiempo muy pequeña en la realización de los experimentos. Esto nos permite suponer que la evaporación de los componentes es mucho menor que en los otros experimentos y que no se presentara contaminación en la mezcla. Consecuentemente se tiene una mayor confianza en la variación de la composición.

Ello puede contribuir a explicar las discrepancias en concentración. Otra posible causa podría ser la pureza de las

sustancias utilizadas ya que se trata de experimentos realizados en laboratorios y épocas diferentes lo que impide garantizar la igualdad de pureza.

Con respecto a las incertidumbres de la tabla IV se puede realizar el siguiente análisis:

i) las incertidumbres en la concentración asociadas a los puntos de máxima estabilidad de espumas son significativamente mayores que en los otros experimentos ya que la forma del máximo es muy chata y la barra de incertidumbre es grande, como se ve en la figura 5;

ii) las incertidumbres en la concentración para el máximo en la velocidad del sonido son similares a aquellas que reportó R. Remis para el mínimo de tensión superficial; éstas se determinaron al restringir el intervalo en que podría ocurrir el máximo de un análisis visual de las gráficas y dividirlo entre dos. Este criterio es bastante conservador.

El valor central del intervalo antes mencionado se consideró como la concentración a la que ocurre el máximo para la velocidad del sonido. Además, éste se desplaza con la temperatura visiblemente, a pesar de la incertidumbre asignada.

Este desplazamiento del máximo es consistente con las observaciones realizadas para este sistema por R. Remis en el abatimiento de la tensión superficial; mientras que en el caso de la estabilidad de espumas es difícil poder asegurar algo debido a la gran incertidumbre que existe; es decir, si existe el corrimiento del máximo en la misma cantidad, no podría distinguirse con este experimento.

Debido a que no existe un comportamiento universal para la velocidad del sonido en mezclas como función de la concentración, sino que parece ser posible cualquier tipo de dependencia funcional,

resulta atractivo que el máximo de las gráficas ocurra muy cerca a aquellas concentraciones en donde los fenómenos de saturación aparecen. Esto no parece ser mera casualidad.

En realidad uno podría argumentar, con base en la tabla IV, que a una concentración de aproximadamente 0.062 ± 0.015 se observa un comportamiento peculiar en la estabilidad de espuma, tensión superficial y velocidad del sonido. Sobre todo tomando en cuenta que aproximadamente a una concentración de 0.10 fracción masa del butanol se manifestará una inestabilidad mediante una segunda fase líquida.

Un comportamiento singular en la frontera con esta inestabilidad no es sorprendente pero relativamente alejado de ésta y para sistemas que no son típicamente micelares sí lo es.

Conviene mencionar que en el caso de sistemas que micelan aparece una discontinuidad en la derivada de la velocidad del sonido que corresponde a la concentración crítica micelar mientras que en este trabajo la derivada es continua y su cambio es gradual, según se observa en las figuras 15 a 17.

Después del análisis realizado, podemos afirmar que los resultados de este trabajo apoyan el supuesto de que el máximo de la velocidad del sonido en esta mezcla está correlacionado con el máximo en la estabilidad de espuma y el abatimiento de la tensión superficial.

Con esto se contesta positivamente la interrogante sobre si el método era capaz de distinguir un cambio en el seno del líquido debido a fenómenos interfaciales -saturación de la superficie-; esto último implica cierto tipo de agregación molecular en el bulto de la mezcla, precursor de la separación de fases.

Con esto queda demostrado que esta técnica experimental puede ser aplicable no solamente a mezclas que presentan micelas (Aicart,

et. al. 1987), sino a aquellas que puedan presentar otro tipo de agregación en donde medidas más precisas de la velocidad del sonido complementadas con medidas de atenuación incrementarán la confiabilidad de este comportamiento.

La técnica de medir la velocidad del sonido en estos sistemas (mezclas que presenten fenómenos de saturación en la superficie) es prometedora dada la sensibilidad y exactitud de la misma.

En cuanto a las perspectivas a futuro de esta línea de investigación mencionaremos que actualmente se busca aumentar la precisión en la determinación de la velocidad del sonido. Para ello se está reparando un equipo de gran resolución que utiliza la técnica de traslape de ecos.

Junto con este equipo se cuenta con un medidor de absorción que complementaría el estudio del ultrasonido en sistemas termodinámicos, ya que esta cantidad está relacionada con los procesos de relajación de las moléculas. Con esto se abre la posibilidad de estudiar fenómenos de agregación por ultrasonido para moléculas pequeñas, análogo a lo que ya se hace para micelas.

También se tiene el proyecto de estudiar otros sistemas en donde aparecen este tipo de fenómenos de saturación (como la mezcla acetato de metilo + etilenglicol, fenol + agua, butoxietanol + agua, etc.) para comprobar si este comportamiento es característico.

APENDICE.

En este apéndice se muestra la derivación de la ecuación (5) del capítulo I a partir de las ecuaciones generales de la hidrodinámica. Además, se dan unas estimaciones de los valores típicos de las derivadas que involucran las ecuaciones. Con esto se verifica que la suposición de desplazamiento pequeño se obtiene con la técnica experimental utilizada para este trabajo.

Vamos a trabajar perturbaciones en fluidos viscosos, con conductividad térmica y compresibles. La ecuación de continuidad se escribe

$$1/\rho (\partial_t \rho + \vec{v} \cdot \text{grad } \rho) = - \text{div } \vec{v}, \quad (\text{I})$$

la ecuación de Navier-Stokes es

$$\begin{aligned} \rho (\partial_t \vec{v} + \vec{v} \cdot \text{grad } \vec{v}) = & - \text{grad } p + \eta_s \text{lap } \vec{v} + (1/3\eta_s + \eta') \text{grad } (\text{div } \vec{v}) \\ & + \rho \cdot \vec{f}, \end{aligned} \quad (\text{II})$$

y la ecuación del balance de energía por unidad de masa u es

$$\begin{aligned} \rho (\partial_t u + \vec{v} \cdot \text{grad } u) = & -p \text{div } \vec{v} + \eta' (\text{div } \vec{v})^2 + \eta_s (\text{grad } \vec{v} : \text{grad } \vec{v}) + \\ & + \kappa \text{lap } T. \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Vamos a considerar que las fuerzas volumétricas por unidad de masa \vec{f} son cero y a cualquier variable la vamos a representar por una X_0 que es el valor en el estado de equilibrio. Con lo que el cambio de cualquier variable con respecto a su estado de equilibrio se representa como

$$X = X_0 + \delta X,$$

con

$$\delta X / X_0 \ll 1,$$

además las variables tienen los siguientes argumentos:

$$X_0 = (p_0, T_0, \rho_0, \vec{v} = 0, u_0)$$

y

$$\delta X = (p_0 + \delta p, T_0 + \delta T, \rho_0 + \delta \rho, \delta \vec{v}, u_0 + \delta u).$$

Linealizando las ecuaciones (I), (II) y (III) y considerando que las variables con subíndice cero no dependen de las posiciones o del tiempo obtenemos las siguientes relaciones entre los incrementos:

$$1/\rho_0 (\partial_t \cdot \delta \rho) = -\text{div } \delta \vec{v}, \quad (\text{IV})$$

$$\rho_0 \partial_t \delta \vec{v} = -\text{grad } \delta p + \eta_s \text{lap } \delta \vec{v} + (1/3\eta_s + \eta') \cdot \text{grad}(\text{div } \delta \vec{v}). \quad (\text{V})$$

y

$$\rho_0 \partial_t \delta u = -p_0 \text{div } \delta \vec{v} + \lambda \text{lap } \delta T. \quad (\text{VI})$$

Estas son las ecuaciones linealizadas de la hidrodinámica. Tenemos cinco ecuaciones de las relaciones (IV) a (VI) y siete incógnitas $\delta \rho$, δp , δu , δT y $\delta \vec{v}$. Por lo cual necesitamos dos ecuaciones más para resolver el sistema. Además, resulta más conveniente utilizar como variables independientes a la entropía y a la densidad. Para ello vamos a linealizar los cambios de δu , δp y δT .

Vamos a utilizar la segunda ley de la termodinámica así como la ecuación de estado. Las expresiones son

$$\delta u = T_0 \delta S + (p_0/\rho_0^2) \delta \rho + \dots,$$

$$\delta p = (\partial p / \partial \rho)_s \delta \rho + (\partial p / \partial S)_\rho \delta S + \dots,$$

$$\delta T = (\partial T / \partial \rho)_s \delta \rho + (\partial T / \partial S)_\rho \delta S + \dots,$$

al utilizar estas relaciones y sustituirlas la ecuación (V) queda como sigue

$$\begin{aligned} \rho_0 \partial_t \cdot \delta \vec{v} = & -(\partial p / \partial \rho)_s \text{grad } \delta \rho - (\partial p / \partial S)_\rho \text{grad } \delta S + \eta_s \text{lap } \delta \vec{v} + \\ & + (1/3 \eta_s + \eta') \text{grad } (\text{div } \delta \vec{v}), \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

y la ecuación (VI) queda

$$\partial_t \cdot \delta S = \kappa / \rho_0 T_0 (\partial T / \partial S)_\rho \text{lap } \delta S + \kappa / \rho_0 T_0 (\partial T / \partial \rho)_s \text{lap } \delta \rho. \quad (\text{VIII})$$

Al tomar la divergencia y el rotacional de la ecuación (VII) encontramos los modos longitudinal y transversal de una onda al proponer una solución de ondas planas caracterizada por

$$\delta X = \Lambda_x \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega(k) t), \quad (\text{IX})$$

en donde la $\omega(k)$ que satisface la ecuación al modo transversal (es la ecuación que resulta para el rotacional del $\delta \vec{v}$) es

$$\omega(k) = i \eta_s k^2 / \rho_0,$$

con esto resulta que el modo transversal (rot $\delta \vec{v}$) decae exponencialmente y el tiempo típico de decaimiento t_{tr} es

$$t_{tr} \approx \rho_0 / (\eta_s k^2).$$

La parte que nos interesa es la longitudinal -la divergencia de la ecuación (VII)-, la cual se reescribe como

$$\rho_0 \partial_t \cdot \text{div } \delta \vec{v} = -(\partial p / \partial \rho)_s \text{ lap } \delta \rho - (\partial p / \partial S)_\rho \text{ lap } \delta S + \\ + (4/3 \eta_s + \eta') \text{ lap } (\text{div } \delta \vec{v}). \quad (\text{X})$$

Tomando la derivada parcial con respecto del tiempo de la ecuación (X) y con ayuda de la ecuación (IV) podemos sustituir $\partial_t \cdot \delta \rho$ quedando la siguiente ecuación para $\delta \vec{v}$

$$\partial_t^2 \cdot \text{div } \delta \vec{v} = (\partial p / \partial \rho)_s \text{ lap } (\text{div } \delta \vec{v}) - 1/\rho_0 (\partial p / \partial S)_\rho \partial_t (\text{lap } \delta S) + \\ + 1/\rho_0 (4/3 \eta_s + \eta') \partial_t [\text{lap } (\text{div } \delta \vec{v})]. \quad (\text{XI})$$

Del lado izquierdo de la ecuación (XI) podemos intercambiar el orden de las derivadas, calculando primero las derivadas temporales y luego las espaciales; del lado derecho tenemos varios términos. Si despreciamos los dos últimos términos y recordando que el modo longitudinal decae exponencialmente entonces podemos intercambiar el operador laplaciano con el de la divergencia con lo cual la ecuación aproximada para $\delta \vec{v}$ será

$$\text{div } (\partial_t^2 \delta \vec{v}) = (\partial p / \partial \rho)_s \text{ div } (\text{lap } \delta \vec{v}), \quad (\text{XII})$$

la cual podemos agrupar de la siguiente forma

$$\text{div } \{ \partial_t^2 \delta \vec{v} - (\partial p / \partial \rho)_s \text{ lap } \delta \vec{v} \} = 0,$$

y para garantizar que esto siempre sucede, dada la funcionalidad de las variables -ec (IX) -, se debe cumplir que

$$\text{lap } \delta \vec{v} - [(\partial p / \partial \rho)_s]^{-1} \partial_t^2 \delta \vec{v} = 0, \quad (\text{XIII})$$

que coincide con la ecuación (5) del capítulo 1, ya que

$$(\partial p / \partial \rho)_s = 1/\rho \beta_s, \quad (\text{XIV})$$

y esta es precisamente la forma de U_0 de la ecuación (12) del capítulo dos.

Los términos que se han despreciado de la ecuación (XI) son mucho menores que los que se han considerado para obtener la ecuación (XIV); para mostrarlo vamos a realizar una estimación numérica. Los transductores que se emplean para la generación de ultrasonido son cristales de cuarzo de corte X o Y ya que estos dos cortes presentan la propiedad piezoeléctrica; en nuestro caso se utilizaron piezoeléctricos de cuarzo de corte X cuya constante piezoeléctrica d_{11} es $-2.3 * 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$ (Valpey, 1972).

Para voltajes de excitación de hasta algunos cientos de volts la relación del efecto piezoeléctrico es lineal, lo cual quiere decir que el máximo desplazamiento del cristal es proporcional al voltaje aplicado, donde la constante de proporcionalidad es precisamente d_{11} . En nuestro caso el voltaje aplicado fue de alrededor de 10 volts.

Con esto en mente podemos estimar el orden numérico de los términos de la ecuación (XI); tomemos órdenes de magnitud representativas de líquidos para los valores de la densidad, viscosidades y velocidades del sonido

$$\rho \approx 1 * 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \eta_s \approx \eta' \approx 1 * 10^{-3} \text{ kg m} \cdot \text{s}^{-1}, \omega \approx 1 * 10^7 \text{ s}^{-1},$$

$U_0 \approx 1 * 10^3 \text{ ms}^{-1}$, con lo cual se obtiene la siguiente estimación:

$$\xi_0 \approx (2.3 * 10^{-12})(10) \approx 1 * 10^{-11} \text{ m}.$$

Con esto las derivadas de ξ y de v tendrán los siguientes valores máximos

$$v = \xi_0 \omega = 1 * 10^{-4} \text{ ms}^{-1},$$

$$\partial_t v = \xi_0 \omega^2 = 1 * 10^3 \text{ ms}^{-2},$$

$$\partial_t^2 v = \xi_0 \omega^3 = 1 * 10^{10} \text{ ms}^{-3},$$

$$\partial_x v = \xi_0 \omega^2 / U_0 = 1 \text{ s}^{-1},$$

$$\partial_x^2 v = \xi_0 \omega^3 / U_0^2 = 1 * 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

$$\partial_x^3 v = \xi_0 \omega^4 / U_0^3 = 1 * 10^8 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1},$$

y el orden del cuarto término con respecto al primero es:

$$\begin{aligned} 1er/4to &= (1 * 10^6)(1 * 10^8) / (1 * 10^3)(1 * 10^{-3})(1 * 10^{11}) \\ &= 1 * 10^3. \end{aligned}$$

Este resultado indica que el primer término es tres órdenes de magnitud mayor que el cuarto, con lo cual la hipótesis de pequeños desplazamientos queda garantizada. Los términos no-lineales junto con los términos disipativos de la ecuación (XI) se pueden desprestigiar: al ser pequeño el término que contiene a la viscosidad se puede pensar en que el proceso es casi isentrópico y por ello el término referente al flujo de calor es también pequeño.

Nos damos cuenta que estas aproximaciones serán válidas si la amplitud ξ_0 es pequeña y que conforme aumente, los efectos no lineales tendrán que tomarse en cuenta.

REFERENCIAS.

Aicart, E., G. Tarjados & M. Diaz-Peña, 1987, "Determinación y aplicaciones de la velocidad del sonido en líquidos puros y mezclas", Memorias del III coloquio de termodinámica experimental, ed. J. Gracia y M. Costas. (UNAM, México) págs. 185-201.

Beyer, R.T. & S.V. Letcher, 1967, Physical ultrasonics, Academic Press, London.

Bhatia, A.B., 1967, Ultrasonic absorption, Dover Publications Inc., London.

Brillouin, L., 1922, Ann. Physik, 17, 88.

Cedrone, N.P. & D.R. Curran, 1954, J. Acoust. Soc. Am., 26, 963.

Chávez, M., 1977, Tesis de Maestria, UAMI.

Chávez, M., J.M. Palacios & R. Tsumura, 1982, J. Chem. Eng. Data, 27, 350.

Chávez, M. & V. Sosa, 1985, J. Acoust. Soc. Am., 77, 420.

Chávez, M., P. Habichayn, G. Mass & R. Tsumura, 1986, J. Chem. Eng. Data, 31, 218.

Debye, P., 1912, Ann. Physik, 39, 789

Debye, P. & F.W. Sears, 1932, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 18, 409.

Dowling & Ffowcs, 1983, Sound and source of sound, Williams Ellis Horwood Limited, London.

- Fleury, P.A. & R.Y.Chiao, 1966, J. Acoust. Soc. Am., 39, 751.
- García-Colín, L., 1987, Introducción a la termodinámica, Trillas, México.
- Gammon, B.E. & D.R.Douplin, 1976, J. Chem Phys., 64, 203.
- Greenspan, M. & C.E. Tschiegg, 1957, J. Res. Natl. Bur. Sd., 59, 249.
- Greenspan, M., 1950, J. Acoust. Soc. Am., 22, 568.
- Guzmán, F., 1989, comunicación privada.
- Handbook of Chemistry and Physics, 1979, CRC Press, 59th edition.
- Kurtze, G. & K.Tamm, 1953, Acustica, 3, 33.
- Lucas, R. & P.Biquard, 1932, J. Phys. Radium, 3, 464.
- Matheson, A.J., 1971, Molecular Acoustics, Wiley Interscience, London.
- McSkimin, H.J., 1961, J. Acoust. Soc. Am., 33, 12.
- McSkimin, H.J. & P. Andreatch, 1962, J. Acoust. Soc. Am., 34, 609.
- McSkimin, H.J., 1965, "Ultrasonics methods for measuring the mechanical properties of liquids and solids", Physical Acoustics, Vol. I part A, ed. Mason, W.P., (Academic Press, New York), pags. 219-305.
- McSkimin, H.J. & P. Andreatch, 1967, J. Acoust. Soc. Am., 41, 1052.
- Negita K. & H. Takao, 1989, Rev. Sci. Instrum., 60, 3519.
- Ohsawa, T. & Y.Wada, 1967, Japan J. Appl. Phys., 6, 1351.

- Papadakis, E.P., 1964, J. Appl. Phys., 35, 1474.
- Papadakis, E.P., 1966, J. Acoust. Soc. Am., 40, 863.
- Papadakis, E.P., 1967, J. Acoust. Soc. Am., 42, 1045.
- Papadakis, E.P., 1972, J. Acoust. Soc. Am., 52, 843.
- Papadakis, E.P., 1976, Rev. Sci. Instrum., 47, 806.
- Papadakis, E.P., 1976, "Ultrasonic velocity and attenuation", Physical Acoustics, Vol. XII, ed. Mason, W.P. & R.N. Thurston, (Academic Press, New York), pags. 277-374.
- Pellam, J.R. & J.K.Galt, 1946, J. Chem. Phys., 14, 608.
- Pierce, G.W., 1925, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 60, 271.
- Popov, E.D. & V.F.Yakovlev, 1969, Sov. Phys. Acoust., 15, 118.
- Rayleigh, Lord, 1877, The Theory of sound, Macmillan, London.
- Remis, R., 1989, Tesis de licenciatura, UASLP.
- Ross, S. & G.Nishloka, 1976, Foams, ed. R.J.Akers, Academic Press, London.
- Rossi, M., 1976, Acoustics and Electroacoustics, Artech House, Boston.
- Rowlinson, J.S. & F.L. Swinton, 1982, Liquids and liquid mixtures, Butterworths, London.
- Staveley, L.A.K., W.I.Tupman & K.R.Hart, 1955, Trans. Faraday Soc., 51, 323.

Valpey - Fisher Corp., 1972, An introduction to piezoelectric transducers.

Van Dael, W., 1968, "Thermodynamics properties and the velocity of sound", IUPAC, Experimental thermodynamics, vol. II, ed. B. Le Neindre & B. Vodar, (Butterworths, London), pags. 527-577.

Wilson, O.B. & R.W. Leonard, 1954, J. Acoust. Soc. Am., 26, 223.