

**ANÁLISIS DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEZCLAS
MULTICOMPONENTES EN CONDICIONES TERRESTRES MEDIANTE TÉCNICAS
CONVECTIVAS Y NO CONVECTIVAS**

ESTELA LAPEIRA AZKUE

Director de Tesis:

Dr. M. Mounir Bou-Ali Saidi



Tesis dirigida a la obtención del título de

Doctor por Mondragon Unibertsitatea

Departamento de Mecánica y Producción Industrial

Mondragon Unibertsitatea

Noviembre del 2017

Nire familia eta Enekor

AGRADECIMIENTOS

En los años que he estado trabajando en el laboratorio de mecánica de fluidos, he tenido la oportunidad de conocer a mucha gente. Con cada uno de ellos he crecido haciendo frente a diferentes situaciones y superando obstáculos con los que me he ido enfrentando. En primer lugar, me gustaría agradecerle a Mounir por darme esta oportunidad y por hacerme sentir uno más de esta familia desde el primer momento. Además de por todo lo que me has ensañado, gracias por estar hay siempre que te he necesitado y por darme esos empujones que he necesitado en algunos momentos.

Nire guraso eta anaiari, nigan izan duzuen konfiantza osoagatik eta behar izan dudanean beti hor egoteagatik. Nola ez, Eneko zuri ere mila esker beti nire ondoan egoteagatik eta batez ere azken txanpa honetan behar izan dudan indar guztia emateagatik. Maite zaitut. Zure laguntza gabe, ez zen berdina izango. Ezin nahiz ahaztu Olaia eta Ioritzekin, oso bereziak zaretelako niretzako. Bide batez, zoriondu nahi ditut nire anaia Iosu eta Olaia eta eskertu nahiko nieke eman didaten oparirik politena emateagatik, nire iloba Oihan. Ongi Etorri potxolo!!

También les quiero agradecer a David, Alain y Miren, que han sido como mis hermanos mayores y me han dedicado su tiempo para ensañarme gran parte de lo que se ahora. Os estoy muy agradecida porque nunca me habéis puesto ninguna pega cuando he necesitado vuestra ayuda. No me puedo olvidar de Maider, Leire, Ion, Iker, Unai, Imanol, Irune, Naia, Gorka, Haritz y Julen por todos los buenos momentos que hemos compartido en los cafés, comidas, fiestas.... A Ane por supuesto, por ayudarme en esta última etapa que no ha sido fácil. Es una gozada trabajar contigo. También a Ángel por sacarme alguna que otra sonrisa en el pasillo cuando lo necesitaba y a todos los miembros del departamento que me han apoyado. A los miembros del taller Harkaitz, Gotzon, Iñaki... que siempre han estado dispuestos a ayudarme.

I would like to thank the Prof. Köhler, Prof. Shevtsova and their groups because of the friendly stay they provided to me and all the things they have taught me. Thank you very much.

Nire kuadrilari ere, mila esker zareten bezalakoak izateagatik eta elkarbanatzen ditugun momentu guztiengatik. Aurtengo urtea berezia izan da gainera kide bat gehiago dugulako, Ongi etorri Markel!

Resumen

En esta tesis doctoral, se han determinado los coeficientes de transporte como el coeficiente Soret, de termodifusión y de difusión molecular de diferentes mezcla binarias y ternarias. A su vez, se han determinado las propiedades termofísicas y ópticas necesarias como la densidad, la expansión másica, la expansión térmica, la viscosidad dinámica, el índice de refracción y los factores de contraste correspondientes a la variación del índice de refracción en función de la temperatura y de la concentración.

Una de las mezclas que se han analizado, es la compuesta por Tolueno-Metanol-Ciclohexano. Estos componentes corresponden a la segunda fase del proyecto DCMIX. En total, se han analizado 26 mezclas binarias en colaboración con el grupo del Prof. W. Köhler de *Universität Bayreuth* de Alemania y con la Prof. V. Shevtsova de *Université Libre de Bruxelles* de Bélgica. Este trabajo ha permitido enmarcar las mezclas ternarias investigando a fondo los límites a lo largo de las composiciones de las mezclas binarias correspondientes. Para ello, se han presentado ajustes de las propiedades termofísicas junto con los valores de la literatura y los valores determinados en esta tesis doctoral. En este estudio experimental, se han utilizado cuatro técnicas experimentales, la Columna Termogravitacional, la *Sliding Symmetric Tubes*, la *Optical Beam Deflection* y la *Optical Digital Interferometry*. En cuanto a mezclas ternarias se refiere, se han determinado los coeficientes de difusión de una mezcla de Tolueno-Metanol-Ciclohexano mediante la técnica *Sliding Symmetric Tubes*.

En este trabajo, también se han analizado las mezclas de la tercera fase del proyecto DCMIX formada por Trietilene Glicol-Agua-Etanol. En total, se han analizado los coeficientes de termodifusión de 12 mezclas binarias y de 2 mezclas ternarias.

Además de las mezclas del proyecto DCMIX, se han determinado los coeficientes de difusión de las mezclas ternarias formadas por Metilnaftaleno-Tolueno-*n*Decano. Este estudio, ha permitido determinar los coeficientes Soret mediante los coeficientes de difusión determinados en este trabajo y los coeficientes de termodifusión determinados en trabajos previos del grupo de Mecánica de fluidos.

Por último, se ha aplicado el método de análisis *Digital Interferometry* a la micro-columna termogravitacional. Mediante este método de análisis, se ha analizado la distribución completa de concentración a lo largo de toda la altura de la micro-columna. Además, se han introducido dos láseres de diferentes longitudes de onda para poder analizar mezclas ternarias basándose en sistemas de análisis puramente ópticos.

Laburpena

Tesi honetan, hainbat nahasketa bitar eta hirutarren Soret, termodifusio eta difusio garraio propietateak neurtu dira. Horrekin batera, zenbait propietate termofisiko nahiz optiko ere neurtu dira, esaterako, dentsitatea, espantsio termikoa, espantsio masikoa, biskositate dinamikoa, errefrakzio indizea eta kontraste faktore deritzon, errefrakzio indizearen aldaketa tenperatura eta kontzentrazioaren arabera.

Aztertutako nahasketen artean, DCMIX proiektuko bigarren faseko Toluenoa-Metanola-Ziklohexanoa osagaiak daude. Guztira, 26 nahasketa bitar aztertu dira Alemaniako *Universität Bayreuth*-ko Prof. Köhler eta Belgikako *Université Libre de Bruxelles*-ko Prof. Shevtsovaren taldeekin elkarlanean. Lan honetako hainbat nahasketa bitarren azterketak, nahasketa hirutarrak kokatzea ahalbidetu du. Horretarako, literaturako datuekin eta lan honetako neurketekin, propietate termofisikoen doikuntzak aurkeztu dira. Guztira, lau teknika esperimental erabili dira, *Columna Termogravitacional*, *Sliding Symmetric Tubes*, *Optical Beam Deflection* eta *Optical Digital Interferometry*. Bestalde, Toluenoa-Metanola-Ziklohexanoa osagaiez osatutako nahasketa hirutar baten difusio koefizienteak neurtu dira *Sliding Symmetric Tubes* teknikaren erabiliz.

Aztertutako bigarren nahasketa, DCMIX proiektuko hirugarren fasean aztertzen diren Trietilene Glikola-Ura-Etanola osagaiez osaturik dago. Guztira, 12 nahasketa bitarren eta 2 nahasketa hirutarren termodifusio koefizienteak neurtu dira.

Horretaz gain, Metilnaftalenoa-Toluenoa-*n*Dekanoa osagaiez osatutako nahasketa hirutarraren difusio koefizienteak ere neurtu dira. Lan honetan neurtu diren difusio koefizienteei eta Fluido Mekanikako departamentuan lehenago neurtutako termodifusio koefizienteei esker, nahasketa hauen Soret koefiziente neurtu ahal izan da.

Azkenik, *Digital Interferometry* analisi metodoa aplikatu zaio mikro-zutabe termograbitazionalari. Analisi metodo honen bitartez, mikro-zutabearen altuera osoko kontzentrazio distribuzioa aztertu ahal izan da. Gainera, instalazio honetan uhin luzera desberdineko bi laser erabiltzen direnez, nahasketa hirutarrak aztertzea ahalbidetzen du optikan oinarritutako analisi metodoen bidez.

Abstract

In this thesis, Soret, thermodiffusion and diffusion coefficients of several binary and ternary mixtures have been determined. In addition, thermophysical and optical properties such as density, thermal expansion, mass expansion, dynamic viscosity, refractive index and contrast factor such as derivatives of the refractive index as a function of temperature and concentration have been obtained.

One of the mixtures that has been analyzed is composed by Toluene-Methanol-Cyclohexane. These mixtures correspond to the second phase of DCMIX project. We have studied 26 binary mixtures of this system. This analysis has been carried out by Prof. Köhler's group of *Universität Bayreuth* from Germany and Prof. Shevtsova's group of *Université Libre de Bruxelles* from Belgium. This work, has allowed to frame the ternary parameter space by thoroughly investigating the boundaries along the binary composition lines. Correlations for the thermophysical properties have been included in this study. By means of Thermogravitational Column, Sliding Symmetric Tubes, Optical Beam Deflection and Optical Digital Interferometry techniques, it has also been obtained Soret, thermodiffusion and diffusion. Additionally, we have determined the diffusion coefficients of Toluene-Methanol-Cyclohexane of a ternary mixture by Sliding Symmetric Tubes technique.

In the third phase of DCMIX project, the thermodiffusion coefficient of Triethylene Glycol-Water-Ethanol system has been determined. In total, 12 binary mixtures and 2 ternary mixtures have been analyzed.

Moreover, we have determined the Soret coefficient of ternary mixtures composed by Methyl-naphthalene-Toluene-*n*-Decane. The diffusion coefficients have been measured by Sliding Symmetric Tubes technique and the thermodiffusion coefficients were measured previously in Fluid Mechanic groups.

Lastly, we have applied the Digital Interferometry analysis method to the thermogravitational micro-column. By this method, the entire concentration distribution in the height of the column has been determined. Besides, the installation is equipped by two different wavelength laser in order to ternary mixtures under the thermogravitational effect using optical analysis method.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Laburpena	iv
Abstract	v
Índice	vi
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xviii
Símbolos y acrónimos	xxi
1 ENMARQUE CIENTÍFICO TECNOLÓGICO	3
2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	7
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	11
3.1 Determinación de las propiedades termofísicas.....	13
3.1.1 Preparación de la mezcla.....	13
3.1.2 Densidad.....	14
3.1.3 Expansión térmica.....	15
3.1.4 Expansión másica.....	15
3.1.5 Viscosidad	16
3.1.5.1 MicroviscosímetroAnton Para AMVn.....	17
3.1.5.2 Viscosímetro manual Haake	17
3.1.6 Índice de refracción.....	18
3.1.7 Determinación de la concentración a partir de las medidas de la densidad y el índice de refracción.....	20
3.1.7.1 Mezclas binarias.....	20
3.1.7.2 Mezclas ternarias.....	21

3.2	Determinación del coeficiente de Termodifusion (D_T).....	22
3.2.1	Técnica termogravitacional (TGC).....	22
3.3	Determinación del coeficiente de Difusión (D).....	27
3.3.1	Técnica de los tubos simétricos deslizantes (SST).....	27
3.4	Determinación del coeficiente Soret (S_T)	34
3.4.1	Técnica Optical Beam Deflection (OBD).....	34
3.4.2	Técnica Optical Digital Interferometry (ODI).....	38
3.4.3	Selected optical diagnostic instrument (SODI).....	41
4	MEZCLAS BINARIAS.....	45
4.1	Mezclas compuestas por Tol-Met-Ch.....	48
4.1.1	Propiedades termofísicas	49
4.1.2	Propiedades ópticas.....	57
4.1.3	Coeficiente de Termodifusión.....	60
4.1.4	Coeficiente de Difusión	62
4.1.5	Coeficiente Soret.....	65
4.2	Mezclas compuestas por Triethylene Glicol-Agua-Etanol.....	69
4.3	Conclusiones	74
5	MEZCLAS TERNARIAS.....	77
5.1	Mezclas compuestas por Tol-Met-Ch.....	80
5.1.1	Coeficiente de termodifusión.....	81
5.1.2	Coeficiente de difusión.....	82
5.2	Mezclas compuestas por Triethylene Glycol-Agua-Etanol.....	86
5.2.1	Coeficiente de termodifusión.....	86
5.3	Mezclas compuestas por MN-Tol- <i>n</i> C10.....	88
5.3.1	Coeficiente difusión.....	88
5.3.2	Coeficiente Soret.....	90
5.4	Conclusiones	90

6	INTERFEROMETRIA DIGITAL APLICADA A LA MICRO-COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL	93
6.1	Instalación micro-termogravitacional.....	96
6.1.1	Micro-columna termogravitacional.....	96
6.1.2	Diseño y montaje de la configuración del método de análisis.....	97
6.2	Procedimiento experimental.....	101
6.2.1	Tratamiento de imágenes.....	103
6.3	Validación del método de análisis.....	105
6.3.1	Mezclas binarias.....	105
6.3.2	Mezclas ternarias.....	108
6.4	Conclusiones.....	112
7	CONCLUSIONES.....	115
7.1	Published papers.....	122
7.1.1	Under Preparation.....	123
7.2	Conference.....	123
7.3	Stays at foreign centres.....	126
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
9	ANEXOS.....	137
A.	Thermal diffusion and coefficients of water/ethanol binary mixtures at water low mass fractions.....	139
B.	Transport properties of the binary mixtures of the three organic liquids toluene, methanol and cyclohexane.....	147
C.	Effect of the thermophysical properties and morphology of molecules on thermodiffusion coefficients of binary mixtures.....	163
D.	Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of n-hexane, n-dodecane and toluene.....	173
E.	Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic n-alkane binary mixtures.....	185

Índice de figuras

Figura 1. 1. Explosión del Vuelo Orbital Sciences CRS 3 en EE.UU. el 28 de octubre de 2014.....	5
Figura 2. 1. Diagrama de los objetivos marcados en esta tesis doctoral.....	10
Figura 3. 1. Balanza de precisión Gram VXi-310.....	13
Figura 3. 2 Densímetro Anton Paar DMA 5000.....	14
Figura 3. 3. Coeficiente de Expansión térmica para la mezcla Tolueno-Metanol a 65 % de concentración másica de Tolueno a 25°C.....	15
Figura 3. 4. Coeficiente de la expansión másica para la mezcla Tolueno-Metanol a 65 % de concentración másica Tolueno a 25°C.....	16
Figura 3. 5. Capilar del viscosímetro donde se introduce la muestra.	17
Figura 3. 6. Microviscosímetro Anton Para AMVn de caída de bola.	17
Figura 3. 7. Viscosímetro manual Haake de caída de bola.	18
Figura 3. 8. Refractómetro Anton Paar RXA 156 de la universidad de Mondragón.....	18
Figura 3. 9. Refractómetro Abbemat MW MultiWavelengths de la universidad de Bayreuth.....	19
Figura 3. 10. Variación de la densidad y el índice de refracción en función de la concentración a 25°C de la mezcla Tol-Met al 65% de fracción másica de Tol; a) variación de la densidad, b) variación del índice de refracción.....	21
Figura 3. 11. Planos de calibración de la mezcla ternaria Trietilene Glicol (TEG)-Agua-Etanol al 33%-33%-33% a 25°C; a) plano de calibración de la densidad, b) plano de calibración del índice de refracción.....	22
Figura 3. 12. Proceso de separación del componente más denso en la Columna Termogravitacional.....	23
Figura 3. 13. Columna Termogravitacional de configuración plana. a) vista frontal de la columna; b) esquema de las tomas.....	24
Figura 3. 14. Variación de la densidad en función de la altura de la columna en estado estacionario a 25°C para la mezcla Agua-Etanol al 33.6% de la fracción másica de Agua.....	25
Figura 3. 15. Variación de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna en estado estacionario a 25°C para la mezcla TEG-Agua-Etanol al 15%-25%-60% de la fracción másica.....	26
Figura 3. 16. Variación de concentración de los tres componentes de la mezcla ternaria TEG-Agua-Etanol al 15%-25%-60% de fracción másica.....	26
Figura 3. 17. Conjunto de tubos de la técnica (SST).....	28

Figura 3. 18. Sección transversal de los tubos; a) Posición de tubos enfrentados; b) Posición de tubos separados.	28
Figura 3. 19. Baño termostático para la técnica (SST).....	29
Figura 3. 20. Variación de la concentración en los tubos (Inferior y superior) en función del tiempo para la mezcla Met-Ch al 90% de fracción másica de Met a 25°C.....	29
Figura 3. 21. Variación de la concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo para la mezcla binaria Met-Ch al 90% de fracción másica de Tolueno a 25°C.....	31
Figura 3. 22. Perfil de concentración a lo largo de los tubos, para la mezcla binaria Tol-Met al 65%, obtenido mediante la ecuación (3. 19) (-) y mediante la ecuación basada en el error function (3. 23) (*) a diferentes tiempos (segundos).....	32
Figura 3. 23. Variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 62%-31%-7% de fracción másica a 25°C.	33
Figura 3. 24. Esquema de la técnica (OBD).	35
Figura 3. 25. Célula de la instalación OBD; a) Vista frontal de la célula; b) Explosión de la célula; c) Marco de cristal de la célula.	35
Figura 3. 26. Esquema de la instalación OBD de dos longitudes de onda [41].....	37
Figura 3. 27. Dispositivo ODI a) Corte de la célula; b) Esquema de la técnica ODI [34].	38
Figura 3. 28. Esquema de la instalación SODI; a) Vista superior de los puentes ópticos y la matriz de células; b) Vista lateral del puente móvil [47].....	42
Figura 3. 29. Corte de la célula SODI [47].....	43
Figura 4. 1. Triangulo de la mezcla Tol-Met-Ch. Los símbolos representan las concentraciones másicas analizadas de las tres mezclas binarias correspondientes, en rojo (Tol-Met), en azul (Tol-Ch) y en verde (Met-Ch).....	48
Figura 4. 2. Desviación de la densidad de los valores de la literatura junto con los medidos en este trabajo para la mezcla binaria Tol-Ch. Sanni [90], Pandey [91], Iloukhani [92], Silva [93] y Merzliak [94].....	51
Figura 4. 3. Dependencia de la densidad en función de la concentración a 25°C; a) mezcla binaria Tol-Met [84], [86], b) mezcla binaria Tol-Ch [93], [94] y c) mezcla binaria Met-Ch [96].	53
Figura 4. 4. Dependencia de la expansión térmica en función de la concentración a 25°C; a) mezcla binaria Tol-Met, b) mezcla binaria Tol-Ch [93] y c) mezcla binaria Met-Ch.....	55
Figura 4. 5. Dependencia de la viscosidad dinámica en función de la concentración a 25°C; a) mezcla binaria Tol-Met [86], [88], b) mezcla binaria Tol-Ch [93] y c) mezcla binaria Met-Ch.....	57

Figura 4. 6. Comparación de los factores de contraste experimentales y los calculados mediante el modelo Looyenga. La concentración siempre es del primer componente. Las barras de errores, permiten estimar los errores relativos.	60
Figura 4. 7. Coeficiente de difusión en la mezcla binaria Met-Ch a 25°C en comparación con los valores de Story [61].	64
Figura 4. 8. Coeficientes de Soret, de Termodifusión y de Difusión de la mezcla binaria Tol-Met a 25°C en comparación con los valores de Bou-Ali [59] y Guevara [98].	67
Figura 4. 9. Coeficientes de Soret, de Termodifusión y de Difusión de la mezcla binaria Tol-Ch a 25°C en comparación con los valores de Wittko [99], Mialdun ISS [56] y Guevara [98].	68
Figura 4. 10. Variación de la densidad y el índice de refracción en función de la concentración másica de agua a 25°C para la mezcla Agua-Etanol.	70
Figura 4. 11. Variación de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna en el estado estacionario para las mezclas de Agua-Etanol a diferentes fracciones másicas de Agua; a) al 5.63% de fracción másica de Agua, b) al 24% de fracción másica de Agua y c) al 31.25% de fracción másica de Agua.	71
Figura 4. 12. Comparación de los coeficientes de termodifusión de la mezcla Agua-Etanol con los valores de la literatura a 25°C. A. Königer et al. a 25°C [33], P. Kolodner et al. a 25°C [24], K. J. Zhang et al. a 25°C [25], S. Wiegand et al. a 25°C [64], A. Mialdun et al. a 22.5°C [100], J. F. Dutrieux et al. a 22.5°C [65] y M. M. Bou-Ali et al. a 25°C [26].	73
Figura 4. 13. Coeficiente de termodifusión en la mezcla binaria TEG-Agua a 25°C.	73
Figura 5. 1. Triangulo de los componentes de la fase DCMIX2 compuesta por (Tol-Met-Ch). Mostrando la zona estable, inestable e inmiscible, así como las concentraciones propuestas para su análisis. El círculo, indica la concentración 0.62-0.31-0.07 que se ha analizado en esta tesis doctoral.	80
Figura 5. 2. Variaciones de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna termogravitacional para diferentes tiempos; a) tiempo de ensayo=1.5 horas, b) tiempo de ensayo =2 horas, c) tiempo de ensayo =3 horas y d) tiempo de ensayo =21 horas.	82
Figura 5. 3. Variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo de los componentes Tol-Met-Ch de los dos ensayos SST a 25°C; a) manteniendo la concentración de Met constante, b) variando la concentración de todos los componentes.	83
Figura 5. 4. Perfil de concentración a lo largo de los tubos, para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch (0.62-0.31-0.07), a diferentes tiempos de difusión (segundos).	84

Figura 5. 5 Variaciones de concentración en función de la altura de la columna termogravitacional; a) TEG-Agua-Etanol al 0.15-0.25-0.60 de fracción másica; b) TEG-Agua-Etanol al 0.33-0.33-0.33 de fracción másica.	87
Figura 5. 6. Variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo en los tubos de arriba de los componentes Mn-Tol-nC10 de los dos ensayos SST a 25°C; a) manteniendo la concentración de Tol constante, b) variando la concentración de todos los componentes.	89
Figura 6. 1. Máquina de medir por coordenadas MITUTOYO CRYSTA APEX S-7106.	96
Figura 6. 2. Pieza central de la micro-columna; a) pieza completa, b) sección de la pieza central que forma el gap.	97
Figura 6. 3. Cilindro neumático y <i>density filter</i> de la instalación; a) cuando el cilindro está arriba no deja pasar el rayo del láser, b) cuando el cilindro está abajo, deja pasar el rayo.	98
Figura 6. 4. <i>Spatial Filter</i> ; a) <i>Spatial Filter</i> de la instalación micro-termogravitacional, b) Esquema del <i>Spatial Filter</i>	99
Figura 6. 5. Rayo del láser antes a) y después b) de pasar por el <i>pinhole</i>	99
Figura 6. 6. Interferómetro Mach-Zehnder; a) Fotografía real del interferómetro y la cámara CCD, b) Esquema del recorrido del láser en la instalación micro-termogravitacional.	100
Figura 6. 7. Patrones de interferencia de los láseres; a) láser con 470 nm de longitud de onda, b) láser con 633 nm de longitud de onda.	101
Figura 6. 8. Instalación micro-termogravitacional completa y adaptada al nuevo método de análisis <i>Digital Interferometry</i>	101
Figura 6. 9. Influencia del gradiente de temperatura en la separación estacionaria para la mezcla THN-C12 al 50% de fracción másica de THN.	102
Figura 6. 10. Variación total de la fase y la concentración en función del tiempo después de aplicar un gradiente térmico de $\Delta T = 8^{\circ}C$ en la mezcla THN-C12 al 50% de fracción másica de THN; a) variación total de la fase con $\lambda = 470nm$, b) variación de la concentración con $\lambda = 470nm$	104
Figura 6. 11. Regresión lineal de la variación de la concentración en función de la altura de la micro-columna en el estado estacionario.	104
Figura 6. 12. Ensayo 1 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario.	109

-
- Figura 6. 13. Ensayo 2 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario..... 110
- Figura 6. 14. Ensayo 3 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario..... 110
- Figura 6. 15. Ensayo 4 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario..... 111
- Figura 6. 16. Ensayo 5 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario..... 112

Índice de tablas

Tabla 4. 1. Composición en fracción másica de las mezclas binarias analizadas de las fases DCMIX2 y DCMIX3 compuestas por (Tol-Met-Ch) y (TEG-Agua-Etanol).....	47
Tabla 4. 2. Propiedades termofísicas de las mezclas binarias correspondientes a Tol-Met-Ch a 25°C, donde c_1 es la concentración másica.	49
Tabla 4. 3. Referencias bibliográficas en lo que se refiere a la densidad, viscosidad dinámica y expansión térmica a 25°C.....	50
Tabla 4. 4. Valores de referencia de las propiedades termofísicas de los componentes puros a 25°C obtenidos mediante las medias de los valores de referencias seleccionados y los determinados en este trabajo.....	51
Tabla 4. 5. Coeficientes polinómicos para la correlación de la densidad de las tres mezclas binarias analizadas a 25°C.....	52
Tabla 4. 6. Coeficientes del polinomio para la correlación de la expansión térmica para las tres mezclas binarias a 25°C.	54
Tabla 4. 7. Coeficientes del polinomio para la correlación de la viscosidad dinámica para las tres mezclas binarias a 25°C.	56
Tabla 4. 8. Propiedades ópticas de las mezclas binarias correspondientes a las mezclas binarias formadas por Tol-Met-Ch, donde c_1 es la concentración másica del componente más denso.....	58
Tabla 4. 9. Coeficientes a_{ij} determinados experimentalmente para la parametrización de los factores de contraste $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ y $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ de acuerdo a las ecuaciones (3. 10) y (3. 11).	59
Tabla 4. 10. Coeficientes de termodifusión en las mezclas binarias Tol-Met a 25°C.	61
Tabla 4. 11. Coeficientes de termodifusión en las mezclas binarias Tol-Ch a 25°C.....	61
Tabla 4. 12. Coeficientes de difusión molecular en la mezcla binaria Tol-Met a 25°C.	62
Tabla 4. 13. Coeficientes de difusión molecular en la mezcla binaria Tol-Ch a 25°C.....	63
Tabla 4. 14. Coeficientes de difusión molecular en la mezcla binaria Tol-Ch a 25°C.....	64
Tabla 4. 15. Coeficiente Soret de las mezclas binarias Tol-Met a 25°C.....	65
Tabla 4. 16. Coeficiente Soret de las mezclas binarias Tol-Ch a 25°C.	66
Tabla 4. 17. Soret de la mezcla binaria Met-Ch a 25°C.	66
Tabla 4. 18. Densidad, expansión másica, viscosidad dinámica y el índice de refracción de los componentes puros TEG, Agua y Etanol a 25°C.....	69
Tabla 4. 19. Propiedades termofísicas de las mezclas binarias para el Agua-Etanol a 25°C.	72

Tabla 4. 20. Coeficientes de termodifusión de las mezclas binarias analizadas en Agua-Etanol a 25°C.....	72
Tabla 4. 21. Propiedades termofísicas y coeficientes de termodifusión en la mezcla binaria TEG-Agua a 25°C.....	74
Tabla 5. 1. Mezclas ternarias analizadas compuestas por Tol-Met-Ch, TEG-Agua-etanol y Mn-Tol-nC10.....	79
Tabla 5. 2. Propiedades termofísicas de la mezcla Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica a 25°C.....	80
Tabla 5. 3. Parámetros de calibración para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch a 25°C.....	81
Tabla 5. 4. Concentraciones iniciales de los componentes Tol-Met-Ch para los dos ensayos, cuando todos los componentes varían y cuando Met se mantiene constante.....	83
Tabla 5. 5. Coeficientes de difusión molecular de la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica determinados mediante la técnica SST a 25°C. Se muestran los coeficientes de difusión de las tres combinaciones.....	84
Tabla 5. 6. Verificaciones de los coeficientes D_{11} , D_{22} , el determinante y la raíz, dependiendo de las combinaciones de los coeficientes.....	85
Tabla 5. 7. Coeficientes de difusión molecular experimentales y calculados mediante la ecuación (5. 1) de la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica.....	85
Tabla 5. 8. Valores propios de la matriz de difusión para la mezcla Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica a 25°C.....	86
Tabla 5. 9. Mezclas ternarias que se han analizado en la fase DCMIX3.....	86
Tabla 5. 10. Propiedades termofísicas de las mezclas TEG-Agua-Etanol a 25°C.....	87
Tabla 5. 12. Parámetros de calibración para las mezclas ternarias TEG-Agua-Etanol a 25°C.....	87
Tabla 5. 13. Coeficientes de termodifusión de las mezclas ternarias TEG-Agua-Etanol a 25°C.....	88
Tabla 5. 14. Parámetros de calibración para las mezclas ternarias Mn-Tol-C10 a 25°C [102].....	89
Tabla 5. 15. Coeficientes de difusión molecular de las mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10 determinados mediante la técnica SST a 25°C.....	89
Tabla 5. 16. Valores propios de la matriz de difusión para las mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10 a 25°C.....	90
Tabla 5. 17. Coeficientes Soret de los componentes 1 y 3 de las mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10 a 25°C.....	90

Tabla 6. 1. Factores de contraste de las mezclas binarias compuestas por THN-IBB-C12 al 0.50 de fracción másica. Los valores de 470 nm de longitud de onda, se han calculado con la expresión de Cauchy Dispersion de la referencia [104] y los valores de la referencia [48].	106
Tabla 6. 2. Pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión de la mezcla binaria THN-C12 para las dos longitudes de onda en comparación a los valores del Benchmark Fontainebleau.....	106
Tabla 6. 3. Pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión de la mezcla binaria THN-IBB para las dos longitudes de onda en comparación a los valores del Benchmark Fontainebleau.....	107
Tabla 6. 4. Pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión de la mezcla binaria IBB-C12 para las dos longitudes de onda en comparación a los valores del Benchmark Fontainebleau.....	107
Tabla 6. 5. Factores de contraste para la combinación de los componentes THN-IBB de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.....	108
Tabla 6. 6. Resultados del ensayo 1 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.....	109
Tabla 6. 7. Resultados del ensayo 2 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.....	109
Tabla 6. 8. Resultados del ensayo 3 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.....	110
Tabla 6. 9. Resultados del ensayo 4 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.....	111
Tabla 6. 10. Resultados del ensayo 5 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.....	111

Símbolos y acrónimos

T_c	Pared caliente de la columna termogravitacional
T_F	Pared fría de la columna termogravitacional
C_i	Concentración másica del componente i de la mezcla
\vec{J}	Flujo de masa ($kg/m^2 s$)
L_x	Profundidad del gap de la columna termogravitacional (m)
L_x	Altura del gap de la columna termogravitacional (m)
L_y	Anchura del gap de la columna termogravitacional (m)
μ	Viscosidad dinámica ($Pa s$)
ν	Viscosidad cinemática (m^2/s)
D_T	Coefficiente de termodifusión ($m^2/s K$)
D	Coefficiente de Difusión (m^2/s)
S_T	Coefficiente Soret (K^{-1})
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
g	Gravedad (m/s^2)
ρ	Densidad (kg/m^3)
α	Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})
β	Coefficiente de expansión másica
k_i	Coefficiente de calibración del plano correspondiente a la densidad (kg/m^3)
k_i'	Coefficiente de calibración del plano correspondiente al índice de refracción
M_T	Masa total de la mezcla (kg)

m_i	Masa del componente i de la mezcla (kg)
λ	Longitud de onda (nm)
D_{th}	Difusividad térmica en (m^2/s)

1

ENMARQUE CIENTÍFICO TECNOLÓGICO

El interés sobre el fenómeno de la termodifusión ha ido aumentando desde que C. Ludwig en 1856 [1] y Ch. Soret en 1879 [2] lo descubrieran. La termodifusión, describe la separación que se da entre los componentes de una mezcla debido a un gradiente de temperatura. Este fenómeno, ha sido analizado en gases [3], en isotopos [4], en mezcla líquidas [5] y en polímeros [6], [7] entre otros. Con el paso del tiempo, se percibió que era necesario entender este fenómeno por su amplia aplicabilidad en diferentes sectores como procesos de combustión [8] y caracterización de campos geotérmicos [9]. También, para la optimización y la exploración de los pozos [10]. Incluso en los métodos de separación sea a escala macro o micro [11]–[13]. En cuanto al interés biológico se refiere, se ha visto que también influye en el transporte biológico [14] o en el transporte de materia en seres vivos [15]. Además, se ha demostrado que el fenómeno de la termodifusión es importante, entre otros en la navegación del espermatozoide hacia el óvulo en el interior del tracto genital femenino, proceso conocido como “Thermotaxis” [16]. En el sector de las energías renovables, suscita cada vez más interés porque sirve para optimizar el funcionamiento de sistemas como los estanques solares [17]–[19] y se ha visto que gracias al fenómeno de la termodifusión se puede generar energía mediante sistemas como las torres solares [20].

La magnitud que representa este fenómeno, es el coeficiente Soret (S_T) y en las mezclas binarias se expresa mediante la siguiente relación (1. 1),

$$S_T = \frac{D_T}{D} \quad (1. 1)$$

El coeficiente Soret, puede ser tanto positivo como negativo dependiendo de la migración de los componentes del fluido. Cuando el componente menos denso de una mezcla binaria migra hacia la zona caliente, el signo del coeficiente Soret es positivo, de lo contrario, si el componente más denso se dirige hacia la zona caliente, el signo del coeficiente Soret será negativo. El flujo de masa, se debe a dos contribuciones (1. 2), la difusión molecular (D), que se da debido al gradiente de concentración $\overline{\Delta c}$ y la termodifusión (D_T), que se da debido al gradiente de temperatura $\overline{\Delta T}$, de acuerdo con la siguiente ecuación de flujo de masa:

$$\vec{J} = -\rho D \overline{\nabla c} - \rho D_T c(1-c) \overline{\nabla T} \quad (1. 2)$$

Donde, ρ es la densidad de la mezcla y c la concentración del componente de referencia.

En ausencia de la convección y en el estado estacionario, las dos contribuciones son iguales, pero tienen signos opuestos, y por lo tanto, se genera una diferencia de concentración acorde con la dirección del gradiente de temperatura aplicado,

$$\nabla c = -\frac{D_T}{D}c(1-c)\nabla T = -S_Tc(1-c)\nabla T \quad (1.3)$$

La determinación de los coeficientes de transporte en mezclas binarias había sido analizada para el caso de los polímeros y los isotopos además de las mezclas Tolueno-*n*Hexano [21]–[23] y Agua-Etanol [24]–[26] entre otros. Sin embargo, durante muchos años, no se sabía si los resultados publicados eran fiables o no, y si las técnicas que se utilizaban eran capaces de medir con precisión los valores de Soret, de Difusión y de Termodifusión. Por este motivo, en 1999 cinco grupos europeos decidieron analizar las mismas mezclas mediante diferentes técnicas experimentales. Para ello, se seleccionaron tres mezclas binarias equimásicas compuestas por Tetrahidronaftalina (THN), Isobutilbenzeno (IBB) y Dodecano (*n*C12). Las técnicas experimentales que se utilizaron fueron: Thermal Diffuion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS) [27], [28], la Columna Termogravitacional con las dos configuraciones geométricas: cilíndrica y paralelepípeda, mediante extracción [29] y mediante el análisis de la amplitud de velocidad en base a la velocimetría laser (LDV) [30], la *Open Ended Capillary* (OEC) [30] y la Columna Termogravitacional en medios porosos [31]. Como fruto de este trabajo, en 2003 se presentaron los valores de Soret, de difusión y de termodifusión determinados mediante diferentes técnicas experimentales. Así, se propusieron los primeros valores unificados para las mezclas binarias analizadas, conocidas hoy en día como Benchmark Fontainebleau [32].

Más tarde, los valores del Benchmark de estas mezclas binarias se han utilizado para validar diferentes técnicas experimentales como la técnica *Optical Beam Deflection* (OBD) [33], que permite determinar el coeficiente Soret y también el coeficiente de Difusión mediante el análisis de la desviación del láser, la técnica *Optical Digital Interferometry* (ODI) [34] que se emplea para determinar el coeficiente Soret y permite también determinar el coeficiente de difusión molecular y la técnica de la micro-columna termogravitacional [35] que determina el coeficiente de termodifusión de forma directa.

Actualmente, el reto está en el estudio de las mezclas multicomponentes debido a que los procesos naturales no están formados solo por dos componentes. Para ello, el primer paso es analizar mezclas ternarias, y por eso, en la última década el interés se ha enfocado en su análisis. La complejidad de las mezclas ternarias en comparación a las mezclas binarias, aumenta considerablemente. En las mezclas ternarias, hay dos concentraciones independientes c_1 y c_2 . La tercera concentración, se calcula mediante la condición de que la suma de los tres tiene que ser igual a 1. Además, en las mezclas ternarias hay 6 coeficientes independientes: cuatro coeficientes de difusión D_{11} , D_{22} y D_{12} , D_{21} (dos puros y dos cruzados respectivamente) y dos coeficientes de

termodifusión $D'_{T,1}$ y $D'_{T,2}$. En el caso de los coeficientes de termodifusión, todavía existen diferentes teorías sobre el flujo de masa que divergen [36], [37], especialmente, en la contribución ligada al gradiente de temperatura. Con el fin de subsanar esta discrepancia, se propuso una nueva expresión [38], ver ecuación (1. 4),

$$\begin{aligned} J_{x,1} &= -\rho D_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} - \rho D_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x} - \rho D'_{T,1} \frac{\partial T}{\partial x} \\ J_{x,2} &= -\rho D_{21} \frac{\partial c_1}{\partial x} - \rho D_{22} \frac{\partial c_2}{\partial x} - \rho D'_{T,2} \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned} \quad (1. 4)$$

Donde, ρ es la densidad de la mezcla y $(\partial c_i / \partial x)$ es el gradiente de concentración másica del componente i generado en la dirección (x) debido a la aplicación del gradiente de temperatura $(\partial T / \partial x)$ en la misma dirección. $D'_{T,1}$ y $D'_{T,2}$, son coeficientes fenomenológicos dependientes de la concentración. Estos coeficientes fenomenológicos, cuantifican el efecto del gradiente de temperatura en los flujos de masa, pero no describen su dependencia de concentración. Así, $D'_{T,i}$ puede ser proporcional a $c_i(1 - c_i)$ como en las mezclas binarias [36], o $c_i c_n$ donde c_n es la fracción másica del último componente n [37]. De acuerdo a las ecuaciones de flujo (1. 4), en el estado estacionario el coeficiente Soret de un componente de una mezcla ternaria, se puede definir como (1. 5),

$$S'_{T,1} = \frac{(D'_{T,1} D_{22} - D'_{T,2} D_{12})}{(D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21})} \quad (1. 5)$$

Los primeros resultados experimentales de mezclas ternarias, se publicaron en 2005 [39]. Para ello, se utilizaron la técnica TGC para determinar el coeficiente de termodifusión y la técnica OEC para determinar el coeficiente de difusión. En este trabajo, se analizaron las mezclas ternarias compuestas por (tetrahidronaftalina-isobutilbenzeno-dodecano) y (octano-decano-1-methilnaftaleno). Cinco años más tarde, se publicaron trabajos que analizaban estas mezclas ternarias [40], [41], sin embargo, los resultados no concordaban.

A pesar de los avances realizados individualmente, se vio la necesidad de crear un proyecto común como se hizo con las mezclas binarias, cuya finalidad es determinar las propiedades de los fenómenos de transporte y desarrollar modelos de predicción en mezclas ternarias. Este proyecto, llamado DCMIX (*Diffusion and Thermodiffusion Coefficients Measurements in ternary mixtures*), está formado por diferentes grupos de Francia, Bélgica, Canadá, Rusia, Alemania, España y Japón. Las técnicas experimentales que se utilizan, son la técnica TGC[40], la técnica *Sliding Symmetric Tubes* (SST) [42], la técnica OEC [43], la técnica *Taylor Dispersion* (TDT) [44], la técnica OBD [45]

y la técnica ODI [46]. Los experimentos, se realizan en condiciones terrestres en cada uno de los laboratorios y se comparan con los realizados en condiciones de microgravedad en la Estación Espacial Internacional (ISS) mediante la técnica *Selectable Optical Diagnostic Instrument* (SODI) [47]. Este proyecto, ha permitido ir progresando en el estudio de los fenómenos de transporte hacia las mezclas multicomponentes.

El proyecto DCMIX, está enfocado a determinar el coeficiente Soret, de difusión y de termodifusión de cuatro mezclas ternarias de diferentes tipos. Para ello, se organizaron cuatro fases. La primera fase, DCMIX1, está compuesta por los hidrocarburos, Tetrahidronaftalina (THN), Isobutilbenzeno (IBB) y Dodecano (n-C12), puesto que las mezclas binarias de estos componentes ya habían sido analizadas en el Benchmark de Fontainebleu. Las medidas de estas mezclas en condiciones de microgravedad, se completaron en enero del 2012. Las cinco mezclas ternarias propuestas y sus correspondientes mezclas binarias de esta primera fase, han sido ampliamente analizadas en condiciones terrestres y han dado lugar a varias publicaciones tanto de mezclas binarias [28], [34], [48], [49] como de mezclas ternarias [46], [50]–[54]. Gracias al trabajo realizado, en 2015 se presentó el primer Benchmark de los coeficientes de transporte de mezclas ternarias [55]. La segunda fase DCMIX2, está compuesta por Tolueno (Tol), Metanol (Met) y Ciclohexano (Ch). Esta mezcla, se caracteriza por ser crítica ya que en un amplio rango de concentraciones los componentes de la mezcla son inmiscibles [56]–[61]. Además, el coeficiente Soret no es siempre positivo, depende de la fracción másica, y por lo tanto en un rango de concentraciones puede manifestar inestabilidades termohidrodinámicas. Los experimentos de ISS correspondientes a esta segunda fase, se completaron en enero de 2014 pero los experimentos en condiciones terrestres todavía se están llevando a cabo.

La tercera fase DCMIX3, incluye la primera mezcla acuosa compuesta por Agua, Etanol y Trietilene Glicol (TEG) que se analiza en los experimentos DCMIX. Esta mezcla también se caracteriza entre otras cosas por el cambio de signo del coeficiente Soret. Las mezclas binarias compuestas por Agua-Etanol se han estudiado en varias ocasiones [24], [25], [33], [62]–[65] pero en lo que a las mezclas ternarias se refiere, hasta el momento, solo se ha publicado un trabajo [66]. Las medidas en condiciones de microgravedad, se tenían que haber llevado a cabo en octubre de 2014. Sin embargo, debido a un fallo catastrófico de la misión CRD-Orb-3 durante el despegue (Figura 1. 1), la primera celda se perdió. Por lo que se tuvo que volver a construir una segunda celda y dos años más tarde, en julio, se pudo llevar a cabo de nuevo la misión. Estos experimentos, se finalizaron en 17 de noviembre del 2016 y en este momento se están analizando los resultados.



Figura 1. 1. Explosión del Vuelo Orbital Sciences CRS 3 en EE.UU. el 28 de octubre de 2014.

En la última fase DCMIX4 que está en preparación, se han proyectado analizar tres mezclas ternarias diferentes. La primera mezcla ternaria, está compuesta por los componentes de la fase DCMIX2. En la segunda, se ha propuesto analizar por primera vez mezclas ternarias con nanofluidos (Tetrahidronaftalina (THN), Tolueno (Tol) y Fullerenos (C60)). Por último, en la tercera mezcla ternaria se analizarán polímeros (Poliestireno, Tolueno y *n*Hexano (C6)).

Gracias al proyecto DCMIX, se está creando una base de datos fiable de mezclas ternarias que servirá entre otras cosas para desarrollar diferentes modelos de predicción en mezclas multicomponentes. A su vez, el conocimiento de los coeficientes Soret, de termodifusión y de difusión, resulta de gran importancia para la optimización de diferentes aplicaciones industriales.

2

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La motivación de esta tesis doctoral es analizar las propiedades de transporte de diferentes mezclas ternarias y sus correspondientes mezclas binarias para lograr entender el comportamiento termohidrodinámico en mezclas multicomponentes. El conocimiento de estos fenómenos de transporte de diferentes mezclas, permitirá avanzar en la optimización de distintas aplicaciones en diversos sectores.

El objetivo principal de esta tesis, es determinar el coeficiente Soret, de Difusión y de Termodifusión de mezclas binarias y ternarias. Las mezclas que se han propuesto analizar, son Tol-Met-Ch de la segunda fase DCMIX2, TEG-Agua-Etanol de la tercera fase DCMIX3 y Mn-Tol-nC10.

Para llevar a cabo este objetivo, se han proyectado diferentes subobjetivos:

- Determinar las propiedades termofísicas necesarias como la densidad, la viscosidad dinámica, la expansión térmica, la expansión másica, el índice de refracción y los factores de contraste.
- Determinar el coeficiente de termodifusión de forma directa de mezclas binarias y ternarias mediante la columna termogravitacional convencional.
- Desarrollar un nuevo método de análisis óptico para determinar el coeficiente de termodifusión mediante la micro-columna termogravitacional y por primera vez en mezclas ternarias.
- Determinar el coeficiente de difusión de forma directa mediante la técnica *Sliding Symmetric Tubes*.
- Determinar el coeficiente Soret de forma directa mediante las técnicas *Optical Beam Deflection* y la *Optical Digital Interferometry*.
- Analizar y comparar los coeficientes Soret obtenidos de forma indirecta y directa mediante diferentes técnicas.
- Comparar los resultados experimentales obtenidos en condiciones terrestres y en microgravedad mediante la técnica SODI.

A continuación, la Figura 2. 1 muestra el diagrama de los objetivos de esta tesis doctoral. Además de los subobjetivos marcados, está la divulgación de los resultados obtenidos en congresos y artículos, así mismo las estancias en los diferentes laboratorios ligados al proyecto DCMIX.

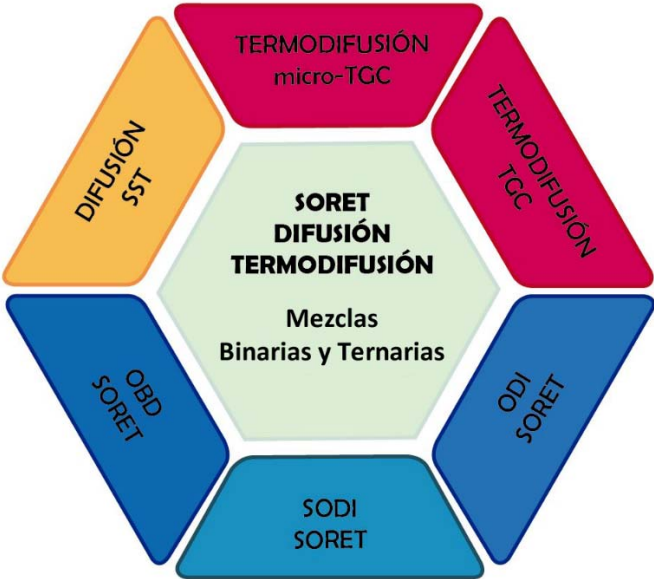


Figura 2. 1. Diagrama de los objetivos marcados en esta tesis doctoral.

3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo para la determinación de las propiedades termofísicas, las propiedades ópticas y la determinación de los coeficientes de transporte como la termodifusión, la difusión molecular y el coeficiente Soret. A su vez, se describen las diferentes técnicas experimentales que se han utilizado en el transcurso de esta tesis doctoral en diferentes laboratorios como en el laboratorio de mecánica de fluidos de la universidad de Mondragón, en el laboratorio del Prof. Köhler de *Universität Bayreuth* el laboratorio Microgravity Research Center (MRC) de la Prof. Shevtsova de *Université Libre de Bruxelles*.

3.1 Determinación de las propiedades termofísicas

Para determinar los coeficientes de transporte es necesario determinar diferentes propiedades termofísicas dependiendo de la técnica experimental que se vaya a utilizar. En este trabajo, se han determinado la densidad, la expansión másica, la expansión térmica, índice de refracción y la viscosidad dinámica de todas las mezclas analizadas.

3.1.1 Preparación de la mezcla

La preparación de las mezclas, se realiza mediante la balanza de precisión Gram VXI-310 de 0,01 mg de resolución (Figura 3. 1). La preparación de las muestras, requiere gran precisión ya que las propiedades de transporte dependen de la composición de la muestra. Todas las muestras que se han analizado, se han preparado según su concentración másica.



Figura 3. 1. Balanza de precisión Gram VXI-310.

Para ello, bien si se quieren preparar mezclas binarias o ternarias, se añaden los componentes de mayor a menor densidad. Sabiendo las concentraciones másicas de cada componente, se añaden las masas correspondientes de acuerdo con la ecuación (3. 1). Una vez preparada la mezcla se agita fuertemente para asegurar su homogeneidad.

$$M_{TOTAL} = \frac{m_i}{c_i} \quad i = 1,2,3 \quad (3.1)$$

3.1.2 Densidad

La densidad de las mezclas, se determina mediante el densímetro Anton Paar DMA 5000 de tubo en U de cuarzo vibrante que se muestra en la Figura 3. 2. Este densímetro, permite medir las densidades de los fluidos entre un rango de 0-90°C de temperatura y a presiones manométricas de 0 hasta 10 bar. Todo ello, ofreciendo una precisión de hasta 0.000005 g/cm³ con una muestra de tan solo 2 ml.



Figura 3. 2 Densímetro Anton Paar DMA 5000.

Este densímetro, tiene una pantalla que permite ver el tubo en forma de “U” por donde se introduce la muestra. Esto, resulta de gran utilidad para ver que no quedan burbujas dentro y asegurarse que la medición sea correcta. El tubo con forma de “U” es excitado electrónicamente a una frecuencia determinada dependiendo de la densidad de cada mezcla. Mediante la determinación precisa de la frecuencia y un ajuste apropiado, finalmente, se determina la densidad. La densidad de los fluidos depende de la temperatura, de modo que es importante un control de temperatura preciso. Este densímetro, tiene integrado un control de temperatura mediante sistema peltier con una precisión de 0.01°C. Cada fluido, se mide al menos tres veces y se coge la media de las tres medidas como resultado final.

Como este densímetro permite trabajar en un amplio rango de temperaturas, también se utiliza para determinar la expansión térmica. Así mismo, se determina la expansión másica mediante el mismo equipo, tal y como se detalla a continuación:

3.1.3 Expansión térmica

La expansión térmica (α), se define como la variación del volumen de la mezcla en función de la temperatura. Para calcularlo, se prepara una muestra con la concentración másica deseada y se introduce en el densímetro Anton Para DMA 5000. El densímetro mide la densidad a diferentes temperaturas entorno a la temperatura de trabajo 25°C, desde 24°C a 26°C con un incremento de 0.5°C.

Cuando se finaliza el proceso, se analiza la variación de la densidad en función de la temperatura (Figura 3. 3) y mediante la pendiente ($\partial\rho/\partial T$) se determina el coeficiente de expansión térmica de acuerdo a la ecuación (3. 2).

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial T} \quad (3. 2)$$

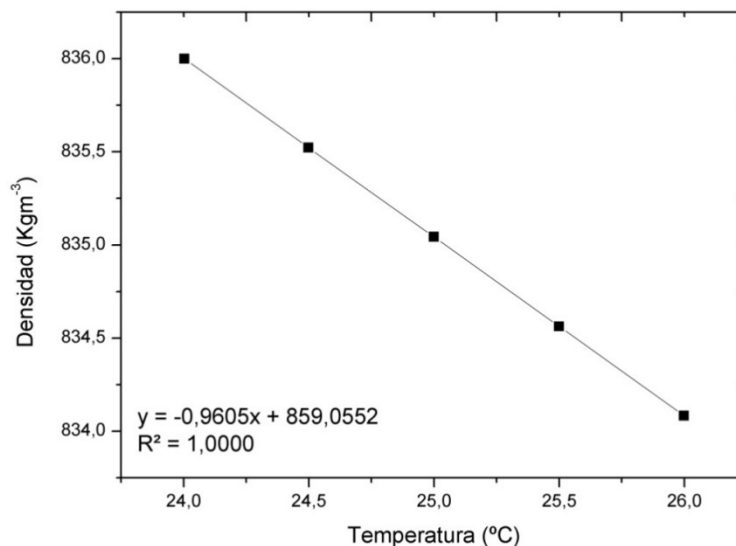


Figura 3. 3. Coeficiente de Expansión térmica para la mezcla Tolueno-Metanol a 65 % de concentración másica de Tolueno a 25°C.

3.1.4 Expansión másica

La expansión másica (β), se define como la variación del volumen de una mezcla en función de la concentración a temperatura constante. Para determinar este coeficiente, se preparan cinco muestras a diferentes concentraciones entorno a la concentración que se desea analizar. Por lo que para determinar la expansión másica de una mezcla al 50% de concentración másica (del componente de referencia), se preparan mezclas al 48%, 49%, 50%, 51% y 52%. Después, se determina la densidad de cada una de ellas mediante el densímetro Anton Paar DMA 5000 y se

analiza la variación de la densidad de las cinco mezclas en función de la concentración (Figura 3. 4). Como con la expansión térmica, también se obtiene una recta donde la pendiente ($\partial\rho/\partial c$) nos permite calcular la expansión másica mediante la ecuación (3. 3).

$$\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial c} \quad (3.3)$$

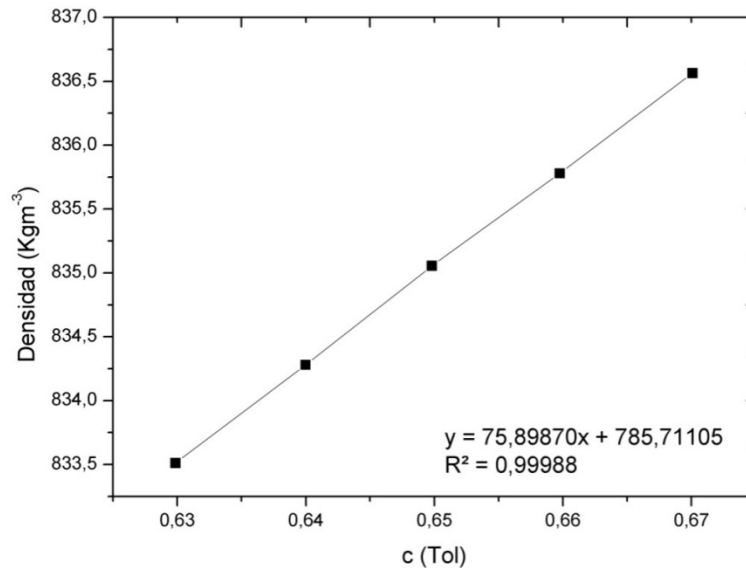


Figura 3. 4. Coeficiente de la expansión másica para la mezcla Tolueno-Metanol a 65 % de concentración másica Tolueno a 25°C.

3.1.5 Viscosidad

La viscosidad dinámica se mide mediante dos viscosímetros de caída de bola, el microviscosímetro Anton Para AMVn y el viscosímetro manual Haake. El principio físico de ambos viscosímetros es el mismo, se mide el tiempo que necesita la bola en recorrer una distancia (L) del capilar a una temperatura constante y ángulo definidas de acuerdo con la ley de Stoke (Figura 3. 5).

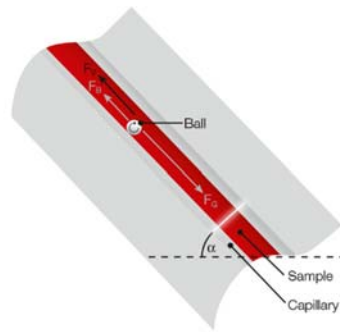


Figura 3. 5. Capilar del viscosímetro donde se introduce la muestra.

3.1.5.1 Microviscosímetro Anton Para AMVn

El microviscosímetro AMVn de Anton Paar de la Figura 3. 6 dispone de dos sensores inductivos que miden automáticamente el tiempo que tarda la bola en recorrer la distancia L del capilar. Su rango de medición está entre 0.3-2500 (mPa·s) y ofrece una repetitibilidad de 0.1%. Este viscosímetro tiene la opción de variar el ángulo de medición de 15° a 80° cada 1° con una precisión de 0.1° y se puede trabajar de 10-100°C de temperatura con un control termico mediante sistemas peltier.



Figura 3. 6. Microviscosímetro Anton Para AMVn de caída de bola.

3.1.5.2 Viscosímetro manual Haake

En el viscosímetro manual Haake de la Figura 3. 7, el usuario mide el tiempo que tarda la bola en recorrer la distancia L. El capilar de este viscosímetro, tiene una inclinación fija de 10° y el control de temperatura se realiza mediante un baño termostático Lauda Proline que tiene una precisión de $\pm 0.01K$. Durante la medida, se hacen 10 repeticiones y se coge el valor medio de los 10 tiempos. Finalmente, conociendo la constante de proporcionalidad (K) que se define en la

calibración, la densidad de la bola ρ_b , la densidad de la muestra ρ_m y el tiempo Δt , se determina la viscosidad dinámica de la muestra analizada,

$$\mu = K(\rho_b - \rho_m)\Delta t \quad (3.4)$$



Figura 3. 7. Viscosímetro manual Haake de caída de bola.

3.1.6 Índice de refracción

Para determinar el índice de refracción de las mezclas analizadas, se ha utilizado el refractómetro Anton Paar RXA 156, que tiene un laser de Sodio D de 598 nm de longitud de onda (Figura 3. 8). Las mediciones son rápidas y requieren un volumen mínimo de muestra de 0,2 ml. Con este dispositivo, se puede medir el índice de refracción entre los valores de 1,32 a 1,56 a diferentes temperaturas entre 10°C a 70°C con una precisión de $\pm 0.000001 n_D$. El control de temperatura del líquido, se controla mediante un sistema peltier que tiene integrado el mismo dispositivo.



Figura 3. 8. Refractómetro Anton Paar RXA 156 de la universidad de Mondragón.

En cuanto a las mezclas analizadas en el laboratorio de la universidad de Bayreuth, se ha utilizado un refractómetro Abbemat MW MultiWavelengths (Figura 3. 9), que permite medir el índice de refracción a diferentes longitudes de onda, como, 404,9 nm, 437 nm, 487,7 nm, 532,3 nm, 589,3 nm, 632,6 nm y 684,4 nm. La instalación (OBD) está equipada con un láser de He-Ne de 637 nm de longitud de onda, por lo que el índice de refracción de las mezclas binarias analizadas de la fase DCMIX2 se han medido con la longitud de onda de 632,6 nm.



Figura 3. 9. Refractómetro Abbemat MW MultiWavelengths de la universidad de Bayreuth.

Este refractómetro, permite medir el índice de refracción entre los valores 1,30 a 1,72 con una resolución de $\pm 0,000001 n_D$ en un rango de temperaturas de 10°C a 70°C. Todos los valores de índice de refracción se han medido a 20°C, porque los datos de referencia de la calibración que se disponen son a esa temperatura.

Para las técnicas experimentales que se basan en sistemas de análisis puramente ópticas, la determinación de los factores de contraste $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ y $(\partial n/\partial T)_{p,c}$, es imprescindible. La determinación de estos coeficientes, se realiza en dos pasos. Primero, se mide el índice de refracción a $T_0 = 20^\circ C$ en todo el rango de concentraciones y se ajusta una función polinomial,

$$n_{20^\circ C}(c) = a_{00} + a_{01} c + a_{02} c^2 \quad (3.5)$$

El segundo paso, es medir el factor de contraste $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ de las mismas mezclas mediante el interferómetro Michelson [28]. Esta medida, da lugar a una dependencia lineal de la temperatura para todas las composiciones,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = b_1 + b_2 T \quad (3.6)$$

donde, b_1 y b_2 son los coeficientes de cada medida. Estos coeficientes, también se ajustan a una función polinomial de la concentración,

$$b_1(c) = a_{10} + a_{11}c + a_{12}c^2 \quad (3.7)$$

$$b_2(c) = a_{20} + a_{21}c + a_{22}c^2 \quad (3.8)$$

Para obtener la parametrización completa del índice de refracción en función de la concentración y de la temperatura, se integra la ecuación (3.6),

$$\begin{aligned} n(c, T) &= n_{T_0}(c) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial n}{\partial T'} \right) dT' = a_{00} + a_{01}c + a_{02}c^2 + \int_{T_0}^T (b_1(c) + b_2(c)T') dT' \\ &= a_{00} + a_{01}c + a_{02}c^2 + b_1(c)(T - T_0) + \frac{1}{2}b_2(c)(T^2 - T_0^2) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Finalmente, los factores de contraste parametrizados se definen como,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} = a_{10} + a_{11}c + a_{12}c^2 + (a_{20} + a_{21}c + a_{22}c^2)T \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} = a_{01} + a_{02}2c + (a_{11} + a_{12}2c)(T - T_0) + \frac{1}{2}(a_{21} + a_{22}2c)(T^2 - T_0^2) \quad (3.11)$$

3.1.7 Determinación de la concentración a partir de las medidas de la densidad y el índice de refracción

La determinación de la concentración de una mezcla, depende del número de componentes que tenga dicha mezcla. En el caso de las mezclas binarias se necesita establecer solamente una función de la concentración en función del índice de refracción o de la densidad. No obstante, en el caso de mezclas ternarias es necesario establecer una función lineal tanto de la densidad como del índice de refracción en función de las concentraciones.

3.1.7.1 Mezclas binarias

En las mezclas binarias, solo hay una concentración independiente c_i . De modo que es suficiente conocer una propiedad, de la densidad o el índice de refracción en función de la concentración. La regresión lineal que se obtiene en ambos casos Figura 3.10, permite determinar la concentración de la mezcla binaria conociendo su densidad o índice de refracción.

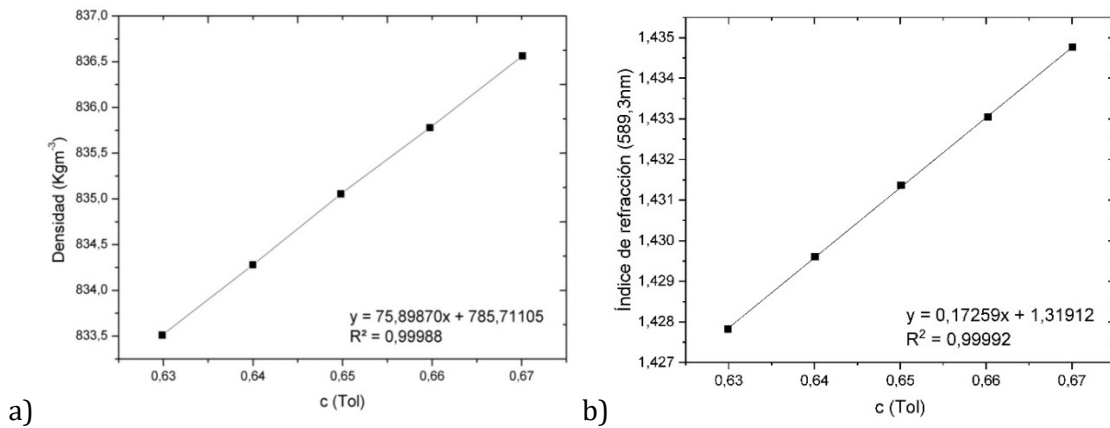


Figura 3. 10. Variación de la densidad y el índice de refracción en función de la concentración a 25°C de la mezcla Tol-Met al 65% de fracción másica de Tol; a) variación de la densidad, b) variación del índice de refracción.

3.1.7.2 Mezclas ternarias

En el caso de las mezclas ternarias, hay dos concentraciones independientes c_i y c_j , de modo que es necesario conocer dos propiedades. Para ello, se puede establecer una relación de las concentraciones (c_i y c_j) con la variación de la densidad y el índice de refracción, o con el índice de refracción de dos longitudes de ondas diferentes. La concentración del tercer componente, se determina mediante la relación de la conservación, siendo la suma de las tres concentraciones igual a 1.

Para determinar la concentración mediante el análisis de la densidad y el índice de refracción, es necesario hacer una calibración previa. Esta calibración, consiste en analizar la densidad y el índice de refracción al menos para las 25 mezclas alrededor de la concentración másica de la mezcla que se quiera analizar. De este modo, se obtienen dos planos de calibración como se puede ver en la Figura 3. 11, que permiten determinar las concentraciones de cada componente a partir de las medidas de densidad y del índice de refracción mediante las siguientes expresiones,

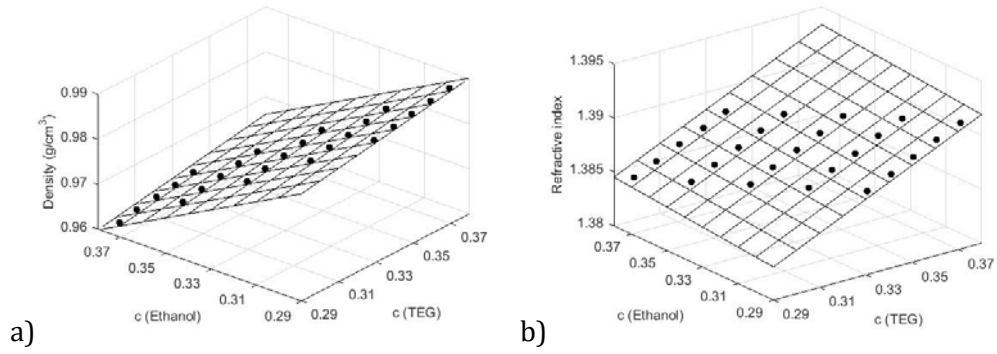


Figura 3. 11. Planos de calibración de la mezcla ternaria Trietilene Glicol (TEG)-Agua-Etanol al 33%-33%-33% a 25°C; a) plano de calibración de la densidad, b) plano de calibración del índice de refracción.

$$c_1 = \frac{c(n_D - a') - c'(\rho - a)}{b'c - bc'} \quad (3.12)$$

$$c_2 = \frac{b(n_D - a') - b'(\rho - a)}{bc' - b'c} \quad (3.13)$$

$$c_3 = 1 - c_1 - c_2 \quad (3.14)$$

Como se ha comentado anteriormente, la concentración de las mezclas ternarias también, se puede determinar mediante el análisis del índice de refracción. En este caso, es necesario conocer la variación del índice de refracción de dos longitudes de onda, en función de dos componentes $(\partial n_1 / \partial c_1)_{p,T}$, $(\partial n_1 / \partial c_2)_{p,T}$, $(\partial n_2 / \partial c_1)_{p,T}$ y $(\partial n_2 / \partial c_2)_{p,T}$. Estos factores de contraste, permiten determinar la separación de concentración de los componentes una vez de determinar la matriz de la variación del índice de refracción en función de las dos concentraciones para cada longitud de onda (3.15).

$$\begin{pmatrix} \Delta n_1^{st} \\ \Delta n_2^{st} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_1} \right) & \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_2} \right) \\ \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_1} \right) & \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_2} \right) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Delta c_1^{st} \\ \Delta c_2^{st} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

3.2 Determinación del coeficiente de Termodifusión (D_T)

3.2.1 Técnica termogravitacional (TGC)

La técnica Termogravitacional [23], se utiliza para determinar el coeficiente de termodifusión (D_T). Entre las técnicas experimentales que se utilizan a día de hoy, es la única que permite determinar este coeficiente de forma directa. Para ello, se genera un gradiente de

temperatura horizontal enfriando una de las paredes de la columna y calentando la otra. Este gradiente, genera una separación horizontal entre los componentes de la mezcla debido al flujo termodifusivo. Generalmente cuando el coeficiente de termodifusión es positivo, el componente menos denso migra a la zona caliente y el más denso migra a la zona fría (Figura 3. 12). Esta separación de concentración, genera a su vez, un flujo difusivo debido al fenómeno de la difusión molecular que intenta romper la separación producida. Además, el flujo de convección que se da por efecto de la gravedad, que amplifica la separación de concentración en sentido vertical entre los extremos de la columna.

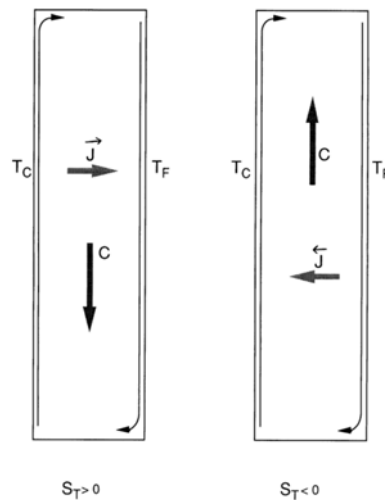


Figura 3. 12. Proceso de separación del componente más denso en la Columna Termogravitacional.

La columna que se ha utilizado en este trabajo, tiene unas dimensiones de, $L_z = 980\text{ mm}$, $L_x = 1.02 \pm 0.005\text{ mm}$ y $L_y = 50\text{ mm}$ (Figura 3. 13). Esta columna es la más larga entre todas las columnas del laboratorio de mecánica de fluidos y ofrece mayor sensibilidad ya que la separación de concentración está relacionada con las dimensiones de la columna acorde con los límites de validez de la teoría de FJO [67]. Esto es de especial interés cuando se analizan mezclas ternarias, puesto que la separación de concentración en el estado estacionario es generalmente más pequeña.

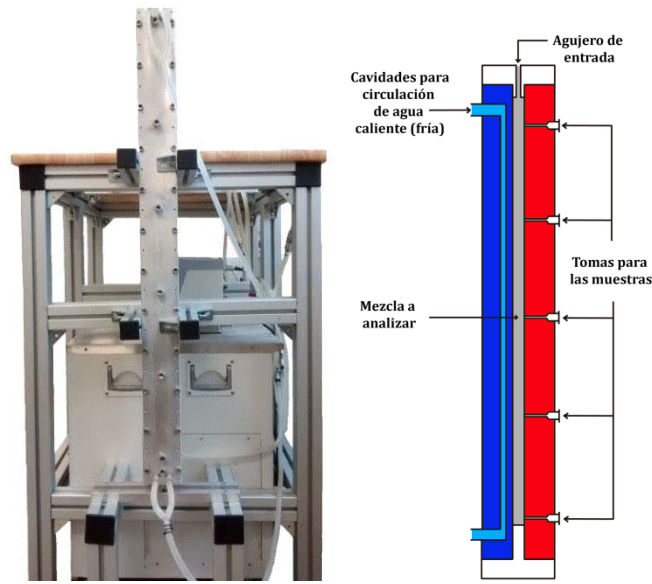


Figura 3. 13. Columna Termogravitacional de configuración plana. a) vista frontal de la columna; b) esquema de las tomas.

El gradiente de temperatura, se genera mediante dos baños termostáticos que tienen una precisión de 0,01°C. Cuando la columna está atemperada correctamente, se introduce la mezcla a analizar. Un factor importante es el tiempo de relajación, es decir, el tiempo que necesita cada mezcla para llegar al estado estacionario. Este tiempo, depende de las propiedades termofísicas, del gradiente aplicado, del coeficiente de difusión molecular y las dimensiones de la columna. El tiempo de equilibrio de la mezcla, se define como 5 veces el tiempo de relajación, tal y como se muestra en la ecuación (3. 16) [23].

$$t_r = \frac{9!L_z^2 \mu^2 D}{(\pi \Delta T g \rho \alpha L_x^3)^2} \quad (3. 16)$$

Cuando la mezcla alcanza el tiempo de equilibrio, se analiza la distribución de la concentración analizando 5 muestras a lo largo de la altura de la columna y se determina el coeficiente de termodifusión.

Mezclas binarias

La separación en mezclas binarias, se puede analizar tanto en base a la variación de la densidad como del índice de refracción en función de la altura de columna en el estado estacionario. Generalmente, se analiza el comportamiento de la densidad (Figura 3. 14), y siempre que el coeficiente de termodifusión es positivo, la variación de la densidad a lo largo de la altura

de la columna es lineal. De modo que, se obtiene la pendiente ($\partial\rho/\partial z$) y conociendo las propiedades termofísicas requeridas, se determina el coeficiente de termodifusión mediante la ecuación (3. 17),

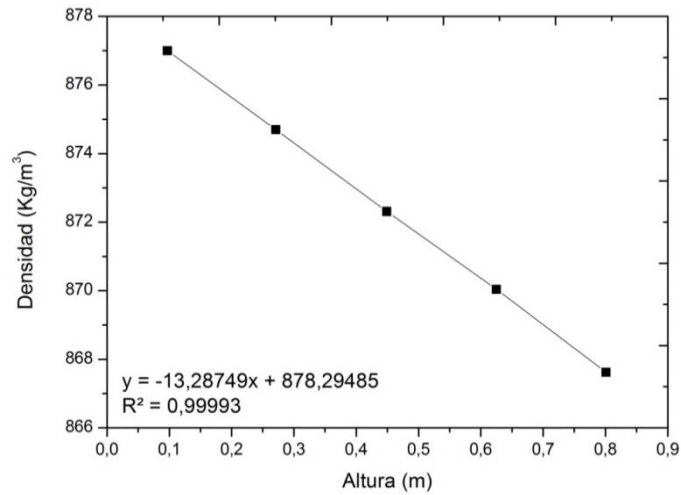


Figura 3. 14. Variación de la densidad en función de la altura de la columna en estado estacionario a 25°C para la mezcla Agua-Etanol al 33.6% de la fracción másica de Agua.

$$D_T = -\frac{L_x^4}{504} \frac{\alpha g}{\beta \mu c_0(1-c_0)} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (3. 17)$$

Mezclas ternarias

Para el caso de las mezclas ternarias bajo el efecto termogravitacional, el procedimiento del ensayo es similar pero es necesario analizar la variación de la densidad y del índice de refracción a la vez (Figura 3. 15). Conociendo ambas propiedades, se determina la concentración de cada muestra extraída y se representa la variación de concentración en función de la altura de la columna. Siempre que la mezcla sea estable, la variación de la concentración tiene un comportamiento lineal a lo largo de la altura de la columna. Así que, se calculan las pendientes de la concentración de cada componente en función de la altura de la columna ($\partial c_i/\partial z$) (Figura 3. 16).

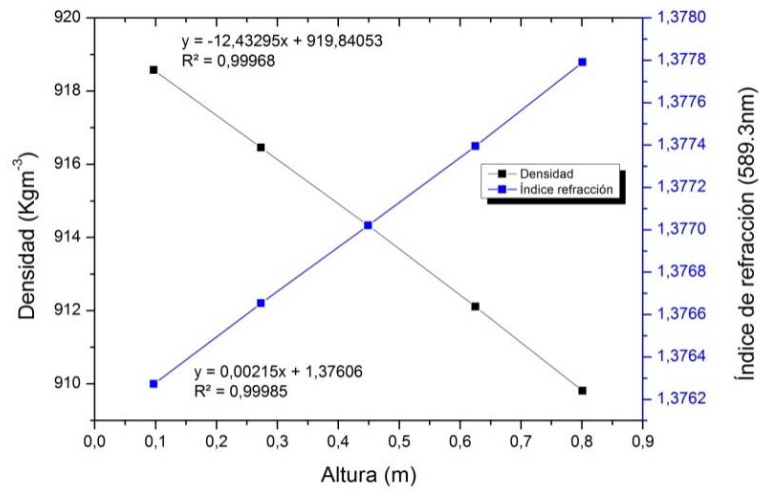


Figura 3. 15. Variación de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna en estado estacionario a 25°C para la mezcla TEG-Agua-Etanol al 15%-25%-60% de la fracción másica.

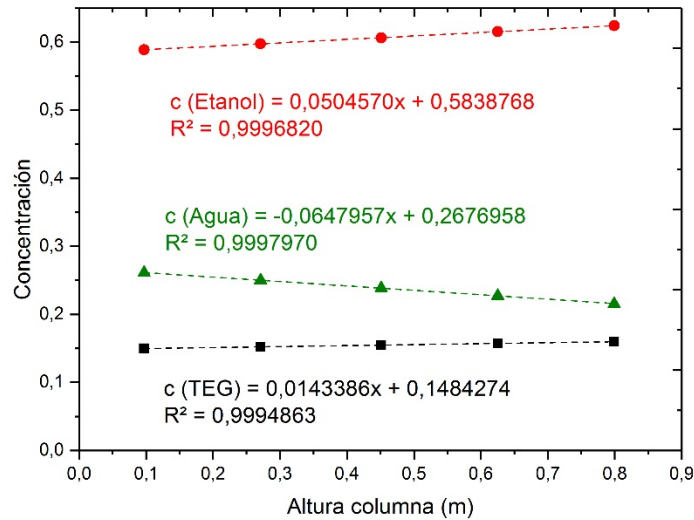


Figura 3. 16. Variación de concentración de los tres componentes de la mezcla ternaria TEG-Agua-Etanol al 15%-25%-60% de fracción másica.

El coeficiente de termodifusión de cada uno de los componentes, se determina mediante la ecuación (3. 18). Donde, $D_{T,i}^i$ es el coeficiente de termodifusión del componente i , c_i es la concentración del componente i y ν es la viscosidad cinemática de la mezcla. En estas mezclas, se determinan los coeficientes de termodifusión del componente más denso (1) y del menos denso (3), mientras que el coeficiente del componente (2) se obtiene de la relación que la suma de los tres coeficientes tiene que ser cero.

$$D'_{T,i} = -\frac{L_x^4}{504} \frac{\alpha g}{\nu} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (3.18)$$

Ventajas y desventajas

La principal ventaja de esta técnica, es que a diferencia de otras técnicas, el coeficiente de termodifusión se determina de forma directa. Además, el efecto de la convección amplifica la separación de la concentración entre los extremos de la columna aumentando así la sensibilidad de la medición. Sin embargo, requiere una gran cantidad de muestra (60ml aprox.). Por otra parte, mediante esta técnica a día de hoy, no se puede determinar el coeficiente de termodifusión negativo debido a la generación de problemas de estabilidad termohidrodinámicas.

3.3 Determinación del coeficiente de Difusión (D)

3.3.1 Técnica de los tubos simétricos deslizantes (SST)

La técnica de los tubos simétricos deslizantes [68] que también ha sido desarrollada en la universidad de Mondragón, se utiliza para determinar el coeficiente de difusión molecular (D). La instalación, está formada por varios conjuntos (Figura 3.17) que están compuestos por dos tubos que se colocan en posición vertical. En cada tubo, se introduce la muestra a analizar con una diferencia de concentración aproximadamente del 5% entre los tubos de arriba y los tubos de abajo. En el caso de los tubos de abajo, se introduce la mezcla más densa y arriba la menos densa para evitar la convección.

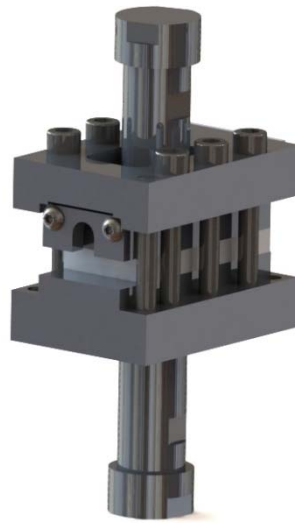


Figura 3. 17. Conjunto de tubos de la técnica (SST).

Estos tubos se deslizan hacia delante y hacia detrás, de modo que pueden estar tanto en posición separada como enfrentada (Figura 3. 18). Para realizar el ensayo, primero se introduce la mezcla cuando los tubos están en la posición separada y se introducen en un baño de uno en uno como se muestra en la Figura 3. 19. Estos conjuntos, se dejan atemperar a 25°C durante dos días aproximadamente para que las mezclas a analizar alcancen la temperatura del experimento. Después, se enfrentan los tubos para que empiece el proceso de difusión. Cada cierto tiempo, un conjunto se cambia a la posición de tubos separados, por lo que el proceso de difusión en ese conjunto se detiene y esto se repite con cada uno de los tubos. De esta forma, al final del ensayo se analiza la variación de la concentración de la mezcla en el tubo inferior y el tubo superior en función del tiempo como se muestra en la Figura 3. 20.

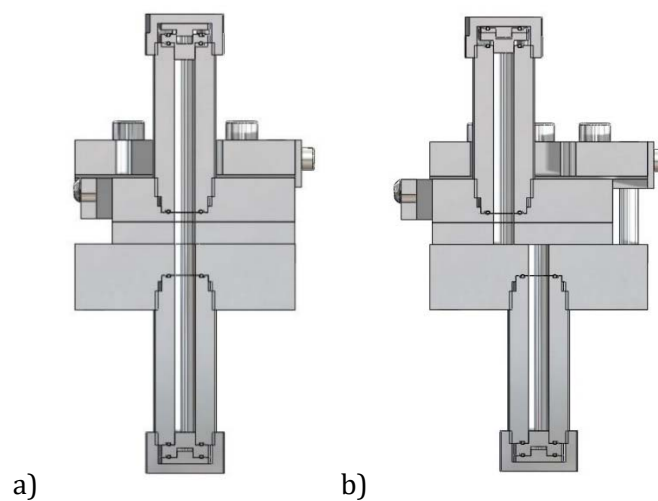


Figura 3. 18. Sección transversal de los tubos; a) Posición de tubos enfrentados; b) Posición de tubos separados.



Figura 3. 19. Baño termostático para la técnica (SST).

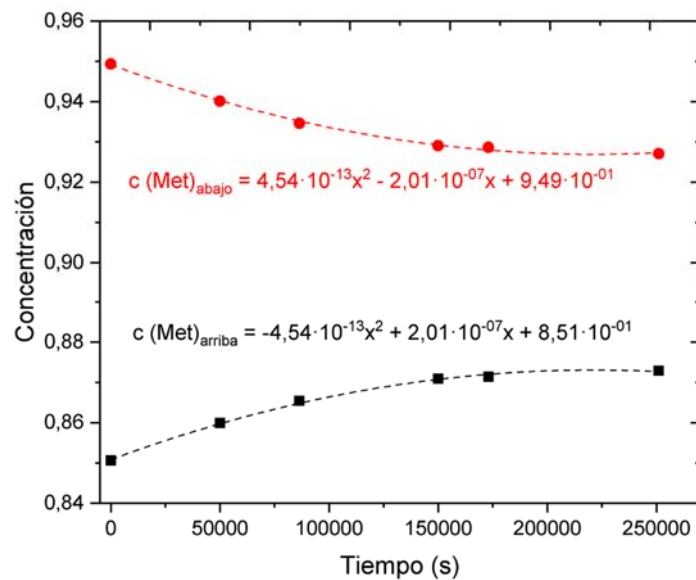


Figura 3. 20. Variación de la concentración en los tubos (Inferior y superior) en función del tiempo para la mezcla Met-Ch al 90% de fracción másica de Met a 25°C.

Mezclas binarias

Cuando se analizan mezclas binarias, es suficiente analizar la densidad de las muestras extraídas de los conjuntos. Así, se determina la variación de concentración en función del tiempo. Para determinar el coeficiente de difusión, dependiendo de si los tiempos de ensayo son largos o cortos, es decir, si el coeficiente de difusión es alto o no, se utilizan diferentes métodos de análisis.

a) Método de análisis para tiempos de ensayos largos

De acuerdo con la ley de Fick y las condiciones de contorno definidas en [68], el perfil de concentración a lo largo de los tubos se obtiene mediante la siguiente ecuación,

$$c(z,t) = \frac{c_0^{\text{inf}} + c_0^{\text{sup}}}{2} - \frac{2(c_0^{\text{sup}} - c_0^{\text{inf}})}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \sin\left(\frac{m\pi}{2}\right) \cos\left(\frac{m\pi z}{2L}\right) \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{4L^2} Dt\right) \quad (3.19)$$

La concentración media de los tubos superiores e inferiores, se determina mediante las dos siguientes ecuaciones,

$$c^{\text{inf}} \Big|_m(t) - \frac{c_i^{\text{inf}} + c_i^{\text{sup}}}{2} = \frac{4}{\pi^2} (c_i^{\text{inf}} - c_i^{\text{sup}}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{n+1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2}{L^2} Dt}}{(2n+1)^2} \quad (3.20)$$

$$c^{\text{sup}} \Big|_m(t) - \frac{c_i^{\text{inf}} + c_i^{\text{sup}}}{2} = \frac{4}{\pi^2} (c_i^{\text{sup}} - c_i^{\text{inf}}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{n+1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2}{L^2} Dt}}{(2n+1)^2} \quad (3.21)$$

Siendo, $c^{\text{inf}} \Big|_m(t)$ y $c^{\text{sup}} \Big|_m(t)$ las concentraciones medias del componente más denso en el tubo inferior y superior en función del tiempo, c_i^{inf} y c_i^{sup} las concentraciones iniciales del componente más denso del tubo inferior y superior respectivamente, D el coeficiente de difusión y L la longitud del tubo. Estas expresiones se resuelven mediante mínimos cuadrados utilizando el programa *Matlab*, donde el número de términos de $n=1000$ y se realizan 100 iteraciones del ajuste ya que se ha verificado que es suficiente para determinar la concentración de forma precisa.

Mediante la ecuación (3.20) se determina el coeficiente de difusión del tubo inferior y mediante la ecuación (3.21) del tubo superior. Ambos coeficientes tienen que ser iguales ya que la concentración varía de forma simétrica.

b) Método de análisis para tiempos de ensayos cortos

En el trabajo [42], se detalla el desarrollo del nuevo método de análisis para las mezclas binarias. Este desarrollo, parte de la segunda ley de Fick para tiempos cortos. El procedimiento experimental es el mismo, cuando se separan todos los tubos se analiza la variación de la concentración en función del tiempo. Como esta variación no es lineal, se representa en función de la raíz cuadrada del tiempo y se obtiene una regresión lineal (Figura 3.21).

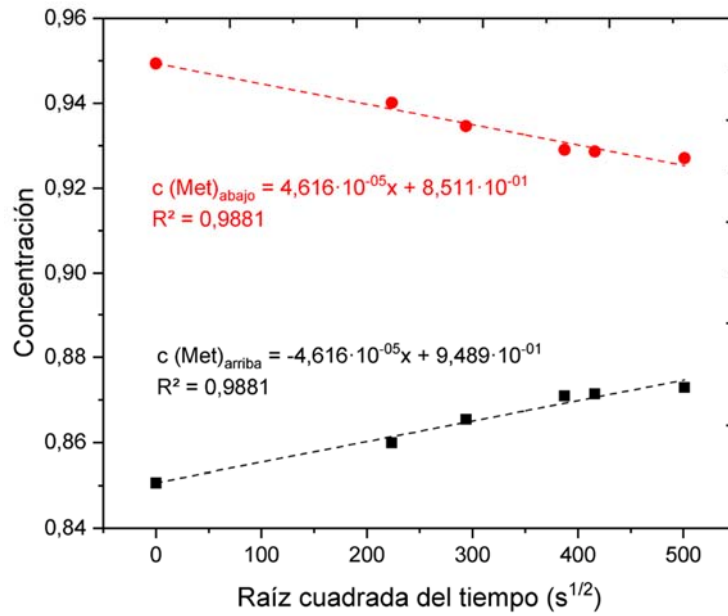


Figura 3. 21. Variación de la concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo para la mezcla binaria Met-Ch al 90% de fracción másica de Tolueno a 25°C.

Una vez de obtener la pendiente de esta recta, el coeficiente de difusión molecular se determina mediante la ecuación (3. 22),

$$S = \frac{(c^{\text{inf}} - c^{\text{sup}})}{H} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (3. 22)$$

Donde, S es la pendiente de la recta, H es la altura de los tubos, c^{inf} y c^{sup} son las concentraciones medias del tubo inferior y superior respectivamente y D el coeficiente de difusión que se quiere determinar.

La ecuación (3. 22), sirve hasta el momento en el que la difusión llega a 2/3 de los extremos de los tubos. Cuando supera este límite, la ecuación basada en el *error function* (3. 23), no representa fielmente el perfil de concentración como lo hace la ecuación (3. 19). La Figura 3. 22, muestra que a partir de cierto tiempo los perfiles de concentración no coinciden.

$$c(z, t) = c_0^{\text{sup}} + \frac{c_0^{\text{inf}} - c_0^{\text{sup}}}{2} \text{erfc}(\eta) \quad (3. 23)$$

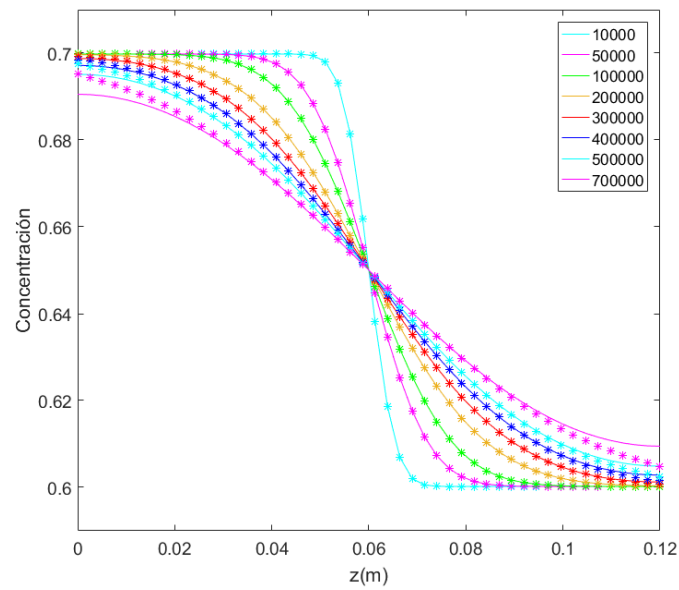


Figura 3. 22. Perfil de concentración a lo largo de los tubos, para la mezcla binaria Tol-Met al 65%, obtenido mediante la ecuación (3. 19) (-) y mediante la ecuación basada en el error función (3. 23) (*) a diferentes tiempos (segundos).

Mezclas ternarias

En el caso de las mezclas ternarias, es imprescindible analizar la densidad y el índice de refracción para determinar las concentraciones de los componentes. Para determinar los coeficientes de difusión puros y cruzados se ha utilizado únicamente el método para tiempos cortos, a saber, que no se ha podido lograr una solución analítica para tiempos largos. A diferencia de las mezclas binarias, en este caso se requieren determinar cuatro coeficientes de difusión que forman parte de la matriz de difusión. Los valores propios de la matriz de difusión se determinan con la siguiente expresión (3. 24).

$$\hat{D}_1 = \frac{D_{11} + D_{22} - \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}}}{2}$$

$$\hat{D}_2 = \frac{D_{11} + D_{22} + \sqrt{(D_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}}}{2} \quad (3. 24)$$

En el trabajo [42], se detalla el método de análisis para tiempos cortos y las condiciones de contorno para determinar los coeficientes de difusión de las mezclas ternarias. Las ecuaciones (3. 25), expresan la concentración de los componentes 1 y 2:

$$c_1(z,t) = A \operatorname{erfc}(\lambda_1) + B \operatorname{erfc}(\lambda_2) + c_{0,1}^{\text{sup}},$$

$$c_2(z,t) = A \left(\frac{1 - D_{11} \alpha_1^2}{D_{12} \alpha_1^2} \right) \operatorname{erfc}(\lambda_1) + B \left(\frac{1 - D_{11} \alpha_2^2}{D_{12} \alpha_2^2} \right) \operatorname{erfc}(\lambda_2) + c_{0,2}^{\text{sup}}, \quad (3.25)$$

Donde, A , B , α_1 y α_2 son:

$$A = \frac{D_{12} \alpha_1^2 \alpha_2^2 (w_{i2}^{\text{bot}} - w_{i2}^{\text{up}}) - \alpha_1^2 (w_{i1}^{\text{bot}} - w_{i1}^{\text{up}}) (1 - D_{11} \alpha_2^2)}{2(\alpha_2^2 - \alpha_1^2)}, \quad (3.26)$$

$$B = \frac{D_{12} \alpha_1^2 \alpha_2^2 (w_{i2}^{\text{bot}} - w_{i2}^{\text{up}}) - \alpha_2^2 (w_{i1}^{\text{bot}} - w_{i1}^{\text{up}}) (1 - D_{11} \alpha_1^2)}{2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)}, \quad (3.27)$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{-(D_{11} + D_{22}) - \sqrt{(D_{11} + D_{22})^2 + 4(D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22})}}{2(D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22})}} \quad (3.28)$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{-(D_{11} + D_{22}) + \sqrt{(D_{11} + D_{22})^2 + 4(D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22})}}{2(D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22})}} \quad (3.29)$$

Como en el caso de las mezclas binarias, la variación de la concentración de cada componente se representa en función de la raíz cuadrada del tiempo para lograr una función lineal (Figura 3. 23).

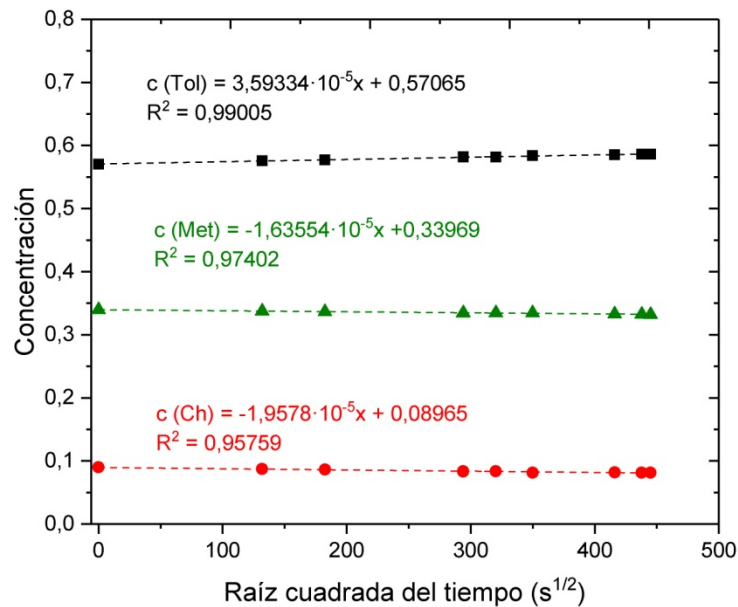


Figura 3. 23. Variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 62%-31%-7% de fracción másica a 25°C.

De modo que las pendientes de los ajustes se escriben de la siguiente forma,

$$S_1 = \frac{2}{L\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{\alpha_1} + \frac{B}{\alpha_2} \right)$$

$$S_2 = \frac{2}{L\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{\alpha_1} \left(\frac{1 - D_{11} \alpha_1^2}{D_{12} \alpha_1^2} \right) + \frac{B}{\alpha_2} \left(\frac{1 - D_{11} \alpha_2^2}{D_{12} \alpha_2^2} \right) \right) \quad (3.30)$$

Para determinar los coeficientes de difusión en mezclas ternarias, es necesario realizar dos ensayos con diferentes concentraciones iniciales. Así, se obtienen cuatro ecuaciones para determinar los cuatro coeficientes de difusión.

Ventajas y desventajas

La técnica de los tubos simétricos deslizantes, permite determinar los coeficientes de difusión de forma directa tanto en mezclas binarias como ternarias. Sin embargo, la duración de cada ensayo es elevado (1 semana y media aprox.) y cabe destacar que para cada mezcla ternaria hacen falta dos ensayos. Por lo que se necesita más tiempo para determinar los coeficientes de difusión.

3.4 Determinación del coeficiente Soret (S_T)

3.4.1 Técnica Optical Beam Deflection (OBD)

La técnica *Optical Beam Deflection* (OBD) [48] desarrollada en el laboratorio del Prof. Köhler, se basa en la deflexión del rayo del láser que pasa a través de una célula de termodifusión. Está equipado, con un láser de He-Ne de 637 nm de longitud de onda, una célula de difusión, donde se introduce la muestra a analizar y una cámara que detecta la deflexión del rayo láser tal y como se puede ver en la Figura 3. 24.

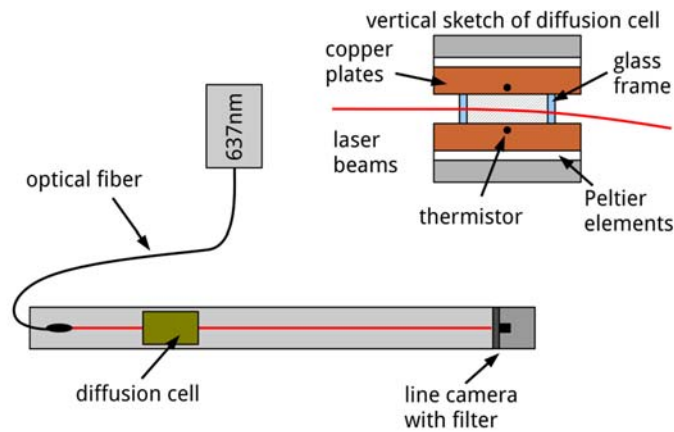


Figura 3. 24. Esquema de la técnica (OBD).

La célula de difusión (Figura 3. 25), está formada por un marco de cristal que se encuentra entre dos placas finas de teflón que permiten conseguir la estanqueidad. Estas a su vez, están entre dos placas de cobre que se pueden calentar o enfriar independientemente mediante elementos Peltier.

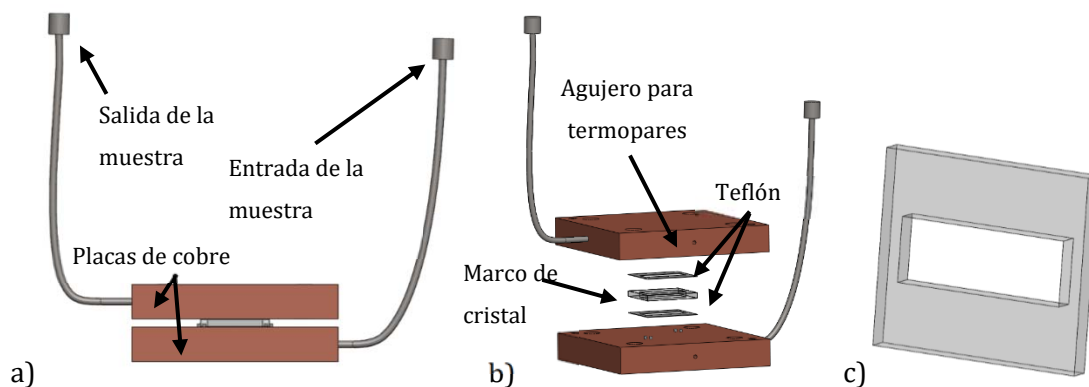


Figura 3. 25. Célula de la instalación OBD; a) Vista frontal de la célula; b) Explosión de la célula; c) Marco de cristal de la célula.

Debido al gradiente de temperatura que se aplica en la célula, los componentes de la mezcla se separan generando un gradiente de concentración vertical. Como consecuencia de estos dos gradientes, el índice de refracción sufre una variación a lo largo de la altura de la célula que se mide mediante la cámara CCD.

Mezclas binarias

La variación de concentración en mezclas binarias se describe mediante la ecuación (3. 31), el rayo del láser sufre una desviación vertical (ver ecuación (3. 32)),

$$\frac{dn}{dz} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} \frac{dT}{dz} + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{dc}{dz} \quad (3.31)$$

$$\delta z = l \left\langle \frac{dn}{dz} \right\rangle \left(\frac{l}{2n} + \frac{l_w}{n_w} + \frac{l_d}{n_{air}} \right) \quad (3.32)$$

Donde, l es el espesor del marco del cristal, $l_d = 1,32m$ es la distancia del rayo láser desde la célula hasta la cámara, $\langle dn/dz \rangle$ es la media del gradiente del índice de refracción y los términos n_{air} y l_w/n_w son una pequeña corrección de las ventanas de vidrio.

Durante el ensayo se analiza la desviación del rayo del láser hasta que la mezcla llega al estado estacionario. Al final, de acuerdo con la ecuación (3.33), se determina el coeficiente Soret de forma directa. Los coeficientes de termodifusión y difusión se determinan con las ecuaciones (3.34) y (3.35) mediante soluciones numéricas, intentando aproximarse lo máximo posible a la señal obtenida durante el ensayo.

$$S_T = \frac{\Delta c}{c(1-c)} \frac{1}{\Delta T} \quad (3.33)$$

$$\partial_t T = D_{th} \nabla^2 T \quad (3.34)$$

$$\partial_t c = D \nabla^2 c + D_T c(1-c) \nabla^2 T \quad (3.35)$$

Mezclas ternarias

Si la mezcla a analizar es una mezcla ternaria, es necesario tener un segundo láser de diferente longitud de onda para lograr determinar la segunda concentración de forma independiente, tal y como se aprecia en la Figura 3.26. La longitud de onda de este último láser es de 405 nm entre otras cosas porque la luz es visible y así, es más fácil la alineación de esta. Cada láser, sufre una desviación diferente en función de su longitud de onda y se mide en la cámara alternando los dos láseres.

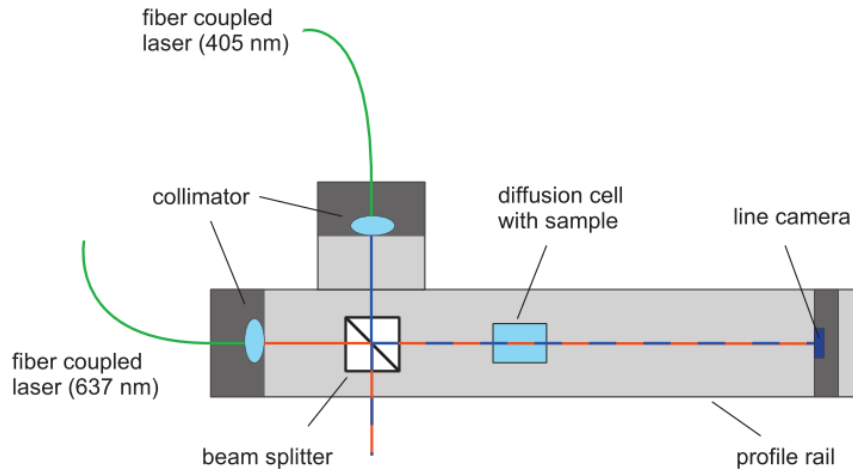


Figura 3. 26. Esquema de la instalación OBD de dos longitudes de onda [41].

La variación del índice de refracción en el caso de las mezclas ternarias se describe mediante la ecuación (3. 36). Sin embargo, la desviación del haz es la misma que se describe en la ecuación (3. 32). Estas ecuaciones se mantienen para cada longitud de onda.

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n}{\partial c_1} \right) \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right) \frac{\partial c_2}{\partial z} \quad (3. 36)$$

El coeficiente de D_T se determina ajustando un modelo numérico a la señal que se mide durante el ensayo (ecuación (3. 37)). Cuando la mezcla alcanza el estado estacionario, se determina el coeficiente S_T (ecuación (3. 38)).

$$\langle D_T' \rangle = \sum_{i=1}^{N-1} D_{T,i}' \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right) \left[\sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right) \right]^{-1} \quad (3. 37)$$

$$\frac{\partial c_l^\infty}{\partial z} = -S_{T,l}' \frac{\partial T}{\partial z}, \quad l = 1, 2, \quad (3. 38)$$

Ventajas y desventajas

Esta técnica permite realizar los ensayos en un tiempo relativamente corto comparando con el resto de las técnicas (menos de 1 día) y además analiza la fase transitoria, aunque solo en el punto por donde pasa el haz del láser. Otra de las ventajas es que no requiere gran cantidad de muestra (2ml aprox.). Como desventaja, cabe destacar que los coeficientes de difusión y termodifusión se determinan mediante soluciones numéricas y no de forma directa.

3.4.2 Técnica Optical Digital Interferometry (ODI)

La técnica *Optical Digital Interferometry* (ODI) [34] desarrollada en el laboratorio de la Prof. Shevtsova permite determinar los coeficientes de Soret (S_T) y de Difusión (D). Para analizar las mezclas requeridas, se utiliza una célula de material “fused silica” con los laterales transparentes y un volumen de $(22 \times 22 \times 6,3) \text{ mm}^3$. La altura es $H= 6,3\text{mm}$ y el espesor de las paredes es de $2,0 \text{ mm}$, de modo que la trayectoria que hace el láser a través del fluido es de 18 mm . Esta célula, está entre dos placas de cobre, que a su vez, están entre dos bloques de acero, por los que pasa agua atemperada. Dichos bloques, están unidos a elementos Peltier que atemperan las placas de cobre mediante los controles PID (ver en la Figura 3. 27 a). Cada placa de cobre, tiene un orificio para insertar los termopares y medir la temperatura de las placas en todo momento. Además, tienen otro orificio para el llenado de la muestra y su posterior limpieza.

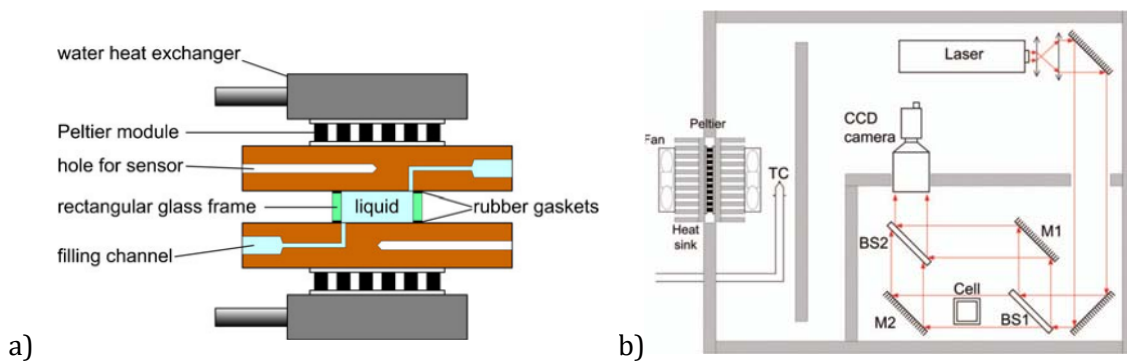


Figura 3. 27. Dispositivo ODI a) Corte de la célula; b) Esquema de la técnica ODI [34].

El método de análisis que se utiliza para determinar las propiedades de transporte, es puramente óptico y para ello se emplea el interferómetro de *Mach-Zehnder* tal y como se puede apreciar en la Figura 3. 27 b. En esta instalación, se utiliza un láser de He-Ne de $632,8\text{nm}$ de longitud de onda que se expande para capturar toda el área de la célula y después se colima para que los haces de la luz sean paralelos. Seguido, este haz colimado se divide en dos haces de igual intensidad mediante el *beam splitter* (BS1) y uno de estos haces pasa a través de la célula mientras que el otro haz hace de referencia. Los dos haces, se dirigen cada uno a un espejo (M1 y M2) que los dirige a su vez al segundo *beam splitter* (BS2) creando un patrón de interferencia. Al final del recorrido se encuentra una cámara CCD que graba este patrón de interferencia.

Toda la instalación, está cubierta mediante placas de espuma para aislarla de posibles cambios de temperatura y conseguir mejor estabilidad en el interferómetro. Además, esta caja está equipada con un sistema de aire continuo, que enfría o calienta según convenga mediante elementos Peltier que se controlan con los controladores PID. De este modo se consigue mantener la temperatura de la instalación con una precisión de $\pm 0,1\text{K}$.

Para generar la separación de concentración, se calienta la placa de cobre de arriba y se enfría la placa de cobre de abajo, de este modo se crea una distribución de temperatura y de concentración vertical en la célula, lo que provoca la variación del índice de refracción.

Mezclas binarias

Esta técnica, permite analizar la separación de concentración (Δc) entre puntos arbitrarios y además reproduce el campo de concentración en toda la sección transversal de dos dimensiones. Para una longitud de onda (λ) dada, la variación del índice de refracción $n(x, z)$ depende tanto de la distribución de la temperatura como de la distribución de concentración (ver ecuación (3. 39)) [34],

$$\Delta n(x, z) = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0, C_0, \lambda} \Delta T(x, z) + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T_0, C_0, \lambda} \Delta c(x, z) = \Delta n_T + \Delta n_C \quad (3. 39)$$

Donde, $\Delta T(x, z)$ y $\Delta c(x, z)$ son la diferencia de la temperatura y de la concentración en la posición (x, z) . A su vez, la variación del índice de refracción Δn , está relacionada con la diferencia de fase $\Delta \varphi$ que se mide mediante el interferómetro (ver ecuación (3. 40)). Siendo, L el recorrido del láser en el líquido.

$$\Delta n(x, z) = n(x, z) - n(x_0, z_0) = \frac{\lambda}{2\pi L} \Delta \varphi(x, z) \quad (3. 40)$$

En todo momento se recogen los datos y se determina la distribución de la concentración bajo el efecto de la termodifusión. La ecuación de la termodifusión para el caso no convectivo se describe de la siguiente manera (ver ecuación (3. 41)),

$$c(z, t) = c_0 + c_0(1 - c_0)S_T \Delta T \left[\frac{1}{2} - \frac{z}{H} - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^2} \cos\left(\frac{n\pi z}{H}\right) \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau_r}\right) \right] \quad (3. 41)$$

Donde, $\tau_r = H^2/\pi^2 D$ es el tiempo de relajación, D es el coeficiente de Difusión, S_T es el coeficiente de Soret y H es la altura de la célula. El signo del primer término, depende del componente que se toma como referencia, en el caso del componente más denso es positivo. En esta ecuación hay dos parámetros S_T y τ_r que se desconoce su magnitud. El cálculo de estos valores, consiste en comparar los datos de las mediciones de la concentración con los valores obtenidos mediante la ecuación (3. 41), utilizando unos valores sugeridos de S_T y τ_r .

La separación de concentración de la mezcla se describe como, $\Delta c(t) = c(z = H, t) - c(z = 0, t)$ (ver ecuación (3. 42))

$$\Delta c(t) = -c_0(1 - c_0)S_T \Delta T \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{t}{\tau_r}\right) \right] \quad (3. 42)$$

Y el coeficiente Soret se determina mediante la ecuación (3. 43) una vez que la mezcla llega a su estado estacionario. Siendo c_0 la fracción másica del componente más denso de la mezcla.

$$\Delta c(t \rightarrow \infty) = -c_0(1 - c_0)S_T \Delta T \quad (3. 43)$$

Mezclas ternarias

En el caso de las mezclas ternarias [46], se determinan los parámetros Δn^{st} (la diferencia del índice de refracción en estado estacionario) y D_{eff} (coeficiente de difusión efectivo) mediante un ajuste con la ecuación (3. 44) para las dos longitudes de onda. Los ajustes de los dos conjuntos de datos para cada láser (670 nm y 935 nm), se realiza de forma independiente, proporcionando así, los valores de $\Delta n_{670\text{nm}}^{st}$ y $\Delta n_{935\text{nm}}^{st}$.

$$n'(z, t) = \Delta n^{st} f(z, t, D_{\text{eff}}) \quad (3. 44)$$

Donde $f(z, t, D)$, es la función que presenta la solución del problema de la difusión inicial y las condiciones de contorno de Soret de célula para el caso de una mezcla binaria. La expresión de esta función es,

$$f(z, t, D) = \frac{1}{2} - \frac{z}{H} - \frac{4}{\pi^2} \sum_{k, \text{odd}} \frac{1}{k^2} \cos\left(\frac{k\pi z}{H}\right) \exp\left(-\frac{k^2 \pi^2}{H^2} Dt\right) \quad (3. 45)$$

Las variaciones del índice de refracción, permiten determinar la variación de concentración de cada componente resolviendo el sistema de las ecuaciones lineales,

$$\begin{pmatrix} \Delta n_1^{st} \\ \Delta n_2^{st} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_1}\right) & \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_2}\right) \\ \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_1}\right) & \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_2}\right) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Delta c_1^{st} \\ \Delta c_2^{st} \end{pmatrix} = [A] \begin{pmatrix} \Delta c_1^{st} \\ \Delta c_2^{st} \end{pmatrix} \quad (3. 46)$$

Cuando la mezcla llega al estado estacionario, el coeficiente S_T de cada componente se determina mediante la matriz de los factores de contraste,

$$\begin{pmatrix} S'_{T,1} \\ S'_{T,2} \end{pmatrix} = -\frac{1}{\Delta T} [A]^{-1} \begin{pmatrix} \Delta n_1^{st} \\ \Delta n_2^{st} \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

Ventajas y desventajas

Al igual que la técnica OBD, esta técnica determina el coeficiente Soret de forma directa. Además, esta técnica permite analizar el régimen transitorio en toda la sección de la célula. Como desventaja, cabe destacar que la determinación del coeficiente Soret mediante esta técnica se basa en el proceso de la separación en un régimen no convectivo, por lo tanto, esta técnica está limitada solo para las mezclas donde el coeficiente Soret es positivo.

3.4.3 Selected optical diagnostic instrument (SODI)

La técnica *Selected Optical Diagnostic Instrument* (SODI) [47], es la técnica que se utiliza hoy en día en la Estación Espacial Internacional (ISS) para la determinación de los coeficientes de difusión, termodifusión y Soret en condiciones de microgravedad. La determinación de estos coeficientes de transporte en mezclas ternarias, es más complicada en comparación a las mezclas binarias. De hecho, cuando se empezaron a analizar las mezclas ternarias, existían diferentes trabajos [38]–[41] donde los resultados no solo diferían en magnitud, sino también en el signo. Las medidas en la ISS, ofrecen un entorno ideal en condiciones de microgravedad, de modo que, se empezó a medir estos coeficientes mediante la técnica SODI para intentar solventar los problemas que había.

Este dispositivo se basa en el interferómetro Mach-Zehnder de dos láseres de 670 nm y 935 nm de longitudes de onda. La instalación está formada por dos puentes ópticos, uno móvil y el otro fijo que se ven en la Figura 3. 28a. El puente fijo, que tiene solo un láser, analiza la celda que contiene la mezcla binaria de referencia, mientras que la móvil que tiene dos láseres, pasa por las cinco celdas que contienen diferentes mezclas ternarias. Cada puente, tiene dos zonas principales como se ve en la Figura 3. 28 b, la zona de iluminación y la zona de recogida de imágenes. Al igual que en la técnica ODI, uno de los rayos del interferómetro Mach-Zehnder pasa a través de las celdas y el otro hace de referencia. Al final del recorrido, cuando los dos rayos se unen en el *beam splitter*, se crean unas franjas de interferencias que se recogen mediante la cámara CCD.

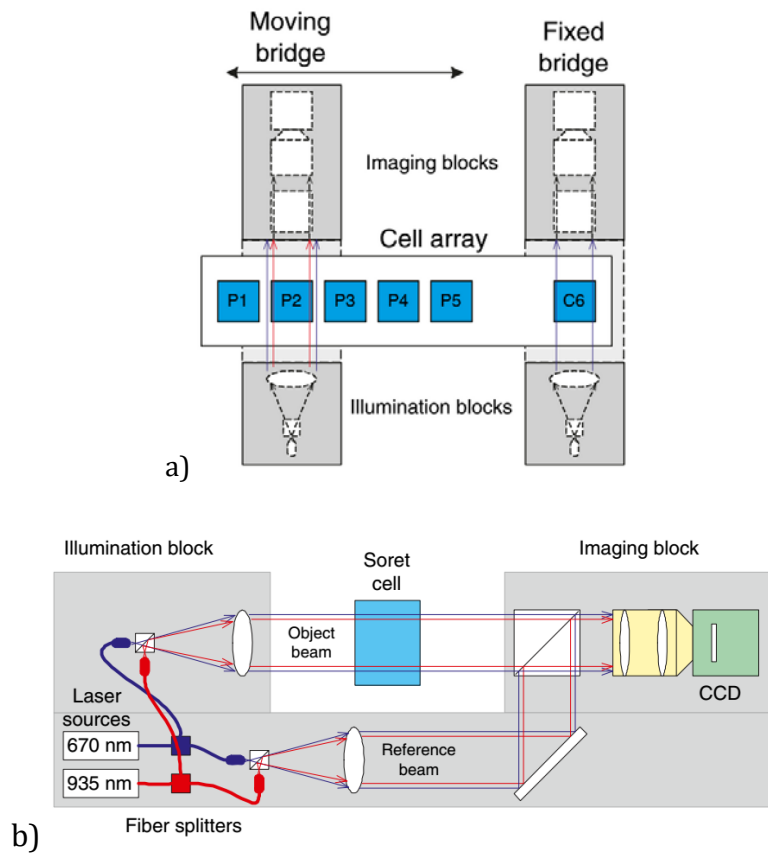


Figura 3. 28. Esquema de la instalación SODI; a) Vista superior de los puentes ópticos y la matriz de células; b) Vista lateral del puente móvil [47].

La célula, está compuesta por un marco de cristal de 10 x 10 mm de cavidad. Este marco está entre dos bloques de cobre chapados en níquel como se muestra en la (Figura 3. 29). La distancia entre los bloques es de $H=5,0$ mm, con lo que el volumen de fluido para el experimento es de $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$. Se deja un volumen adicional de la muestra y se cierra con una membrana flexible que permite compensar la expansión térmica del fluido desde el llenado hasta el experimento.

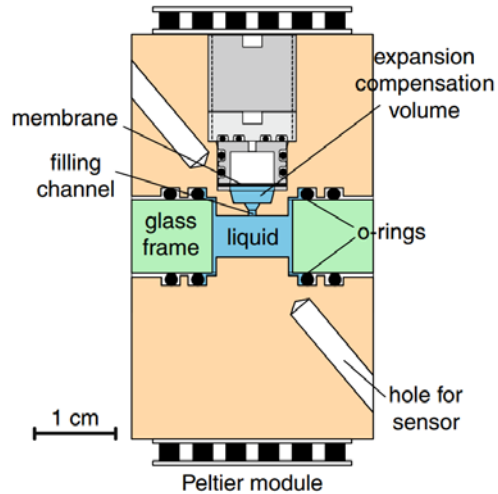


Figura 3. 29. Corte de la célula SODI [47].

Cada uno de los bloques se calienta y se enfría independientemente mediante elementos Peltier con un control PID y se introducen termopares para comprobar la temperatura de la célula en todo momento. La resolución de la imagen del sistema es en torno a 150 pixels/mm.

Para extraer los datos del interferómetro y analizar el desplazamiento de fase, se aprovecha la longitud de onda entre el haz de referencia y el haz que pasa a través de la célula. De este modo, usando 5 imágenes desplazados con el paso de $\pi/2$, se puede calcular la fase para cada pixel con la siguiente ecuación (3. 48), siendo $I_i(x, z)$ la intensidad en cada punto,

$$\varphi(x, y) = \frac{2[I_2(x, y) - I_4(x, y)]}{2I_3(x, y) - I_1(x, y) - I_5(x, y)} \quad (3. 48)$$

Ventajas y desventajas

Así como las técnicas basadas en sistemas de medición ópticas, esta técnica permite determinar los coeficientes de transporte sin la necesidad de extracción. Además, permite analizar el régimen transitorio en todo el gap de la célula. Sin embargo, los valores de los coeficientes de difusión y termodifusión se determinan mediante ajustes y no de forma directa.

4

MEZCLAS BINARIAS

Los coeficientes de Soret, de Termodifusión y Difusión Molecular de las mezclas binarias, han sido ampliamente analizados tal y como se ha mencionado al principio de esta memoria [22], [24], [63], [68]–[81]. En los procesos naturales e industriales, las mezclas están formadas por más de dos componentes, y por eso, a día de hoy el interés está centrado en el estudio de las mezclas multicomponentes. No obstante, es esencial seguir analizando las mezclas binarias para entender el comportamiento y los mecanismos de transporte en las mezclas multicomponentes. De hecho, se han desarrollado nuevas correlaciones [49], [82] que permiten determinar los coeficientes de termodifusión de cualquier concentración ternaria a partir de sus binarios correspondientes. Dado que los experimentos de mezclas ternarias son mucho más complicados y propensos a errores que las mediciones en mezclas binarias, resulta de gran ayuda analizar los límites de las mezclas ternarias en las líneas de composición binarias. Por ello, recientemente, se ha publicado dicho estudio sobre las tres mezclas binarias de la primera fase DCMIX 1 compuesta por THN-IBB-C12 a lo largo de su rango de concentraciones [48]. Las mediciones de los sistemas binarias, podrían incluso ser extrapolados para predecir los coeficientes correspondientes en mezclas ternarias.

El estudio de las mezclas binarias es la base para comprender el comportamiento de los fenómenos de transporte en mezclas ternarias, de hecho, para todas las mezclas ternarias analizadas en esta tesis doctoral, siempre se han estudiado sus mezclas binarias correspondientes. En este capítulo, se muestran los resultados de las seis mezclas binarias correspondientes a las fases DCMIX2 (Tol-Met-Ch) y DCMIX3 (TEG-Agua-Etanol) que se pueden ver en la Tabla 4. 1. Este estudio, permite cumplir con los objetivos del proyecto DCMIX de determinarlos coeficientes Soret, de Termodifusión y de Difusión Molecular de diferentes mezclas.

Tabla 4. 1. Composición en fracción másica de las mezclas binarias analizadas de las fases DCMIX2 y DCMIX3 compuestas por (Tol-Met-Ch) y (TEG-Agua-Etanol).

Sistema (c_1 - c_2)		c_1
DCMIX2	Tol-Met	0.135/0.189/0.336/0.552/0.65/0.908
	Tol-Ch	0.2/0.4/0.5/0.6/0.8
	Met-Ch	0.03/0.70/0.75/0.80/0.85/0.9
DCMIX3	Agua-Etanol	0.0563/0.1032/0.15/0.24/0.3125/0.336/0.4079/0.50
	TEG-Agua	0.05/0.10/0.20/0.30
	TEG-Etanol	0.10/0.90

4.1 Mezclas compuestas por Tol-Met-Ch

Este sistema, se caracteriza por el amplio rango de concentraciones donde los componentes no se mezclan entre sí (Figura 4. 1). Además, el coeficiente Soret es negativo para la mayoría de las concentraciones, y resulta interesante para el análisis experimental, teórico y numérico debido a las inestabilidades termohidrodinámicas que se puedan crear al aplicar un gradiente de temperatura. Por estos principales motivos, estas mezclas se denominan como mezclas críticas y se decidió analizarlas en la segunda fase del proyecto DCMIX.

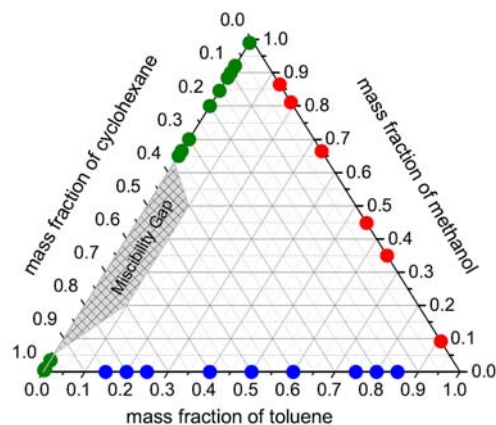


Figura 4. 1. Triángulo de la mezcla Tol-Met-Ch. Los símbolos representan las concentraciones máxicas analizadas de las tres mezclas binarias correspondientes, en rojo (Tol-Met), en azul (Tol-Ch) y en verde (Met-Ch).

El estudio de estas mezclas binarias, se ha realizado en colaboración con dos grupos internacionales. El grupo del Prof. Köhler de *Universität Bayreuth* de Alemania y el grupo de la Prof. Shevtsova de Microgravity Research Center (MRC) de *Université Libre de Bruxelles*. En este contexto, se ha propuesto que sea un único experimentador (Dña. Estela Lapeira) bajo la dirección del responsable de cada uno de los grupos colaboradores quien realiza los análisis correspondientes en los tres laboratorios utilizando las técnicas TGC, SST, OBD y ODI. Para determinar los coeficientes de Soret, de Termodifusión y de Difusión Molecular, dependiendo de las técnicas que se utilicen es necesario determinar ciertas propiedades. En el caso de la técnica TGC, por ejemplo, es necesario determinar las propiedades termofísicas como la densidad, la expansión térmica, la expansión másica y la viscosidad para calcular el coeficiente de termodifusión. Las técnicas OBD y ODI, están basadas en el análisis puramente óptico. Por esta razón, es imprescindible conocer las propiedades ópticas como el índice de refracción y los factores de contraste $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ y $(\partial n/\partial T)_{p,c}$. Conjuntamente, estas propiedades también son de alto interés y necesarias para otros grupos que enfocan su estudio desde el punto vista teórico y/o numérico.

4.1.1 Propiedades termofísicas

La Tabla 4. 2 recoge todas las propiedades termofísicas que se han determinado para las mezclas binarias compuestas por Tol-Met, Tol-Ch y Met-Ch. Todas estas propiedades, se han determinado en el laboratorio de mecánica de fluidos de la universidad de Mondragón.

Tabla 4. 2. Propiedades termofísicas de las mezclas binarias correspondientes a Tol-Met-Ch a 25°C, donde c_1 es la concentración másica.

<i>Sistema</i> ($c_1 - c_2$)	c_1	ρ (Kg/m ³)	$\alpha \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)	$\beta \times 10^{-2}$	$\mu \times 10^{-3}$ (Pa s)	
Tol-Met	0.000	786.608	1.199		0.544	
	0.135	796.498	1.194	9.26	0.557	
	0.189	800.495	1.189	9.23	0.562	
	0.336	811.444	1.181	9.16	0.572	
	0.552	827.632	1.160	9.10	0.578	
	0.650	835.055	1.150	9.09	0.571	
	0.908	854.772	1.113	9.09	0.545	
	1.000	862.179	1.082		0.552	
Tol-Ch	0.00	773.852	1.220		0.893	
	0.20	787.146	1.198	9.16	0.727	
	0.40	802.661	1.168	10.40	0.632	
	0.50	811.274	1.154	10.96	0.602	
	0.60	820.385	1.139	11.52	0.578	
	0.80	840.222	1.109	12.39	0.557	
	1.00	862.179	1.082		0.552	
	Met-Ch	0.00	773.852	1.220		0.893
0.03		772.648	1.245	-3.21	0.842	
			<i>Rango no miscible</i>			
0.70		775.559	1.241	3.04	0.595	
0.75		776.882	1.234	3.64	0.585	
0.80		778.455	1.226	4.27	0.572	
0.85		780.192	1.220	4.75	0.565	
0.90		782.195	1.216	5.35	0.556	
1.00		786.608	1.199		0.544	

Uno de los propósitos de este estudio ha sido caracterizar las tres mezclas binarias y comparar los resultados con los datos de la literatura (Tabla 4. 3). Los datos proporcionados por diversos autores no son del todo fiables en algunos casos. Por lo tanto, primero se han preseleccionado los datos más fiables y se han establecido unas correlaciones comparativas entre nuestros resultados experimentales y los de la bibliografía.

Tabla 4. 3. Referencias bibliográficas en lo que se refiere a la densidad, viscosidad dinámica y expansión térmica a 25°C.

Sistema		ρ	μ	α
Tol-Met	Todos las referencias	[83]–[87]	[83], [85], [86], [88], [89]	[83]
	Ref. Seleccionados	[84], [86]	[86], [88]	...
Tol-Ch	Todos las referencias	[90]–[94]	[92], [93], [95]	[90], [93]
	Ref. Seleccionados	[93], [94]	[93]	[93]
Met-Ch	Todos las referencias	[96]	...	[97]
	Ref. Seleccionados	[96]

Como es difícil de identificar qué datos son los fiables sabiendo que en muchos casos la dependencia de las propiedades es casi lineal, se ha considerado la desviación de las propiedades respecto al comportamiento lineal. La desviación de linealidad de algunas propiedades, así como el de la densidad, se define como,

$$\Delta\rho = \rho^{\text{exp}} - \rho^{\text{lin}} \quad (4.1)$$

$$\rho^{\text{lin}} = \sum_{n=1}^2 \rho_n^0 c_n = \rho_1^0 c_1 + \rho_2^0 (1 - c_1) = (\rho_1^0 - \rho_2^0) c_1 + \rho_2^0 \quad (4.2)$$

Donde, ρ_n^0 es la densidad del componente puro n , ρ^{lin} es el valor de la densidad que varía linealmente entre ρ_1^0 y ρ_2^0 en todo el rango de concentraciones y c_1 es la fracción másica del componente 1. En la Figura 4. 2, se muestran todos los valores de la literatura después de calcular la desviación de linealidad de la densidad para la mezcla binaria Tol-Ch. Los valores que se han seleccionado para presentar las correlaciones, son los que mantienen mejor acuerdo de magnitud y tendencia (Tabla 4. 3).

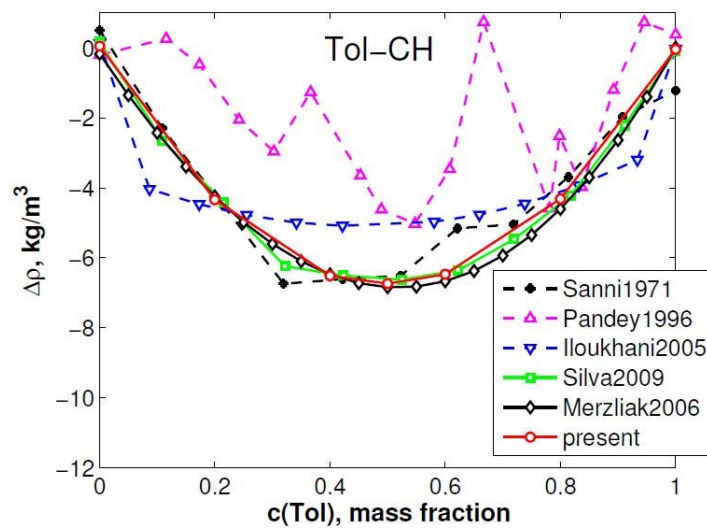


Figura 4. 2. Desviación de la densidad de los valores de la literatura junto con los medidos en este trabajo para la mezcla binaria Tol-Ch. Sanni [90], Pandey [91], Iloukhani [92], Silva [93] y Merzliak [94].

Para determinar la correlación, es imprescindible definir bien las propiedades de los componentes puros, de modo que se ha escogido la media de todos los valores que se han seleccionado (ver Tabla 4. 4).

Tabla 4. 4. Valores de referencia de las propiedades termofísicas de los componentes puros a 25°C obtenidos mediante las medias de los valores de referencias seleccionados y los determinados en este trabajo.

	Unidades	Tolueno	Metanol	Ciclohexano
ρ^0	kg/m^3	862.22 ± 0.07	786.63 ± 0.05	773.8 ± 0.13
$\mu^0 \times 10^{-3}$	Pas	0.558 ± 0.006	0.547 ± 0.003	0.899 ± 0.010
$\alpha^0 \times 10^{-3}$	K^{-1}	1.082	1.199	1.220

Generalmente, para describir la desviación de una de las propiedades, se utilizan los polinomios de Redlich-Kister (4. 3),

$$\Delta\rho = c_1 c_2 \sum_{n=0}^N A_n (c_2 - c_1)^n = c_1 (1 - c_1) \sum_{n=0}^N A_n (1 - 2c_1)^n \quad (4. 3)$$

Sin embargo, en este caso lo que nos interesa es la propiedad y no la desviación. Por tanto, se ha transformado el polinomio Redlich-Kister a la serie polinomial clásica. Finalmente, mediante las ecuaciones (4. 2) y (4. 3), la relación se muestra como,

$$\begin{aligned}
 \rho &= \rho^{lim} + \Delta\rho \\
 &= \rho_1^0 c_1 + \rho_2^0 (1 - c_1) + c_1 (1 - c_1) [A_0 + A_1 (1 - 2c_1)] \\
 &= \rho_2^0 + (\rho_1^0 - \rho_2^0 + A_0 + A_1) c_1 + (-A_0 - 3A_1) c_1^2 + 2A_1 c_1^3
 \end{aligned}
 \tag{4.4}$$

Dependencia de las propiedades termofísicas con la concentración

La dependencia de la densidad con la concentración, se describe mediante la siguiente expresión,

$$\rho(c) = d_0 + d_1 c + d_2 c^2 + d_3 c^3
 \tag{4.5}$$

Siendo, c la fracción másica del componente de referencia y d_i el coeficiente para la densidad de la mezcla analizada. La Tabla 4. 5, presenta los coeficientes de la densidad junto con los coeficientes de la desviación $\{A_0, A_1\}$ y la media absoluta de la desviación (AAD) entre los valores experimentales y la correlación presentada. En la Figura 4. 3, se muestran la dependencia de la densidad respecto a la concentración de las tres mezclas determinadas experimentalmente y en comparación con la correlación (4. 5).

Tabla 4. 5. Coeficientes polinómicos para la correlación de la densidad de las tres mezclas binarias analizadas a 25°C.

	Unidades	Tol-Met	Tol-Ch	Met-Ch
Desviación de la densidad, $\Delta\rho$				
A_0	kg/m^3	-3.0884	-27.288	-37.390
A_1	kg/m^3	0.7736	1.0620	-5.2931
Densidad, ρ				
d_0	kg/m^3	786.63	773.80	773.80
d_1	kg/m^3	73.275	62.194	-29.853
d_2	kg/m^3	0.7677	24.102	53.269
d_3	kg/m^3	1.5471	2.1240	-10.586
AAD_ρ	%	0.09	0.09	0.20
AAD_β	%	0.41	0.84	9.35

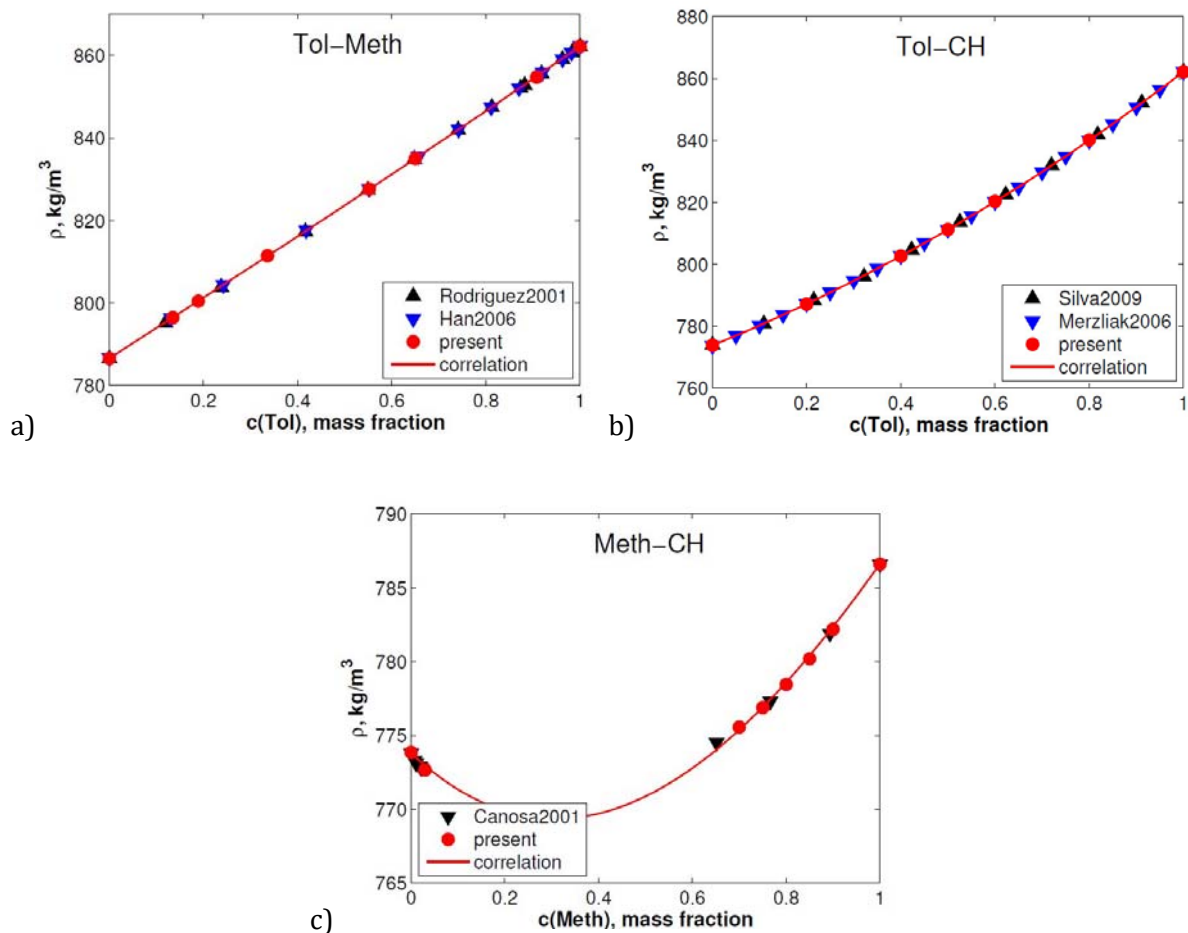


Figura 4. 3. Dependencia de la densidad en función de la concentración a 25°C; a) mezcla binaria Tol-Met [84], [86], b) mezcla binaria Tol-Ch [93], [94] y c) mezcla binaria Met-Ch [96].

Mediante la derivada de la expresión (4. 5), se puede describir también la dependencia del coeficiente de expansión másica β en función de la concentración,

$$\beta(c) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c} = \frac{d_1 + 2d_2 c + 3d_3 c^2}{d_0 + d_1 c + d_2 c^2 + d_3 c^3} \quad (4. 6)$$

La dependencia de la expansión térmica, se define mediante la función polinómica que se muestra a continuación (4. 7). Los coeficientes a_i , se muestran en la Tabla 4. 6 y la dependencia de la expansión térmica en función de la concentración de las tres mezclas están representadas en la Figura 4. 4. De las tres mezclas, la mezcla binaria Tol-Ch es la que muestra mayor tendencia lineal y por ello, tiene menores coeficientes de desviación $\{A_0, A_1\}$.

$$\alpha(c) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = a_0 + a_1 c + a_2 c^2 + a_3 c^3 \quad (4.7)$$

Tabla 4. 6. Coeficientes del polinomio para la correlación de la expansión térmica para las tres mezclas binarias a 25°C.

	Unidades	Tol-Met	Tol-Ch	Met-Ch
Desviación del coeficiente de expansión térmica, $\Delta\alpha$				
A_0	$10^{-3} K^{-1}$	0.1101	0.0248	0.3031
A_1	$10^{-3} K^{-1}$	-0.0541	0.0219	0.2712
Coeficiente de expansión térmica, α				
a_0	$10^{-3} K^{-1}$	1.1990	1.2200	1.2200
a_1	$10^{-3} K^{-1}$	-0.0610	-0.0913	0.5533
a_2	$10^{-3} K^{-1}$	0.0523	-0.0906	-1.1166
a_3	$10^{-3} K^{-1}$	-0.1082	0.0438	0.5423
AAD_α	%	0.17	0.15	0.28

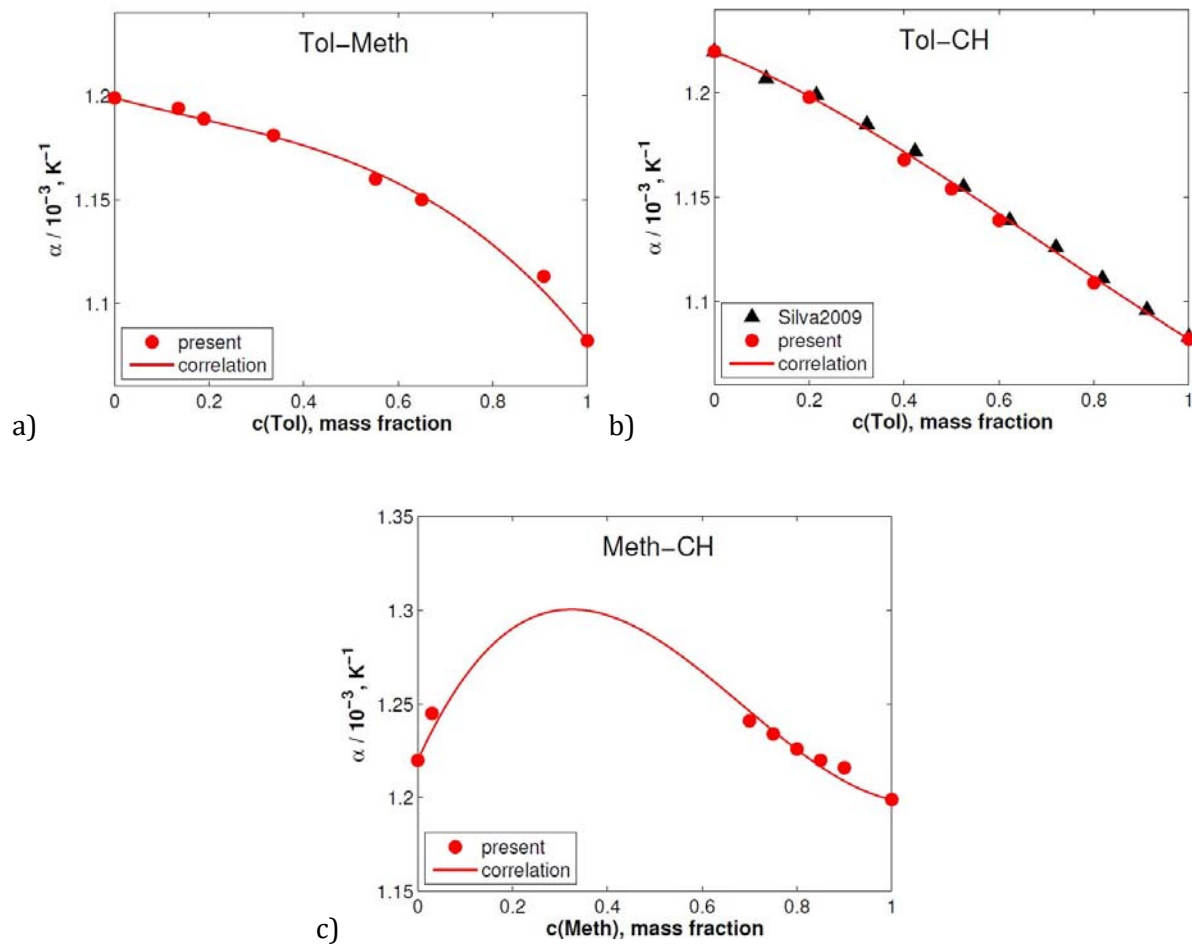


Figura 4. 4. Dependencia de la expansión térmica en función de la concentración a 25°C; a) mezcla binaria Tol-Met, b) mezcla binaria Tol-Ch [93] y c) mezcla binaria Met-Ch.

La dependencia de la viscosidad dinámica respecto a la concentración para la mezcla Tol-Met, tiene un comportamiento un tanto característico (Figura 4. 5). Para ajustar la tendencia de esta mezcla, se han tenido que aplicar cuatro coeficientes $\{A_0, A_1, A_2, A_3\}$ en vez de dos como se ha hecho con las otras propiedades. Incluso en el caso de la mezcla binaria Met-Ch, se han tenido que aplicar tres coeficientes.

La ecuación que representa la viscosidad dinámica, es la siguiente,

$$\mu(c) = \sum_{n=0}^N \nu_n c^n \quad (4.8)$$

Los coeficientes ν_i , están en la Tabla 4. 7 junto con la desviación y la media absoluta de la desviación.

Tabla 4. 7. Coeficientes del polinomio para la correlación de la viscosidad dinámica para las tres mezclas binarias a 25°C.

	Unidades	Tol-Met	Tol-Ch	Met-Ch
Desviación de la viscosidad dinámica, $\Delta\mu$				
A_0	<i>mPa s</i>	0.0968	-0.4973	-0.4497
A_1	<i>mPa s</i>	0.0051	-0.1880	-0.6628
A_2	<i>mPa s</i>	-0.2037	...	-0.6039
A_3	<i>mPa s</i>	0.2242
Viscosidad dinámica, μ				
ν_0	<i>mPa s</i>	0.5470	0.8990	0.8990
ν_1	<i>mPa s</i>	0.1334	-1.0264	-2.0684
ν_2	<i>mPa s</i>	-0.6629	1.0615	5.4578
ν_3	<i>mPa s</i>	2.4158	-0.3761	-6.1571
ν_4	<i>mPa s</i>	-3.6697	...	2.4157
ν_5	<i>mPa s</i>	1.7934
AAD_μ	%	0.47	0.88	0.28

La Figura 4. 5, muestra la dependencia de la viscosidad dinámica en función de la concentración para las tres mezclas binarias analizadas.

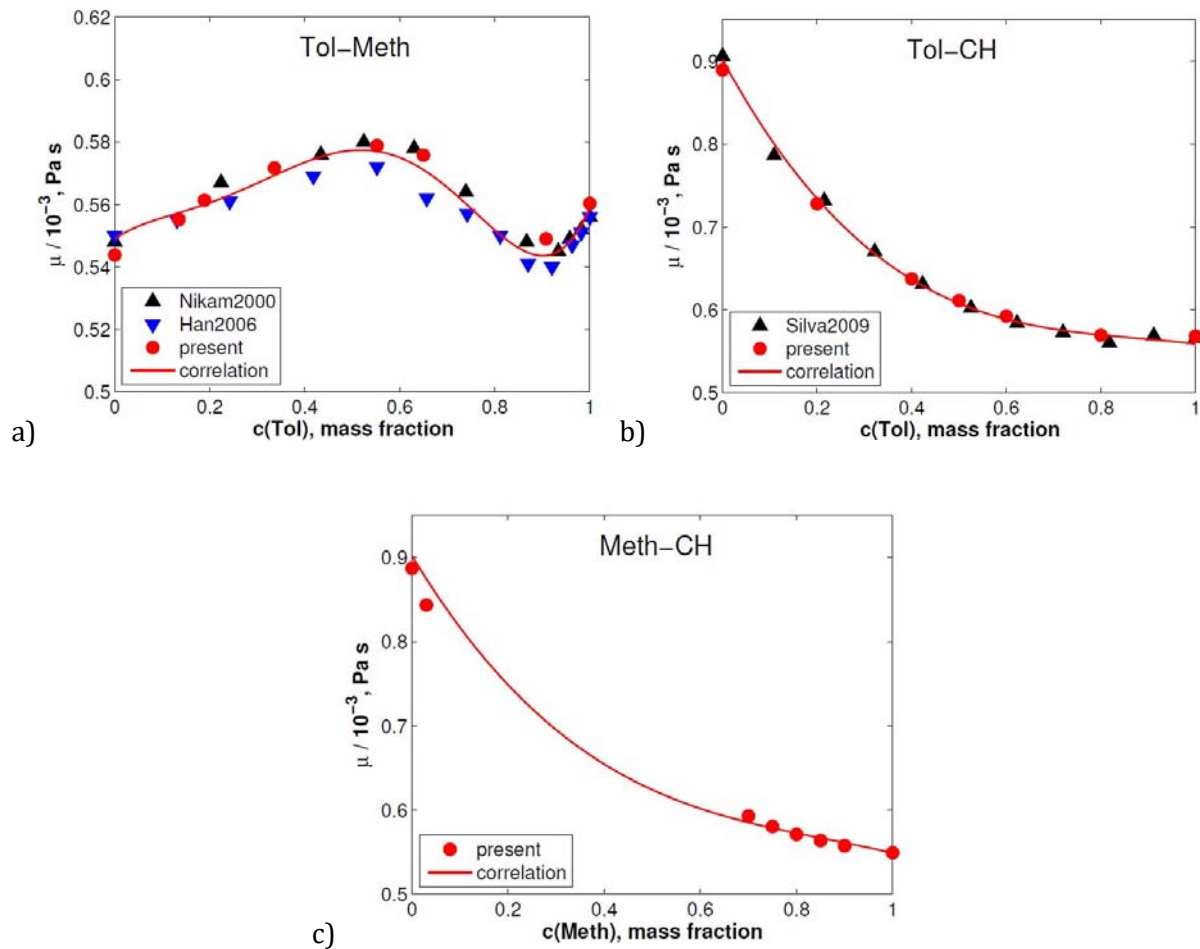


Figura 4. 5. Dependencia de la viscosidad dinámica en función de la concentración a 25°C; a) mezcla binaria Tol-Met [86], [88], b) mezcla binaria Tol-Ch [93] y c) mezcla binaria Met-Ch.

4.1.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas que se han determinado, están en la Tabla 4. 8. Los índices de refracción que corresponden a la longitud de onda $\lambda = 589.3nm$, se han determinado en el laboratorio de mecánica de fluidos de la universidad de Mondragón y las demás propiedades se han determinado en el laboratorio de *Universität de Bayreuth*.

Tabla 4. 8. Propiedades ópticas de las mezclas binarias correspondientes a las mezclas binarias formadas por Tol-Met-Ch, donde c_1 es la concentración másica del componente más denso.

<i>Sistema</i> ($c_1 - c_2$)	c_1	$n, 25^\circ C$ 589.3nm	$n, 20^\circ C$ 632.6nm	$(\partial n/\partial T)/10^{-4}, K^{-1}$ 632.6nm, 25° C	$(\partial n/\partial c)$ 632.6nm, 25° C	
Tol-Met	0.00	1.32638	1.32788	-4.0736	0.1494	
	0.135	1.34699				
	0.189	1.35545	1.35660	-4.4071	0.1559	
	0.336	1.37889	1.37994	-4.6722	0.1610	
	0.552	1.41453	1.41577	-5.0346	0.1684	
	0.65	1.43128	1.43262	-5.2025	0.1718	
	0.908	1.47681	1.47952	-5.6081	0.1807	
	1.00	1.49379	1.49422	-5.6743	0.1838	
Tol-Ch	0.00	1.42338	1.42539	-5.5045	0.0505	
	0.20	1.43437	1.43673	-5.5266	0.0578	
	0.40	1.44868	1.44854	-5.5444	0.0651	
	0.50	1.45373	1.45515	-5.5512	0.0688	
	0.60	1.46094	1.46233	-5.5676	0.0724	
	0.80	1.47658	1.47754	-5.6099	0.0797	
	1.00	1.49379	1.49422	-5.6743	0.0870	
	Met-Ch	0.00	1.42338	1.42539	-5.5045	-0.1207
0.03		1.41960	1.42210	-5.4646 ^a	-0.1194	
<i>Rango inmiscible</i>						
0.7		1.35193	1.35276	-4.5103	-0.0885	
0.80		1.34296	1.34302	-4.4117	-0.0839	
0.90		1.33445	1.33525	-4.2377	-0.0793	
1.00		1.32638	1.32788	-4.0736	-0.0746	

^aEste valor no está medido experimentalmente, está determinado mediante las ecuaciones de parametrización.

Para determinar la variación del índice de refracción en función de la temperatura $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ y de la concentración $(\partial n/\partial c)_{p,T}$, se deriva la expresión (3. 9) en función de la temperatura y de la concentración. Estos factores de contraste, se han medido con la longitud de onda $\lambda = 632.6nm$. Los coeficientes a_{ij} para la parametrización de los factores de contraste, están en la Tabla 4. 9.

Tabla 4. 9. Coeficientes a_{ij} determinados experimentalmente para la parametrización de los factores de contraste $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ y $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ de acuerdo a las ecuaciones (3. 10) y (3. 11).

	Unidades	Tol-Met	Tol-Ch	Met-Ch
a_{00}		1.3277	1.4253	1.4255
a_{01}	10^{-1}	1.5036	0.5054	-0.1214
a_{02}	10^{-2}	1.7096	1.8328	0.0230
a_{10}	10^{-4} K^{-1}	-4.0114	-5.3688	-5.3607
a_{11}	10^{-4} K^{-1}	-1.7065	-0.1580	1.2879
a_{12}	10^{-6} K^{-1}	5.0172	-9.2603	5.2481
a_{20}	10^{-7} K^{-2}	-2.2108	-5.6373	-5.7178
a_{21}	10^{-7} K^{-2}	-7.3737	5.6630	0.8857
a_{22}	10^{-7} K^{-2}	7.4218	-2.0504	2.3411

Además de determinar los factores de contraste experimentalmente, también, se han calculado estos coeficientes basándose en el modelo Looyenga del índice de refracción para ver si coinciden con los resultados experimentales.

$$n(c, T) = \left(\frac{1}{3\epsilon_0} \rho(c, T) N_A \sum_k^K \frac{c_k \alpha_k}{M_k} + 1 \right)^{3/2} \quad (4. 9)$$

ϵ_0 , es la permitividad del vacío, N_A , es el número Avogadro, K , es igual al número de componentes, M_k , es el peso molar, c_k , es la fracción másica del componente k y α_k , es la polarizabilidad que se obtiene con la ecuación (4. 9) aplicando los componentes puros. Los factores de contraste $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ y $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ calculados, se definen mediante las siguientes expresiones,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} = \frac{3}{2} (n - n^{1/3}) \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,c} \quad (4. 10)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} = \frac{3}{2} (n - n^{1/3}) \left(\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{p,T} + \left[\frac{\alpha_1}{M_1} - \frac{\alpha_2}{M_2} \right] \left[\frac{\alpha_1}{M_1} c - \frac{\alpha_2}{M_2} (1 - c) \right]^{-1} \right) \quad (4. 11)$$

La Figura 4. 6, muestra la comparación entre los factores de contraste experimentales y los calculados en *Universität Bayreuth*. En general, se mantiene un buen acuerdo entre ambos

resultados, excepto para el caso del factor de contraste $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ de la mezcla Met-Ch que se observan discrepancias de hasta un 8%. Sin embargo, esta discrepancia es aceptable para calcular los coeficientes Soret y de difusión en el caso de mezclas binarias.

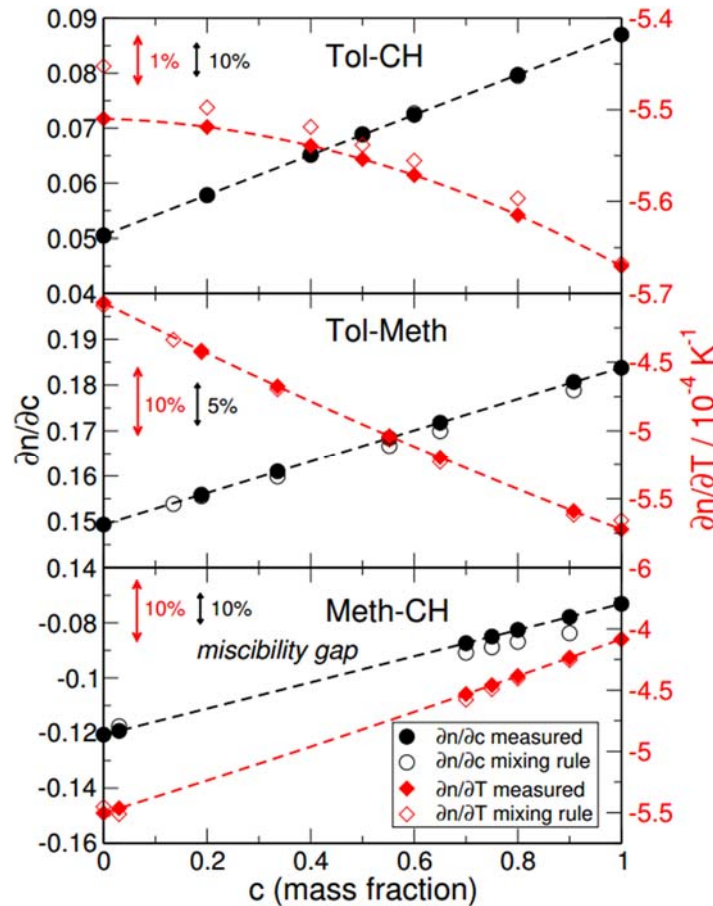


Figura 4. 6. Comparación de los factores de contraste experimentales y los calculados mediante el modelo Looyenga. La concentración siempre es del primer componente. Las barras de errores, permiten estimar los errores relativos.

4.1.3 Coeficiente de Termodifusión

El coeficiente de termodifusión, se ha determinado de forma directa mediante la TGC y se ha calculado con la relación del coeficiente Soret y de difusión que se han determinado mediante las técnicas ODB y ODI.

De las tres mezclas binarias analizadas, solamente en la mezcla Tol-Met hay un rango de concentraciones donde el coeficiente de termodifusión es positivo. Por esta razón, es la única mezcla con la que se ha podido determinar el coeficiente de termodifusión de forma directa mediante TGC. Los valores experimentales que se han determinado en este trabajo, están en la Tabla 4. 10. Como se puede ver en la Figura 4. 8, el coeficiente de termodifusión para la mezcla Tol-Met es positivo hasta aproximadamente 75% en fracción másica de Tolueno. Los resultados

experimentales obtenidos con diferentes técnicas, muestran un buen acuerdo entre sí y también con los datos de la literatura [59]. Solamente hay una ligera diferencia para las concentraciones bajas en Tolueno.

Tabla 4. 10. Coeficientes de termodifusión en las mezclas binarias Tol-Met a 25°C.

Tol-Met c_{Tol} mass fr.	$D_T \times 10^{-12}$ (m^2/sK)		
	TGC	OBD	ODI
0.135	10.6		
0.186	8.6		
0.336	7.71	8.06	
0.500			5.50
0.552	5.03	4.14	
0.650	3.45	2.60	3.20
0.908		-8.20	

En el caso de la mezcla Tol-Ch, se muestra claramente que el coeficiente de termodifusión es negativo en todo el rango de concentraciones y que la tendencia es lineal (Figura 4. 9). Cuando la fracción másica de Tolueno aumenta, el coeficiente de termodifusión también aumenta. La diferencia entre los coeficientes de termodifusión de esta mezcla y los datos de la literatura es mayor que con lo observado en la mezcla Tol-Met. Esta diferencia, se debe a que mediante la técnica OBD no se determina el coeficiente de termodifusión de forma directa y los valores de difusión determinados mediante esta técnica que se muestran en la Tabla 4. 11, están en desacuerdo con el resto de los resultados de la bibliografía [56], [98] y [99].

Tabla 4. 11. Coeficientes de termodifusión en las mezclas binarias Tol-Ch a 25°C.

Tol-Ch c_{Tol} mass fr.	$D_T \times 10^{-12}$ (m^2/sK)
	OBD
0.200	-6.20
0.400	-4.99
0.500	-4.39
0.600	-3.47
0.800	-2.36

4.1.4 Coeficiente de Difusión

El coeficiente de difusión se ha determinado de forma directa mediante la técnica SST y se han calculado mediante las técnicas OBD y ODI. Estos resultados, se han contrastado con los resultados obtenidos mediante la técnica CFC [44] del laboratorio de la Prof. Shevtsova.

El coeficiente de difusión en la mezcla binaria Tol-Met, muestra una tendencia parabólica con un mínimo entorno al 80% de tolueno (Figura 4. 8). En general los resultados experimentales obtenidos mediante diferentes técnicas coinciden (Tabla 4. 12). Sin embargo, hay una ligera diferencia entre nuestros resultados y los valores de la literatura, especialmente para concentraciones másicas bajas de tolueno. Cuando comparamos los resultados con valores numéricos de la referencia [98], esta diferencia se mantiene en los extremos de las concentraciones.

Tabla 4. 12. Coeficientes de difusión molecular en la mezcla binaria Tol-Met a 25°C.

Tol-Met c_{Tol} mass fr	$D \times 10^{-9}$ (m^2/s)		
	SST	OBD	ODI
0.135	2.87		
0.186	2.49		
0.336	1.93	1.82	
0.500			1.14
0.552	1.17	1.023	
0.650	0.82	0.89	0.89
0.908		1.14	

En la mezcla binaria Tol-Ch, se puede apreciar que el coeficiente de difusión no tiene una gran dependencia de concentración (Figura 4. 9). En este caso, los resultados obtenidos mediante la técnica OBD se alejan de los valores determinados mediante la técnica SST (Tabla 4. 13). Esta diferencia, puede deberse a que mediante la técnica OBD no se determina el coeficiente de difusión de forma directa y mediante la técnica SST sí. Algunos valores numéricos de la referencia [98], también discrepan con los valores experimentales. Sin embargo, cabe destacar que el coeficiente de difusión molecular de la mezcla ($c_{Tol}=0.4$) que se ha medido en la ISS coincide con el valor determinado mediante SST.

Tabla 4. 13. Coeficientes de difusión molecular en la mezcla binaria Tol-Ch a 25°C.

Tol-Ch c_{Tol} mass fr	$D \times 10^{-9}$ (m^2/s)	
	SST	OBD
0.150	1.77	
0.200		1.84
0.400	1.74	1.99
0.500		1.99
0.600	1.88	1.97
0.800		2.33
0.850	2.09	

Sin duda alguna, el sistema más diferente es la mezcla binaria Met-Ch debido a su amplio rango de concentraciones donde los componentes no se mezclan. El coeficiente Soret negativo para bajas concentraciones máxicas de Metanol como muestra el trabajo [61]. Así que este estudio, se ha centrado solamente, en el análisis del coeficiente de difusión de esta mezcla. Los valores de difusión determinados mediante las técnicas SST, se han comparado con los obtenidos mediante la técnica CFC (Tabla 4. 14). Tal y como se muestra en la Figura 4. 7, el coeficiente de difusión varía considerablemente en función de la concentración de Metanol en los extremos de la mezcla binaria. Los resultados experimentales medidos mediante la técnica CFC de *Université Libre de Bruxelles*, muestran buen acuerdo con los datos de la literatura [61]. La concentración ($c_{met}=0.80$) determinada con la técnica SST, se aleja de los resultados determinados mediante la técnica CFC.

Tabla 4. 14. Coeficientes de difusión molecular en la mezcla binaria Tol-Ch a 25°C.

Met-Ch c_{Met} mass fr.	$D \times 10^{-9}$ (m^2/s)	
	SST	CFC
0.005		1.71
0.010		1.23
0.035		0.63
<i>Rango no miscible</i>		
0.650		0.37
0.655		0.49
0.665		0.64
0.700		0.75
0.800	0.98	
0.885		1.75
0.900	1.98	
0.990		2.32

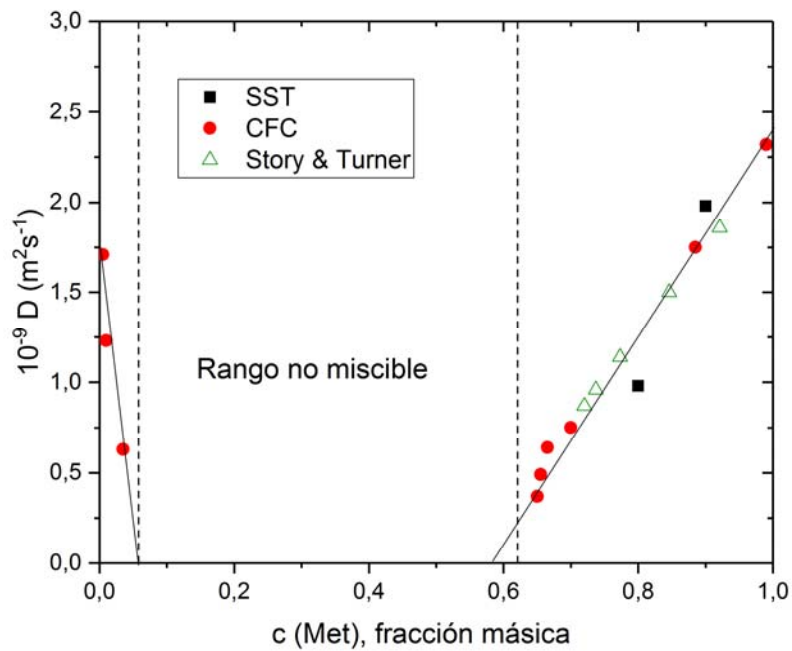


Figura 4. 7. Coeficiente de difusión en la mezcla binaria Met-Ch a 25°C en comparación con los valores de Story [61].

4.1.5 Coeficiente Soret

El coeficiente Soret, se ha determinado de forma directa con las técnicas OBD y ODI y mediante la combinación de las técnicas TGC y SST. Como el coeficiente Soret es negativo para la mayoría de las mezclas analizadas, principalmente se ha utilizado la técnica OBD.

En el caso de la mezcla binaria Tol-Met, los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas (Tabla 4. 15) y los datos de la literatura muestran un excelente acuerdo (Figura 4. 8). En la mezcla Tol-Ch, se ve perfectamente que el coeficiente Soret es linealmente dependiente de la concentración y que al aumentar la fracción másica de Tolueno, el coeficiente Soret aumenta (Figura 4. 9). La mezcla Tol-Ch, solo se ha podido analizar mediante la técnica OBD porque es negativa en todo el rango. Es de señalar, que los valores de la literatura coinciden perfectamente con nuestros resultados (Tabla 4. 16) e incluso con la mezcla analizada en condiciones de ingravidez ($c_{tol}=0.40$). En cuanto a la mezcla Met-Ch se refiere, se ha medido una concentración cerca del rango no miscible mediante la técnica ODI (Tabla 4. 17).

Tabla 4. 15. Coeficiente Soret de las mezclas binarias Tol-Met a 25°C.

Tol-Met c_{Tol} mass fr.	$S_T \times 10^{-3}$ (K^{-1})		
	(TGC+SST)	OBD	ODI
0.135	3.69		
0.186	3.45		
0.336	3.99	4.44	
0.500			4.82
0.552	4.32	4.05	
0.650	4.23	2.60	3.60
0.908		-8.20	

Tabla 4. 16. Coeficiente Soret de las mezclas binarias Tol-Ch a 25°C.

Tol-Ch c_{Tol} massfr.	$S_T \times 10^{-3}$ (K^{-1}) ODB
0.200	-3.36
0.400	-2.50
0.500	-2.20
0.600	-1.76
0.800	-1.02

Tabla 4. 17. Soret de la mezcla binaria Met-Ch a 25°C.

Met-Ch c_{Met} mass fr	$S_T \times 10^{-3}$ (K^{-1}) ODI
0.750	-9.94

En la Figura 4. 8 y en la Figura 4. 9, se muestran los ajustes de los coeficientes Soret, de termodifusión y de difusión en función de la fracción másica de Tol. Estos ajustes, corresponden a los valores experimentales que se han determinado en este trabajo y permiten predecir los valores de los coeficientes de transporte en todo el rango de concentraciones. En general, las tendencias de estos ajustes, coinciden con los valores de la literatura. La mayor diferencia se puede observar en el caso del coeficiente de difusión en la mezcla Tol-Ch. Como se ha comentado antes, esta diferencia se puede deber a que mediante la técnica OBD no se mide el coeficiente de difusión de forma directa y esta diferencia se ve reflejado también en el ajuste.

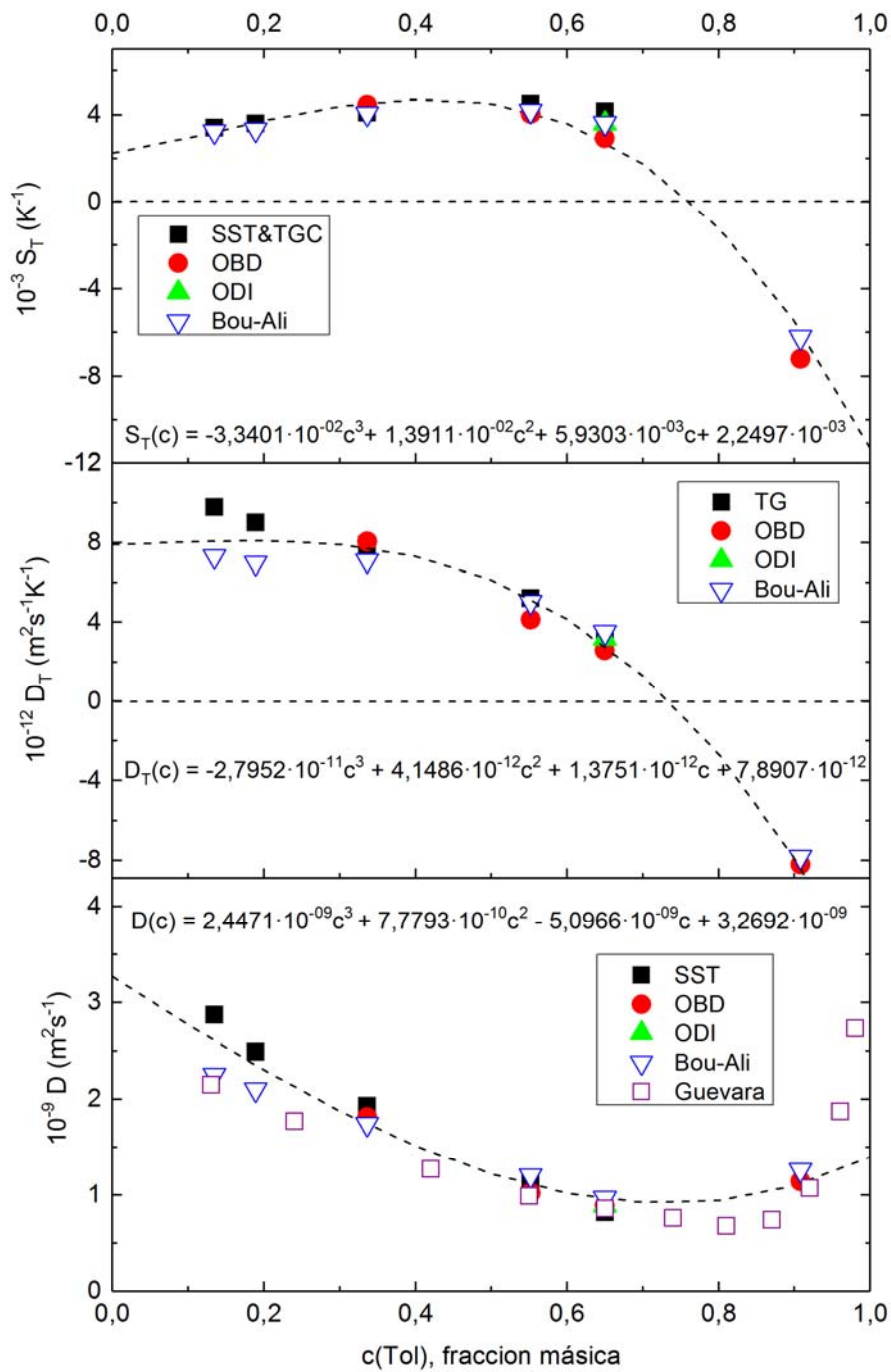


Figura 4. 8. Coeficientes de Soret, de Termodifusión y de Difusión de la mezcla binaria Tol-Met a 25°C en comparación con los valores de Bou-Ali [59] y Guevara [98].

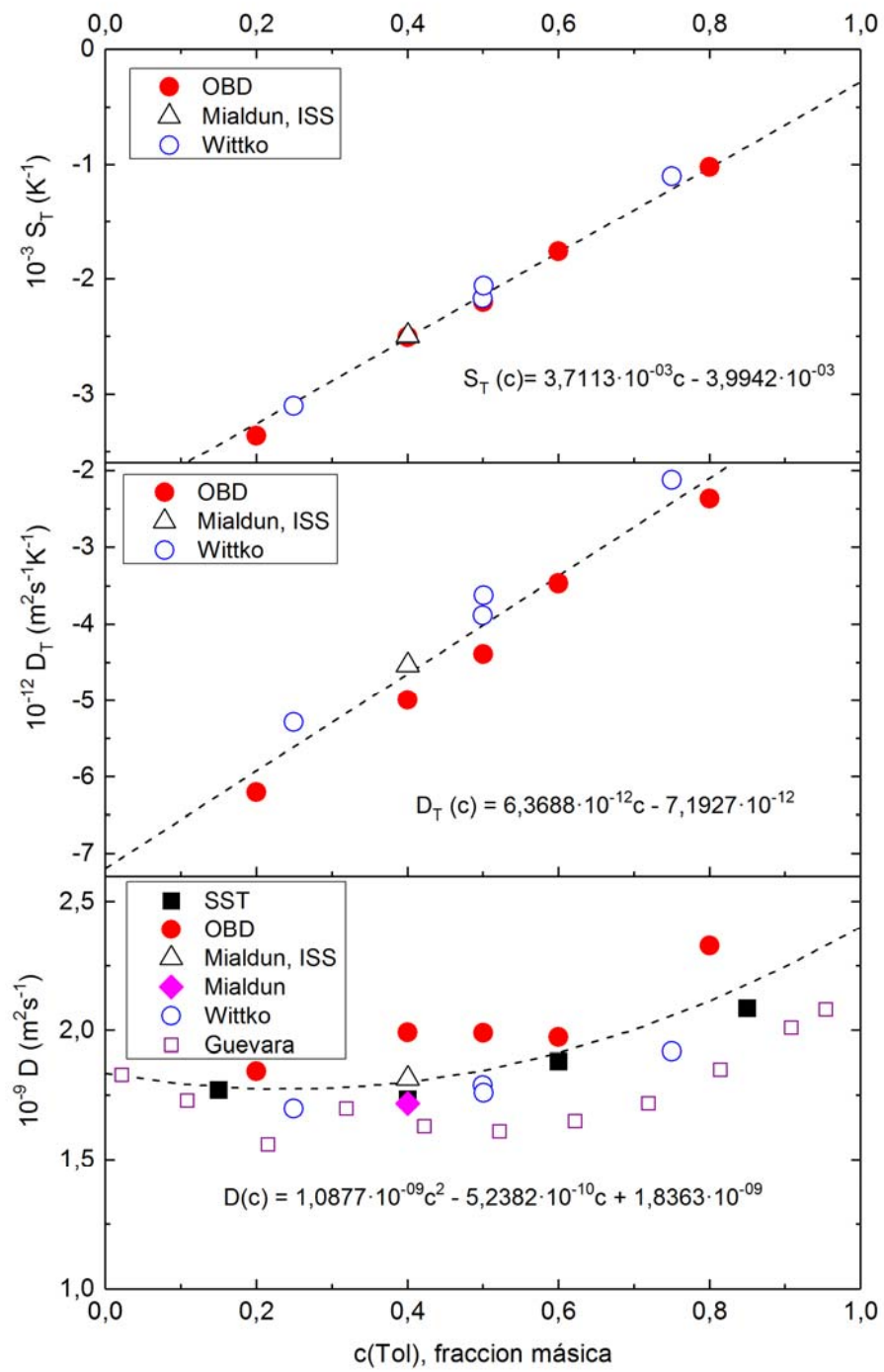


Figura 4. 9. Coeficientes de Soret, de Termodifusión y de Difusión de la mezcla binaria Tol-Ch a 25°C en comparación con los valores de Wittko [99], Mialdun ISS [56] y Guevara [98].

4.2 Mezclas compuestas por Triethylene Glicol-Agua-Etanol

En la tercera fase DCMIX3, se ha proyectado el análisis de las mezclas binarias acuosas compuestas por TEG-Agua-Etanol. La Tabla 4. 18, recoge las propiedades como la densidad, la expansión térmica, la viscosidad dinámica y el índice de refracción de los componentes puros de este sistema determinados mediante los dispositivos descritos en el capítulo 3.

Tabla 4. 18. Densidad, expansión másica, viscosidad dinámica y el índice de refracción de los componentes puros TEG, Agua y Etanol a 25°C.

Componente	$\rho (kg/m^3)$	$\alpha \times 10^{-3} (K^{-1})$	$\mu \times 10^{-3} (Pa s)$	$n_D (\lambda = 589.3 nm)$
TEG	1119.745	0.6916	36.931	1.453722
Agua	997.040	0.2582	0.837	1.332394
Etanol	785.486	1.0964	0.981	1.359121

En este trabajo, se han determinado los coeficientes de termodifusión de las mezclas binarias compuestas por Agua-Etanol y TEG-Agua. En el caso de la mezcla binaria TEG-Etanol, no se ha podido determinar el coeficiente de termodifusión porque a concentraciones bajas de TEG es negativo y para fracciones másicas altas la duración del ensayo aumenta considerablemente debido a que la viscosidad de TEG es aproximadamente 40 veces más alta que del Etanol.

La primera mezcla binaria analizada compuesta por Agua-Etanol, ha sido ampliamente estudiada en trabajos anteriores [24], [25], [64], [65], [100]. Este sistema, se caracteriza entre otras cosas por el cambio de signo del factor de contraste $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ alrededor del 20% de fracción másica de Agua. Lo cual, indica que hay muy poca sensibilidad y esto dificulta considerablemente la determinación de los coeficientes Soret, de termodifusión y de difusión mediante técnicas que se basan sobre sistemas de análisis óptico tal y como apuntan algunos trabajos [33], [63]. Por ello, en este trabajo se ha estudiado el comportamiento del coeficiente de termodifusión en un intervalo de concentraciones másicas de Agua del 5.63% hasta 50% utilizando el método de análisis basado sobre la medida de la densidad.

Para determinar el coeficiente de termodifusión mediante la técnica TGC, se analiza la distribución de concentración en el estado estacionario. Esta distribución, se puede determinar mediante el análisis de la densidad (4. 12) o del índice de refracción (4. 13)

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} L_z \quad (4.12)$$

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial z} L_z \quad (4.13)$$

Con el fin de confirmar la dificultad de medición de la concentración de la mezcla mediante el índice de refracción para bajas concentraciones del Agua, se ha analizado la dependencia de la concentración en función de la densidad y del índice de refracción. En la Figura 4. 10, se puede apreciar que la densidad tiene un comportamiento casi lineal, mientras que el índice de refracción sufre un cambio de signo entorno al 20% de Agua. Esto, significa que la pendiente es igual a 0 para una concentración entorno al 20%, por lo tanto, se disminuye considerablemente la sensibilidad para medir mediante el método de análisis óptico y aumentan las barras de errores.

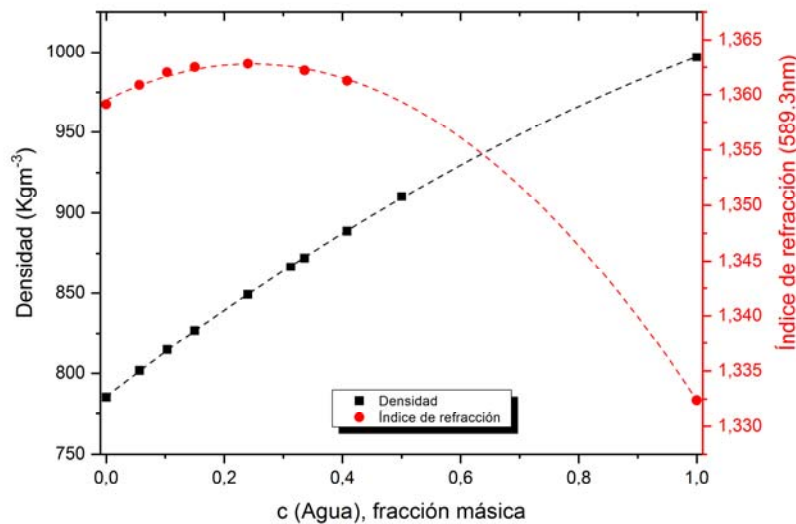


Figura 4. 10. Variación de la densidad y el índice de refracción en función de la concentración másica de agua a 25°C para la mezcla Agua-Etanol.

Este comportamiento se ha reflejado también en los ensayos realizados. En todas las mezclas que se han estudiado, se han analizado la variación de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna. En la Figura 4. 11, se puede ver que para la mezcla Agua-Etanol al 24% de fracción másica de Agua, el índice de refracción no tiene un comportamiento lineal y la densidad sí. Esto se debe a que el índice de refracción es incapaz de detectar la variación de la concentración en el estado estacionario. Para concentraciones de Agua más bajas que el 24%, la tendencia $(\partial n / \partial z)$ es decreciente y para concentraciones más altas es creciente.

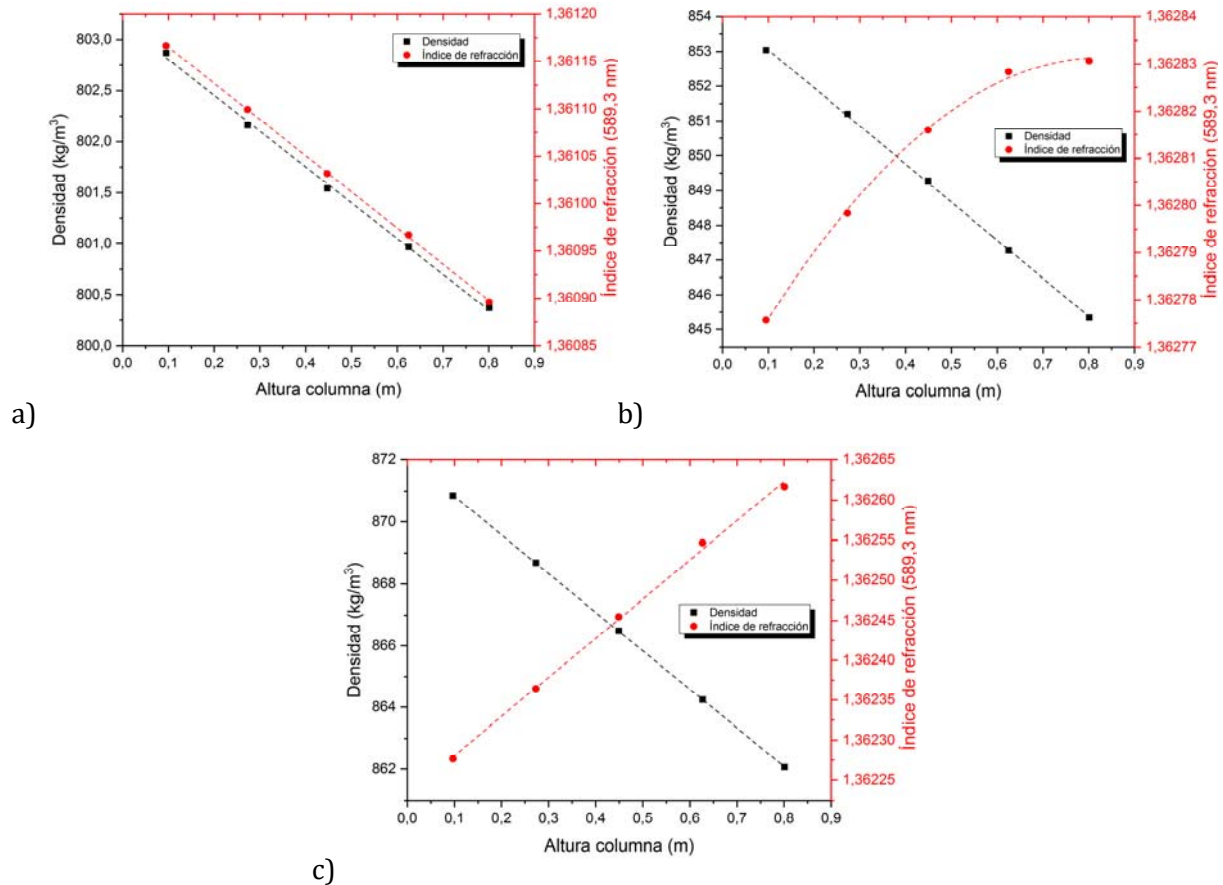


Figura 4. 11. Variación de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna en el estado estacionario para las mezclas de Agua-Etanol a diferentes fracciones máscas de Agua; a) al 5.63% de fracción máscas de Agua, b) al 24% de fracción máscas de Agua y c) al 31.25% de fracción máscas de Agua.

Después de analizar el comportamiento del índice de refracción, todos los coeficientes de termodifusión se han determinado basándose en la medición de la densidad. En total, se han analizado ocho mezclas binarias compuestas por Agua-Etanol al 0.0563, 0.1032, 0.15, 0.24, 0.3125, 0.336, 0.4079, 0.5 de fracción máscas de Agua. Todas las propiedades termofísicas y los coeficientes de termodifusión están en la Tabla 4. 19 y en la Tabla 4. 20 respectivamente.

En la Figura 4. 12, se muestran los resultados obtenidos mediante la columna termogravitacional en comparación con los valores de la literatura. En general, los resultados obtenidos coinciden con los valores de la literatura excepto para la mezcla del 24% de fracción máscas de Agua. Esto se puede deber a la diferencia que hay entre los métodos de análisis, especialmente, para las concentraciones donde la variación del índice de refracción cambia de signo.

Tabla 4. 19. Propiedades termofísicas de las mezclas binarias para el Agua-Etanol a 25°C.

c_{Agua}	ρ (Kg/m ³)	β	$\alpha \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)	$\mu \times 10^{-3}$ (Pa.s)
0	785.486		1.096	0.981
0.0563	801.815	0.350	1.087	1.184
0.1032	814.734	0.324	1.077	1.305
0.15	826.681	0.307	1.061	1.440
0.24	849.208	0.287	1.025	1.673
0.3125	866.574	0.273	0.983	1.852
0.336	872.139	0.271	0.978	1.898
0.4079	888.821	0.260	0.938	2.040
0.5	910.085	0.245	0.885	2.134
1	997.040		0.258	0.837

Tabla 4. 20. Coeficientes de termodifusión de las mezclas binarias analizadas en Agua-Etanol a 25°C.

c_{Agua}	$D_T \times 10^{-12}$ (m ² /s K)
0.0563	3.69±0.17
0.1032	3.28±0.13
0.15	2.94±0.11
0.24	2.46±0.08
0.3125	2.39±0.08
0.336	2.28±0.08
0.4079	2.31±0.08
0.50	1.77±0.07

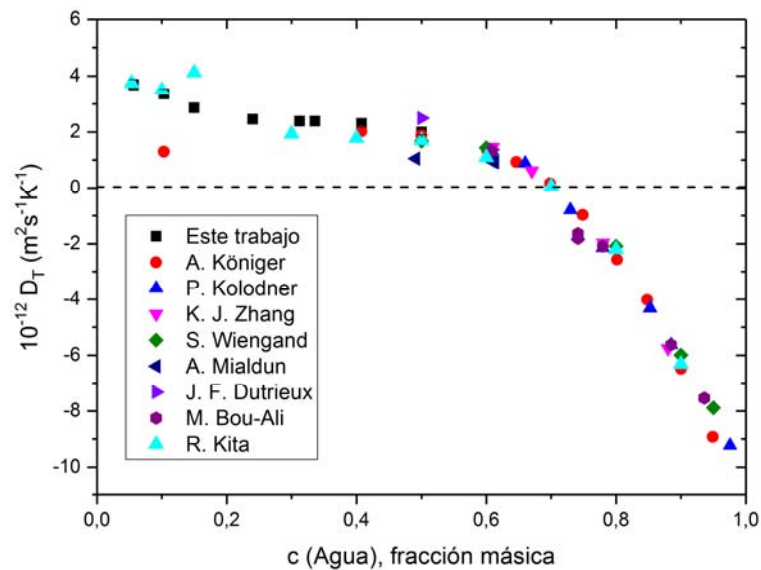


Figura 4. 12. Comparación de los coeficientes de termodifusión de la mezcla Agua-Etanol con los valores de la literatura a 25°C. A. Königer et al. a 25°C [33], P. Kolodner et al. a 25°C [24], K. J. Zhang et al. a 25°C [25], S. Wiegand et al. a 25°C [64], A. Mialdun et al. a 22.5°C [100], J. F. Dutrieux et al. a 22.5°C [65] y M. M. Bou-Ali et al. a 25°C [26].

En el caso de la mezcla binaria compuesta por TEG-Agua, el coeficiente de termodifusión decrece a medida que aumenta la fracción másica del TEG. Entorno al 50% de fracción másica de TEG, el coeficiente Soret sufre un cambio de signo (Figura 4. 13), por lo que se ha determinado el coeficiente de termodifusión solamente, de cuatro mezclas binarias en la parte positiva. Tabla 4. 21, muestra las propiedades termofísicas y los coeficientes de termodifusión de las mezclas analizadas.

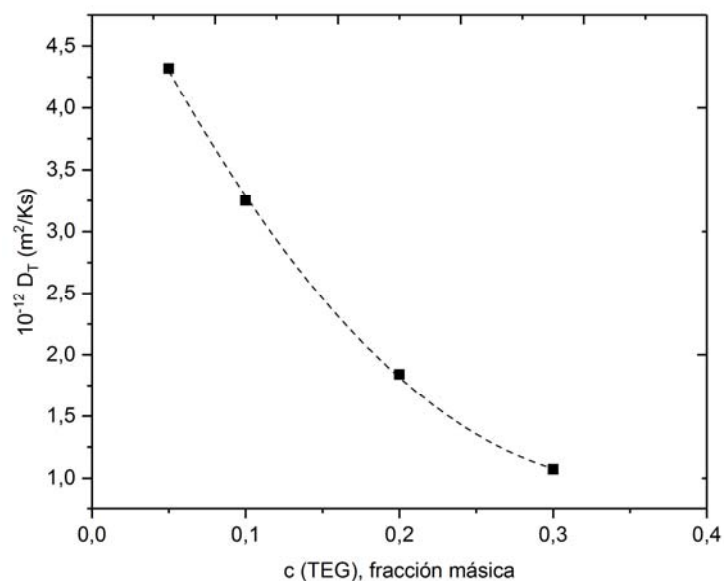


Figura 4. 13. Coeficiente de termodifusión en la mezcla binaria TEG-Agua a 25°C.

Tabla 4. 21. Propiedades termofísicas y coeficientes de termodifusión en la mezcla binaria TEG-Agua a 25°C.

c_{TEG}	ρ (Kg/m ³)	μ (mPa s)	$\alpha \times 10^{-4}$ (K ⁻¹)	β	n_D (589.3nm)	$D_T \times 10^{-12}$ (m ² /K s)
0.00	997.040	0.837	2.582		1.332394	
0.05	1004.240	0.968	2.808	0.146	1.338101	4.32
0.10	1011.531	1.229	3.088	0.150	1.343920	3.25
0.20	1027.095	1.726	3.740	0.153	1.356363	1.84
0.30	1042.878	2.454	4.475	0.154	1.368899	1.07
0.50	1074.318	5.485			1.395181	
1.00	1119.745	36.931	6.916		1.453722	

4.3 Conclusiones

Mezcla compuesta por Tol-Met-Ch

Se han determinado la densidad, la expansión másica, la expansión térmica, la viscosidad dinámica, el índice de refracción y los factores de contraste de las mezclas binarias correspondientes a Tolueno, Metanol y Ciclohexano. También, se han determinado los coeficientes Soret, de Termodifusión y de Difusión de las mezclas analizadas mediante diferentes técnicas experimentales en tres laboratorios (TGC, SST, OBD y ODI).

En la mezcla binaria Tol-Met, los tres coeficientes de transporte que se han determinado en este trabajo (D_T , D y S_T), muestran un buen acuerdo con los valores de la literatura. Solamente, en el caso de las fracciones másicas bajas de Tol se observa una ligera diferencia de los coeficientes de termodifusión y de difusión.

En cuanto a la mezcla Tol-Ch se refiere, los mejores resultados se han obtenido para los coeficientes Soret. En el caso de la difusión, hay diferencia entre los valores obtenidos mediante las técnicas OBD y la SST. Esta diferencia, se puede deber a que mediante la técnica OBD no se determina el coeficiente de difusión de forma directa y con la SST sí. Los coeficientes de termodifusión, se han determinado mediante la relación de los coeficientes Soret y de difusión obtenidos con la técnica OBD. La diferencia de los coeficientes de difusión respecto a la literatura, afecta a los coeficientes de termodifusión.

Para la mezcla Met-Ch, se han determinado los coeficientes de difusión y el coeficiente S_T de una concentración en los rangos miscibles.

En general, los resultados experimentales de las propiedades de transporte mantienen un acuerdo favorable entre las diferentes técnicas y valores de literatura existentes. Incluso, los resultados obtenidos de la mezcla Tol-Ch al 40% de fracción másica de Tol, se han comparado satisfactoriamente con los resultados obtenidos en condiciones de microgravedad.

Este trabajo en colaboración, ha dado lugar a la publicación "*Transport properties of the binary mixtures of three organic liquids toluene, methanol and cyclohexane*" en la revista J. Chem. Phys. que está en los anexos.

Mezcla compuesta por TEG-Agua-Etanol

Se han determinado las propiedades termofísicas y los coeficientes de termodifusión de las mezclas binarias compuestas por Agua-Etanol y TEG-Agua en el rango positivo del coeficiente Soret. La mezcla TEG-Etanol, no se ha podido analizar porque para fracciones másicas bajas de TEG, el coeficiente de termodifusión es negativo y para fracciones másicas alta el tiempo de ensayo es demasiado largo. Esto se debe a que la viscosidad dinámica de TEG es casi 40 veces más grande que la del Etanol y afecta directamente en el tiempo de relajación.

En el caso de las mezclas binarias compuestas por Agua-Etanol existe un rango de concentraciones donde los valores $(\partial n/\partial c)$ son muy pequeños debido al cambio de signo que se da. Esto dificulta la determinación precisa de los coeficientes de transporte ya que los errores aumentan considerablemente. Las técnicas que no requieren específicamente métodos de medición puramente ópticos como es el caso de la columna termogravitacional, pueden completar el análisis de dichas mezclas basándose en el análisis de la densidad. De modo que en este trabajo se ha completado la determinación del coeficiente de termodifusión en mezclas binarias de Agua-Etanol en el rango positivo.

Este trabajo, se ha publicado en la revista Microgravity Science and Technology, "*Thermodiffusion coefficients of Water/Ethanol mixtures for low water mass fraction*" que está en los anexos.

También, se han determinado las propiedades termofísicas y los coeficientes de termodifusión de cuatro mezclas binarias compuestas por TEG-Agua en el rango positivo.

5

MEZCLAS TERNARIAS

El interés sobre el estudio de las mezclas ternarias ha ido incrementado en los últimos años. De hecho, se han presentado teorías para describir el comportamiento de los fenómenos de transporte en mezclas ternarias. Sin embargo, existe una falta de acuerdo entre diferentes autores [36], [37] que motivó a varios grupos a escala internacional a unir sus conocimientos y trabajar en la determinación de los coeficientes de transporte de mezclas multicomponentes. Así, se creó el proyecto DCMIX cuya finalidad es analizar los coeficientes Soret, de termodifusión y de difusión en mezclas multicomponentes. Asimismo, en los últimos años se han ido adaptando diferentes técnicas experimentales que permiten determinar los coeficientes de transporte en mezclas ternarias en condiciones terrestres y en microgravedad. Para llevar a cabo este proyecto, se han ido diseñado cuatro fases con el fin de analizar diferentes mezclas ternarias.

En la primera fase del proyecto DCMIX, se han analizado cinco mezclas ternarias compuestas por hidrocarburos (THN-IBB-C12) y se han comparado los resultados obtenidos en condiciones terrestres con los obtenidos en condiciones de microgravedad. Esto por su parte, ha permitido ir creando una base de datos e incluso en el año 2015, se presentaron los primeros valores del Benchmark de mezclas ternarias [55].

Actualmente, se está trabajando en la caracterización de las fases DCMIX2 y DCMIX3. En este trabajo se muestran los resultados que se han obtenido de algunas mezclas ternarias que se han propuesto en el proyecto DCMIX. Simultáneamente, se han determinado los coeficientes de difusión de las mezclas ternarias compuestas por los hidrocarburos Metilnaftalina, Tolueno y *n*-Decano. Estos resultados del coeficiente de difusión molecular han complementado los del coeficiente de termodifusión obtenidos durante la Tesis Doctoral de Miren Larrañaga (2015) y por lo tanto, en el presente trabajo se muestran los resultados del coeficiente Soret correspondiente. A continuación, la Tabla 5. 1 muestra la composición de las mezclas ternarias analizadas compuestas por Tol-Met-Ch, TEG-Agua-Etanol y Mn-Tol-*n*C10.

Tabla 5. 1. Mezclas ternarias analizadas compuestas por Tol-Met-Ch, TEG-Agua-etanol y Mn-Tol-*n*C10.

Sistema	$c_1 - c_2 - c_3$
Tol-Met-Ch	0.62-0.31-0.07
TEG-Agua-Etanol	0.33-0.33-0.33/0.15-0.25-0.60
MN-Tol- <i>n</i> C10	0.33-0.33-0.33/0.20-0.20-0.60/0.20-0.40-0.40

5.1 Mezclas compuestas por Tol-Met-Ch

En cada fase del proyecto DCMIX, se definen cinco mezclas ternarias para ser analizadas. La Figura 5. 1, muestra además el rango no miscible, las zonas estables e inestables del sistema DCMIX2. La mezcla que se ha analizado en este trabajo, es la mezcla ternaria compuesta por 0.62-0.31-0.07 de fracción másica de los componentes Tol-Met-Ch respectivamente.

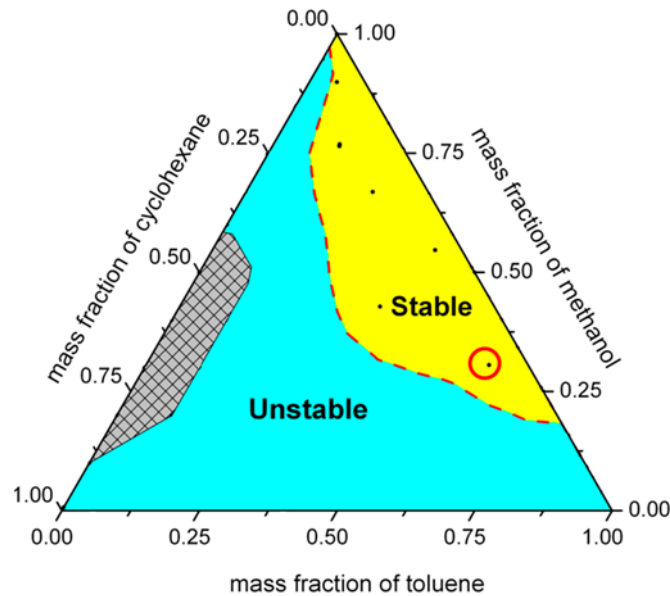


Figura 5. 1. Triangulo de los componentes de la fase DCMIX2 compuesta por (Tol-Met-Ch). Mostrando la zona estable, inestable e inmisible, así como las concentraciones propuestas para su análisis. El círculo, indica la concentración 0.62-0.31-0.07 que se ha analizado en esta tesis doctoral.

En la Tabla 5. 2, se presentan la densidad, la expansión másica y la viscosidad dinámica correspondientes a la mezcla ternaria analizada. Estas propiedades son necesarias para la determinación del coeficiente de termodifusión mediante la columna termogravitacional. Igualmente, en la Tabla 5. 3 se muestran los parámetros de calibración que permiten determinar la concentración de cada componente de una mezcla ternaria a partir de su densidad e índice de refracción, mediante las ecuaciones (3. 12), (3. 13) y (3. 14).

Tabla 5. 2. Propiedades termofísicas de la mezcla Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	$\rho (kg/m^3)$	$\alpha \times 10^{-3} (K^{-1})$	$\mu \times 10^{-3} (Pa s)$	$n_D, \lambda = 589.3 nm$
0.62-0.31-0.07	829.990	1.1568	0.556	1.432420

Tabla 5. 3. Parámetros de calibración para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	k_0 (kg/m^3)	k_1 (kg/m^3)	k_2 (kg/m^3)	k'_0	k'_1	k'_2
0.62-0.31-0.07	785.344	76.220	-37.285	1.31917	0.17232	0.09139

5.1.1 Coeficiente de termodifusión

El coeficiente de termodifusión se ha determinado mediante la técnica TGC. Para determinar la variación de concentración de cada componente, es necesario analizar la variación de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna. Al analizar estas variaciones, se ha observado que esta mezcla no llega a una separación termohidrodinámicamente estable. De modo que, para asegurar el régimen de estabilidad de dicha mezcla, se han realizado varios ensayos con diferentes tiempos. En la Figura 5. 2, se muestran las variaciones de las concentraciones de cada componente. Como se puede observar, las pendientes no se mantienen constantes en los diferentes tiempos que se han realizado los ensayos.

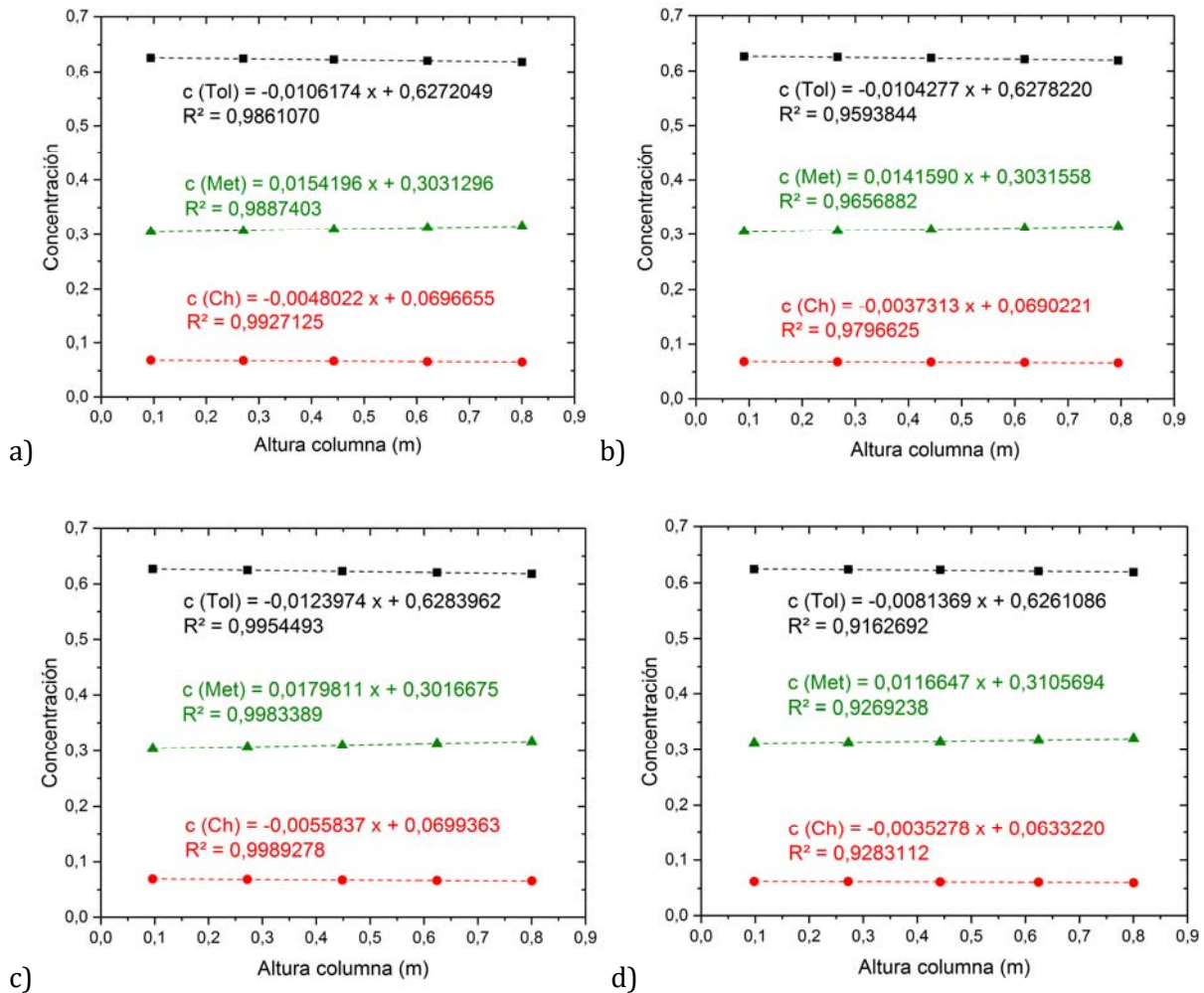


Figura 5. 2. Variaciones de la densidad y del índice de refracción en función de la altura de la columna termogravitacional para diferentes tiempos; a) tiempo de ensayo=1.5 horas, b) tiempo de ensayo =2 horas, c) tiempo de ensayo =3 horas y d) tiempo de ensayo =21 horas.

Incluso, se puede observar que las distribuciones de concentraciones son muy débiles. Además, el componente menos denso (Ch) no se enriquece en la parte superior de la columna, es más, se concentra en la parte inferior. Esta distribución de los componentes, puede ser la causa de que se rompa la estabilidad de la separación termogravitacional dentro de la columna. Estas inestabilidades, dificultan enormemente la determinación de los coeficientes de termodifusión de los tres componentes dado que nunca se ha podido establecer una separación estable en tiempos muy largos, y por lo tanto, no se han podido presentar coeficientes fiables.

5.1.2 Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión, se ha determinado mediante la técnica SST. En el caso de las mezclas ternarias, hay que determinar cuatro coeficientes de difusión y por ello, es necesario

realizar dos ensayos independientes con diferentes concentraciones iniciales de $c_i = \pm 5\%$. En la Tabla 5. 4 se muestran las concentraciones iniciales que se han preparado para los tubos de arriba y los tubos de abajo en cada ensayo. Los tubos de abajo, siempre tienen mayor concentración del componente más denso para evitar problemas debido a la convección.

Para determinar la variación de concentración de cada componente en función del tiempo, se analiza la densidad y el índice de refracción de cada muestra. Después, mediante las pendientes que se obtienen de las regresiones lineales de la variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo y la ecuación (3. 30) se determinan los cuatro coeficientes de difusión. La Figura 5. 3, muestra las pendientes correspondientes a los tubos de arriba de los dos ensayos.

Tabla 5. 4. Concentraciones iniciales de los componentes Tol-Met-Ch para los dos ensayos, cuando todos los componentes varían y cuando Met se mantiene constante.

Ensayos	Tol	Met	Ch	Tubo
Todos varían	0.57	0.34	0.09	Superior
	0.67	0.28	0.05	Inferior
Met constante	0.57	0.31	0.12	Superior
	0.67	0.31	0.02	Inferior

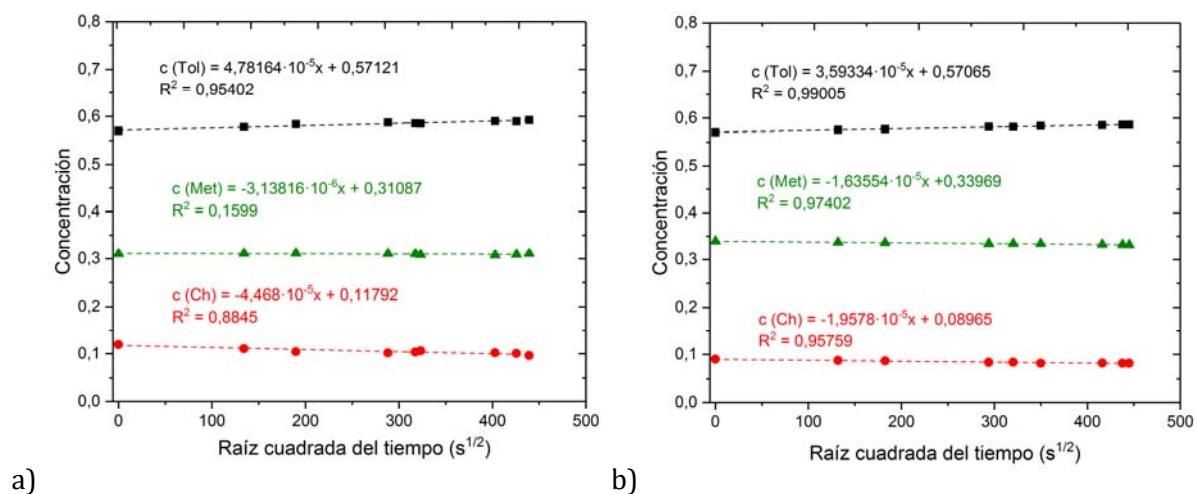


Figura 5. 3. Variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo de los componentes Tol-Met-Ch de los dos ensayos SST a 25°C; a) manteniendo la concentración de Met constante, b) variando la concentración de todos los componentes.

Como se ha mencionado antes, la ecuación basada en el *error function* sirve para tiempos relativamente cortos. En el caso de las mezclas ternarias, para saber cuándo hay que cortar el ensayo, primero se calculan los coeficientes de difusión aproximados con todos los puntos experimentales. Después, sabiendo los valores de difusión, se representa el perfil de

concentración mediante las ecuaciones (11) y (12) que se desarrollaron en el trabajo [101] y se compara con la ecuación basada en el *error function* tal y como se puede apreciar en la Figura 5. 4. Esta figura, nos indica que para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica, el tiempo de ensayo no puede superar 55 horas, de lo contrario, la solución basada en el *error function* no es válida porque no representa correctamente el perfil de concentración a lo largo de los tubos. Una vez de conocer cuál es el tiempo límite para aplicar la ecuación basada en el *error function*, se calculan de nuevo los coeficientes de difusión considerando este tiempo límite en los valores experimentales.

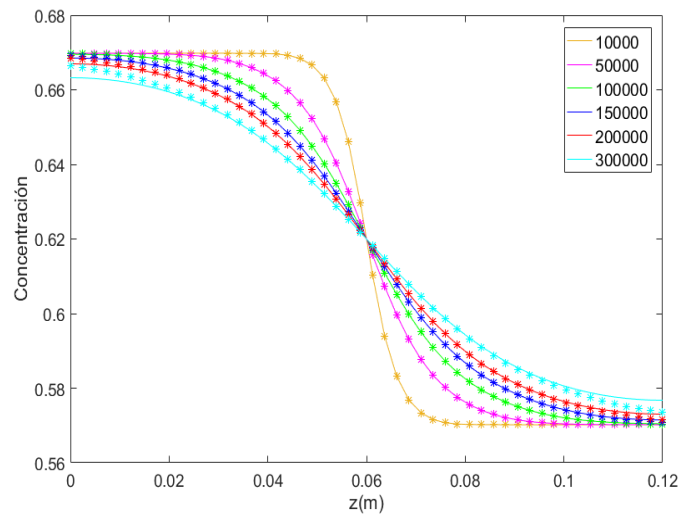


Figura 5. 4. Perfil de concentración a lo largo de los tubos, para la mezcla ternaria Tol-Met-Ch (0.62-0.31-0.07), a diferentes tiempos de difusión (segundos).

Los cuatro coeficientes de difusión que se han determinado, están en la Tabla 5. 5 para diferentes combinaciones de los componentes. En los tres casos, dichos coeficientes deben verificar al menos que los coeficientes puros (D_{11} y D_{22}), el determinante y la raíz, sean positivos Tabla 5. 6.

Tabla 5. 5. Coeficientes de difusión molecular de la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica determinados mediante la técnica SST a 25°C. Se muestran los coeficientes de difusión de las tres combinaciones.

$c_i - c_j$	$D_{11} \times 10^{-9}$ (m^2 / s)	$D_{12} \times 10^{-9}$ (m^2 / s)	$D_{21} \times 10^{-10}$ (m^2 / s)	$D_{22} \times 10^{-10}$ (m^2 / s)
$c_1 - c_3$	0.96 ± 0.33	-1.58 ± 0.54	-2.15 ± 0.74	20.83 ± 7.12
$c_1 - c_2$	2.54 ± 0.87	1.58 ± 0.54	-2.39 ± 0.82	5.02 ± 1.72
$c_3 - c_2$	2.30 ± 0.79	0.22 ± 0.22	2.39 ± 0.82	7.41 ± 2.53

Tabla 5. 6. Verificaciones de los coeficientes D_{11} , D_{22} , el determinante y la raíz, dependiendo de las combinaciones de los coeficientes.

$c_i - c_j$	$D_{11}>0$	$D_{22}>0$	$\det>0$	raíz>0
$c_1 - c_3$	$0.96 \cdot 10^{-9}$	$20.8 \cdot 10^{-10}$	$1.65 \cdot 10^{-18}$	$2.63 \cdot 10^{-18}$
$c_1 - c_2$	$2.54 \cdot 10^{-9}$	$5.02 \cdot 10^{-10}$	$1.65 \cdot 10^{-18}$	$2.63 \cdot 10^{-18}$
$c_3 - c_2$	$2.30 \cdot 10^{-9}$	$7.41 \cdot 10^{-10}$	$1.65 \cdot 10^{-18}$	$2.63 \cdot 10^{-18}$

Estos cuatro coeficientes se pueden transformar de orden, considerando diferentes combinaciones de los componentes mediante las ecuaciones (5. 1) de [41].Tabla 5. 7, se muestran los resultados experimentales obtenidos y los calculado mediante estas ecuaciones. En la Tabla 5. 8, se muestran los valores propios de la matriz de difusión para las tres combinaciones posible.

$$\begin{aligned}
 D_{11}^* &= D_{11} - D_{12}, \\
 D_{12}^* &= -D_{12}, \\
 D_{21}^* &= D_{22} + D_{12} - D_{21} - D_{11}, \\
 D_{22}^* &= D_{22} + D_{12}
 \end{aligned}
 \tag{5. 1}$$

Tabla 5. 7. Coeficientes de difusión molecular experimentales y calculados mediante la ecuación (5. 1) de la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica.

$c_i - c_j$	$D_{11} \times 10^{-9}$ (m^2 / s)	$D_{12} \times 10^{-9}$ (m^2 / s)	$D_{21} \times 10^{-10}$ (m^2 / s)	$D_{22} \times 10^{-10}$ (m^2 / s)
$c_1 - c_2$ experimental	2.54	1.58	-2.39	5.02
$c_1 - c_2$ calculado	2.54	1.58	-2.40	5.01
Dif	0.00	0.03	0.04	0.22
$c_3 - c_2$ experimental	2.30	0.22	2.39	7.41
$c_3 - c_2$ calculado	2.30	0.22	2.40	7.40
Dif	0.00	0.05	0.04	0.13

Tabla 5. 8. Valores propios de la matriz de difusión para la mezcla Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica a 25°C.

$c_i - c_j$	$\hat{D}_1 \times 10^{-10} (m^2 / s)$	$\hat{D}_2 \times 10^{-9} (m^2 / s)$
$c_1 - c_3$	7.08±2.42	2.33±0.79
$c_1 - c_2$	7.09±2.42	2.33±0.79
$c_3 - c_2$	7.09±2.42	2.33±0.79

5.2 Mezclas compuestas por Triethylene Glycol-Agua-Etanol

5.2.1 Coeficiente de termodifusión

Las cinco mezclas ternarias propuestas en la fase DCMIX3 están en la Tabla 5. 9. De las cinco mezclas propuestas, se han analizado dos cuyos coeficientes de termodifusión son positivos y el tiempo de ensayo no es demasiado largo. Aunque el coeficiente de termodifusión de la mezcla ternaria compuesta por 0.60-0.20-0.20 de fracción másica es positivo, el tiempo de ensayo aumenta considerablemente debido a que la viscosidad del TEG es casi 40 veces más alta que el Agua y el Etanol y por lo tanto, se ha decidido no analizarlo.

Tabla 5. 9. Mezclas ternarias que se han analizado en la fase DCMIX3.

$c_1 - c_2 - c_3$	Separación	Tiempo de ensayo	Analizado
0.15-0.25-0.60	Positivo	3 días	Si
0.33-0.33-0.33	Positivo	4 días	Si
0.60-0.20-0.20	Positivo	Más de un mes	No
0.10-0.75-0.15	Negativo		No
0.40-0.50-0.10	Negativo		No

A continuación, en la Tabla 5. 10 se muestran la densidad, la expansión térmica, el índice de refracción y la viscosidad dinámica de las dos mezclas ternarias analizadas (0.15-0.25-0.60 y 0.33-0.33-0.33). Además, en la Tabla 5. 11, se presentan los parámetros de calibración que permiten determinar la concentración partiendo del análisis de la densidad y el índice de refracción.

Tabla 5. 10. Propiedades termofísicas de las mezclas TEG-Agua-Etanol a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	ρ (kg/m ³)	$\alpha \times 10^{-4}$ (K ⁻¹)	$n_D, (\lambda = 589.3 \text{ nm})$	$\mu \times 10^{-3}$ (Pa s)
0.15-0.25-0.60	894.784	9.474	1.374107	2.595
0.33-0.33-0.33	975.479	8.239	1.388027	4.325

Tabla 5. 11. Parámetros de calibración para las mezclas ternarias TEG-Agua-Etanol a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	k_0 (kg/m ³)	k_1 (kg/m ³)	k_2 (kg/m ³)	k'_0	k'_1	k'_2
0.15-0.25-0.60	1043.888	14.175	-258.715	1.359430	0.081870	0.003968
0.33-0.33-0.33	1041.023	70.267	-267.395	1.349917	0.098295	0.016014

Para determinar la variación de concentración de los tres componentes a lo largo de la altura de la columna, se analizan la densidad y el índice de refracción de las 5 muestras extraídas de la columna termogravitacional. En las dos mezclas ternarias, llama la atención la distribución de concentración de los componentes, y es que, el componente más denso (TEG) se enriquece en la parte superior (Figura 5. 5). En este caso, a diferencia que con la mezcla ternaria del DCMIX2, el componente menos denso (Etanol) migra también hacia la zona superior de la columna permitiendo que la mezcla se mantenga estable en todo momento.

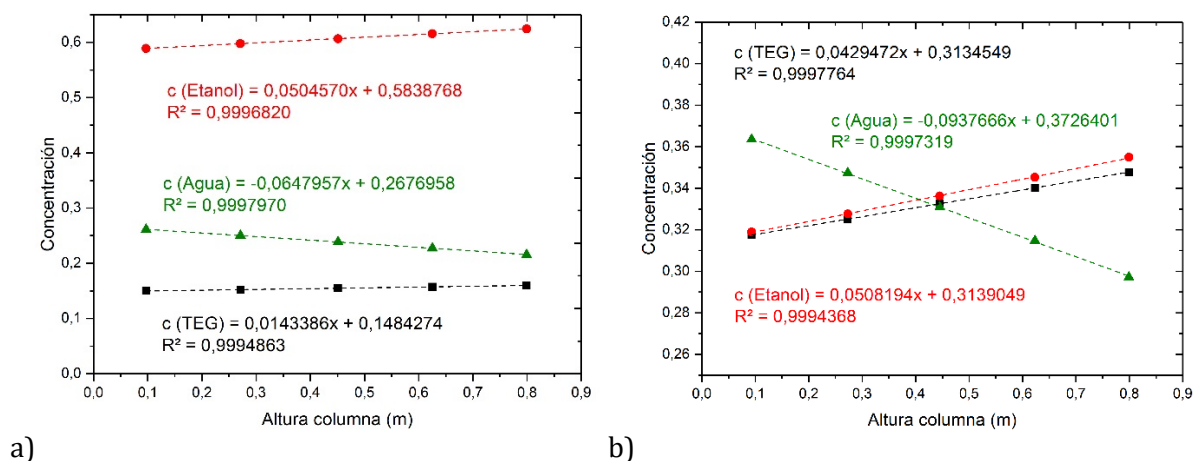


Figura 5. 5 Variaciones de concentración en función de la altura de la columna termogravitacional; a) TEG-Agua-Etanol al 0.15-0.25-0.60 de fracción másica; b) TEG-Agua-Etanol al 0.33-0.33-0.33 de fracción másica.

Con cada mezcla, se realizan tres ensayos para asegurar la repetitividad de los resultados. Mediante las propiedades determinadas y las pendientes de las regresiones lineales de la

variación de concentración en función de la altura de la columna en el estado estacionario, se han determinado los coeficientes de termodifusión de los componentes 1 y 3 (TEG-Etanol, respectivamente) mediante la ecuación (3. 18). Los resultados correspondientes al componente 2 (Agua), se calculan mediante la condición de que los tres componentes de termodifusión deben de sumar cero. Los coeficientes de termodifusión de las dos mezclas analizadas se muestran en la Tabla 5. 12. Por el momento, estos resultados no se han podido comparar con ningún otro resultado sea en condiciones terrestres o de ingravidez ya que, hasta la fecha, no se ha publicado ninguno.

Tabla 5. 12. Coeficientes de termodifusión de las mezclas ternarias TEG-Agua-Etanol a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	$D'_{T,TEG} \times 10^{-13} (m^2 / K s)$	$D'_{T,Etanol} \times 10^{-13} (m^2 / K s)$
0.15-0.25-0.60	-1.06±0.04	-3.30±0.09
0.33-0.33-0.33	-1.74±0.05	-1.93±0.08

5.3 Mezclas compuestas por MN-Tol-nC10

Además de las mezclas analizadas de las fases 2 y 3 del proyecto DCMIX, se han determinado los coeficientes de difusión de tres mezclas ternarias para completar el estudio realizado por Dra. Miren Larrañaga en su Tesis Doctoral. Mediante la relación del coeficiente de termodifusión determinado en [102] y los valores presentados en este trabajo, se han determinado los coeficientes Soret de las tres mezclas analizadas.

5.3.1 Coeficiente difusión

Los coeficientes de difusión se han determinado mediante la técnica SST realizando dos ensayos independientes como se ha mencionado antes. Cuando se separan los tubos, se analiza la densidad y el índice de refracción de cada muestra para determinar la variación de la concentración en función del tiempo. Los parámetros de calibración que se han utilizado para determinar la concentración de la Tabla 5. 13, son los que determinó la Dra. Larrañaga durante su Tesis doctoral [102].

Tabla 5. 13. Parámetros de calibración para las mezclas ternarias Mn-Tol-C10 a 25°C [102].

$c_1 - c_2 - c_3$	k_0 (kg/m^3)	k_1 (kg/m^3)	k_2 (kg/m^3)	k'_0	k'_1	k'_2
0.20-0.20-0.60	858.449	116.517	-139.869	1.49168	0.08672	-0.08749
0.20-0.40-0.40	858.663	131.649	-148.250	1.49162	0.09914	-0.09389
0.33-0.33-0.33	859.389	139.791	-159.363	1.49368	0.10319	-0.10262

Los coeficientes de difusión, se determinan mediante la ecuación basada en el *error function*. Para ello, se ha calculado que el tiempo de ensayo para estas mezclas tiene que ser inferior a 57 horas aproximadamente. Después, se han determinado las pendientes de las regresiones lineales de la variación de la concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo (Figura 5. 6).

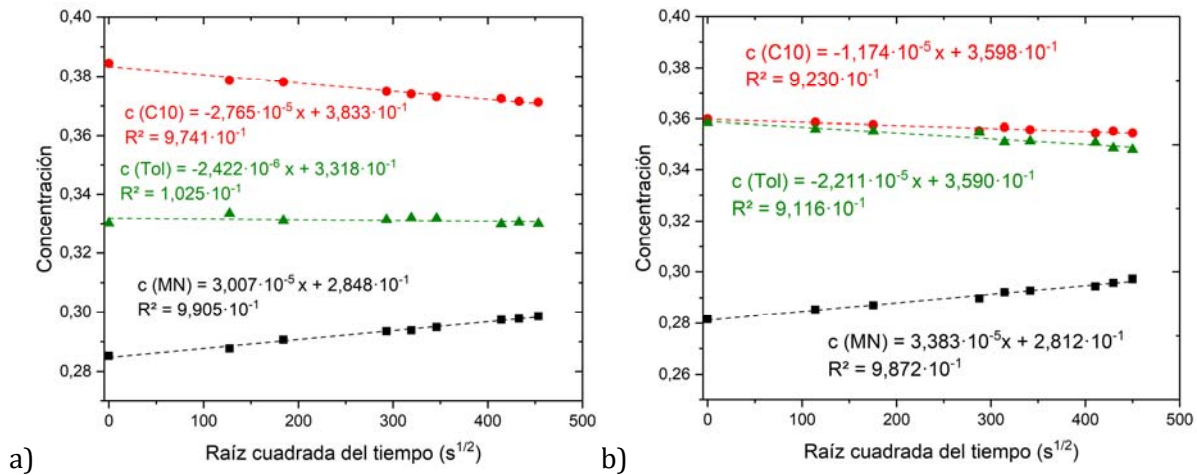


Figura 5. 6. Variación de concentración en función de la raíz cuadrada del tiempo en los tubos de arriba de los componentes Mn-Tol-nC10 de los dos ensayos SST a 25°C; a) manteniendo la concentración de Tol constante, b) variando la concentración de todos los componentes.

Los valores de los cuatro coeficientes de difusión y los valores propios de la matriz de difusión de las tres mezclas analizadas, están en la Tabla 5. 14 y en la Tabla 5. 15 respectivamente.

Tabla 5. 14. Coeficientes de difusión molecular de las mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10 determinados mediante la técnica SST a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	$D_{11} \times 10^{-9}$ (m^2/s)	$D_{12} \times 10^{-10}$ (m^2/s)	$D_{21} \times 10^{-10}$ (m^2/s)	$D_{22} \times 10^{-09}$ (m^2/s)
0.20-0.20-0.60	1.36±0.32	3.12±0.74	3.29±0.79	1.47±0.35
0.20-0.40-0.40	2.19±0.87	11.25±4.5	11.33±4.5	2.40±0.95
0.33-0.33-0.33	1.31±0.34	1.75±0.46	3.66±0.96	1.15±0.30

Tabla 5. 15. Valores propios de la matriz de difusión para las mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10 a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	$\hat{D}_1 \times 10^{-9} (m^2 / s)$	$\hat{D}_2 \times 10^{-9} (m^2 / s)$
0.20-0.20-0.60	1.09±0.26	1.74±0.41
0.20-0.40-0.40	1.16±0.46	3.42±1.36
0.33-0.33-0.33	0.96±0.25	1.49±0.39

5.3.2 Coeficiente Soret

Los coeficientes Soret de las tres mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10, se han determinado mediante la ecuación (1. 5) (Tabla 5. 16). Para ello, se han utilizado los coeficientes de termodifusión determinadas en [102] y los resultados de los coeficientes de difusión que se han determinado en este trabajo.

Tabla 5. 16. Coeficientes Soret de los componentes 1 y 3 de las mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-nC10 a 25°C.

$c_1 - c_2 - c_3$	$S'_{T,Mn} \times 10^{-3} (K^{-1})$	$S'_{T,C10} \times 10^{-3} (K^{-1})$
0.20-0.20-0.60	1.73±0.27	-1.75±0.45
0.20-0.40-0.40	1.57±0.59	-1.53±0.64
0.33-0.33-0.33	1.92±0.44	-2.35±0.68

5.4 Conclusiones

Mezcla compuesta por Tol-Met-Ch

Se ha analizado la mezcla ternaria compuesta por Tol-Met-Ch al 0.62-0.31-0.07 de fracción másica. Mediante el ensayo realizado en la columna termogravitacional para diferentes tiempos de ensayo, se ha observado que esta mezcla ternaria no llega a estabilizarse en el estado estacionario. Además, el componente menos denso (Ch) migra hacia la parte inferior de la columna provocando inestabilidades termohidrodinámicas. Debido a estas inestabilidades que muestra esta mezcla ternaria, no se ha podido proporcionar coeficientes de termodifusión fiables.

En cuanto al coeficiente de difusión, se ha utilizado la técnica SST para determinar los cuatro coeficientes de difusión y los valores propios de la matriz de difusión. Para poder aplicar la ecuación basada en el *error function*, se han realizado los ensayos para tiempos inferiores a 55 horas.

Mezcla compuesta por TEG-Agua-Etanol

Se han analizado dos mezclas ternarias propuestas en la fase DCMIX3 cuyo coeficiente de termodifusión es positivo y al mismo tiempo, el tiempo de ensayo no supera una semana aplicando un gradiente térmico de 8°C. La viscosidad del TEG es muy elevada en comparación a los otros dos componentes y en el caso de la mezcla TEG-Agua-Etanol al 0.60-0.20-0.2.0, el tiempo de ensayo aumenta considerablemente (más de un mes), por lo que no se ha determinado el coeficiente de termodifusión. Las otras dos mezclas propuestas en la tercera fase DCMIX, tiene un coeficiente de termodifusión negativo por lo que, tampoco se pueden analizar mediante la técnica TGC.

En las dos mezclas TEG-Agua-Etanol al (0.15-0.25-0.60 y 0.33-0.33-0.33), se ha observado un comportamiento poco común en la distribución de los componentes. El componente más denso (TEG), migra hacia la parte superior de la columna termogravitacional. Sin embargo, el sistema se mantiene termo-hidrodinámicamente estable porque el componente menos denso (Etanol) se enriquece a su vez en la parte superior. Los resultados obtenidos no se han podido comparar, porque de momento no hay trabajos relacionados que se han publicado.

MN-Tol-nC10

Además de las mezclas ternarias de DCMIX2 y DCMIX3, se han analizado los coeficientes de difusión de mezclas ternarias compuestas por Mn-Tol-C10. En la Tesis Doctoral de Miren Larrañaga, se determinaron los coeficientes de termodifusión de ocho mezclas ternarias. De modo que, el objetivo de este trabajo ha sido completar el estudio de estas mezclas analizando los coeficientes de difusión para poder determinar el coeficiente Soret correspondiente. Hasta la fecha, se han analizado tres mezclas, pero se está trabajando en la determinación de los coeficientes de difusión de las otras cinco mezclas.

6

INTERFEROMETRIA DIGITAL APLICADA A LA MICRO-COLUMNA TERMOGRAVITACIONAL

En las últimas décadas, los métodos de análisis basados en sistemas ópticos han ido cogiendo cada vez más fuerza para determinar los coeficientes de transporte como la termodifusión, la difusión y Soret. Algunas de las técnicas que se han desarrollado para analizar mezclas binarias, son la OBD [24], [25], la ODI [100] y la TDFRS [28], [64]. Todas estas técnicas, han mostrado gran precisión de medición y están a día de hoy entre las técnicas experimentales de referencia.

Como ahora el reto está en el análisis de las mezclas ternarias, se han adaptado varias técnicas experimentales para poder determinar los coeficientes de transporte en mezclas multicomponentes. Como resultado, algunas técnicas como ODI [46] y OBD [48] han logrado adaptarse al nuevo reto y por lo tanto determinar el coeficiente de termodifusión, difusión y Soret de diferentes mezclas ternarias.

La principal ventaja de las técnicas basadas en métodos de análisis ópticos, es la posibilidad de trabajar con menor volumen de muestra, porque las mediciones se realizan in situ. Esta ventaja es muy importante a la hora de analizar mezclas biológicas puesto que suelen ser muy caras y más difíciles de conseguir en grandes cantidades.

Por esta razón, se diseñó y construyó una nueva micro-columna termogravitacional en la universidad de Mondragón durante la Tesis Doctoral de Alain Martin. Mediante esta instalación [35], se determinó por primera vez el coeficiente de termodifusión de forma directa basándose en métodos de análisis ópticos. Esta micro-columna, permite analizar muestras de menos de 50 μl y abre las puertas para estudiar mezclas que antes no era posible determinar en grandes cantidades con las columnas planas y la columna cilíndrica [49], [103]. El método óptico aplicado a la micro-columna, hizo posible analizar el perfil de concentración de mezclas binarias entre dos puntos a lo largo de la altura de la columna. Sin embargo, la precisión de la determinación de la concentración vertical, no era tan buena porque analizaba solo dos puntos a lo largo de toda la altura.

Por este motivo, en esta tesis doctoral, se ha aplicado el método de análisis *Digital Interferometry* que se utiliza en la técnica ODI. Mediante este método, se analiza toda la altura de la micro-columna en vez de analizar solamente dos puntos. Además, por primera vez se proyecta determinar los coeficientes de termodifusión en mezclas ternarias mediante la instalación micro-termogravitacional.

6.1 Instalación micro-termogravitacional

A continuación, se describe como es la micro-columna que se ha utilizado, el diseño y el montaje de la nueva configuración del método de análisis, el procedimiento experimental que se lleva a cabo en los ensayos, el tratamiento de las imágenes, y por último se describe la validación de la micro-columna con el método de análisis *Digital Interferometry*.

6.1.1 Micro-columna termogravitacional

La micro-columna que se ha utilizado en este trabajo, es muy parecida a la que se utilizó en [35]. La pieza central de la columna, se ha tenido que reemplazar porque se le rompió la toma de entrada para la muestra. La nueva pieza central, también es de *Ketron PEEK* y se ha mecanizado en la empresa *Denatek Engineering and Manufacturing Technologies* con las mismas características que la pieza anterior excepto el gap. Sin duda alguna, el gap es la parte más importante de la micro-columna y a la vez es la más difícil de mecanizar. Resulta fundamental, conocer con exactitud esta dimensión porque el coeficiente de termodifusión está relacionado a la anchura del gap (L_x) elevado a la cuarta. Por eso, después de mecanizar esta pieza con la mayor precisión posible, se ha verificado la dimensión del gap mediante MITUTOYO CRYSTA APEX S-7106 de la Figura 6. 1 (la máquina que se utiliza para determinar las dimensiones por coordenadas) en la universidad de Mondragón.



Figura 6. 1. Máquina de medir por coordenadas MITUTOYO CRYSTA APEX S-7106.

Esta máquina, permite conocer la distancia que hay entre los puntos seleccionados de las superficies 1 y 2 (Figura 6. 2). Para ello, primero se seleccionan varios puntos en la superficie 1, y después cambiando la coordenada Y, se seleccionan los mismos puntos en la superficie 2. De este modo, se mide la distancia que hay entre las dos superficies. Mediante este análisis se han

determinado las dimensiones generales del gap que tiene la nueva pieza central: $L_z = 30mm$ de longitud, $L_y = 3mm$ de anchura y $L_x = 0.51 \pm 0.025mm$ de profundidad.

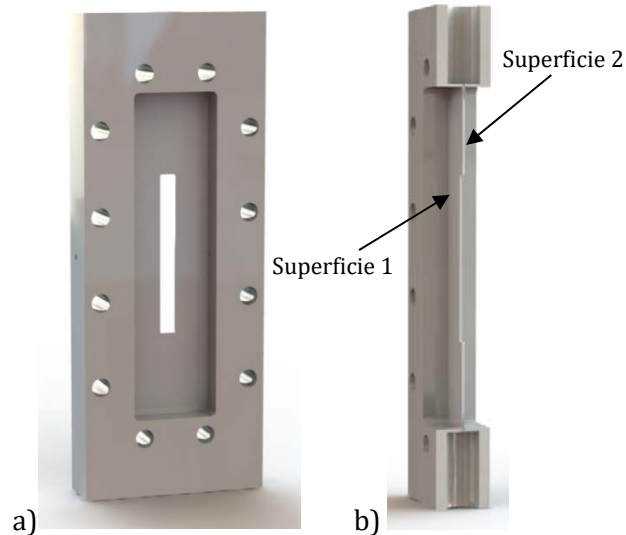


Figura 6. 2. Pieza central de la micro-columna; a) pieza completa, b) sección de la pieza central que forma el gap.

6.1.2 Diseño y montaje de la configuración del método de análisis

La configuración del nuevo método de análisis que está basada en el método *Digital Interferometry* [34], proporciona dos principales contribuciones. La primera, es que se analiza toda la altura de la micro-columna y por ello, permite estudiar toda la concentración vertical. La segunda contribución, es que se pueden analizar por primera vez mezclas ternarias mediante la instalación micro-termogravitacional gracias a que se han introducido dos láseres de diferentes longitudes de onda, el Diode-Pumped cuya longitud de onda es ($\lambda = 470nm$) de (Spectra-Physics) y el He-Ne con longitud de onda ($\lambda = 633nm$) de (Research Electro-Optics).

Para poder trabajar con los láseres aleatoriamente en un mismo ensayo y sin que interfieran entre ellos, se ha instalado un cilindro neumático en frente de cada láser. Estos cilindros que se muestran en la Figura 6. 3, se mueven hacia arriba (a) y abajo (b), permitiendo o no que pase el haz. Para controlar estos cilindros, se ha preparado un programa en LabView que permite trabajar de forma independiente con los dos láseres y también modificar los tiempos de ciclo de los cilindros. Después, como los rayos de los láseres emiten demasiada intensidad, se ha colocado un *density filter* a cada láser para graduar el nivel de intensidad con lo que se quiere trabajar y así poder obtener una imagen de mayor calidad (Figura 6. 3).

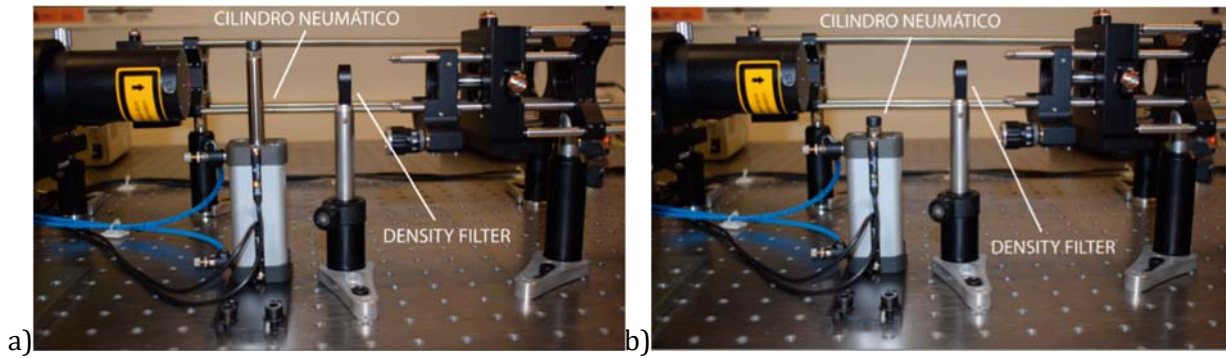


Figura 6. 3. Cilindro neumático y *density filter* de la instalación; a) cuando el cilindro está arriba no deja pasar el rayo del láser, b) cuando el cilindro está abajo, deja pasar el rayo.

Para poder analizar toda la altura de la micro-columna, es imprescindible aumentar los haces de ambos láseres hasta obtener un diámetro de 40 mm aproximadamente para que cubra toda la altura de la micro-columna. Esto se hace gracias a los *Spatial Filters* (Thorlabs, KT310) (Figura 6. 4) que están compuestos por un *aspheric lens* que enfoca el haz en un punto, un *pinhole* que se utiliza para quitar el ruido del haz (Figura 6. 5) y un *collimating lens* que homogeniza las trayectorias del haz divergente y consigue un haz paralelo. La longitud del *spatial filter*, varía en función del diámetro del haz inicial D_1 y la longitud de onda λ del láser, las distancias focales del *aspheric lens* y el *collimating lens* f_1, f_2 y también del diámetro del haz expandido D_2 que se quiera conseguir. Los diámetros de los haces iniciales de esta instalación, son $D_1^{azul} = 0.33\text{ mm}$ y $D_1^{rojo} = 0.70\text{ mm}$. Para expandir los dos haces hasta conseguir un diámetro de aproximadamente $D_2 = 40\text{ mm}$, se han utilizado dos *aspheric lens* cuya distancia focal es $f_1 = 3.1\text{ mm}$ por lo que, de acuerdo a las ecuaciones de trabajo (6. 1), se han calculado que las distancias focales de los *collimating lenses* que deben tener aproximadamente $f_2^{azul} = 375.76\text{ mm}$ y $f_2^{rojo} = 177.14\text{ mm}$ y los *pinholes* deben tener un diámetro de $D_{pinhole} = 10\mu\text{m}$ en ambos casos.

$$\begin{aligned}
 D_2 &= D_1 \frac{f_2}{f_1} \\
 D_{pinhole} &= 1.5 d \\
 d &= 1.27 \frac{\lambda f_1}{D_1}
 \end{aligned} \tag{6. 1}$$

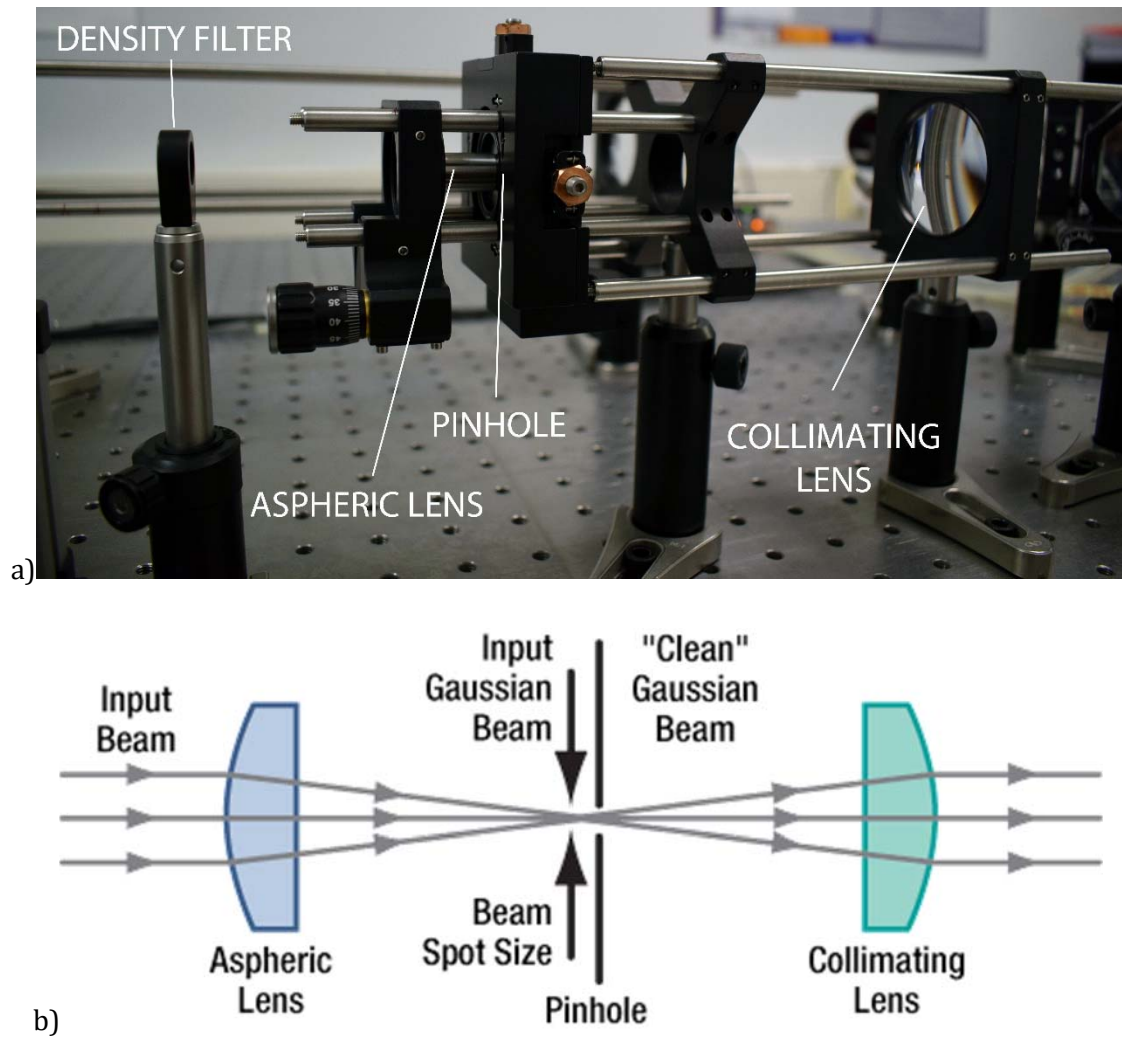


Figura 6. 4. *Spatial Filter*; a) *Spatial Filter* de la instalación micro-termogravitacional, b) Esquema del *Spatial Filter*.

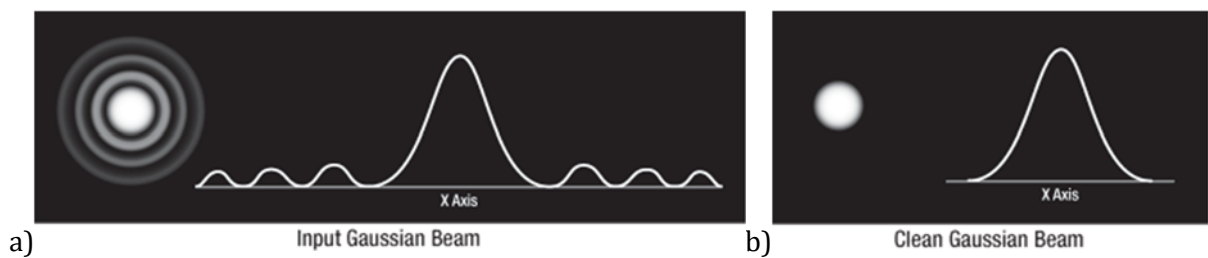


Figura 6. 5. Rayo del láser antes a) y después b) de pasar por el *pinhole*.

Posteriormente, los dos haces expandidos se unen mediante un *beam splitter* y se dirigen al interferómetro Mach-Zehnder (Figura 6. 6 a). La función de este interferómetro, es dividir los rayos del láser en dos haces de igual intensidad con un ángulo de 90° y después volver a unirlos para crear un patrón de interferencias. Para ello, primero uno de los *beam splitters*, divide los rayos del láser en dos haces iguales donde uno es el haz que pasa a través de la micro-columna y

el otro es el haz de referencia tal y como se puede apreciar en la Figura 6. 6 b. Estos haces, se reflejan en los espejos e interfieren en el segundo *beam splitter*, creando así el patrón de interferencias (Figura 6. 7). Cuando los componentes de la mezcla se redistribuyen bajo el gradiente de temperatura, el índice de refracción sufre un cambio que se refleja en el patrón de interferencias. La cámara CCD (QImaging QIClick-CCD) que está al final del recorrido del láser, adquiere las imágenes de la variación del patrón de interferencias. La adquisición de imágenes, se controla mediante el mismo programa de LabView con la que se controlan los cilindros neumáticos. Este programa clasifica las imágenes obtenidas de acuerdo con cada longitud de onda aplicada de los láseres para después tratarlas de forma independiente.

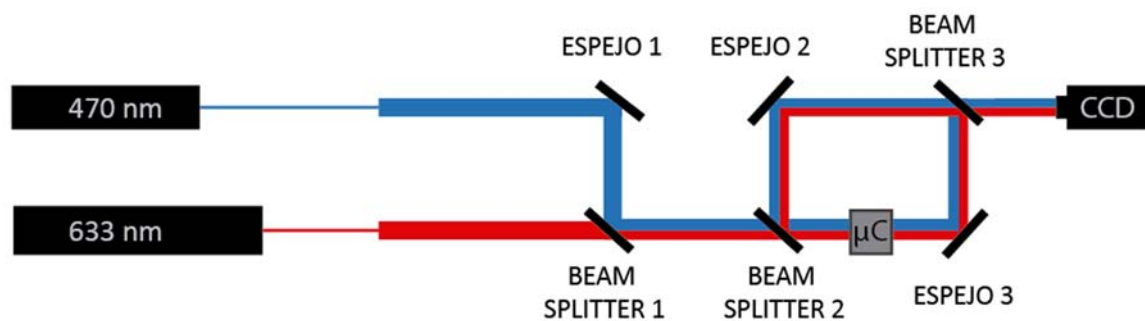
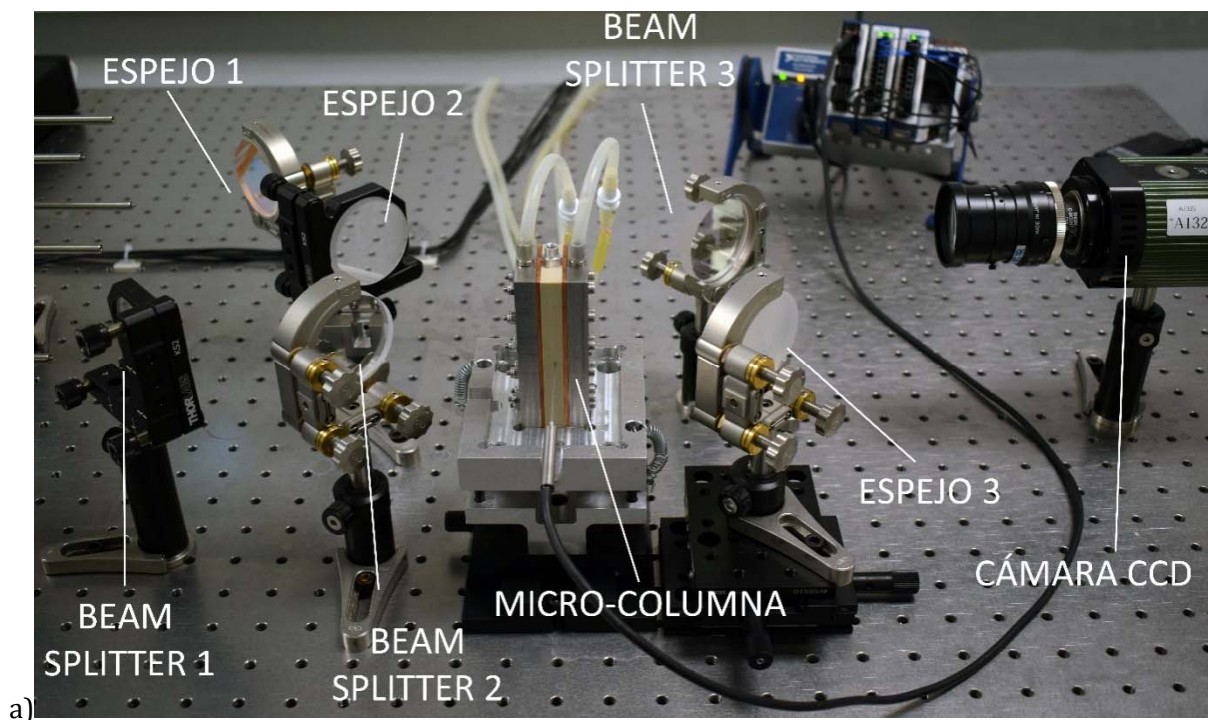


Figura 6. 6. Interferómetro Mach-Zehnder; a) Fotografía real del interferómetro y la cámara CCD, b) Esquema del recorrido del láser en la instalación micro-termogravitacional.

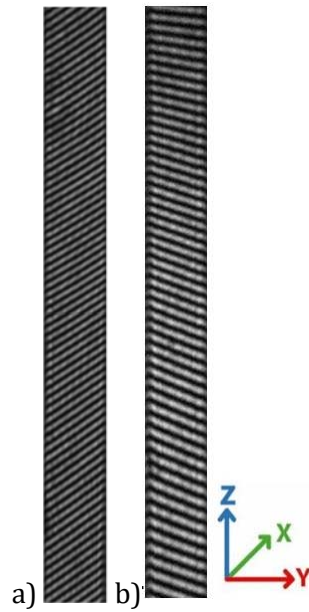


Figura 6. 7. Patrones de interferencia de los láseres; a) láser con 470 nm de longitud de onda, b) láser con 633 nm de longitud de onda.

La Figura 6. 8, muestra la instalación micro-termogravitacional completa y compuesta por los dos láseres, los *spatial filters*, el interferómetro Mach-Zehnder y la cámara CCD.

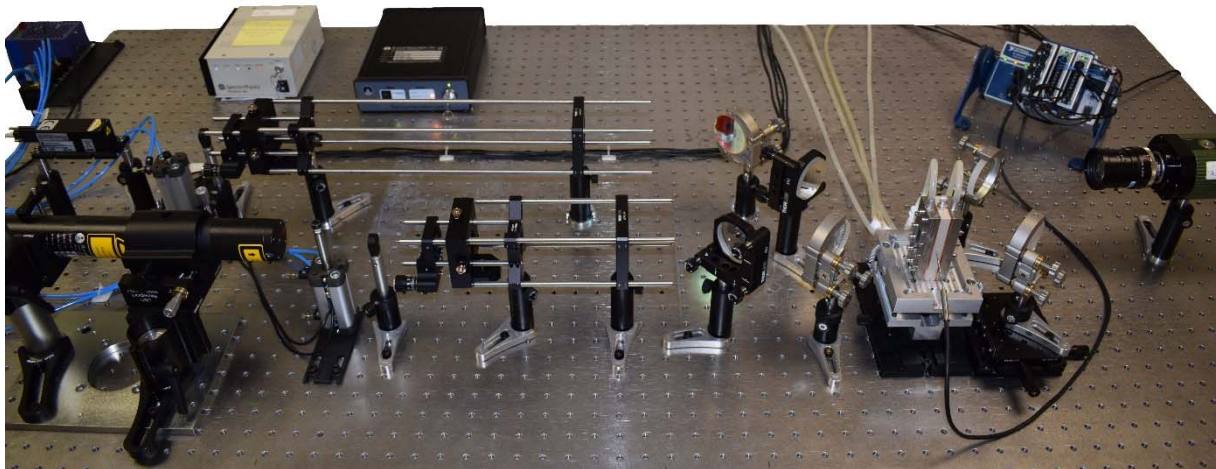


Figura 6. 8. Instalación micro-termogravitacional completa y adaptada al nuevo método de análisis *Digital Interferometry*.

6.2 Procedimiento experimental

Antes de establecer el gradiente de temperatura con el que se van a hacer los ensayos, se han realizado varias medidas con diferentes gradientes de temperatura para verificar la influencia

del gradiente de temperatura aplicado sobre la separación estacionaria. La Figura 6. 9, muestra que el gradiente de temperatura es independientemente en la determinación del coeficientes de termodifusión, tal y como predice la teoría termogravitacional [23]. Este parámetro, solo afecta en el tiempo de relajación del ensayo. De modo que se ha decidido realizar todos los ensayos con un gradiente de temperatura de 8°C , para que el tiempo de ensayo no sea demasiado largo.

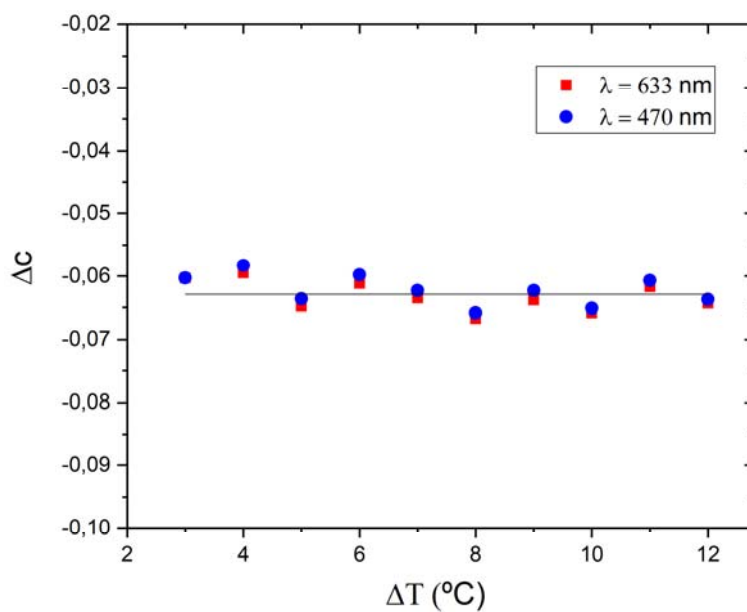


Figura 6. 9. Influencia del gradiente de temperatura en la separación estacionaria para la mezcla THN-C12 al 50% de fracción másica de THN.

En cada ensayo, siempre se asegura que la columna está bien llenada y que dentro no hay ninguna burbuja que interfieran en la medida. Después, se instala la micro-columna en su soporte y se verifica siempre su correcta posición analizando el patrón de interferencias mediante la cámara. A continuación, se estabiliza la columna a 25°C durante aproximadamente 4-5 horas y se adquieren imágenes cada 10 minutos para analizar la estabilidad del sistema. Este paso, es muy importante para asegurar la homogeneidad de la mezcla al comienzo del ensayo. Posteriormente, se aplica un gradiente de temperatura de 8°C y se incrementa la frecuencia de adquisición de imágenes para representar mejor la variación de la fase en el tiempo. Como la variación de concentración justo después de aplicar el gradiente es mayor, la adquisición de imágenes se divide en tres etapas. Al principio, se adquieren imágenes cada 2 minutos durante 36 minutos, en la segunda etapa se adquieren cada 6 minutos durante 72 minutos y al final, cada 12 minutos hasta que la mezcla llega al estado estacionario. Las mezclas que se han analizado en esta Tesis Doctoral, mantienen el mismo orden de magnitud y por eso, se ha mantenido la misma frecuencia de adquisición de imágenes. Esta frecuencia, depende del tiempo de relajación, de modo que para otras mezclas habría que determinar la frecuencia idónea.

6.2.1 Tratamiento de imágenes

El método de análisis *Digital Interferometry*, es un método fiable que permite determinar la concentración de una mezcla analizando la fase de los patrones de interferencias. La variación de fase, está directamente relacionada con la variación del índice de refracción (6. 2),

$$\Delta n(y, z) = \frac{\lambda}{2\pi L} \Delta\phi(y, z) \quad (6. 2)$$

Donde, $\Delta\phi$ es la variación de fase del patrón de interferencias, λ es la longitud de onda del láser, L es la longitud del recorrido del láser en el líquido y Δn , es la variación del índice de refracción. Esta variación del índice de refracción, se debe a dos contribuciones, la temperatura y la concentración(6. 3).

$$\Delta n(y, z) = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0, c_0, \lambda} \Delta T(y, z) + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T_0, c_0, \lambda} \Delta C(y, z), \quad (6. 3)$$

Siendo, $(\partial n/\partial T)$ y $(\partial n/\partial c)$, los factores de contraste y $\Delta T(y, z)$ y $\Delta C(y, z)$ las variaciones de la temperatura y la concentración en la dirección horizontal y vertical de la micro-columna. En nuestro sistema, el gradiente de temperatura se aplica en la misma dirección que el recorrido del láser. Entonces, el gradiente de temperatura no afecta en la variación del índice de refracción. Así, la variación del índice de refracción en nuestro sistema, se debe solamente a la variación de concentración (6. 4).

$$\Delta n(y, z) = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{T_0, c_0, \lambda} \Delta c(y, z), \quad (6. 4)$$

Mezclas binarias

Para extraer la variación de fase ($\Delta\phi$) de las imágenes adquiridas durante el ensayo, se aplica la técnica de la Transformada de Fourier de 2D tal y como se describe en la literatura [34]. Mediante esta técnica, se determina la fase de cada imagen adquirida y se calcula el desfase que hay entre las imágenes con respecto a la imagen de referencia que se selecciona cuando está a 25°C (antes de aplicar el gradiente de temperatura) (Figura 6. 10 a). Conociendo la fase de cada imagen, se determina el índice de refracción, y conociendo el factor de contraste de la mezcla, se determina la concentración. Así, se calcula la variación total de la concentración entre la imagen de referencia y las imágenes del estado estacionario (Figura 6. 10 b). La variación negativa de la

concentración, representa que el componente más denso migra a la parte inferior de la micro-columna.

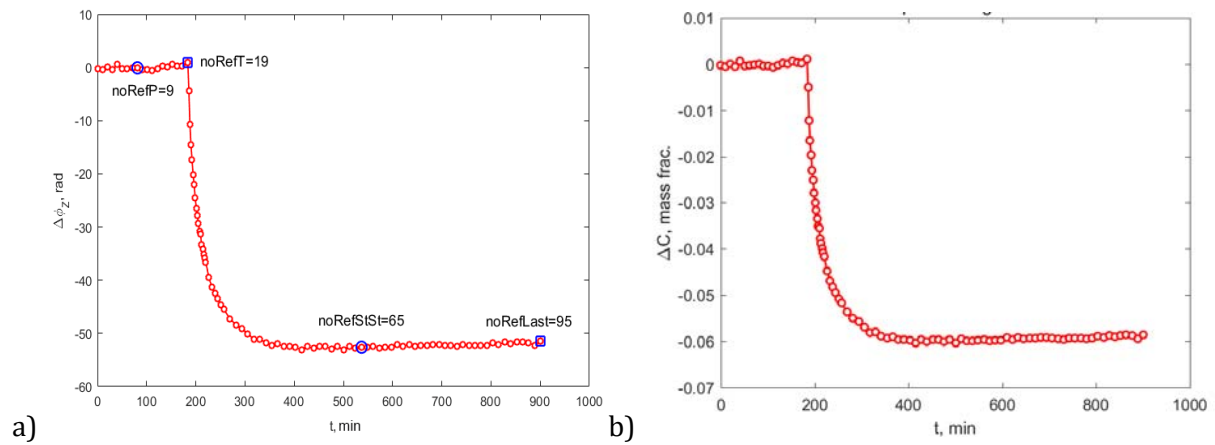


Figura 6. 10. Variación total de la fase y la concentración en función del tiempo después de aplicar un gradiente térmico de $\Delta T = 8^\circ C$ en la mezcla THN-C12 al 50% de fracción másica de THN; a) variación total de la fase con $\lambda = 470nm$, b) variación de la concentración con $\lambda = 470nm$.

Por último, se representa la variación de concentración en función de la altura de la micro-columna (Figura 6. 11) para obtener una regresión lineal. Con la pendiente de la regresión lineal y las propiedades termofísicas necesarias, se determina el coeficiente de termodifusión de acuerdo a la ecuación (6. 5),

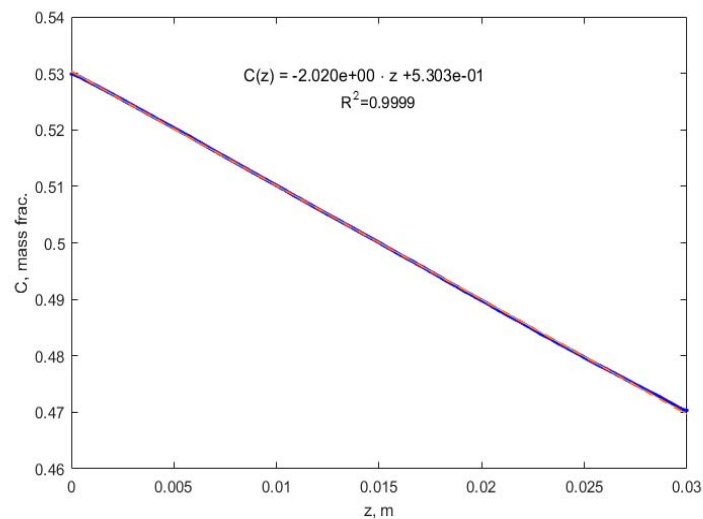


Figura 6. 11. Regresión lineal de la variación de la concentración en función de la altura de la micro-columna en el estado estacionario.

$$D_T = -\frac{L_x^4}{504} \frac{\alpha g}{\nu c_0(1-c_0)} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (6.5)$$

Mezclas ternarias

En el caso de las mezclas ternarias, el tratamiento de imágenes es prácticamente igual. Sin embargo, en este caso para poder determinar las dos concentraciones independientes primero hay que determinar la variación de fase de los dos láseres. Así, se determina la variación del índice de refracción de cada láser. Después, conociendo los factores de contrastes correspondientes a las diferentes longitudes de onda, se determinan las variaciones de concentraciones de los componentes 1 y 2 de acuerdo con las ecuaciones (6.6),

$$\begin{aligned} \Delta n(y,z)_{\lambda_1} &= \left(\frac{\partial n}{\partial c_1} \right)_{T,c_2,\lambda_1} \Delta c_1(y,z) + \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{T,c_1,\lambda_1} \Delta c_2(y,z) \\ \Delta n(y,z)_{\lambda_2} &= \left(\frac{\partial n}{\partial c_1} \right)_{T,c_2,\lambda_2} \Delta c_1(y,z) + \left(\frac{\partial n}{\partial c_2} \right)_{T,c_1,\lambda_2} \Delta c_2(y,z) \end{aligned} \quad (6.6)$$

Al igual que para las mezclas binarias, mediante la pendiente de la regresión lineal de cada componente y las propiedades termofísicas necesarias, se determina el coeficiente de termodifusión de cada componente de acuerdo a la ecuación (6.7).

$$D'_{T,i} = -\frac{L_x^4}{504} \frac{\alpha g}{\nu} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (6.7)$$

6.3 Validación del método de análisis

Para validar este método de análisis, se han analizado las tres mezclas binarias del Benchmark de Fontainebleau que han sido ampliamente caracterizadas (THN-IBB-C2 al 0.50).

6.3.1 Mezclas binarias

Para validar el método de análisis *Digital Interferometry* aplicado a la micro-columna termogravitacional, se han analizado las mezclas binarias equimásicas compuestas por THN-IBB-C12 del Benchmark Fontainebleau. En los ensayos realizados, se ha aplicado un gradiente de temperatura de 8°C tal y como se ha mencionado antes. En las mezclas binarias, como hay solo una concentración independiente, es suficiente analizar la variación de fase mediante un solo

láser, pero todos los ensayos se han analizado con los dos láseres (de 470 nm y 633 nm de longitud de onda) con el fin de verificar la validez de la medición en ambos láseres. Los factores de contraste que se han utilizado para ello, se han cogido de la referencia [48] y están en la Tabla 6.1. En esta referencia, solo se presentan factores de contraste para las longitudes de onda de 405 nm y 633 nm. De modo que, se ha utilizado la expresión de Cauchy Dispersion [104] para calcular el factor de contraste correspondiente a la longitud de onda de 470 nm.

Tabla 6. 1. Factores de contraste de las mezclas binarias compuestas por THN-IBB-C12 al 0.50 de fracción másica. Los valores de 470 nm de longitud de onda, se han calculado con la expresión de Cauchy Dispersion de la referencia [104] y los valores de la referencia [48].

	405 nm[48]	633 nm[48]	470 nm(calculado)
THN-IBB	0.0601	0.0547	0.0577
THN-C12	0.1337	0.1155	0.1258
IBB-C12	0.0758	0.0625	0.0700

La Tabla 6.2, la Tabla 6.3 y la Tabla 6.4, muestran las pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión correspondientes obtenidas en los ensayos para las dos longitudes de ondas analizadas de las tres mezclas binarias.

Tabla 6. 2. Pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión de la mezcla binaria THN-C12 para las dos longitudes de onda en comparación a los valores del Benchmark Fontainebleau.

THN-C12	633 nm		470 nm		Benchmark
	$(\partial c/\partial z)$	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)	$(\partial c/\partial z)$	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)
Ensayo 1	-2.124	5.53	-2.070	5.39	
Ensayo 2	-2.264	5.90	-2.177	5.66	
Ensayo 3	-2.304	5.99	-2.275	5.92	
Ensayo 4	-2.260	5.88	-2.180	5.68	
Ensayo 5	-2.299	5.99	-2.212	5.76	
Media	-2.250	5.86	-2.183	5.68	5.9±0.3

Tabla 6. 3. Pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión de la mezcla binaria THN-IBB para las dos longitudes de onda en comparación a los valores del Benchmark Fontainebleau.

THN-IBB	633 nm		470 nm		Benchmark
	$(\partial c/\partial z)$	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)	$(\partial c/\partial z)$	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)
Ensayo 1	-1.062	3.27	-1.010	3.11	
Ensayo 2	-0.801	2.46	-0.794	2.44	
Ensayo 3	-0.844	2.60	-0.804	2.68	
Ensayo 4	-1.062	3.27	-0.983	3.03	
Ensayo 5	-0.937	3.03	-0.984	2.89	
Ensayo 6	-0.902	2.78	-0.877	2.70	
Media	-0.935	2.90	-0.909	2.81	2.8±0.1

Tabla 6. 4. Pendientes de las regresiones lineales y los coeficientes de termodifusión de la mezcla binaria IBB-C12 para las dos longitudes de onda en comparación a los valores del Benchmark Fontainebleau.

IBB-C12	633 nm		470 nm		Benchmark
	$(\partial c/\partial z)$	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)	$(\partial c/\partial z)$	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)	$D_T \times 10^{-12}$ ($m^2/s K$)
Ensayo 1	-1.079	3.82	-1.022	3.61	
Ensayo 2	-0.994	3.52	-0.987	3.49	
Ensayo 3	-1.209	4.28	-1.094	3.87	
Ensayo 4	-1.123	3.98	-1.074	3.80	
Ensayo 5	-1.146	4.06	-1.112	3.94	
Ensayo 6	-1.071	3.79	-0.988	3.49	
Media	-1.104	3.91	-1.046	3.70	3.7±0.2

Estos resultados, muestran buen acuerdo en comparación con los valores del Benchmark Fontainebleau y por lo tanto queda el nuevo método de análisis adaptado a la microcolumna validado.

6.3.2 Mezclas ternarias

La determinación del coeficiente de termodifusión en mezclas ternarias, es mucho más compleja que con las mezclas binarias. En las mezclas ternarias, es sumamente importante conocer la matriz de los factores de contraste con la mayor precisión posible para determinar las concentraciones de cada componente correctamente. Como se ha mencionado antes, esta nueva instalación está equipada con dos láseres de diferentes longitudes de onda para que se puedan analizar mezclas ternarias además de las binarias. Así, la primera mezcla ternaria que se ha analizado en la micro-columna termogravitacional mediante sistemas ópticos ha sido la compuesta por THN-IBB-C12 al 0.80-0.10-0.10 de fracción másica. Los factores de contraste (Tabla 6. 5), se han determinado mediante la expresión de Cauchy Dispersion [104], para ello, se han utilizado los coeficientes de dispersión para la combinación THN-IBB que se muestran en la Tabla 3 de [104].

Tabla 6. 5. Factores de contraste para la combinación de los componentes THN-IBB de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.

	THN-IBB (c ₁ -c ₂)
$(\partial n_{470} / \partial c_{THN})$	0.1567
$(\partial n_{470} / \partial c_{IBB})$	0.0982
$(\partial n_{633} / \partial c_{THN})$	0.1439
$(\partial n_{633} / \partial c_{IBB})$	0.0883

La mezcla ternaria THN-IBB-C12, se ha medio en repetidas ocasiones mediante la nueva instalación. En todos los ensayos se ha manteniendo el mismo gradiente de temperatura que con las mezclas binarias.

A continuación, en la Tabla 6. 6, Tabla 6. 7, Tabla 6. 8, Tabla 6. 9 y Tabla 6. 10, se muestran los resultados preliminares que se han logrado.

Ensayo 1

Tabla 6. 6. Resultados del ensayo 1 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.

Pendientes	$D'_{T,i} \times 10^{-13}$ ($m^2/s K$)
$(\partial c/\partial z)_{THN} = -2.734$	$D'_{T,THN} = 16,43$
$(\partial c/\partial z)_{IBB} = 2,959$	$D'_{T,IBB} = -17,79$
$(\partial c/\partial z)_{C12} = -0,225$	$D'_{T,C12} = 1,35$

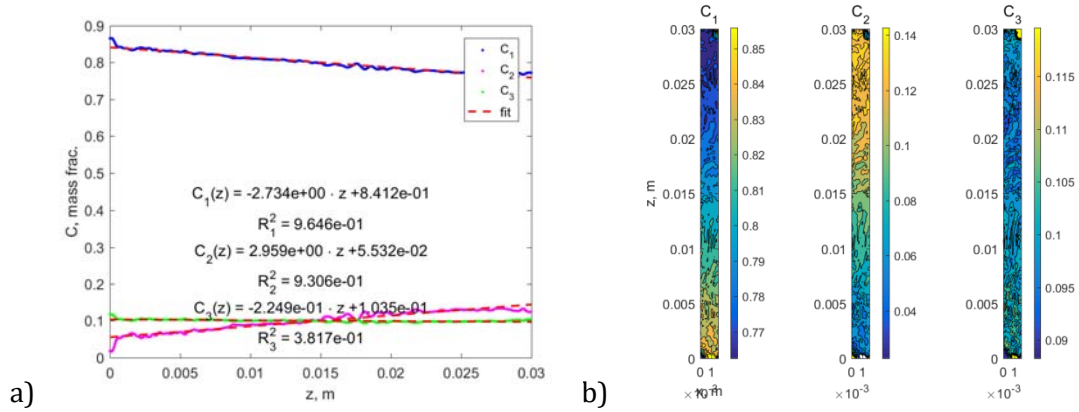


Figura 6. 12. Ensayo 1 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario.

Ensayo 2

Tabla 6. 7. Resultados del ensayo 2 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.

Pendientes	$D'_{T,i} \times 10^{-13}$ ($m^2/s K$)
$(\partial c/\partial z)_{THN} = -2.802$	$D'_{T,THN} = 16,84$
$(\partial c/\partial z)_{IBB} = 3.037$	$D'_{T,IBB} = -18.25$
$(\partial c/\partial z)_{C12} = -0,236$	$D'_{T,C12} = 1,42$

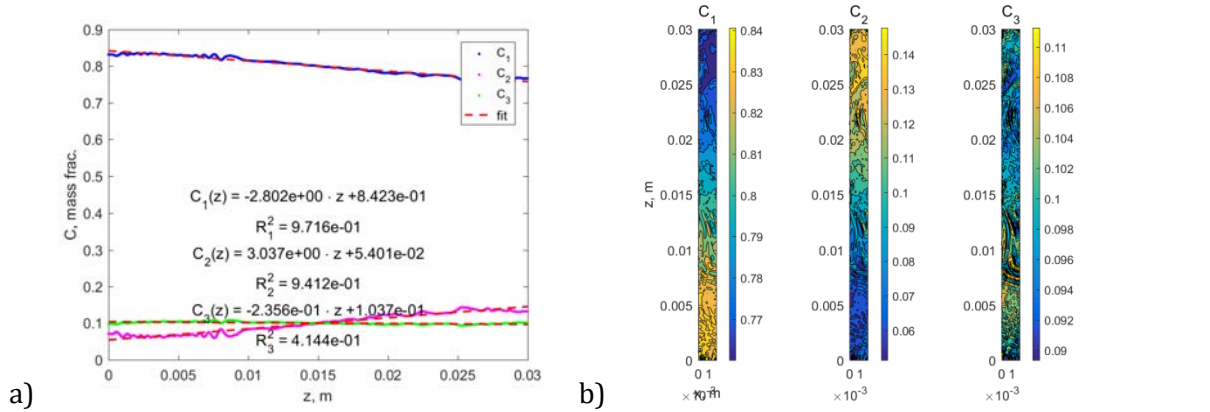


Figura 6. 13. Ensayo 2 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción mássica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario.

Ensayo 3

Tabla 6. 8. Resultados del ensayo 3 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción mássica.

Pendientes	$D'_{T,i} \times 10^{-13}$ ($m^2/s K$)
$(\partial c/\partial z)_{THN} = -2.325$	$D'_{T,THN} = 13.98$
$(\partial c/\partial z)_{IBB} = 2.575$	$D'_{T,IBB} = -15.48$
$(\partial c/\partial z)_{C12} = -0,249$	$D'_{T,C12} = 1.50$

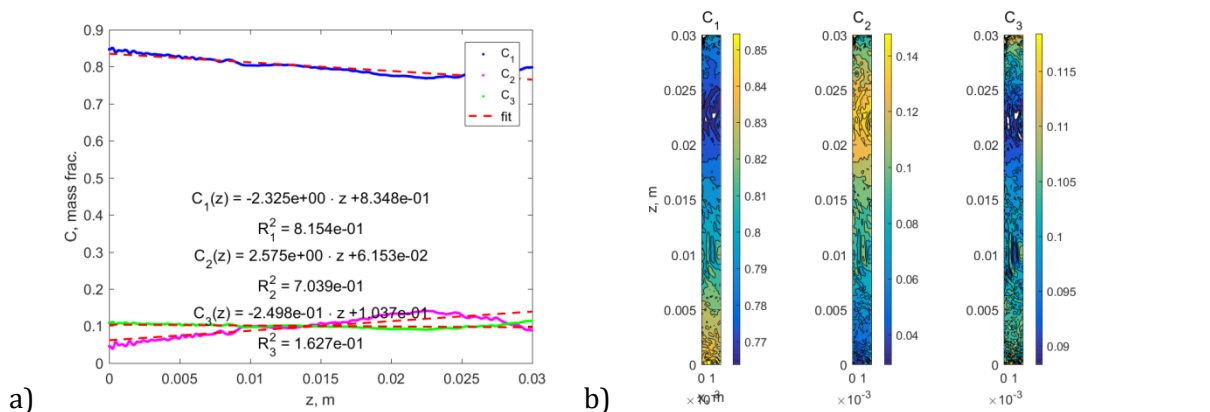


Figura 6. 14. Ensayo 3 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción mássica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario.

Ensayo 4

Tabla 6. 9. Resultados del ensayo 4 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.

Pendientes	$D'_{T,i} \times 10^{-13}$ ($m^2/s K$)
$(\partial c/\partial z)_{THN} = -2.715$	$D'_{T,THN} = 16.32$
$(\partial c/\partial z)_{IBB} = 2.874$	$D'_{T,IBB} = -17.28$
$(\partial c/\partial z)_{C12} = -0,159$	$D'_{T,C12} = 0.96$

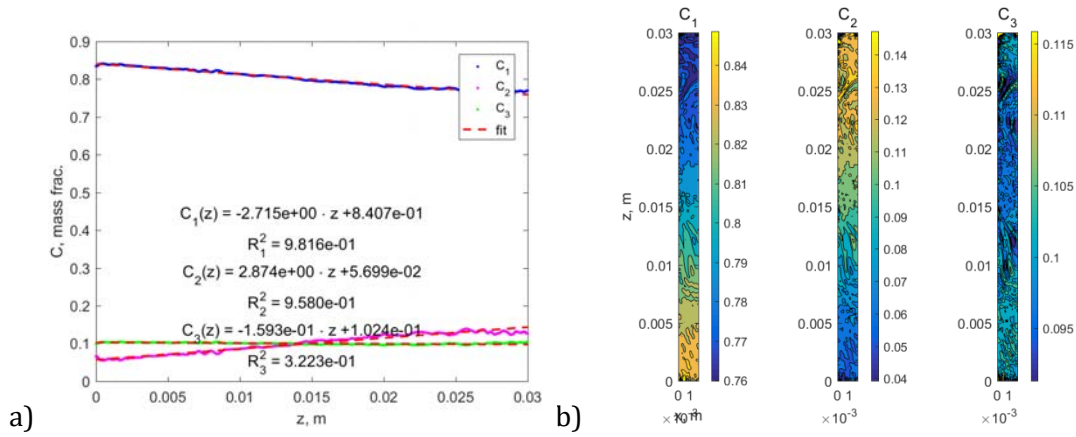


Figura 6. 15. Ensayo 4 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario.

Ensayo 5

Tabla 6. 10. Resultados del ensayo 5 de la mezcla ternaria THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica.

Pendientes	$D'_{T,i} \times 10^{-13}$ ($m^2/s K$)
$(\partial c/\partial z)_{THN} = -2.584$	$D'_{T,THN} = 15.53$
$(\partial c/\partial z)_{IBB} = 2.709$	$D'_{T,IBB} = -16.28$
$(\partial c/\partial z)_{C12} = -0,125$	$D'_{T,C12} = 0.75$

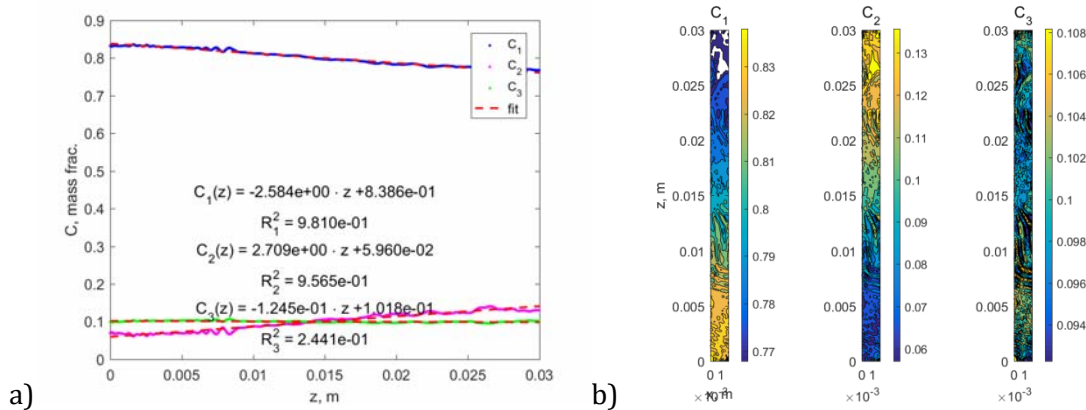


Figura 6. 16. Ensayo 5 de la mezcla ternaria -IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Considerando THN y IBB los componentes de referencia donde, THN (C1), IBB (C2) y C12 (C3). a) Variación de concentración a lo largo de la altura de la micro-columna; b) Distribución de concentración en 2D en estado estacionario.

Como se puede observar, la repetitividad es bastante buena e incluso los ajustes de las regresiones lineales están bien. Sin embargo, la magnitud de las pendientes es demasiado alta y por ello, los coeficientes de termodifusión son altos. Los coeficientes de termodifusión del ensayo 3 se alejan un poco del resto, pero cabe destacar que los ajustes de las regresiones lineales no son tan buenas por lo que puede ser la causa de la diferencia. La diferencia de la magnitud de los coeficientes de termodifusión puede deberse a la precisión de los factores de contraste, puesto que son calculados y no medidos experimentalmente. Por otra parte, la distribución del componente C12 no es correcta porque debería de enriquecerse en la parte superior de la columna y por tanto tener una pendiente positiva. Además, la pendiente del componente C12, debería de ser mayor que del componente IBB.

A la vista de los resultados obtenidos, no cabe duda de que todavía hay que seguir trabajando en la determinación de los coeficientes de termodifusión mediante la instalación micro-termogravitacional. Uno de los aspectos a considerar en el futuro, es la precisión de los factores de contraste para saber si son la causa de la diferencia de magnitud.

6.4 Conclusiones

Se ha aplicado el método de análisis *Digital Interferometry* a la micro-columna termogravitacional. Este método de análisis, permite analizar toda la altura de la micro-columna y por ello la distribución completa de la concentración que antes no se podía analizar. La nueva instalación, está equipada con dos láseres de diferentes longitudes de onda que permite trabajar con las dos al mismo tiempo sin que interfieran entre ellos.

Para validar este nuevo método de análisis, se han estudiado las mezclas binarias equimásicas compuestas por THN-IBB-C12 del Benchmark Fontainebleau. Los coeficientes de termodifusión obtenidos, muestran un excelente acuerdo con los valores de la literatura para ambas longitudes de onda.

Además de analizar y validar la instalación con mezclas binarias, se ha analizado la mezcla ternaria del Benchmark THN-IBB-C12 al 0.8-0.1-0.1 de fracción másica. Los resultados obtenidos para esta mezcla, muestran buena repetitividad y los ajustes de las regresiones lineales también son buenos. Sin embargo, la magnitud de los coeficientes de termodifusión no coincide con los valores del Benchmark. Además, estos resultados indican que el componente C12 migra a la inferior de la columna y debería de enriquecer en la parte superior. Al mismo tiempo, la pendiente de la regresión lineal del componente C12 debe de ser mayor que el del componente IBB y no lo es.

A pesar de los esfuerzos realizados, todavía no hemos obtenidos los resultados esperados por lo que hay seguir estudiando las mezclas ternarias en la instalación micro-termogravitacional.

7

CONCLUSIONES

*****Castellano*****

De acuerdo con los objetivos definidos en esta tesis doctoral, se han determinado los coeficientes Soret, de termodifusión y de difusión, además de las propiedades termofísicas y ópticas necesarias para las diferentes mezclas binarias y ternarias analizadas. En este trabajo, principalmente se han analizado las mezclas de las fases DCMIX2 y DCMIX3.

Para determinar los coeficientes de difusión y el coeficiente de termodifusión de forma directa, se han utilizado la técnica SST y la técnica TGC, respectivamente.

Las mezclas binarias del DCMIX2, se han determinado en colaboración con los grupos del Prof. W. Köhler de *Universität Bayreuth* de Alemania y el grupo de la Prof. V. Shevtsova de *Université Libre de Bruxelles* de Bélgica. Esta colaboración, ha permitido que la doctoranda Dña. Estela Lapeira mida varias mezclas binarias mediante diferentes técnicas experimentales como OBD y ODI, además de las TGC y SST. Los resultados obtenidos muestran en general buen acuerdo con los resultados de la literatura:

La mezcla binaria Tol-Met, es la única con la que se ha podido analizar el coeficiente de termodifusión de forma directa mediante la técnica TGC, puesto que el coeficiente Soret de las otras dos mezclas binarias es negativo en todo el rango de concentraciones. Los resultados obtenidos, muestran buen acuerdo entre diferentes técnicas experimentales e incluso con los valores de la literatura [59]. Solamente hay una ligera diferencia a concentraciones bajas de Tolueno. Esta ligera diferencia, también se refleja en el coeficiente de difusión. En comparación a los resultados numéricos [98], hay diferencias en ambos extremos de las concentraciones. Sin embargo, los resultados obtenidos del coeficiente Soret, concuerdan con los resultados de la literatura.

A diferencia que la mezcla Tol-Met, los coeficientes de termodifusión y Soret de las mezclas Tol-Ch tienen una tendencia lineal. El coeficiente Soret de esta mezcla, solo se ha podido analizar mediante la técnica OBD como se ha mencionado antes porque es negativa en todo el rango de concentraciones. Es de señalar, que los resultados obtenidos en este trabajo coinciden perfectamente con los valores de la literatura e incluso con la mezcla analizada en condiciones de ingravidez ($c_{\text{tol}}=0.40$).

En cuanto a la mezcla Met-Ch se refiere, se ha analizado el coeficiente de difusión en ambos lados del rango no miscible y los resultados coinciden con los de la referencia [61].

Para el caso de la mezcla ternaria Tol-Met-Ch al 62%-31%-7% de fracción másica, se ha observado que, en el estado estacionario de esta mezcla no es estable bajo el efecto termogravitacional, ya que el componente menos denso (Ch) migra a la zona inferior de la columna. De modo que, no se han podido presentar valores del coeficiente de termodifusión fiables. En cuanto al coeficiente de difusión se refiere, se ha utilizado la técnica SST para determinar los cuatro coeficientes de difusión y los valores propios de la matriz de difusión. Para poder determinar estos valores, se ha calculado que el tiempo de ensayo no puede exceder de 55 horas. De lo contrario, la ecuación basada en el *error function* no representa bien el perfil de concentración.

Por su parte, se han determinado también los coeficientes de termodifusión de 12 mezclas binarias de la fase DCMIX3 compuestas por Agua-Etanol y TEG-Agua. El análisis de las mezclas de Agua-Etanol, ha servido para completar los resultados de los coeficientes de termodifusión en el rango positivo que es especialmente difícil determinar mediante métodos basados en sistemas de análisis óptico.

De las cinco mezclas ternarias propuestas en la fase DCMIX3, se ha determinado el coeficiente de termodifusión de dos mezclas (TEG-Agua-Etanol al 15%-25%-60% y 33%-33%-33%) cuyo coeficiente Soret es positivo y el tiempo de ensayo no es excesivamente largo (una semana). En ambas mezclas ternarias, se ha observado que el componente más denso (TEG) no se enriquece en la parte inferior de la columna, sino más bien en la parte superior de la columna y por lo tanto presenta un coeficiente de termodifusión negativo. También, se ha mostrado experimentalmente que el gradiente de densidad adverso de este componente no genera ninguna perturbación en lo que se refiere al problema de estabilidad termohidrodinámica.

Además de las mezclas ternarias del proyecto DCMIX, se han determinado los coeficientes de difusión molecular puros y cruzados de las mezclas ternarias compuestas por MN-TOL-C10 y el coeficiente Soret de cada componente de las concentraciones correspondientes.

Mediante la colaboración con el grupo de la Prof. V. Shevtsova de la universidad Libre de Bruselas de Bélgica, se ha desarrollado un nuevo método de análisis óptico adaptado a la micro-columna termogravitacional para determinar el coeficiente de termodifusión de forma directa en mezclas binarias y ternarias. La nueva instalación ha sido validada mediante el análisis de las mezclas binarias del Benchmark de Fontainbleau.

*****Euskera*****

Tesi honetan ezarritako helburuekin bat, hainbat nahasketa bitar eta hirutarren Soret, termodifusio eta difusio koefizienteak aztertu diranahasketa hauen propietate termofisiko eta optikoekin batera. Lan honetan nagusiki DCMIX2 eta DCMIX3-ko nahasketak aztertu dira.

Termodifusio koefiziente, TGC teknikaren bitartez neurtu da eta difusio koefiziente berriz, SST teknikarekin.

DCMIX2-ko nahasketa bitarrak, *Universität Bayreuth*-ko Prof. Köhler eta *Université Libre de Bruxelles*-ko Prof. Shevtsovaren taldeekin elkarlanean neurtu dira. Elkarlan honi esker, Estela Lapeira doktoregaiak hainbat nahasketa bitar neurtzeko aukera izan du teknika desberdinak erabiliz, OBD eta ODI esaterako, TGC eta SST teknikez gain. Lan honetan lortutako emaitzak, bat datoz literaturan agertzen diren datuekin:

Lehenengo nahasketaren kasuan Tol-Met, termodifusio koefizientea era zuzenean neurtu ahal izan den nahasketa bakarra da, beste nahasketen Soret koefizientea negatiboa delako. Orokorrean, emaitzak bat datoz literaturan agertzen diren datuekin [59], nahiz eta tolueno frakzio masiko txikien kasuan desberdintasun txiki bat ikusten den termodifusio eta difusio koefizienteen kasuan. Emaitza numerikoekin alderatuz gero [98], diferentzia hau tol frakzio txikiez gain, frakzio handien kasuen ere ageri da. Hala ere, lan honetan neurtu diren Soret koefizienteen emaitzek adostasun ona erakusten dute literaturako emaitzekin.

Tol-Met nahasketa bitarren kasuan ez bezala, Tol-Ch nahasketako termodifusio eta Soret koefizienteek joera lineala dute. Soret koefizientea, OBD teknikarekin bakarrik neurtu da eta literaturako emaitza oso antzekoak lortu dira. Gainera, grabitate ezeko balditzetan neurtu den nahasketako ($c_{tol}=0.40$) emaitzak ere oso akordio ona erakusten dute.

Met-Ch nahasketaren kasuan, osagaiak nahasten diren bi ingurutako difusio koefizienteak neurtu dira eta literaturako emaitzen alderatu dira [61].

Tol-Met-Ch nahasketa hirutarri dagokionez, %2-%31-%7-ko frakzio masikoa duen nahasketak neurtze denbora gaintzen duenean ere, nahasketa egoera egonkorrera ez de la iristen delaikus da, dentsitate baxuena duen osagaia (Ch) zutabearen beheko aldera mugitzen delako. Horregatik, ezin izan da termodifusio koefiziente fidagarririk aurkeztu. Difusio koefizienteari dagokionez berriz, SST teknikarekin lau koefizienteak eta matrizen berezko baloreak neurtu dira. Horretarako, neurtze denborak 55 ordu baino gehiago ezin duela izan

kalkulatu da lehenik, izan ere denbora hori gaindituz gero, *error function*-en oinarritutako ekuazioak ez du kontzentrazio profila ondo errepresentatzen.

Bestalde, DCMIX3-ko Ura-Etanola eta TEG-Urez osaturiko 12 nahasketa bitarren termodifusio koefizientea neurtu da. Ura eta Etanolez osaturiko nahasketaren azterketak, Ur frakzio masiko handiko termodifusio koefizienteak osatzeko balio izan du. Izan ere, nahasketa hau analisi metodo optikoen bidez neurtzea bereziki zaila da.

Fase honetako nahasketa hirutarrei dagokionez, proposaturiko bost nahasketetatik, Soret koefiziente positiboa duten eta neurketa denbora oso luzea ez duten (aste bat baino gutxiago) bi nahasketa aztertu dira (TEG-Ura-Etanola al 15%-25%-60% eta 33%-33%-33%). Aztertu diren bi kasuetan, dentsitate altuena duen osagaia (TEG) zutabearen goiko partera mugitzen dela ikusi da. Hala eta guztiz ere, esan daiteke osagaien antolamendu honek ez duela eragiten oreka termohidrodinamikoan.

DCMIX proiektuko nahasketez gain, MN-Tol-C10-ez osaturiko nahasketa hirutarren difusio koefizientea neurtu da. Honi esker eta lehenagotik mekanikako taldean neurtu ziren termodifusio koefizientei esker, nahasketa hirutar hauen Soret koefizienteak neurtu dira.

Azkenik, Prof. Shevtsovaren taldearen elkarlanari esker, *Digital Interferometry* metodoa ezarri zaio mikro-zutabe termograbitazionalari. Metodo honek, nahasketa bitar eta hirutarren termodifusio koefizientea era zuzenean neurtzea ahalbidetu du analisi optikoaren bidez. Instalazio berri hau balioztatzeko, Benchmark Fontainebleauko nahasketak neurtu dira.

*******English*******

According to main objectives of this Thesis, we have determined the Soret, thermodiffusion and diffusion coefficients together with thermophysical and optical properties of different binary and ternary mixtures. In this work, we have mainly determined mixtures of DCMIX2 and DCMIX3 phases.

The thermodiffusion coefficient, has been determined by TGC technique and the diffusion coefficient by SST technique.

Binary mixtures of DCMIX2, have been determined in collaboration with Prof. Köhler's group from *Universität Bayreuth* and Prof. Shevtsova's group from Microgravity Research Center of *Université Libre de Bruxelles*. By this collaboration, the PhD student Mss. Estela Lapeira has

measured different binary mixtures by different experimental techniques such as OBD and ODI apart from TGC and SST techniques. In general, the results have good agreement comparing with literature data:

The binary mixture Tol-Met, is the only one which can be measured by TGC because the Soret coefficient of other two binary mixtures are negative in all range of concentration. The results of different experimental techniques, are in good agreement, also with ones in literature [59]. There is a slight difference for thermodiffusion coefficients at low toluene mass fractions and this difference is also shown in diffusion coefficients. Comparing with numerical results, there is a difference at low and high toluene mass fractions [98]. However, Soret results have a good agreement comparing to literature data.

In contrast with Tol-Met mixture, thermodiffusion and Soret coefficients of Tol-Ch mixtures have a linear tendency. Soret coefficients determined by OBD technique, maintain an excellent agreement with literature results and also with the mixture ($c_{\text{tol}}=0.40$) that has been measured in microgravity conditions.

In Met-Ch mixtures, we have measured the diffusion coefficient in both sides of the miscibility gap and results coincide with literature results [61].

In case of ternary mixtures, we have analyzed Tol-Met-Ch mixture at 62%-31%-7% of mass fraction. We have observed, that in steady state this mixture is not stable under thermogravitational effect because the less dense component (Ch) migrates to the bottom part of the column. Due to this behavior of components, we have not been able to present reliable thermodiffusion coefficients. We have determined four diffusion coefficients and the eigenvalues of the matrix by SST technique. For that, we have calculated that the measuring time cannot be more than 55 hours, otherwise, the equation based on error function does not represent properly the concentration profile.

In addition, we have determined the thermodiffusion coefficients of 12 binary mixtures of Water-Ethanol and TEG-Water mixtures of DCMIX3. The study of Water-Ethanol binary mixture has helped to complete thermodiffusion results at low water mass fractions which is difficult to determine by optical analysis methods.

From five mixtures that have been proposed in DCMIX3, we have determined the thermodiffusion coefficients of two mixtures (TEG-Water-Ethanol at 15%-25%-60% and 33%-33%-33%), whose Soret coefficients are positive and the measuring time is not too long (more

than one week). In both cases, we have seen that the denser component (TEG) enriches at the top part of the column so it has a negative thermodiffusion coefficient. Although the behavior of components, there is no a thermohydrodynamic stability problem.

Apart from DCMIX mixtures, we have determined the diffusion coefficients of MN-Tol-C10 ternary mixtures and calculated Soret coefficients of analyzed mixtures by the thermodiffusion coefficients had been previously measured in Fluid Mechanics group.

Thanks to the collaboration with Prof. Shevtsova's group, we have applied the Digital Interferometry analysis method to the thermogravitational micro-column in order to determine the thermodiffusion coefficient directly in binary and ternary mixtures. The validation has been carried out by the analysis of Benchmark Fontainebleau mixtures.

7.1 Published papers

- [E. Lapeira](#), M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga and C. Santamaría, Thermodiffusion Coefficients of Water/Ethanol Mixtures for Low Water Mass Fractions, *Microgravity Sci. Technol*, 28:553-557, (2016). DOI:10.1007/s12217-016-9508-7.
- [E. Lapeira](#), M. Gebhardt, T. Triller, A. Mialdun, W. Koehler, V. Shevtsova, M. M. Bou-Ali, Transport properties of the binary mixtures of the three organic liquids toluene, methanol and cyclohexane, *J. Chem. Phys.*, 146, 094507 (2017). DOI:10.1063/1.4977078.
- M. Larrañaga, M.M. Bou-Ali, [E. Lapeira](#), J.A. Madariaga, C. Santamaría, Effect of thermophysical properties and morphology of the molecules in thermodiffusion coefficient of alkane-alkane and alkane-aromatic binary mixtures, *Microgravity Sci. Technol*, 26:29-35, (2014) DOI 10.1007/s12217-014-9368-y.
- D. Alonso de Mezquia, [E. Lapeira](#), M.M. Bou-Ali, Z. Wang, M. Klein and S. Wiegand, Thermodiffusion, Molecular Diffusion and Soret Coefficient for Some Binary and Ternary Mixtures, *Eur. Phys. J. E*, 37:106, (2014). DOI:10.1140/epje/i2014-14106-2.

-
- M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, I. Lizarraga, and C. Santamaría, Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic+n-alkane binary mixtures, *J. Chem. Phys.*, 145, 134503 (2016). DOI: 10.1063/1.4964298.

7.1.1 Under Preparation

- E. Lapeira, A. Mialdun, V. Yasnou, P. Aristimuño, V. Shevtsova and M. M. Bou-Ali, Digital interferometry applied to thermogravitational technique.

7.2 Conference

- E. Lapeira, M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, A. Mialdun, V. Shevtsova, W. Koehler, Soret, Diffusion and Thermal Diffusion of the Binary Mixtures of Toluene, Methanol, and Cyclohexane, *11th International Meeting on Thermodiffusion (IMT11)*, Bayona (Francia), 2014, Comunicación escrita (Poster).
- E. Lapeira, M. Bou-Ali, A. Mialdun, V. Shevtsova, M. Gebhardt, T. Triller, W. Koehler, Determinación de los coeficientes de Soret, Difusión y Termodifusión de las mezclas binarias de Tolueno-Metanol-Ciclohexano, *XIV Encuentro Inter-Bienal del Grupo Especializado de Termodinámica (GET) (TERMO 2014)*, Vigo (España), 2014, Comunicación oral.
- E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, A. Mialdun, V. Shevtsova, W. Koehler, M. Gebhardt, T. Triller, Soret, Diffusion and Thermal Diffusion of the Binary Mixtures of Toluene, Methanol and Cyclohexane, *Le 12^{ème} Congrès de Mécanique*, Casablanca (Marruecos), 2015, Comunicación oral.
- E. Lapeira, D. Alonso de Mezquia, Z. Wang, M.I Klein, S. Wiegand, and M. M. Bou-Ali, Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of n-Hexane, n-Dodecane and Toluene, *Le 12^{ème} Congrès de Mécanique*, Casablanca (Marruecos), 2015, Comunicación escrita (Poster).
- E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, A. Mialdun, V. Shevtsova, W. Koehler, M. Gebhardt, T. Triller, Difusioa, Termodifusioa eta Soret koefizienteak kalkulatzeko erabiltzen diren teknika desberdinak, *IkerGazte 2015*, Durango (Vizcaya), 2015, Comunicación oral.

- E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, Determination of the Thermodiffusion Coefficients of Water-Ethanol Binary Mixtures, *ELGRA Biennial Symposium and General Assembly*, Corfu (Grecia), 2015, Comunicación oral.
- E. Lapeira, M. Mounir Bou-Ali, J. Madariaga and C. Santamaría, Transport Coefficient of DCMIX2 and DCMIX3 mixtures, *12th International Meeting on Thermodiffusion (IMT12)*, Madrid (España), 2016, Comunicación oral.
- E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, A. Mialdun and V. Shevtsova, Ground experimental techniques for the analysis of Toluene, Methanol and Cyclohexane in ternary mixture, *12th International Meeting on Thermodiffusion (IMT12)*, Madrid (España), 2016, Comunicación escrita (Poster).
- E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, J. Madariaga and C. Santamaría, Thermodiffusion, diffusion and Soret coefficients of Water, Ethanol and Triethylene-Glycol binary mixtures, *12th International Meeting on Thermodiffusion (IMT12)*, Madrid (España), 2016, Comunicación escrita (Poster).
- E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, Transport coefficients of binary and ternary mixtures of DCMIX project, *Le 13^{ème} Congrès de Mécanique*, Meknès (Marruecos), 2017, Comunicación oral.
- E. Lapeira, A. Mialdun, V. Yasnou, P. Aristimuño, V. Shevtsova and M. M. Bou-Ali, Optical Digital Interferometry applied to thermogravitational technique, *ELGRA Biennial Symposium and General Assembly*, Juan-les-Pins (Francia), 2017, Comunicación Oral.

También, se ha participado activamente en otros trabajos, donde han dado lugar a las siguientes comunicaciones:

- M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, C. J. Santamaria, J.A. Madariaga and J.K. Platten, Thermodiffusion coefficient in toluene-n-alkane binary mixtures, *10th International Meeting on Thermodiffusion (IMT10)*, Bruselas (Bélgica), 2012, Comunicación oral.
- A. Martin, M.M. Bou-Ali, E. Lapeira, S. Wiegand, M. Klein, P. Naumann, Development of a New Thermogravitational μ Column, *10th International Meeting on Thermodiffusion (IMT10)*, Bruselas (Bélgica), 2012, Comunicación oral.

- M. Larrañaga, M. Mounir Bou-Ali, D. Alonso de Mezquia, E. Lapeira, J.A. Madariaga, C. Santamaría and J. K. Platten, Quantitative correlations for the prediction of the transport coefficients in liquid mixtures, *9ème Congrès de Mécanique*, Agadir (Marruecos), 2013, Comunicación escrita.
- M. Larrañaga, M. Mounir Bou-Ali, D. Alonso de Mezquia, E. Lapeira, J.A. Madariaga, C. Santamaría and J. K. Platten, Effect of thermophysical properties and morphology of the molecules In Thermodiffusion Coefficient Of Alkane-Alkane And Alkane-Aromatic Binary Mixtures, *ELGRA Biennal Symposium and General Assembly*, Ciudad Vaticano (Vaticano), 2013, Comunicación oral.
- M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, J. A. Madariaga, C. Santamaría, Determination of thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients in binary mixtures, *11th International Meeting on Thermodiffusion (IMT11)*, Bayona (Francia), 2014, Comunicación escrita (Poster).
- Jon Lizarraga, Alain Martin, M. Mounir Bou-Ali, David Alonso de Mezquia, Estela Lapeira, Dead volume importance for the determination of thermodiffusion coefficient in microdevices, *11th International Meeting on Thermodiffusion (IMT11)*, Bayona (Francia), 2014, Comunicación escrita (Poster).
- M. Larrañaga, E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, C. Santamaría, Nahasketa ternarioen propietate termofisikoak eta garraio propietateak, *II. Materialen Zientzia eta Teknologiaiko kongresua*, Donostia (Gipuzkoa), 2014, Comunicación oral.
- M. Larrañaga, E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, C. Santamaría, Determination of thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients in ternary mixtures, *20th European Conference on Thermophysical properties (ECTP20)*, Oporto (Portugal), 2014, Comunicación oral.
- M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, D. Alonso de Mezquia, E. Lapeira, J. A. Madariaga, C. Santamaría, Correlaciones cuantitativas para la predicción de los coeficientes de transporte en mezclas líquidas, *XIV Encuentro Inter-Bienal del Grupo Especializado de*

Termodinámica (GET-TERMO2014), Baiona (Pontevedra), 2014, Comunicación escrita (Poster).

- M. Larrañaga, E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, C. Santamaría, Garraio propietateak nahasketa hirutarretan, *IkerGazte 2015*, Durango (Vizcaya), 2015, Comunicación Oral.

7.3 Stays at foreign centres

Three weeks stay in the Microgravity Research Center of *Université Libre de Bruxelles* from Belgium, to work in collaboration with Prof. Shevtsova in the analysis of DCMIX2 binary mixtures.

Three months stay in *Universität Bayreuth* from Germany, to work in collaboration with Prof. Köhler in the analysis of DCMIX2 binary mixtures.

Three months stay in the Microgravity Research Center of *Université Libre de Bruxelles* from Belgium, to work in collaboration with Prof. Shevtsova in application of Digital Interferometry to the thermogravitational micro-column.

8

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] C. Ludwig, "Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen," *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math-Naturw.*, vol. 20, p. 539, 1856.
- [2] C. Soret, "Au Point De Vue De Sa Concentration Une Dissolution Saline Primitivement Homogène Dont Deux Parties Sont Portées a Des Temepératures Différentes.," *Arch. des Sci. Phys. Nat. Genève*, vol. 3, pp. 48–61, 1879.
- [3] K. Clusius and G. Dickel, "Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung," *Naturwissenschaften*, vol. 26, p. 546, 1938.
- [4] K. Clusius and G. Dickel, "Das Trennrohrverfahren bei Flüssigkeiten," *Naturwissenschaften*, vol. 27, p. 148, 1939.
- [5] R. L. Saxton, E. L. Dougherty, and H. G. Drickamer, "Thermal Diffusion in Binary Liquid Mixtures of Molecules of Simple Symmetry," *J. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 7, pp. 1166–1168, Jul. 1954.
- [6] A. H. Emery and H. G. Drickamer, "Thermal Diffusion in Polymer Solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 12, pp. 2252–2257, Dec. 1955.
- [7] F. C. Whitmore, "Experimental study of thermal diffusion in dilute solutions of high polymers," *J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 11, pp. 1858–1864, 1960.
- [8] D. E. Rosner, "Thermal (Soret) Diffusion Effects on Interfacial Mass Transport Rates," *Phys. Chem. Hydrodyn.*, vol. 1, no. 2, pp. 159–185, 1978.
- [9] J. Schott, "Thermal-diffusion and magmatic differentiation-a new look at an old problem," *Bull. Mineral.*, vol. 106, p. 247, 1983.
- [10] F. Montel, "Importance de la Thermdiffusion en Exploracion et Production Pétrolières," *Entropie*, vol. 184/185, pp. 86–93, 1994.
- [11] W. H. Furry, R. Clark Jones, and L. . Onsager, "On The Theory Of Isotope Separation By Thermal Diffusion," *Phys. Rev.*, vol. 55, pp. 1083–1095, 1939.
- [12] J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, and J. F. Dutrieux, "Enhanced Molecular Separation in Inclined Thermogravitational Columns," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 42, pp. 11763–11767, 2003.
- [13] A. Martin, M. M. Bou-Ali, H. Barrutia, and D. Alonso de Mezquia, "Microfluidic separation process by the Soret effect in biological fluids," *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 339, no. 5, pp. 342–348, 2011.
- [14] F. J. Bonner and L. O. Sundelöf, "Thermal diffusion as a mechanism for biological transport.," *Z. Naturforsch. C.*, vol. 39, no. 6, pp. 656–661, 1984.
- [15] D. Braun and A. Libchaber, "Thermal force approach to molecular evolution.," *Phys. Biol.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 1–8, 2004.
- [16] A. Bahat and M. Eisenbach, "Sperm thermotaxis," *Mol. Cell. Endocrinol.*, vol. 252, no. 1–2, pp. 115–119, 2006.
- [17] F. H. Shehadi, M. Mseddi, and M. Baccar, "N Umerical S Imulation of H Eat T Ransfer and F Luid F Low in a S Alt," vol. 8, no. 2, pp. 127–134, 2007.
- [18] L. K. Rebaï, a. K. Mojtabi, M. J. Safi, and a. a. Mohamad, "A Linear Stability Study of the Gradient Zone of a Solar Pond," *J. Sol. Energy Eng.*, vol. 128, no. August 2006, p. 383, 2006.
- [19] C. Angeli and E. Leonardi, "The effect of thermodiffusion on the stability of a salinity gradient solar pond," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 48, no. 21–22, pp. 4633–4639, 2005.
-

- [20] J. Spelling, D. Favrat, A. Martin, and G. Augsburger, "Thermoeconomic optimization of a combined-cycle solar tower power plant," *Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 113–120, 2012.
- [21] M. Li, W.B. and Segre, P.N. and Gammon, R.W. and Sengers, J.V. and Lamvik, "Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. September, pp. 5058–5069, 1994.
- [22] W. Köhler and B. Müller, "Soret and mass diffusion coefficients of toluene/n-hexane mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 10, p. 4367, 1995.
- [23] M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. M. Santamaría, and J. J. Valencia, "Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, no. 15, pp. 3321–3331, 1998.
- [24] P. Kolodner, H. Williams, and C. Moe, "Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, pp. 6512–6524, 1988.
- [25] K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, and J. V. Sengers, "Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 104, no. 17, p. 6881, 1996.
- [26] M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. A. Madariaga, C. M. Santamaría, and J. J. Valencia, "Influence of the grashof number on the stability of the thermogravitational effect in liquid mixtures with negative thermal diffusion factors," *Entropie*, vol. 218, pp. 5–7, 1999.
- [27] C. Leppla and S. Wiegand, "Investigation of the Soret effect in binary liquid mixtures by thermal-diffusion-forced Rayleigh scattering (contribution to the benchmark test)," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 1989–1999, 2003.
- [28] G. Wittko and W. Köhler, "Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 1973–1987, 2003.
- [29] M. M. Bou-Ali, J. J. Valencia, J. a. Madariaga, C. Santamaría, O. Ecenarro, and J. F. Dutrieux, "Determination of the thermodiffusion coefficient in three binary organic liquid mixtures by the thermogravitational method (contribution of the Universidad del País Vasco, Bilbao, to the benchmark test)," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 2011–2015, Jan. 2003.
- [30] J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, and J. F. Dutrieux, "Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test)," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 2001–2010, Jan. 2003.
- [31] P. Costesèque and J.-C. Loubet, "Measuring the Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures in packed thermogravitational columns (contribution of Toulouse University to the benchmark test)," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 2017–2022, Jan. 2003.
- [32] J. K. Platten *et al.*, "Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures," *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 17–18, pp. 1965–1971, 2003.
- [33] A. Königer, B. Meier, and W. Köhler, "Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol–water mixtures using a beam deflection technique," *Philos. Mag.*, vol. 89, no. 10, pp. 907–923, Apr. 2009.
- [34] A. Mialdun and V. Shevtsova, "Measurement of the Soret and diffusion coefficients for

- benchmark binary mixtures by means of digital interferometry," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 4, p. 44524, 2011.
- [35] P. Naumann, A. Martin, H. Kriegs, M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, and S. Wiegand, "Development of a thermogravitational microcolumn with an interferometric contactless detection system," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 47, pp. 13889–97, 2012.
- [36] L. Kempers, "A thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent liquid," *J. Chem Phys.*, vol. 90, p. 6541, 1989.
- [37] K. Ghorayeb and A. Firoozabadi, "Molecular, Pressure, and Thermal Diffusion in Nonideal Multicomponent Mixtures," *AIChE J.*, vol. 46, no. 5, p. 883, 2000.
- [38] M. M. Bou-Ali and J. K. Platten, "Metrology of the thermodiffusion coefficients in a ternary system," *J. Non-Equilibrium Thermodyn.*, vol. 30, no. 4, pp. 385–399, Jan. 2005.
- [39] A. Leahy-Dios, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, and A. Firoozabadi, "Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 23, p. 234502, Jun. 2005.
- [40] P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, D. A. De Mezquia, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, "Thermodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 11, pp. 114506–6, 2010.
- [41] a. Königer, H. Wunderlich, and W. Köhler, "Measurement of diffusion and thermal diffusion in ternary fluid mixtures using a two-color optical beam deflection technique," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 17, pp. 1–8, 2010.
- [42] M. Larrañaga, D. A. S. Rees, and M. M. Bou-Ali, "Determination of the molecular diffusion coefficients in ternary mixtures by the sliding symmetric tubes technique," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 5, p. 54201, 2014.
- [43] Q. Galand, S. Van Vaerenbergh, and F. Montel, "Measurement of diffusion coefficients in binary and ternary mixtures by the open ended capillary technique," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 770–774, 2008.
- [44] A. Mialdun, V. Sechenyh, J. C. Legros, J. M. Ortiz De Zárate, and V. Shevtsova, "Investigation of Fickian diffusion in the ternary mixture of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane," *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 10, pp. 104903–16, 2013.
- [45] M. Gebhardt and W. Köhler, "What can be learned from optical two-color diffusion and thermodiffusion experiments on ternary fluid mixtures?," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 8, p. 84506, 2015.
- [46] A. Mialdun, J.-C. Legros, V. Yasnou, V. Sechenyh, and V. Shevtsova, "Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of the Soret, diffusion and thermodiffusion coefficients in the ternary mixture THN/IBB/nC12 with 0.8/0.1/0.1 mass fractions in ground and orbital laboratories," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 4, p. 27, 2015.
- [47] A. Mialdun, C. Minetti, Y. Gaponenko, V. Shevtsova, and F. Dubois, "Analysis of the thermal performance of SODI instrument for DCMIX configuration," *Microgravity Sci. Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 83–94, 2013.
- [48] M. Gebhardt, W. Köhler, A. Mialdun, V. Yasnou, and V. Shevtsova, "Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients and optical contrast factors of the binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 11, p. 114503, 2013.

- [49] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, I. Lizarraga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, "Soret coefficients of the ternary mixture 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene + isobutylbenzene + n-dodecane," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 2, p. 24202, 2015.
- [50] M. Gebhardt and W. Köhler, "Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of the Soret and thermodiffusion coefficients of tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane at a composition of (0.8/0.1/0.1) mass fractions by two-color optical beam deflection," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 4, p. 24, 2015.
- [51] M. Larrañaga *et al.*, "Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Determination of Soret coefficients by the thermogravitational and the sliding symmetric tubes techniques," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 4, p. 28, 2015.
- [52] A. Ahadi and M. Ziad Saghir, "Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Transient analysis in microgravity conditions," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 4, p. 25, 2015.
- [53] Q. Galand and S. Van Vaerenbergh, "Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of diffusion and Soret coefficients of ternary system tetrahydronaphthalene-isobutylbenzene-n-dodecane with mass fractions 80-10-10 at 25 °C," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 4, p. 26, 2015.
- [54] O. A. Khlybov, I. I. Ryzhkov, and T. P. Lyubimova, "Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of diffusion and Soret coefficients in 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane onboard the ISS," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, no. 4, p. 29, 2015.
- [55] M. M. Bou-Ali *et al.*, "Benchmark DCMIX1: Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture THN-IBB-nC12," *Eur. Phys. J. E*, vol. 38, pp. 0–6, 2015.
- [56] A. Mialdun and V. Shevtsova, "Temperature dependence of Soret and diffusion coefficients for toluene – cyclohexane mixture measured in convection-free environment .," *AIP - Am. Inst. Phys.*, vol. 143, p. 224902, 2015.
- [57] G. Wittko and W. Köhler, "Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids," *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, no. 4, pp. 283–291, 2006.
- [58] G. Wittko and W. Köhler, "Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d12.," *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 1, p. 14506, 2005.
- [59] M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. a. Madariaga, C. M. Santamaría, and J. J. Valencia, "Measurement of negative Soret coefficients in a vertical fluid layer with an adverse density gradient," *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 62, no. 1 B, pp. 1420–1423, 2000.
- [60] L. W. Shemilt and R. Nagarajan, "Liquid diffusivities for the system methanol–toluene," *Can. J. Chem.*, vol. 45, no. 10, pp. 1143–1148, 1967.
- [61] M. J. Story and J. C. R. Turner, "Flow-cell studies of thermal diffusion in liquids. Part 5. Binary mixtures of CH₃OH with CCl₄, benzene and cyclohexane at 25°C," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, no. 3, pp. 1523–1529, 1969.
- [62] E. Lapeira, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, "Thermodiffusion Coefficients of Water/Ethanol Mixtures for Low Water Mass Fractions," *Microgravity Sci. Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 553–557, Oct. 2016.
- [63] R. Kita, S. Wiegand, and J. Luettmmer-Strathmann, "Sign change of the Soret coefficient of poly(ethylene oxide) in water/ethanol mixtures observed by thermal diffusion forced

- Rayleigh scattering," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 8, pp. 3874–3885, 2004.
- [64] S. Wiegand, H. Ning, and H. Kriegs, "Thermal diffusion forced Rayleigh scattering Setup optimized for aqueous mixtures," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 51, pp. 14169–14174, 2007.
- [65] J. F. Dutrieux, J. K. Platten, G. Chavepeyer, and M. M. Bou-Ali, "On the measurement of positive soret coefficients," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 23, pp. 6104–6114, 2002.
- [66] J. C. Legros *et al.*, "Investigation of Fickian diffusion in the ternary mixtures of water–ethanol–triethylene glycol and its binary pairs," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 41, pp. 27713–27725, 2015.
- [67] J. A. Madariaga, C. Santamaria, H. Barrutia, M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, and J. J. Valencia, "Validity limits of the FJO thermogravitational column theory: Experimental and numerical analysis," *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 339, no. 5, pp. 292–296, 2011.
- [68] D. Alonso De Mezquia, M. M. Bou-Ali, M. Larrañaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, "Determination of Molecular Diffusion Coefficient in n -Alkane Binary Mixtures: Empirical Correlations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 9, pp. 2814–2819, Mar. 2012.
- [69] P. Blanco, M. . Bou-Ali, J. . Platten, J. . Madariaga, P. Urteaga, and C. Santamaría, "Thermodiffusion Coefficient for Binary Liquid Hydrocarbon Mixtures," *J. Non-Equilibrium Thermodyn.*, vol. 32, no. 3, pp. 309–317, 2007.
- [70] A. Leahy-Dios, L. Zhuo, and A. Firoozabadi, "New Thermal Diffusion Coefficient Measurements for Hydrocarbon Binary Mixtures: Viscosity and Composition Dependency," *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 20, pp. 6442–6447, May 2008.
- [71] A. Abbasi, M. Z. Saghir, and M. Kawaji, "A new proposed approach to estimate the thermodiffusion coefficients for linear chain hydrocarbon binary mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 1, p. 14502, Jul. 2009.
- [72] D. Alonso de Mezquia, M. Mounir Bou-Ali, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, "Mass effect on the Soret coefficient in n-alkane mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 8, p. 84503, 2014.
- [73] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, C. Santamaría, and J. A. Madariaga, "Effect of Thermophysical Properties and Morphology of the Molecules on Thermodiffusion Coefficient of Binary Mixtures," *Microgravity Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 29–35, 2014.
- [74] A. Mialdun *et al.*, "A comprehensive study of diffusion, thermodiffusion, and Soret coefficients of water-isopropanol mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 24, p. 244512, 2012.
- [75] M. Z. Saghir, C. G. Jiang, S. O. Derawi, E. H. Stenby, and M. Kawaji, "Theoretical and experimental comparison of the Soret coefficient for water-methanol and water-ethanol binary mixtures," *Eur. Phys. J. E*, vol. 15, no. 3, pp. 241–247, 2004.
- [76] J. K. Platten and J. J. Valencia, "The Thermodiffusion Coefficient in the Water-Methanol and Water-Ethanol Systems," no. 1, pp. 3–8, 1998.
- [77] D. Alonso de Mezquia, F. Doumenc, and M. M. Bou-Ali, "Sorption Isotherm, Glass Transition, and Diffusion Coefficient of Polyacrylamide/Water Solutions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 3, pp. 776–783, Mar. 2012.
- [78] S. Pañez, G. Guevara-Carrion, H. Hasse, and J. Vrabec, "Mutual diffusion in the ternary mixture of water + methanol + ethanol and its binary subsystems," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 11, p. 3985, 2013.
- [79] J. K. Platten, P. Blanco, J. A. Madariaga, C. Santamaria, and V. Uni, "Soret Coefficients in Some Water - Methanol, Water - Ethanol, and Soret Coefficients in Some Water-Methanol, Water-

- Ethanol, and Water-Isopropanol Systems,” *J. Phys. Chem.*, vol. 111, pp. 11524–11530, 2007.
- [80] M. Hartung, J. Rauch, and W. Köhler, “Thermal diffusion of dilute polymer solutions: The role of solvent viscosity,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 21, p. 214904, Dec. 2006.
- [81] B. J. De Gans, R. Kita, B. Müller, and S. Wiegand, “Negative thermodiffusion of polymers and colloids in solvent mixtures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 17, pp. 8073–8081, 2003.
- [82] J. P. Larre, J. K. Platten, and G. Chavepeyer, “Soret effects in ternary systems heated from below,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 40, no. 3, pp. 545–555, 1997.
- [83] R. K. Wanchoo and J. Narayan, “Excess Properties of (Methanol + Toluene Or *p*-xylene) Binary Liquid Mixture,” *Phys. Chem. Liq.*, vol. 25, no. 1, pp. 15–26, 1992.
- [84] A. Rodríguez, J. Canosa, and J. Tojo, “Density, refractive index, and speed of sound of binary mixtures (diethyl carbonate + alcohols) at several temperatures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 6, pp. 1506–1515, 2001.
- [85] P. Rathore and M. Singh, “Densities, viscosities and excess thermodynamic properties of ternary liquid mixtures of nitrobenzene with polar and,” *Indian J. Chem. Sec. A*, vol. 45A, pp. 2650–2657, 2006.
- [86] K. Han, J. Oh, and S. Park, “Densities and Viscosities for the Ternary Systems of Methyl tert-Butyl Ether + Methanol + Benzene and Methyl tert-Butyl Ether + Methanol + Toluene and Their Sub-binary Systems at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 4, pp. 1339–1344, Jul. 2006.
- [87] Z. Atik, “Experimental and predicted volumetric and refractive index properties of ternary mixtures of iodoethane with toluene and alcohols at temperature 298.15 K and pressure 101 kPa,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 2, pp. 201–208, 2006.
- [88] P. S. Nikam *et al.*, “Densities and Viscosities of Binary Mixtures of Toluene with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Butan-1-ol, Pentan-1-ol, and,” vol. 2, no. 3, pp. 559–563, 2000.
- [89] A. Goyal and M. Singh, “Densities, viscosities and thermodynamic excess properties of ternary liquid mixtures of aniline + acetone + (benzene + toluene + carbontetrachloride + 1,4-dioxone) and their constituent binaries at 298.15 K,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 84, no. January, pp. 250–255, 2007.
- [90] S. a. Sanni, C. J. D. Fell, and H. P. Hutchison, “Diffusion coefficients and densities for binary organic liquid mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 16, no. 4, pp. 424–427, 1971.
- [91] U. S. Pandey, S. N. Pandey, and M. Kiranmayee, “Refractive Index of Ternary System: Benzene + Toluene + Cyclohexane and its Binary Combination,” *Asian J. Chem.*, vol. 8, pp. 378–384, 1996.
- [92] H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, and H. A. Zarei, “Volumetric and viscometric studies of molecular interaction of the ternary system toluene (1) + cyclohexane (2) + n-hexane (3) at 298.15 K,” *Thermochim. Acta*, vol. 438, no. 1–2, pp. 9–15, 2005.
- [93] A. A. Silva, R. A. Reis, and L. L. Paredes, “Density and Viscosity of Decalin, Cyclohexane, and Toluene Binary Mixtures at (283 . 15 , 293 . 15 , 303 . 15 , 313 . 15 , and 323 . 15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 2067–2072, 2009.
- [94] T. Merzliak, I. Bartussek, S. Stapf, M. A. Voda, B. Blümich, and A. Pfennig, “Description of intra-diffusion in liquid mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 245, no. 2, pp. 158–167, Aug. 2006.
- [95] J. D. Pandey, A. K. Shukla, V. Sanguri, and S. Pandey, “Viscosities of quaternary liquid

- solutions," *J. Solution Chem.*, vol. 24, no. 11, pp. 1191–1196, 1995.
- [96] J. Canosa, A. Rodríguez, and J. Tojo, "Liquid-liquid equilibrium and physical properties of the ternary mixture (dimethyl carbonate + methanol + cyclohexane) at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 4, pp. 846–850, 2001.
- [97] C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot, and D. Beysens, "Critical behavior of the binary fluids cyclohexane-methanol, deuterated cyclohexane-methanol and of their isodensity mixture: Application to microgravity simulations and wetting phenomena," *Phys. Rev. A*, vol. 32, no. 3, pp. 1818–1833, Sep. 1985.
- [98] G. Guevara-Carrion, T. Janzen, Y. M. Muñoz-Muñoz, and J. Vrabec, "Mutual diffusion of binary liquid mixtures containing methanol, ethanol, acetone, benzene, cyclohexane, toluene, and carbon tetrachloride," *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 12, 2016.
- [99] G. Wittko, *Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel*. 2007.
- [100] A. Mialdun and V. M. Shevtsova, "Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 51, no. 11–12, pp. 3164–3178, 2008.
- [101] M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, D. Soler, M. Martinez-Agirre, A. Mialdun, and V. Shevtsova, "Remarks on the analysis method for determining diffusion coefficient in ternary mixtures," *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 341, no. 4–5, pp. 356–364, 2013.
- [102] M. Larrañaga, "Determinación de las propiedades de transporte en mezclas multicomponentes," Tesis Doctoral, Mondragon Unibertsitatea, 2015.
- [103] P. Urteaga *et al.*, "Measurement of thermodiffusion coefficient of hydrocarbon binary mixtures under pressure with the thermogravitational technique," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 7, 2012.
- [104] V. Mialdun, A. and Shevtsova, "Analysis of multi-wavelength measurements of diffusive properties via dispersion dependence of optical properties," *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 3, pp. 572–581, 2017.

9

ANEXOS

A. Thermal diffusion coefficients of water/ethanol binary mixtures at water low mass fractions

Thermodiffusion Coefficients of Water/Ethanol Mixtures for Low Water Mass Fractions

E. Lapeira¹ · M. M. Bou-Ali¹ · J. A. Madariaga² · C. Santamaría²

Received: 7 January 2016 / Accepted: 14 June 2016 / Published online: 4 July 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract The difficulty of measuring the thermodiffusion coefficients by optical properties of water-ethanol binary mixtures of approximately 20 wt % of water has been highlighted by several authors in recent years. This is because the concentration derivative of the refractive index $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ is near zero at this concentration. For this reason, we measured the thermodiffusion coefficients by means of density analysis using the thermogravitational column technique from 5 wt % to 50 wt % at 25°C. In addition, we measured the thermophysical properties such as density, dynamic viscosity, thermal expansion and mass expansion.

Keywords Thermodiffusion · Binary mixtures · Soret effect · Thermophysical properties · Thermogravitational column

This article belongs to the Topical Collection: Advances in Gravity-related Phenomena in Biological, Chemical and Physical Systems

Guest Editors: Valentina Shevtsova, Ruth Hemmersbach

J. A. Madariaga was deceased

✉ M. M. Bou-Ali
mbouali@mondragon.edu

¹ Department of Mechanical and Manufacturing, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain

² Department of Applied Physics II, University of Basque Country, Apdo. 644.84080 Bilbao, Spain

Introduction

The presence of a temperature gradient in a mixture creates a separation of the concentration of the components in that mixture. This phenomenon is known as the Ludwig-Soret effect or the thermodiffusive effect. The Soret coefficient is used to quantify this phenomenon. In the case of binary mixtures, this coefficient can be obtained by the relationship between the concentration difference Δc , the temperature difference ΔT and the initial concentration of the reference component c_0 .

$$S_T = -\frac{1}{c_0(1-c_0)} \frac{\Delta c}{\Delta T} \quad (1)$$

In recent years, interest in mass transfer mechanisms in multicomponent mixtures under a temperature gradient has been increasing. This is because of the relevance of this phenomenon in different fields such as biology (Bahat and Eisenbach 2006; Bonner and Sundelöf 1984; Braun and Libchaber 2004), methods of separation (Furry et al. 1939; Platten et al. 2003), optimization of separation processes in microdevices (Martin et al. 2011) and in the petroleum industry (Ghorayeb et al. 2003; Montel 1994).

Over time, several techniques have been developed to analyse this phenomenon. Some of the techniques are used in ground conditions: the Optical Digital Interferometry (Mialdun and Shevtsova 2011), the Optical Beam Deflection (Gebhardt et al. 2013), the Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (Wittko and Köhler 2003), the Thermogravitational Column (Bou-Ali et al. 1998) and the Sliding Symmetric Tubes (Larrañaga et al. 2014). In addition, the Selectable Optical Diagnostic Instrument technique (SODI)

(Mialdun et al. 2013) is used in microgravity conditions in the International Space Station (ISS) in order to confirm the ground condition results.

In this context, the DCMIX project was established (Diffusion Coefficients Measurements in Ternary Mixtures). The main objective of this project is to study the thermodiffusion effect in multicomponent mixtures. The project is divided into different phases to analyse different ternary mixtures. The first one (DCMIX1), analysed mixtures composed of hydrocarbons such as 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (THN), dodecane (C12) and isobutylbenzene (IBB). The results of one ternary mixture of DCMIX1 were established as a Benchmark (Bou-Ali et al. 2015). The second phase DCMIX2, is measuring mixtures composed of toluene, methanol and cyclohexane. These particular mixtures, are characterized as being critical because in some ranges of concentrations there is an immiscibility gap and the Soret coefficients are negative (Bou-Ali et al. 2000; Sechenyh et al. 2012; Story and Turner 1969; Wittko and Köhler 2006, 2005). The third phase, DCMIX3, is focused on analysing aqueous mixtures, such as water, ethanol and triethylene-glycol ternary mixtures, and is the subject of this paper.

In the phases DCMIX1, DCMIX2 and DCMIX3, binary mixtures and ternary mixtures were analysed. In fact, in DCMIX1 Larrañaga et al. determined new correlations to predict the thermodiffusion (D_T) and Soret (S_T) coefficient of ternary mixtures from binary mixtures (Larrañaga et al. 2015). In addition, Sechenyh et al. found expressions for the diffusion matrix of a ternary mixture approaching the binary limits (Sechenyh et al. 2015). In DCMIX2, the thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of binary mixtures were analysed (Lapeira et al. 2015).

Each of the abovementioned studies, highlight the importance of analysing the corresponding binary mixtures in each DCMIX phase.

In this work, the analysis of water-ethanol binary mixtures from DCMIX3 is presented. These mixtures have been widely studied in literature by different authors (Dutrieux et al. 2002; Kolodner et al. 1988; Mialdun and Shevtsova 2008; Wiegand et al. 2007; Zhang et al. 1996). In the water-ethanol system the contrast factor $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ is near zero at approximately 20 wt % of water. For this reason, the sensitivity is very low at these concentrations, making it difficult to determine the transport coefficients (S_T , D , D_T) accurately by optical analysis (Kita et al. 2004; Königer et al. 2009).

Due to this problem, we studied the behavior of the thermodiffusion coefficient by means of density analysis of water-ethanol binary mixtures from 5.63 wt % to 50 wt % of water.

This article is organized as follows: in Section “**Experimental Analysis**”, the determination of thermophysical properties and the thermodiffusion coefficient measured using the thermogravitational column technique are explained. In Section “**Results and Discussion**”, the results of the thermophysical properties and the thermodiffusion coefficients are shown. Finally, Section “**Conclusions**” outlines the conclusions.

Experimental Analysis

Determination of Thermophysical Properties

For the determination of the thermodiffusion coefficient using thermogravitational column technique, it is necessary to know some thermophysical properties such as density, viscosity, thermal expansion and mass expansion.

The preparation of the sample was made with the precision Gram VXi-310 balance with an accuracy of ± 0.0001 g. The denser component was added first, followed by the second component. The density (ρ) was measured by the Anton Paar DMA 5000 density meter with an accuracy of $5 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$. Thermal expansion $\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{c,p}$ and mass expansion $\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{T,p}$ coefficients were also analysed using the same density meter. The thermal expansion coefficient was determined by analysing the density of one sample at different temperatures. To measure the mass expansion, we prepared 5 samples with a slight difference of concentration and measured the density of each concentration. Dynamic viscosity (μ) was measured by two devices, the Anton Paar AMVn falling ball microviscometer with an accuracy of ± 0.002 s, and the manual Haake viscometer with an accuracy of ± 0.2 s.

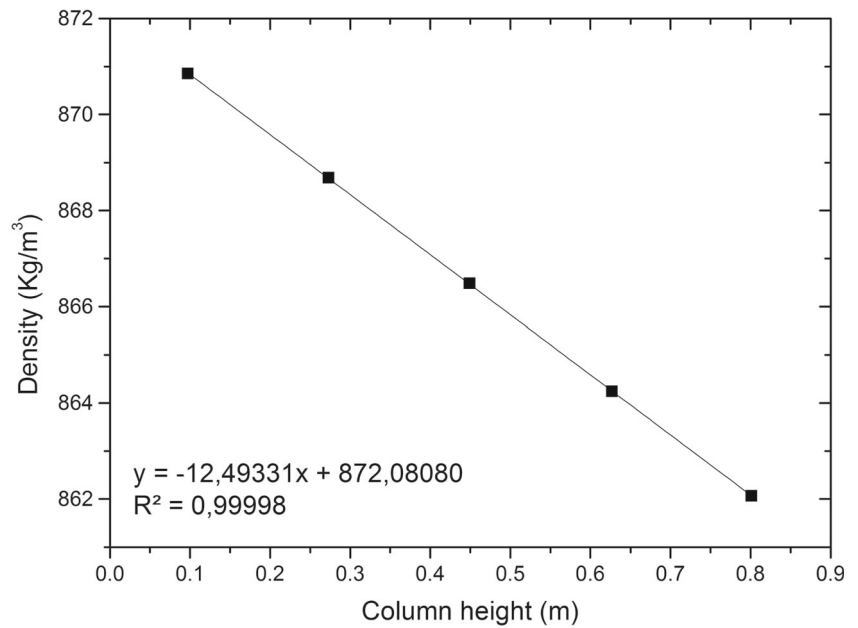
Determination of Thermodiffusion Coefficient D_T

The thermodiffusion coefficient measurements were performed using the thermogravitational column technique (Bou-Ali et al. 1998). In this technique, a horizontal temperature gradient is applied which creates a vertical separation of the concentration. When the mixture reaches the stationary state, 5 samples are extracted at different heights of the column and the density is measured to determine the concentration distribution (2),

$$\Delta c = \frac{\partial c}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial z} L_z \quad (2)$$

Where, $(\partial c / \partial \rho)_{p,T}$ is defined in a previous calibration, $(\partial \rho / \partial z)_{p,T}$ is the variation of the density along the length of

Fig. 1 Variation of density along the length of column of water-ethanol binary mixture at 31.25 wt % of water at steady state



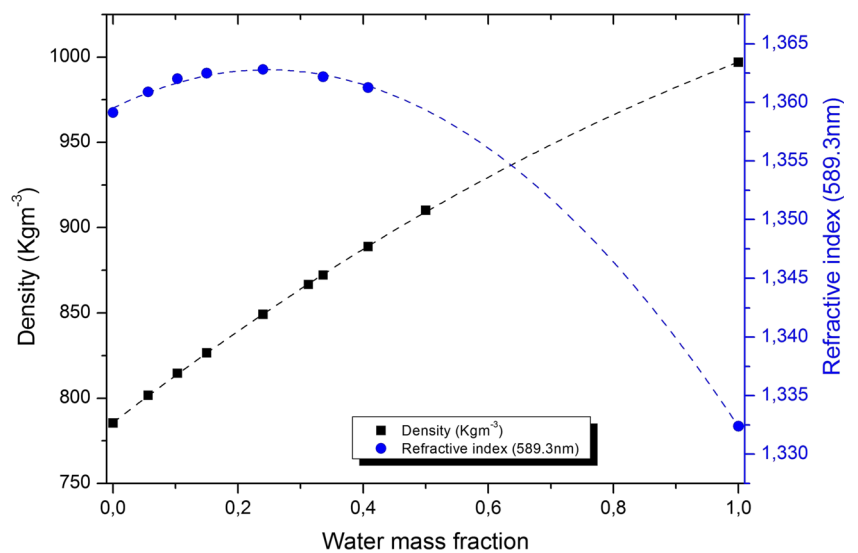
the column (Fig. 1) and $L_z = (98.0 \pm 0.1)$ cm is the height of the long column.

Finally, having measured the thermophysical properties the thermodiffusion coefficient was determined by the following equation (Bou-Ali et al. 1998),

$$D_T = -\frac{1}{504} \frac{L_x^4}{L_z} \frac{1}{c_0(1-c_0)} \frac{\alpha \cdot g \cdot \rho}{\mu} \Delta c \quad (3)$$

$L_x = (0.102 \pm 0.0005)$ cm is the gap of the column, c_0 is the concentration of the reference component and g is the gravity.

Fig. 2 Density and refractive index ($\lambda = 589.3\text{nm}$) of water-ethanol binary mixtures as a function of water mass fraction at 25°C

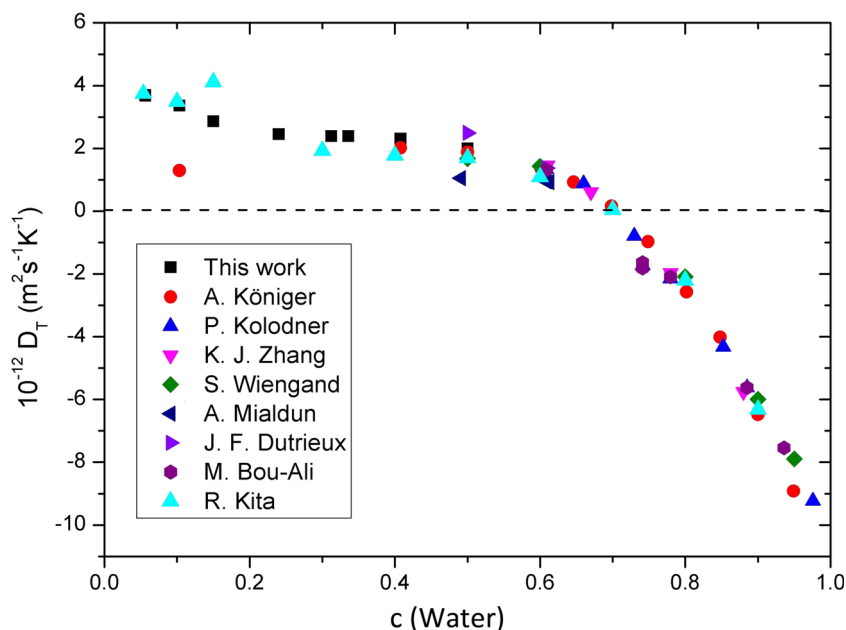


Results and Discussion

There are works in the literature that mention the difficulty of measuring the thermodiffusion coefficients of water-ethanol binary mixtures by analysing the refractive index (Kita et al. 2004; Königer et al. 2009). When the water mass fraction is approximately 20 wt %, the concentration derivative of the refractive index $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ undergoes a sign change, and therefore the optical measurement sensitivity is reduced considerably and the errors bars increase.

Consequently, we measured the thermodiffusion coefficient by analysing the density. We deduced that the

Fig. 3 Thermodiffusion coefficients (D_T) of water/ethanol as a function of mass fraction of water at 25°C (This work) compared to A. Königer et al. at 25°C (Königer et al. 2009), P. Kolodner et al. at 25°C (Kolodner et al. 1988), K. J. Zhang et al. at 25°C (Zhang et al. 1996), S. Wiegand et al. at 25°C (Wiegand et al. 2007), A. Mialdun et al. at 22.5°C (Mialdun and Shevtsova 2008), J. F. Dutrieux et al. at 22.5°C (Dutrieux et al. 2002), M. M. Bou-Ali 25°C (Bou-Ali et al. 1999) and R. Kita at 22°C (Kita et al. 2004)



concentration derivative of the density is highly sensitive in this range of concentrations, see Fig. 2.

The thermodiffusion coefficients we obtained of water-ethanol binary mixtures are compared with the literature data in Fig. 3. There we can observe that there is quite good agreement between values near 50 wt % of water. Nevertheless, for 10.32 wt % of water, there is a marked difference between our results and those of (Königer et al. 2009). This difference might be because the measurements were based on different analysis methods: density analysis in the case of our research and refractive index analysis in the case of Königer.

Table 1 shows the values of all D_T coefficients and thermophysical properties measured at 25°C. For this specific binary mixture at this range of concentrations, we think it is better to measure using the density analysis.

Table 1 Thermodiffusion coefficients values of analysed binary mixtures at 25°C

c	$(10^{-12}) D_T$	ρ	β	$(10^{-3}) \alpha$	μ
water	$(\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$	$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		(K^{-1})	$(\text{mPa} \cdot \text{s})$
0.0563	3.69 ± 0.17	801.815	0.350	1.087	1.184
0.1032	3.28 ± 0.13	814.734	0.324	1.077	1.305
0.15	2.94 ± 0.11	826.681	0.307	1.061	1.440
0.24	2.46 ± 0.08	849.208	0.287	1.025	1.673
0.3125	2.39 ± 0.08	866.574	0.273	0.983	1.852
0.336	2.28 ± 0.08	872.139	0.271	0.978	1.898
0.4079	2.31 ± 0.08	888.821	0.260	0.938	2.040
0.50	1.77 ± 0.07	910.085	0.245	0.885	2.134

Conclusions

Using the thermogravitational column technique based on density analysis, the present study provides additional values of thermodiffusion coefficients of water-ethanol binary mixtures in the low water mass fraction range.

The results of this work at low water mass fractions have good agreement with the literature data except the 10.32 wt % of water. This might be because the literature values were based on refractive index analysis, while our results were based on density analysis. For this mixture, the sensitivity of the concentration derivative of the refractive index $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ is very low thus the authors believe it is more accurate to analyse density instead of refractive index.

Until now, there has been a lack of reliable results in the range of concentrations for low water mass fractions. This research can serve as a base for future studies to determine the DCMIX3 ternary mixtures from binary mixtures.

Acknowledgments Authors would like to thank the support of Research Groups (IT1009-16), Research Fellowship (Pre_2014_1_283) and Elkartek of Basque Government, TERDISOMEZ (FIS2014-58950-C2-1-P) of the MINECO and DCMIX (DCMIX-NCR-00022-QS) from the European Space Agency.

References

- Bahat, A., Eisenbach, M.: Sperm thermotaxis. *Mol. Cell. Endocrinol.* **252**, 115–119 (2006)
- Bonner, F.J., Sundelöf, L.O.: Thermal diffusion as a mechanism for biological transport. *Z. Naturforsch. C* **39**, 656–661 (1984)

- Bou-Ali, M.M., Ecenarro, O., Madariaga, J.A., Santamaría, C.M., Valencia, J.J.: Thermogravitational measurement of the Soret coefficient of liquid mixtures. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 3321–3331 (1998)
- Bou-Ali, M.M., Ecenarro, O., Madariaga, J.A., Santamaría, C.M., Valencia, J.J.: Influence of the grashof number on the stability of the thermogravitational effect in liquid mixtures with negative thermal diffusion factors. *Entropie* **218**, 5–7 (1999)
- Bou-Ali, M.M., Ecenarro, O., Madariaga, J.A., Santamaría, C.M., Valencia, J.J.: Measurement of negative Soret coefficients in a vertical fluid layer with an adverse density gradient. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **62**, 1420–1423 (2000)
- Bou-Ali, M.M., Ahadi, A., Mezquia, D.A., De, G.aland., Q., Gebhardt, M., Khlybov, O., Köhler, W., Larrañaga, M., Legros, J.C., Lyubimova, T., Mialdun, A., Ryzhkov, I., Saghir, M.Z., Shevtsova, V., Varenbergh, S.V.: Benchmark DCMIX1: Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture THN-IBB-nC12. *Eur. Phys. J. E.* **38**, 0–6 (2015)
- Braun, D., Libchaber, A.: Thermal force approach to molecular evolution. *Phys. Biol.* **1**, 1–8 (2004)
- Dutrieux, J.F., Platten, J.K., Chavepeyer, G., Bou-Ali, M.M.: On the measurement of positive soret coefficients. *J. Phys. Chem. B* **106**, 6104–6114 (2002)
- Furry, W.H., Clark Jones, R., Onsager, L.: On The Theory Of Isotope Separation By Thermal Diffusion. *Phys. Rev.* **55**, 1083–1095 (1939)
- Gebhardt, M., Köhler, W., Mialdun, A., Yasnou, V., Shevtsova, V.: Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients and optical contrast factors of the binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene. *J. Chem. Phys.* **138**, 114503 (2013)
- Ghorayeb, K., Firoozabadi, A., Anraku, T.: Interpretation of the Unusual Fluid Distribution in the Yufutsu Gas-Condensate Field. *SPE J.*, 114–123 (2003)
- Kita, R., Wiegand, S., Luettmer-Strathmann, J.: Sign change of the Soret coefficient of poly(ethylene oxide) in water/ethanol mixtures observed by thermal diffusion forced Rayleigh scattering. *J. Chem. Phys.* **121**, 3874–3885 (2004)
- Kolodner, P., Williams, H., Moe, C.: Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions. *J. Chem. Phys.* **88**, 6512–6524 (1988)
- Königer, A., Meier, B., Köhler, W.: Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol–water mixtures using a beam deflection technique. *Philos. Mag.* **89**, 907–923 (2009)
- Lapeira, E., Bou-Ali, M.M., Mialdun, A., Shevtsova, V., Köhler, W., Gebhardt, M., Triller, T.: Soret, diffusion and thermal diffusion of the binary mixtures of toluene, methanol and cyclohexane. In: *Mécaniques*, L.S.M., des, S. (eds.) *Le 12ème CONGRÈS DE MÉCANIQUE Casablanca du 21 au 24 avril 2015*. pp. 308–310 (2015)
- Larrañaga, M., Rees, D.A.S., Bou-Ali, M.M.: Determination of the molecular diffusion coefficients in ternary mixtures by the sliding symmetric tubes technique. *J. Chem. Phys.* **140**, 1–21 (2014)
- Larrañaga, M., Bou-Ali, M.M., Lizarraga, I., Madariaga, J.A., Santamaría, C.: Soret coefficients of the ternary mixture 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene + isobutylbenzene + n-dodecane. *J. Chem. Phys.* **143**, 024202 (2015)
- Martin, A., Bou-Ali, M.M., Barrutia, H., Alonso de Mezquia, D.: Microfluidic separation process by the Soret effect in biological fluids. *Comptes Rendus - Mec* **339**, 342–348 (2011)
- Mialdun, A., Shevtsova, V.M.: Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients. *Int. J. Heat Mass Transf.* **51**, 3164–3178 (2008)
- Mialdun, A., Shevtsova, V.: Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry. *J. Chem. Phys.* **134**, 044524 (2011)
- Mialdun, A., Minetti, C., Gaponenko, Y., Shevtsova, V., Dubois, F.: Analysis of the thermal performance of SODI instrument for DCMIX configuration. *Microgravity Sci. Technol.* **25**, 83–94 (2013)
- Montel, F.: Importance de la Thermdiffusion en Exploration et Production Pétrolières. *Entropie* **184/185**, 86–93 (1994)
- Platten, J.K., Bou-Ali, M.M., Dutrieux, J.F.: Enhanced Molecular Separation in Inclined Thermogravitational Columns. *J. Phys. Chem. B* **107**, 11763–11767 (2003)
- Sechenyh, V., Legros, J.C., Shevtsova, V.: Measurements of Optical Properties in Binary and Ternary Mixtures Containing Cyclohexane, Toluene and Methanol. *J. Chem. Eng. Data* **57**, 1036–1043 (2012)
- Sechenyh, V., Legros, J.C., Mialdun, A., Ortiz de Zárate, J.M., Shevtsova, V.: Fickian Diffusion in Ternary Mixtures Composed by 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene, Isobutylbenzene and n-Dodecane. *J. Phys. Chem. B* (2015). [acs.jpcc.5b11143](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11143)
- Story, M.J., Turner, J.C.R.: Flow-cell studies of thermal diffusion in liquids. Part 5. Binary Mixtures of CH₃OH with CCl₄, Benzene and cyclohexane at 25°C. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 349–354 (1969)
- Wiegand, S., Ning, H., Kriegs, H.: Thermal diffusion forced Rayleigh scattering Setup optimized for aqueous mixtures. *J. Phys. Chem. B* **111**, 14169–14174 (2007)
- Wittko, G., Köhler, W.: Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique. *Philos. Mag.* **83**, 1973–1987 (2003)
- Wittko, G., Köhler, W.: Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d₁₂. *J. Chem. Phys.* **123**, 014506 (2005)
- Wittko, G., Köhler, W.: Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids. *Eur. Phys. J. E* **21**, 283–291 (2006)
- Zhang, K.J., Briggs, M.E., Gammon, R.W., Sengers, J.V.: Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures. *J. Chem. Phys.* **104**, 6881 (1996)

B. Transport properties of the binary mixtures of the three organic liquids toluene, methanol and cyclohexane

Transport properties of the binary mixtures of the three organic liquids toluene, methanol, and cyclohexane

E. Lapeira,¹ M. Gebhardt,² T. Triller,² A. Mialdun,³ W. Köhler,^{2,a)} V. Shevtsova,^{3,b)} and M. M. Bou-Ali^{1,c)}

¹Mechanical and Manufacturing Department, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Loramendi 4 Apdo. 23, 20500 Mondragon, Spain

²Physikalisches Institut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

³MRC, CP165/62, Université Libre de Bruxelles, Ave. F.D. Roosevelt, 50, B-1050 Brussels, Belgium

(Received 26 October 2016; accepted 7 February 2017; published online 3 March 2017)

We report on the measurements of diffusion (D), thermodiffusion (D_T), and Soret (S_T) coefficients in binary pairs of the ternary system toluene-methanol-cyclohexane using different instrumental techniques: microgravity measurements (SODI/DCMIX2) on the International Space Station, thermogravitational column in combination with sliding symmetric tubes, optical beam deflection, optical digital interferometry, and counter flow cell. The binary systems have large regions where the mixtures are either not miscible or the Soret coefficient is negative. All the coefficients have been measured over a wide composition range with the exception of a miscibility gap. Results from different instruments and literature data are in favorable agreement over a broad composition range. Additionally, we have carefully measured the physical properties and the optical contrast factors $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ and $(\partial n/\partial T)_{p,c}$. The latter ones were also calculated using the Looyenga equation. The measurements in methanol-cyclohexane mixture revealed a decay of the diffusion coefficient when approaching the miscibility gap. We have interpreted this in the spirit of the pseudospinodal concept. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4977078>]

I. INTRODUCTION

The mass transport caused by a temperature gradient influences many properties and processes in multicomponent systems. During recent years, the focus of research on these transport mechanisms, which is known as thermodiffusion, thermal diffusion, or the Soret effect, has been extended from binary to ternary mixtures, which are significantly more difficult to examine.^{1,2} Besides the purely scientific interest in the underlying mechanisms, research is motivated by a number of phenomena of practical relevance. The prediction of mass transfer processes in systems of industrial interest greatly relies on the knowledge of the diffusion and thermodiffusion coefficients, which appear in the equations modeling these phenomena. Recently, several techniques have been developed for the measurement of diffusion and thermodiffusion coefficients in ternary fluid mixtures. Other than for binary mixtures, where reliable measurements are done on a routine basis, the results reported so far for ternary mixtures do not provide consistent estimates of the Soret^{3–6} and diffusion^{3,7–9} coefficients. There are subtle issues in connection with experimental and mathematical challenges. Besides, in the laboratory tests even in theoretically stable configurations convection could appear due to the non-ideality of the experimental setup.

Microgravity conditions provide an ideal environment for the investigation of transport processes in the absence of convection. Mass diffusion effects are typically slow and require long microgravity time, which can be offered only by the International Space Station (ISS). There, thermodiffusion experiments can be conducted inside the SODI (Selected Optical Diagnostic Instrument) in binary¹⁰ and ternary mixtures¹¹ by using both one- and two-color interferometry.

In the framework of the DCMIX (Diffusion Coefficients in MIXtures) project, measurements onboard the ISS have already been performed for two ternary systems in course of the DCMIX₁ and the DCMIX₂ campaigns. In DCMIX₁, hydrocarbons (tetralin, isobutylbenzene, and *n*-dodecane, THN-IBB-C12)^{6,12} and in DCMIX₂, a ternary mixture with a miscibility gap,^{13,14} a consolute critical point, and a large composition range with negative Soret coefficients (toluene-methanol-cyclohexane, Tol-Meth-Ch) have been studied.

One composition of the DCMIX₁ mixtures, THN/IBB/C12 with 0.8/0.1/0.1 mass fractions, was selected for a benchmark campaign.⁶ The choice of this particular composition resulted from the requirement of an acceptable condition number of the contrast factor matrix. The benchmark results once again demonstrated that the extraction of six independent parameters from the measured signals, i.e., two Soret and four diffusion coefficients, is by no means straightforward. In order to perform a systematic study of a ternary mixture, in particular the precise knowledge of the coefficients along the binary limits is important. For the DCMIX₁ system THN-IBB-C12, a study of the binary limits has recently been reported.¹⁵ Here, we

^{a)}Electronic mail: werner.koehler@uni-bayreuth.de

^{b)}Electronic mail: vshev@ulb.ac.be

^{c)}Electronic mail: mbouali@mondragon.edu

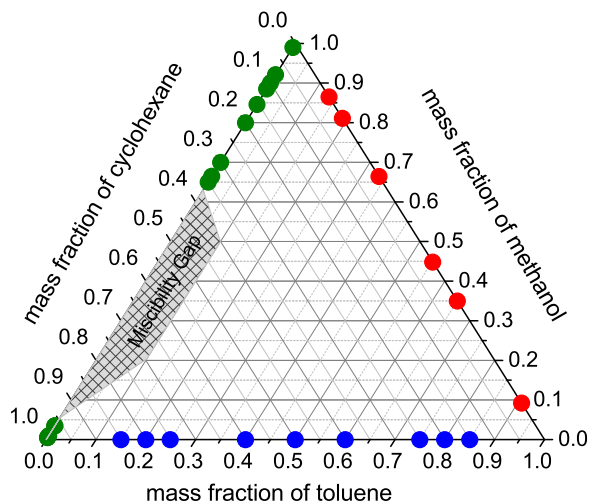


FIG. 1. Map of toluene-methanol-cyclohexane mixture in mass fractions. The symbols indicate the compositions for which transport coefficients have been measured.

present the corresponding study for the binary mixtures of the DCMIX₂ system Tol-Meth-Ch.

The data presented in this work cover a wide range of compositions as shown in Fig. 1. They have been measured on ground by different techniques in the participating laboratories. The coefficients of one particular composition (Tol/Ch–0.4/0.6) were measured in the DCMIX₂ experiment onboard the ISS at different mean temperatures.¹⁴ The experimental techniques employed by the three participating laboratories are the thermogravitational column (TGC) and the sliding symmetric tubes (SST) technique (UM, University of Mondragon, Spain); optical beam deflection (OBD) (UB, University of Bayreuth, Germany); optical digital interferometry (ODI) and counter flow cell (CFC) (ULB, University of Brussels, Belgium). The experimental technique used in the microgravity experiment DCMIX₂ is similar but not identical to the ODI technique developed in Brussels. The number of inputs from the various methods is different as the systems with negative Soret coefficient could only be measured by OBD and on the ISS. The physical properties of the mixtures such as density, viscosity, refractive indices, and contrast factors were measured in addition to the transport properties of the mixtures. The complete set of reliable data will also provide a valuable contribution for the research aimed at hydrodynamic or double-diffusive instability in these mixtures.

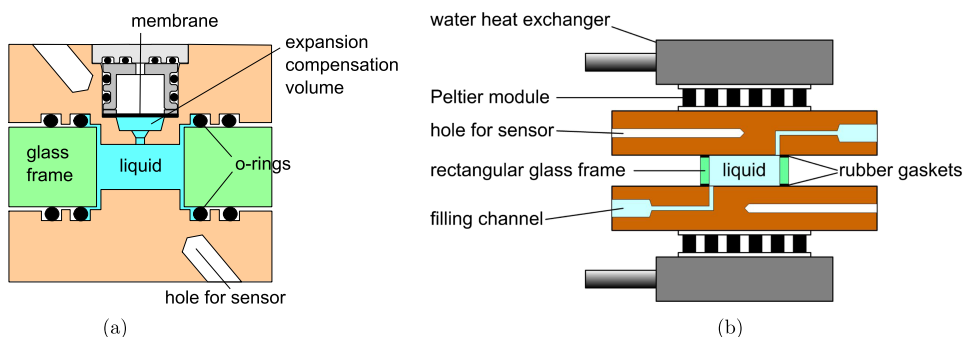


FIG. 2. (a) Cross-section of the cell used in microgravity. (b) Cross-section of the cell used in the laboratory.

This paper is organized as follows: Section II presents a short description of all employed experimental techniques. Section III reports on the results and discussion of the measurements of contract factors and transport coefficients and the comparison with literature data. Finally, the conclusions are drawn in Section IV.

II. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

Among the setups employed in this study, only the SODI in the DCMIX-configuration for the binary mixture has not yet been presented. The previously used ground experiments will only briefly be described and details can be found elsewhere.¹⁶ We begin our description with the SODI and compare it to the ODI setup used on ground.

A. Optical digital interferometry (ODI): The microgravity and laboratory instruments

A unique feature of the ODI method is that it traces the *transient* path of the system over the *entire* two-dimensional cross section of the cell. In the setup on the ISS, five Soret cells with ternary mixtures of different compositions (primary cells) and one cell with the reference binary mixture (companion cell) are integrated into a one-piece structure, which is called the cell array. All cells are identical, they are transparent with inner dimensions of $L_{\mu g} \times W_{\mu g} \times H_{\mu g} = 10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$. Here L is the path that the beam passes through in the liquid volume, W is the width of the cell, and H is the diffusion path, i.e., the distance between the working surfaces of the plates; the subscript μg stands for microgravity. The glass frame is clamped from the top and the bottom in between two copper blocks that are thermally stabilized by Peltier elements, which maintain a temperature gradient across the cell. The cross-section of a cell is shown in Fig. 2(a). The cell array is part of the SODI which is equipped with a two-wavelength (670 nm and 935 nm) Mach-Zehnder interferometer to spatially resolve the concentration distribution within the cell. In the DCMIX₂ experiment, the binary cell is filled with the mixture Tol/Ch (0.4/0.6), for which only a red laser diode emitting at $\lambda = 670 \text{ nm}$ wavelength is used. In total 11 experimental runs were conducted in the binary cell at different mean temperatures ranging from 293.15 K up to 307.15 K. The temperature difference applied across the cell was $\Delta T = 5 \text{ K}$ (i.e., 1 K/mm) with a typical stability of $\pm 0.02 \text{ K}$. The resolution of the imaging system is about 150 pixels/mm.

A laboratory setup for the measurement of the Soret effect by optical digital interferometry (ODI) has been developed at ULB.^{17,18} The cell has inner dimensions of $L_g \times W_g \times H_g = 18 \times 18 \times 6.06 \text{ mm}^3$ (the subscript g means ground laboratory) and is custom made from optical quality fused silica with a wall thickness of 2 mm. Similar to the microgravity cell, a rectangular glass frame is clamped between two nickel-plated copper blocks with special indium seals. The use of these seals allows to avoid problems from lateral heat fluxes in the experimental cell. The cross-section of one cell is shown in Fig. 2(b). Each copper block is thermostabilized by Peltier elements driven independently by PID controllers, which allow for a temperature stability of $\pm 0.002 \text{ K}$. The temperature gradient applied across the cell was close to 1 K/mm in all measurements.

In spite of the same type of probing (Mach-Zehnder interferometer), the instruments have many specific features. In the SODI instrument, a phase-shifting technique is employed to determine the phase difference between the probe and the reference beam using five successive fringe images. Each image is acquired at a particular value of the laser diode driving current. The stepwise variation of the laser current provides the wavelength shift and, consequently, the optical phase shift between subsequent interferograms of the stack. The typical time lag between the last and first interference patterns within a stack does not exceed 1 s, and it has no effect in a slow diffusion-controlled process. To obtain the optical phase from the stack of interferograms, we have used a modified version of Hariharan's algorithm.¹⁹ The expression for the phase evaluation is

$$\varphi(x, z) = \arctan \frac{7(I_4 - I_2)}{4I_1 - I_2 - 6I_3 - I_4 + 4I_5}. \quad (1)$$

The spatial coordinates of the image intensities $I_i(x, z)$ have been omitted for clarity. For this technique the interferometer is adjusted to provide wide fringes. An example of an optical phase is shown in Fig. 3(a).

In order to reconstruct a spatial distribution of the optical phase in the ground set-up, the Fourier transform method is applied. The phase distribution is obtained from two different interferograms as the interference pattern of interest is always processed against a reference interferogram taken before the refractive index change. The interferometer is adjusted to provide a narrow fringe pattern and the obtained phase map is shown in Fig. 3(b).

A comparison of the optical phases in Fig. 3 reveals a strong perturbation of the isolines linearity in the upper part of the microgravity cell. There are a few reasons for this. SODI is a multi-user instrument, and the test cell has specific design

features (see Fig. 2(a)). To facilitate the observation of the entire liquid volume, the copper blocks have protrusions that enter the opening in the glass frame by approximately 2 mm. Furthermore, due to the double-containment requirement (i.e., leakage-preventing barrier), there are two rubber O-rings between the glass frame and each copper block. The blocks, in turn, contain grooves to accommodate these seals. This cell geometry leads to a deviation of the temperature field from linearity along the vertical direction, particularly near the corners of the cell. To resolve the problem of non-linearity in the corners, a tomographic reconstruction of the 3D concentration distribution has recently been suggested.²⁰

Another feature of the cell design that affects the thermodiffusion separation process is a compensation volume for thermal expansion. This forms a *dead* volume with a nearly isothermal liquid. It is not directly involved in the Soret separation, but it perturbs the separation by diffusive mass exchange with neighboring regions already affected by thermodiffusion. It can be seen from the distortion of the upper fringe at the central part of the cell in Fig. 3(a). To resolve the problem of the compensation volume, it is suggested to take only the variation of the refractive index in the lower half into account. After this, the data extraction procedure from the wrapped phase images is practically identical for the microgravity and the ground experiments.

The quantity obtained after processing an interferogram is a spatial phase distribution $\Delta\varphi(x, z, t)$, which is transferred into a concentration distribution by the equation

$$\frac{\lambda}{2\pi L} \Delta\varphi(x, z, t) = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \Delta c(x, z, t) + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} \Delta T(x, z, t). \quad (2)$$

The second term is defined during the initial step of the experiment.¹⁸ Consequently, Soret and diffusion coefficients are simultaneously extracted by fitting of $\Delta c(x, z, t)$ from Eq. (2), averaged in x -direction, with the 1-D analytical solution

$$c(z, t) = c_0 + c_0(1 - c_0) S_T \Delta T \left[\frac{1}{2} - \frac{z}{H} - \frac{4}{\pi^2} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^2} \times \cos \left(\frac{n\pi z}{H} \right) \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2}{H^2} D t \right) \right]. \quad (3)$$

B. Counter flow cell (CFC)

Isothermal mass diffusion measurements at ULB were conducted by the counter flow method for creating an interface between two solutions of different but close concentrations

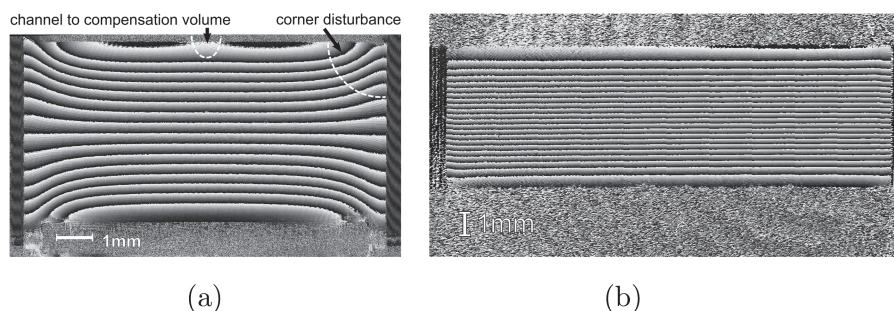


FIG. 3. Wrapped phase map after subtraction of the reference image obtained with the red laser, which corresponds to the end of the Soret separation phase: (a) microgravity and (b) ground setups, respectively.

($\Delta c = 0.01$ in most cases). At the beginning of each experimental run, a two-layer liquid system is formed inside the diffusion cell of 20 mm height by the simultaneous injection of two solutions through the inlets, heavier mixture from the bottom and lighter one from the top. The excess of liquid leaves the cell through the orifices located in the side walls at the level of the interface, i.e., 10 mm from the bottom. This cell design allows to create a steep initial concentration drop between the two layers in the thickness range of about 0.3 mm.

To examine the change in the refractive index of liquid within the cell, the classical Mach-Zehnder interferometer scheme was used. The light source is an expanded and collimated beam of a laser diode emitting at $\lambda = 670$ nm. More than 200 interferograms are acquired by a 1.2 mega-pixel CCD camera during a typical experiment time of 10 h. Optical phase information is extracted from the fringe images by the 2-D Fourier transform technique.¹⁸

The whole setup, including the cell, was maintained inside a thermally insulated box equipped with a system of active thermal regulation. The temperature inside the box was kept at 298.15 K with residual fluctuations of less than ± 0.1 K. Detailed description of similar cell and a data extraction procedure can be found elsewhere.⁷

C. Thermogravitational column (TGC) and sliding symmetric tubes (SST)

Two different instruments were used at UM: the thermogravitational column (TGC) and sliding symmetric tubes (SST) for measurements of thermodiffusion and mass diffusion coefficients, respectively. The employed plane thermogravitational column²¹ is characterized by the following parameters: a plane-parallel column has a length of $L_z = (98.0 \pm 0.1)$ cm, gap dimension $L_x = (0.102 \pm 0.0005)$ cm, and width $L_y = (5.0 \pm 0.1)$ cm. In the column, a mixture is placed in a

narrow slot between two plates of different temperatures (Fig. 4). The horizontal temperature gradient imposed by heating (cooling) the walls induces horizontal composition gradients due to the Soret effect. It also results in convective flow driven by buoyancy forces. The flow is strictly vertical, except for the top and bottom ends of the slot. The horizontal separation of components in combination with the vertical convective current leads to an enhanced separation between the top and bottom ends. The theories for the column operation and for data extraction are well established. The vertical concentration gradient is given by^{22,23}

$$\frac{\partial c}{\partial z} = -c_0(1 - c_0) \frac{504 D_T \nu}{g L_x^4 \alpha}, \quad (4)$$

where x and z are the horizontal and vertical coordinates, ν is the kinematic viscosity of the mixture, α is the thermal expansion coefficient, and g is the gravity acceleration. Equation (4) is used to determine the thermodiffusion coefficient D_T from the concentration measurements along the column. Note that the separation in the column is independent of the temperature difference between the cold and hot plates.

The vertical concentration gradient is determined from the relation

$$dc/dz = (\beta_c \rho)^{-1}(d\rho/dz). \quad (5)$$

The vertical density gradient along the column $d\rho/dz$ is directly obtained from the measurements of the density of five samples taken at evenly spaced elevations. In a narrow mass fraction range, the variation of ρ with height is linear. All the physical properties used in Eqs. (4) and (5) were measured prior to the experiments and they are presented below in Section III A.

The UM group has measured diffusion coefficients D using sliding symmetric tubes (SST).⁹ In this technique, two liquid mixtures ($c_{0,up}, c_{0,low}$) with slightly different concentrations around the point of interest ($c_0 \pm 3\%$) are placed into two

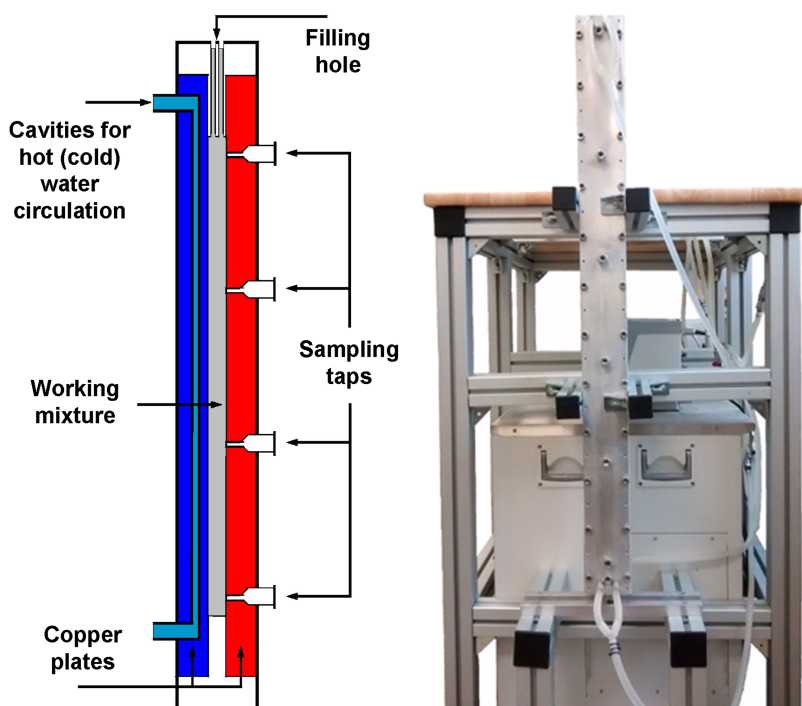


FIG. 4. Sketch of a cross-section of the thermogravitational column and image of the real column.

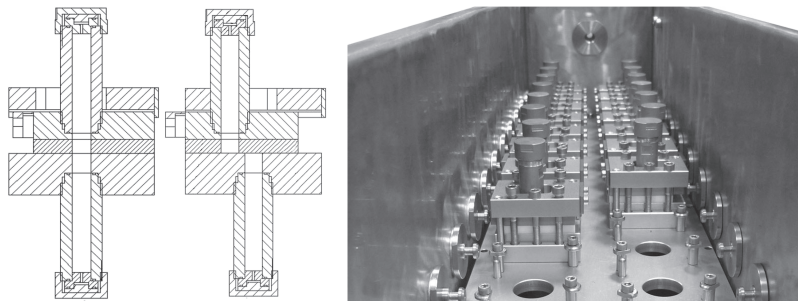


FIG. 5. Individual cell of sliding symmetric tubes instrument and the bath where the cells are introduced.

tubular containers (subscripts *up* and *low* stand for upper and lower). In the experiment, typically 10 sets of such two-tube cells, with the same initial concentration of the mixtures, are used (see Fig. 5). To prevent convection, the mixture with the higher concentration of the denser component is placed in the lower tube. The sets are then introduced into a water bath and given time to equilibrate at the working temperature, which is controlled with a precision of 0.1 K (Fig. 5). All pairs of tubes are then simultaneously brought into contact with each other and the diffusion process starts. From this point on, the initial concentration difference between the corresponding tubes gradually decreases by diffusion. Separating different pairs of tubes, one by one with a certain time step, the mean concentrations in the upper and lower parts, \overline{c}_{up} , \overline{c}_{low} , are determined at successive moments of time. The diffusion coefficient is extracted from the slope of the concentration profile using the equation

$$S^{up} = \frac{(c_{low} - c_{up})}{L} \sqrt{\frac{D}{\pi}}, \quad (6)$$

where L is the length of the tube, S^{up} is the slope of the linear regression formed by the concentration points in the upper tube.

D. Optical beam deflection

The experimental technique employed at UB is Optical Beam Deflection (OBD). The apparatus has already successfully been used to investigate binary thermodiffusion.^{3,24,25} This particular setup is a single color version of the one described in Ref. 15 with a fiber coupled laser diode operating at a wavelength of 637 nm. The beam is coupled out from the fiber by means of a collimator, which is mounted on a profile rail together with the diffusion cell. The latter consists of two copper plates and a glass frame ($l = 1$ cm geometric length, $h = 1.43$ mm height) sandwiched in between. The temperature of either plate is controlled by Peltier elements and measured with thermistors. At the other end of the profile rail, at a distance of $l_d = 1.32$ m from the diffusion cell, the beam displacement is detected by means of a line camera. The whole setup is housed inside an aluminum box in order to shield it from temperature and refractive index fluctuations of the air.

Application of a temperature gradient causes a refractive index gradient and a deflection δz of the laser beam

$$\delta z = l \left\langle \frac{\partial n}{\partial z} \right\rangle \left(\frac{l}{2n} + \frac{l_w}{n_w} + \frac{l_d}{n_{air}} \right). \quad (7)$$

Here, n and n_{air} are the refractive indices of the sample and the air, respectively. The term l_w/n_w accounts for the contribution of the entrance and exit windows. The refractive index gradient

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (8)$$

is averaged over the beam profile as suggested by Kolodner.²⁶ It results from the temperature and concentration gradients and the optical contrast factors $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ and $(\partial n/\partial c)_{p,T}$. The transport coefficients are obtained from a fit to the measured beam deflection signal. The temperature $T(t)$ and concentration $c(t)$ (mass fraction) are calculated as numerical solutions of the heat and extended diffusion equation

$$\partial_t T = D_{th} \Delta T, \quad (9)$$

$$\partial_t c = D \Delta c + D_T c(1-c) \Delta T, \quad (10)$$

using the measured temperatures of the copper plates as time-dependent boundary conditions.

In order to determine the optical contrast factors, the concentration and temperature dependence of the refractive index $n(c, T)$ was measured at $\lambda = 633$ nm by means of a refractometer (Anton Paar Abbemat WR-MW, $T = 293.15$ K) and an interferometer,^{27–29} respectively. Since the refractometer is only calibrated for $T = 293.15$ K, refractive indices at other temperatures, e.g., $T = 298.15$ K, are computed by integrating the interferometrically determined temperature derivative $(\partial n/\partial T)_{p,c}$. The slight difference between the wavelength used to measure the contrast factors (633 nm) and the one employed for OBD (637 nm) has been neglected. The density of the samples was measured with a commercial density meter (Anton Paar, DSA 5000). All samples were prepared using a precision balance (Sartorius, BP211D).

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Physical properties

The sign of the Soret coefficient in all binary subsystems is negative in a large concentration region, if not everywhere. It turns the mixture into an attractive system for the theoretical and numerical analysis because it can lead to instabilities in a non-uniform temperature field in the presence of gravity. These studies require knowledge of all relevant physical properties of the system, including viscosity, thermal and mass expansion coefficients, and density. Thus, we have measured these properties along with diffusion and Soret coefficients in order

TABLE I. Physical properties of the binary mixtures measured at $T = 298.15$ K: density ρ , viscosity μ , thermal expansion $\alpha = -\rho^{-1}\partial\rho/\partial T$, and solutal expansion $\beta = \rho^{-1}\partial\rho/\partial c$.

c_1 (mass frac.)	ρ (kg/m ³)	μ (mPa s)	$\alpha/10^{-3}$ (K ⁻¹)	$\beta/10^{-2}$
Toluene (1) + methanol (2)				
0.000	786.608	0.544	1.199	
0.135	796.498	0.557	1.194	9.26
0.189	800.495	0.562	1.189	9.23
0.336	811.444	0.572	1.181	9.16
0.552	827.632	0.578	1.160	9.10
0.650	835.055	0.571	1.150	9.09
0.908	854.772	0.545	1.113	9.09
1.000	862.179	0.552	1.082	
Toluene (1) + cyclohexane (2)				
0.00	773.852	0.893	1.220	
0.20	787.146	0.727	1.198	9.16
0.40	802.661	0.632	1.168	10.40
0.50	811.274	0.602	1.154	10.96
0.60	820.385	0.578	1.139	11.52
0.80	840.222	0.557	1.109	12.39
1.00	862.179	0.552	1.082	
Methanol (1) + cyclohexane (2)				
0.00	773.852	0.893	1.220	
0.03	772.648	0.842	1.245	-3.21
0.70	775.559	0.595	1.241	3.04
0.75	776.882	0.585	1.234	3.64
0.80	778.455	0.572	1.226	4.27
0.85	780.192	0.565	1.220	4.75
0.90	782.195	0.556	1.216	5.35
1.00	786.608	0.544	1.199	

to provide all necessary information for theoretical studies of this system and their comparison with experimental observations. Furthermore, the determination of the thermodiffusion coefficient by the thermogravimetric technique (Eq. (4)) requires knowledge of thermophysical properties of the mixture such as dynamic viscosity, thermal expansion coefficient, mass expansion coefficient, and density. These properties measured at UM are summarized in Table I. All the chemicals used were purchased from Merck with a purity of better than 99%.

An Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U -tube densimeter with a precision of $1 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ and an accuracy of $5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ has been used to determine the density of

the extracted samples along the column and the initial density of the sample. The thermal expansion coefficient α of the mixture was obtained from a linear fit to the density of the fluid measured at five different temperatures between 297.15 and 299.15 K centered around the working temperature of $T = 298.15$ K. To determine the mass expansion coefficient β , the density of five samples at different concentrations around the working concentration has been measured. Both α and β have been measured by means of the same Anton Paar DMA 5000.

A digital balance with a capacity of 310 g and accuracy of 0.0001 g has been used to prepare the mixtures and a manual falling ball Haake viscometer with an accuracy of better than 2% to determine their dynamic viscosity.

1. An approach for describing concentration dependence of physical properties

One of the purposes of the study is to comprehensively characterise these three binary mixtures and to compare our data with those available in the literature. All these binary mixtures have been extensively studied previously and we have collected in Table II the references where a property of at least one of them has been measured.

A careful analysis of the data provided by various authors has shown that they are of a very different quality. Thus, we first preselect the most reliable data and only then establish a correlation that accurately describes these data and our current results. It is rather difficult to distinguish between accurate and problematic data by a straightforward comparison of the measurements because for most of them the dependence on concentration is very close to a linear one. For this reason, it is more informative to consider a deviation of the property from linear behavior (an analogue of “excess” value) rather than the property itself.

This deviation from linearity of some property (e.g., density) $\Delta\rho$ is defined as

$$\Delta\rho = \rho^{\text{exp}} - \rho^{\text{lin}},$$

where

$$\rho^{\text{lin}} = \sum_{n=1}^2 \rho_n^0 c_n = \rho_1^0 c_1 + \rho_2^0 (1 - c_1) = (\rho_1^0 - \rho_2^0) c_1 + \rho_2^0, \quad (11)$$

TABLE II. Literature sources of experimental binary mixture data on density ρ , dynamic viscosity μ , and thermal expansion α at $T = 298.15$ K.^a

System		ρ	μ	α
Tol–Meth	All data	References 30–34	References 30,32,33,35, and 36	Reference 30
	Selected	References 31 and 33	References 33 and 35	...
Tol–Ch	All data	References 37–41	References 39,41, and 42	References 37 and 41
	Selected	References 40 and 41	Reference 41	Reference 41
Meth–Ch	All data	Reference 43	...	Reference 44
	Selected	Reference 43

^aData from Ref. 35 were obtained by extrapolation; data from Ref. 40 were obtained by correlation formula; data from Ref. 41 were obtained by interpolation; data on α from Refs. 30,37, and 41 were obtained by an analysis of $\rho(T)$ dependency; data on α in Ref. 44 were given for pure components only.

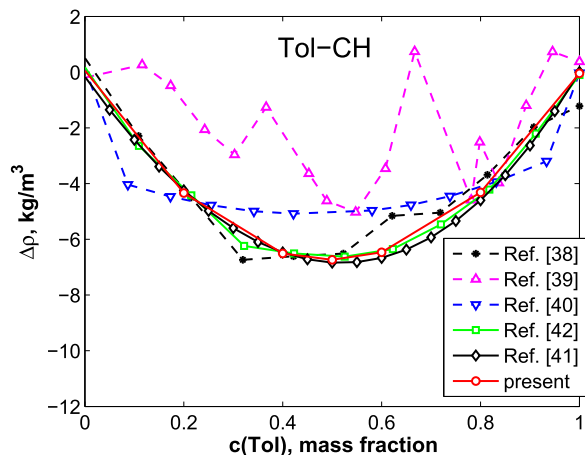


FIG. 6. Density deviation for Tol-CH binary system after^{37–41} and as obtained in the present study.

here ρ_n^0 is the density of a pure n th component, ρ^{lin} is the value of the density, linearly varying between ρ_1^0 and ρ_2^0 over the entire concentration range, c_1 is the mass fraction of component (1). There are several reasons for the use of density deviation despite the fact that in the literature the most commonly used quantity is an excess molar volume. First, we prefer to stay within mass fractions as it is a directly measured quantity; second, the density correlation is used for deriving the solutal expansion coefficient.

All available literature data, recalculated to density deviation, are presented in Fig. 6. This example gives an idea about the criteria for the selection of good data. A quick inspection immediately shows which data have to be rejected from further consideration. The data by Pandey³⁸ have both high scattering and poor agreement by magnitude. The data by Iloukhani³⁹ moderately agree by magnitude, but display a very strange trend with high jumps at the extremes of the concentration span. The oldest data by Sanni³⁷ agree well by the average magnitude of $\Delta\rho$, but display noticeable scattering that also affects the extremities $c = 0$ and $c = 1$. Consequently, these three data-sets (shown by dashed curves in Fig. 6) have been rejected. Similar criteria have been applied to all other mixtures and properties. Accordingly, the complete list of the available data sources in Table II has been supplemented by the list of sources that have been selected for the use in the correlations. It is worth noting that for all the mixtures the data on density and dynamic viscosity are also available via REFPROP database.⁴⁵ We have found that this database provides acceptable rough estimates (up to a few percent discrepancy) but it fails when high precision is needed; in particular, it is unable to correctly reproduce even a sign of any deviation in property. It seems

TABLE III. Reference values of the physical properties of pure components at $T = 298.15$ K obtained by averaging all the data from the selected sources listed in Table II and measured in this work.

	Units	Toluene	Methanol	Cyclohexane
ρ^0	kg/m ³	862.22 ± 0.07	786.63 ± 0.05	773.8 ± 0.13
$\mu^0/10^{-3}$	Pa s	0.558 ± 0.006	0.547 ± 0.003	0.899 ± 0.010
$\alpha^0/10^{-3}$	K ⁻¹	1.082	1.199	1.220

that the equations of state used in REFPROP are established using an outdated database.

The analysis of deviations is not only convenient for data comparison but it is also useful for correlating/quantifying dependencies as well. The drawback of this approach is that it requires an accurate definition of the properties of the pure components (anchor points). Their accuracy has an additional importance since we intend to provide a consistent description of three binary subsystems of a ternary mixture; hence, the property of a pure component defined from two different binary mixtures should be the same. These reference values for pure components, determined by averaging the data from all preselected accurate data-sets and from this work, are listed in Table III. We do not provide the standard deviation for α in the table since mostly our data are available on this property.

Usually polynomials of Redlich-Kister type⁴⁶ are used for the description of the excess properties and they are effective in accurate fitting of deviations,

$$\Delta\rho = c_1 c_2 \sum_{n=0}^N A_n (c_2 - c_1)^n = c_1 (1 - c_1) \sum_{n=0}^N A_n (1 - 2c_1)^n. \quad (12)$$

But since we are interested in the property itself, the Redlich-Kister excess polynomial is transformed into a classical power series polynomial. In most cases, the two terms in Eq. (12) provide an accurate description of the data. In a few particular cases, even one term might be enough, but for generality, a minimum of two terms is always used. Then, using Eqs. (11) and (12), the sought relation is written as

$$\begin{aligned} \rho &= \rho^{\text{lin}} + \Delta\rho \\ &= \rho_1^0 c_1 + \rho_2^0 (1 - c_1) + c_1 (1 - c_1) [A_0 + A_1 (1 - 2c_1)] \\ &= \rho_2^0 + (\rho_1^0 - \rho_2^0 + A_0 + A_1) c_1 + (-A_0 - 3A_1) c_1^2 + 2A_1 c_1^3. \end{aligned} \quad (13)$$

To summarize, the approach describing the property is as follows. First, the deviation in property is calculated using Eq. (11) and the data for pure components from Table III. Then, Eq. (12) is fitted to this deviation, usually with two free parameters $\{A_0, A_1\}$. Finally, the Redlich-Kister polynomial for the deviation is transformed into a power series polynomial for the property using Eq. (13).

TABLE IV. Polynomial coefficients for correlation of density for three considered binary mixtures at $T = 298.15$ K.

	Units	Tol-Meth	Tol-CH	Meth-CH
Deviation in density, $\Delta\rho$				
A_0	kg/m ³	-3.0884	-27.288	-37.390
A_c	kg/m ³	0.7736	1.0620	-5.2931
Density, ρ				
d_0	kg/m ³	786.63	773.80	773.80
d_c	kg/m ³	73.275	62.194	-29.853
d_2	kg/m ³	0.7677	24.102	53.269
d_3	kg/m ³	1.5471	2.1240	-10.586
AAD $_{\rho}$				
	%	0.09	0.09	0.20
AAD $_{\beta}$				
	%	0.41	0.84	9.35

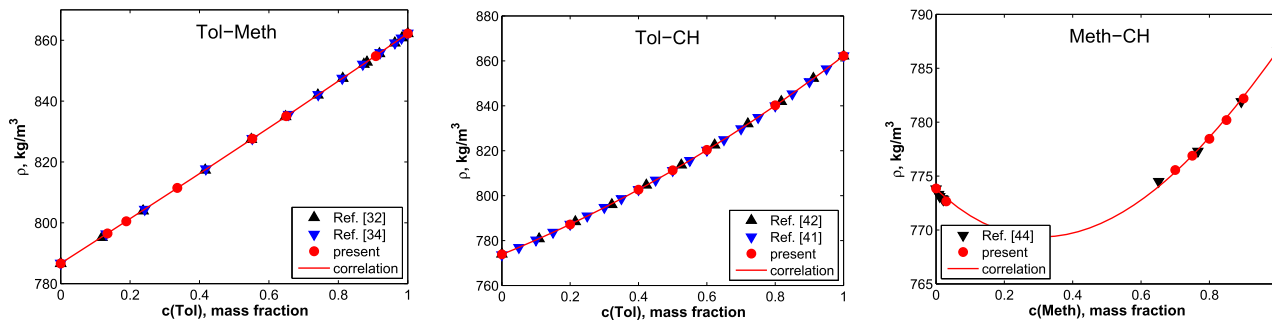


FIG. 7. Density of the mixtures.

2. Concentration dependence of physical properties: Results

a. Density and solutal expansion coefficient. Using the above-described approach the density dependence on concentration is given by

$$\rho(c) = d_0 + d_1 \cdot c + d_2 \cdot c^2 + d_3 \cdot c^3, \quad (14)$$

where the concentration c is expressed in mass fraction of the first component of a binary pair. The coefficients d_i for the density of the studied mixtures are listed in Table IV. Additionally, we provided directly fitted coefficients of the Redlich–Kister type polynomial $\{A_0, A_1\}$. Figure 7 presents result of the fit for all binary mixtures.

Differentiation of the polynomial for ρ provides a reasonable description of the mass expansion coefficient β . Then, mass expansion can be calculated using the same polynomial coefficients as

$$\beta(c) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c} = \frac{d_1 + 2d_2 \cdot c + 3d_3 \cdot c^2}{d_0 + d_1 \cdot c + d_2 \cdot c^2 + d_3 \cdot c^3}. \quad (15)$$

Table IV, along with the coefficients of the polynomial model for the density, includes the absolute average deviation (AAD) between the experimental data and the model for both properties.

b. Thermal expansion coefficient. Similar to density, the thermal expansion coefficient is presented by the coefficients of the power series polynomial as

$$\alpha(c) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = a_0 + a_1 \cdot c + a_2 \cdot c^2 + a_3 \cdot c^3. \quad (16)$$

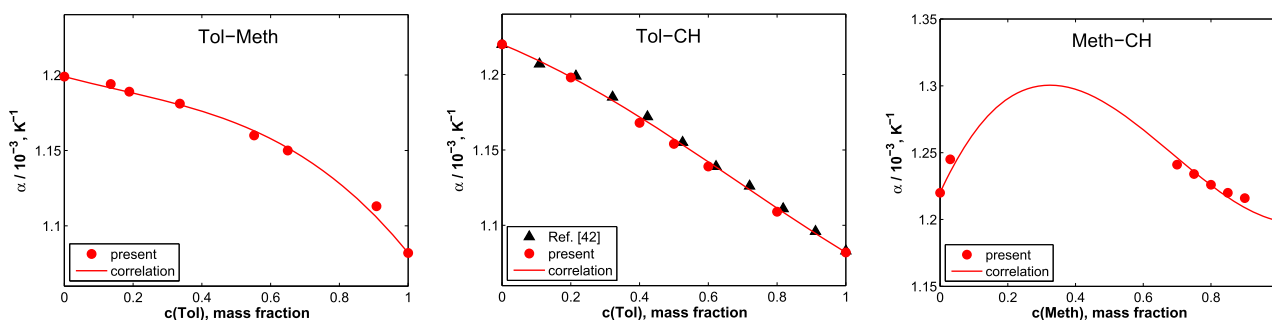


FIG. 8. Thermal expansion coefficients.

TABLE V. Polynomial coefficients for correlation of the thermal expansion coefficient for three considered binary mixtures at $T = 298.15$ K.

	Units	Tol–Meth	Tol–CH	Meth–CH
Deviation in thermal expansion coefficient, $\Delta\alpha$				
A_0	10^{-3} K^{-1}	0.1101	0.0248	0.3031
A_1	10^{-3} K^{-1}	-0.0541	0.0219	0.2712
Thermal expansion coefficient, α				
a_0	10^{-3} K^{-1}	1.1990	1.2200	1.2200
a_1	10^{-3} K^{-1}	-0.0610	-0.0913	0.5533
a_2	10^{-3} K^{-1}	0.0523	-0.0906	-1.1166
a_3	10^{-3} K^{-1}	-0.1082	0.0438	0.5423
AAD $_{\alpha}$	%	0.17	0.15	0.28

The coefficients a_i for the thermal expansion as well as the coefficients $\{A_0, A_1\}$ for the deviation are summarized in Table V. Figure 8 presents the fit results for the mixtures.

It follows from the table that the concentration dependency $\alpha(c)$ is closest to the linear behaviour for the Tol–Ch mixture, as it has the smallest $\{A_0, A_1\}$ coefficients. Despite its smallness, the non-linearity can be clearly distinguished and fitted by the applied approach (as seen in Fig. 8(b)).

c. Viscosity. As all other properties, dynamic viscosity is also represented by a power series polynomial as

$$\mu(c) = \sum_{n=0}^N v_n c^n. \quad (17)$$

The polynomial coefficients for the obtained correlations are listed in Table VI and the fit result is shown in Fig. 9.

TABLE VI. Polynomial coefficients for correlation of dynamic viscosity for three considered binary mixtures at $T = 298.15$ K.

	Units	Tol–Meth	Tol–CH	Meth–CH
Deviation in viscosity, $\Delta\mu$				
A_0	mPa s	0.0968	-0.4973	-0.4497
A_1	mPa s	0.0051	-0.1880	-0.6628
A_2	mPa s	-0.2037	...	-0.6039
A_3	mPa s	0.2242
Dynamic viscosity, μ				
v_0	mPa s	0.5470	0.8990	0.8990
v_1	mPa s	0.1334	-1.0264	-2.0684
v_2	mPa s	-0.6629	1.0615	5.4578
v_3	mPa s	2.4158	-0.3761	-6.1571
v_4	mPa s	-3.6687	...	2.4157
v_5	mPa s	1.7934
AAD $_{\mu}$	%	0.47	0.88	0.28

With this particular property, we have got an exclusion from our common approach of fitting the property deviation by a two-term Redlich–Kister polynomial. To reconstruct a peculiarity of the concentration dependency of the viscosity for Tol–Meth mixture, we had to apply up to four-term R-K polynomial. Similarly, for the Meth–CH mixture a three-term R-K polynomial provided better correlation. The derived power series polynomials have been changed accordingly. Viscosity plots for the mixtures, presented in Fig. 9, confirm the need in more complex description and accuracy of the fit.

To conclude, this section presents most comprehensive and accurate correlations for basic physical properties of the considered binary mixtures. These correlations describe all mutually consistent datasets available in the literature and measured in this work, and in the majority of cases deviate from reliable measurements by less than 1%.

B. Optical properties

The optical contrast factors, which have been measured as described in Section II D, are listed in Tables VII–IX. Measured refractive indices at 598.3 nm, which are necessary for concentration determination in the TGC technique,⁴⁷ are also included for completeness. The experiments give a linear dependence in T (degree Celsius) for $(\partial n/\partial T)_{p,c}$. The resulting coefficients can then be fitted by a polynomial in the concentration, see Eq. (18). The concentration derivative $(\partial n/\partial c)_{p,c}$ at

TABLE VII. Optical properties of the Tol–Meth mixture.

c	n , 298.15 K	n , 293.15 K	$(\partial n/\partial T)/10^{-4}$, K $^{-1}$	$(\partial n/\partial c)$
Tol	589.3 nm	632.6 nm	632.6 nm, 298.15 K	632.6 nm, 298.15 K
0	1.326 38	1.327 88	-4.0736	0.1494
0.135	1.346 99			
0.189	1.355 45	1.356 60	-4.4071	0.1559
0.336	1.378 89	1.379 94	-4.6722	0.1610
0.552	1.414 53	1.415 77	-5.0346	0.1684
0.650	1.431 28	1.432 62	-5.2025	0.1718
0.908	1.476 81	1.479 52	-5.6081	0.1807
1	1.493 79	1.494 22	-5.6743	0.1838

$T = 298.15$ K can be determined from the measured refractive indices ($T_0 = 293.15$ K) together with $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ by Eq. (19), as outlined in Ref. 15. Eqs. (18) and (19) give a parametrization of the contrast factors in concentration (weight fraction) and temperature (degree Celsius), valid for the wavelength 633 nm. The resulting coefficients a_{ij} are listed in Table X,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = a_{10} + a_{11} \cdot c + a_{12} \cdot c^2 + (a_{20} + a_{21} \cdot c + a_{22} \cdot c^2) \cdot T, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T} = a_{01} + a_{02} \cdot 2c + (a_{11} + a_{12} \cdot 2c)(T - T_0) + \frac{1}{2}(a_{21} + a_{22} \cdot 2c)(T^2 - T_0^2). \quad (19)$$

Previous studies^{15,28} have shown that mixing rules can provide good predictions for the optical contrast factors of regular solutions from density data for the mixture and the refractive indices of the pure compounds. In order to test the feasibility of this approach for more complex systems with a polar compound and a miscibility gap that are investigated here, we have calculated the contrast factors based on the Looyenga model for the refractive index of a K -component mixture (here $K = 2$),^{15,28,48}

$$n(c, T) = \left(\frac{1}{3\epsilon_0} \rho(c, T) N_A \sum_k \frac{c_k \alpha_k}{M_k} + 1 \right)^{3/2}. \quad (20)$$

Here, ϵ_0 is the vacuum permittivity, N_A Avogadro's number, ρ the density of the mixture, M_k the molar weight, and c_k the mass fraction of component k . The molecular polarizabilities

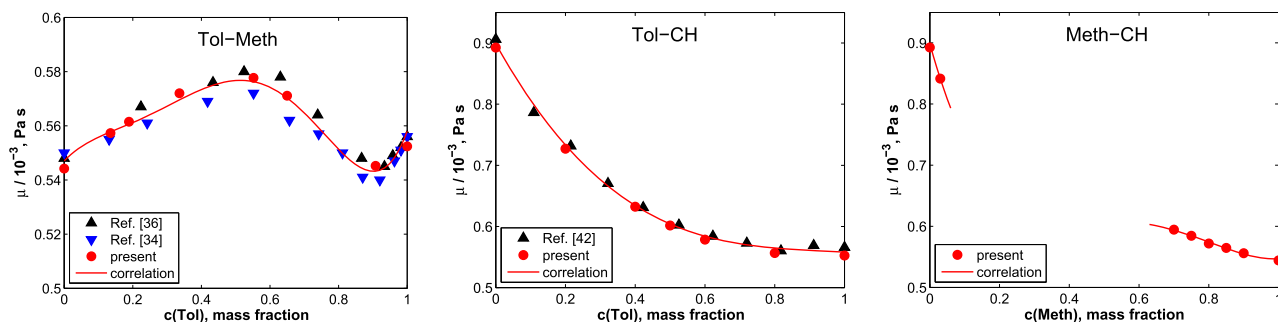


FIG. 9. Dynamic viscosity.

TABLE VIII. Optical properties of the Tol-CH mixture.

c	n , 298.15 K	n , 293.15 K	$(\partial n/\partial T)/10^{-4}$, K $^{-1}$	$(\partial n/\partial c)$
Tol	589.3 nm,	632.6 nm	632.6 nm, 298.15 K	632.6 nm, 298.15 K
0	1.423 38	1.425 39	-5.5045	0.0505
0.20	1.434 37	1.436 73	-5.5266	0.0578
0.40	1.448 68	1.448 54	-5.5444	0.0651
0.50	1.453 73	1.455 15	-5.5512	0.0688
0.60	1.460 94	1.462 33	-5.5676	0.0724
0.80	1.476 58	1.477 54	-5.6099	0.0797
1	1.493 79	1.494 22	-5.6743	0.0870

α_k are obtained from Eq. (20) applied to the pure compounds. For the simple case of a temperature-independent molecular polarizability, the optical contrast factors are given by¹⁵

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{3}{2}(n - n^{1/3})\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T} = \frac{3}{2}(n - n^{1/3})\left(\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} + \left[\frac{\alpha_1}{M_1} - \frac{\alpha_2}{M_2}\right] \left[\frac{\alpha_1}{M_1}c + \frac{\alpha_2}{M_2}(1-c)\right]^{-1}\right). \quad (22)$$

The results of these calculations are compared to the measured contrast factors in Fig. 10. Generally, the agreement is convincing. Both for $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ and $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ the deviations are of the order of one percent or below. Only for $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ of Meth-CH there are noticeable discrepancies of up to eight percent, which might still be acceptable for an estimation of S_T and D_T in case of binary mixtures. Such an accuracy will, however, certainly not be sufficient for ternaries, where a precise knowledge of the contrast factor matrix is crucial for the transformation from the refractive index to the composition space. At the moment, we do not have good arguments as to why the Looyenga model shows a rather poor agreement in case of the concentration derivative of the refractive index of Meth-CH, whereas the temperature derivatives of the same mixture are perfectly predicted. Additional work will be required to elucidate this particular weakness and, possibly, find a more appropriate description.

TABLE IX. Optical properties of the Meth-CH mixture measured at $T = 298.15$ K.

c ,	n , 298.15 K	n , 293.15 K	$(\partial n/\partial T)/10^{-4}$, K $^{-1}$	$(\partial n/\partial c)$
Meth	589.3 nm	632.6 nm	632.6 nm, 298.15 K	632.6 nm, 298.15 K
0	1.423 38	1.425 39	-5.5045	-0.1207
0.03	1.419 60	1.422 10	-5.4646 ^a	-0.1194
Miscibility gap				
0.70	1.351 93	1.352 76	-4.5103	-0.0885
0.80	1.342 96	1.343 02	-4.4117	-0.0839
0.90	1.334 45	1.335 25	-4.2377	-0.0793
1	1.326 38	1.327 88	-4.0736	-0.0746

^aThis values have not been measured but obtained from the parameterization.TABLE X. Experimentally determined matrix coefficients a_{ij} for the parametrization of the contrast factors $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ and $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ according to Eqs. (18) and (19), respectively.

	Units	Tol-Meth	Tol-Ch	Meth-Ch
a_{00}		1.3277	1.4253	1.4255
a_{01}	10^{-1}	1.5036	0.5054	-0.1214
a_{02}	10^{-2}	1.7096	1.8328	0.0230
a_{10}	10^{-4} K $^{-1}$	-4.0114	-5.3688	-5.3607
a_{11}	10^{-4} K $^{-1}$	-1.7065	-0.1580	1.2879
a_{12}	10^{-6} K $^{-1}$	5.0172	-9.2603	5.2481
a_{20}	10^{-7} K $^{-2}$	-2.2108	-5.6373	-5.7178
a_{21}	10^{-7} K $^{-2}$	-7.3737	5.6630	0.8857
a_{22}	10^{-7} K $^{-2}$	7.4218	-2.0504	2.3411

C. Mass transport properties

The Fickian mass diffusion coefficients have been measured by two isothermal methods, sliding symmetric tubes (SST) at UM and counter flow cell (CFC) at ULB, and extracted from the thermodiffusion experiments using ODI and OBD. The Soret coefficients have been measured by means of the OBD and ODI techniques and thermodiffusion coefficients have been calculated as $D_T = S_T \cdot D$. The direct measurements of D_T were conducted in a thermogravitational column at UM. All results are summarized in Tables XI, XII, and XIII and compared with available literature data.

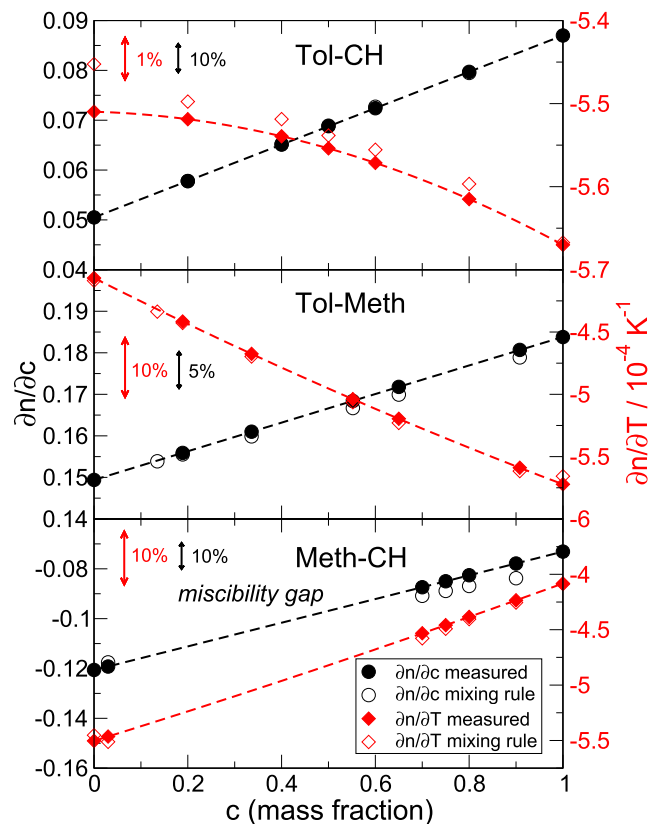


FIG. 10. Comparison of the measured contrast factors with predictions from the Looyenga mixing rule. The concentration always refers to the first component. Scale bars allow for an estimation of the relative errors.

TABLE XI. Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients of Tol-Meth binary mixtures measured at $T = 298.15$ K.

c , Tol Mass fr.	$D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$			$D_T/10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$			$S_T/10^{-3} \text{ K}^{-1}$		
	SST	OBD	ODI	TGC	OBD	ODI	(SST+TGC)	OBD	ODI
0.135	2.87			10.6			3.69		
0.189	2.49			8.6			3.45		
0.336	1.93	1.82		7.71	8.06		3.99	4.44	
0.500			1.14			5.50			4.82
0.552	1.17	1.023		5.03	4.14		4.32	4.05	
0.650	0.82	0.89	0.89	3.45	2.60	3.20	4.23	2.94	3.60
0.908		1.14			-8.20			-7.19	

Among the three binary pairs only Tol-Meth mixture has a large region with a positive Soret coefficient. Consequently, three principal techniques (TGC and SST, OBD, and ODI) were used to determine the Soret, thermodiffusion, and diffusion coefficients. Figure 11 summarizes all the results for this mixture and displays excellent agreement between all measured Soret coefficients and literature data. A slight mismatch between the results of SST with Ref. 49 and Molecular Dynamic Simulations (MDS) from Ref. 50 for the diffusion coefficients at a low concentration of toluene leads to a small difference in the thermodiffusion coefficients. Actually, the authors of Ref. 49 did not measure diffusion coefficients and used the available literature data.

The mixture Tol-Ch displays only negative Soret coefficients, and in the framework of this study the Soret coefficients were systematically measured using the OBD technique. For comparison, one of the points ($c_{Tol} = 0.4$) was measured on the ISS. All the coefficients for this mixture are summarized in Fig. 12 along with previous results obtained by thermal diffusion forced Rayleigh scattering (TDFRS)^{51,52} and Molecular Dynamic Simulations (MDS).⁵⁰ All the measurements confirm that the Soret and thermodiffusion coefficients show almost linear concentration dependence. The mass diffusion coefficient does not show a pronounced concentration dependence and it reveals less favorable agreement between the data from different sources.

The most intriguing system is the Meth-Ch mixture, which has a large demixing zone as shown in Fig. 1. The Soret coefficients from both sides of the demixing zone were previously measured⁵³ and revealed a negative sign of S_T at the right side demixing zone, in the region $c_{Meth} > 0.65$. On the left

TABLE XII. Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients of Tol-Ch binary mixtures measured at $T = 298.15$ K. ISS¹ and ground² measurements in Ref. 14. Spaces have been added.

c , Tol Mass fr.	$D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		$D_T/10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$S_T/10^{-3} \text{ K}^{-1}$
	SST	OBD		
0.150	1.77			
0.200		1.84	-6.20	-3.36
0.400	1.74	1.99	-4.99	-2.50
0.500		1.99	-4.39	-2.20
0.600	1.88	1.97	-3.47	-1.76
0.800		2.33	-2.36	-1.02
0.850	2.09			

side, $c_{Meth} < 0.05$, the Soret coefficient is positive but still the mixture can be gravitationally unstable during the thermodiffusion experiment as the density shows anomalous behavior, $d\rho/dc < 0$, see Table I. Our measurements are focused on the diffusion coefficient on either side of the miscibility gap. The evolution of the diffusion coefficient with concentration shown in Fig. 14 exhibits sharp decrease of its value approaching phase boundaries. Let us analyze this behavior more carefully.

The present measurements were conducted at $T = 298.15$ K. The complete phase equilibrium curve (binodal) with a critical composition at $c_{cr} \approx 0.27$ and a critical temperature $T_{cr} \approx 320$ K is shown in Fig. 13. We have included data from three different sources,⁵⁴⁻⁵⁶ which show noticeable scatter. Below the binodal is the spinodal. It touches the binodal in the critical point (top of curve), whose approximate locus^{55,56} is indicated in Fig. 13.

In the following we will attempt to obtain a simple scaling relation for the measured diffusion coefficient.

The diffusion coefficient of a critical mixture can be written as⁵⁷

$$D = \frac{\alpha^b + \Delta\alpha}{S(0)}. \quad (23)$$

Here, α^b and $\Delta\alpha$ are the background contribution and the critical enhancement of the Onsager coefficient, respectively. $S(0)$ is the static structure factor.⁵⁸ Several Kelvin above the critical temperature T_c , the critical enhancement can be neglected

TABLE XIII. Diffusion and Soret coefficients of Meth-Ch binary mixtures measured at $T = 298.15$ K. Spaces have been added.

c , Meth Mass fr.	$D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		$S_T/10^{-3} \text{ K}^{-1}$
	SST	CFC	
0.005		1.71	
0.010		1.23	
0.035		0.63	
0.650		0.37	
0.655		0.49	
0.665		0.64	
0.700		0.75	
0.750			-9.94
0.800	0.98		
0.885		1.75	
0.900	1.98		
0.990		2.32	

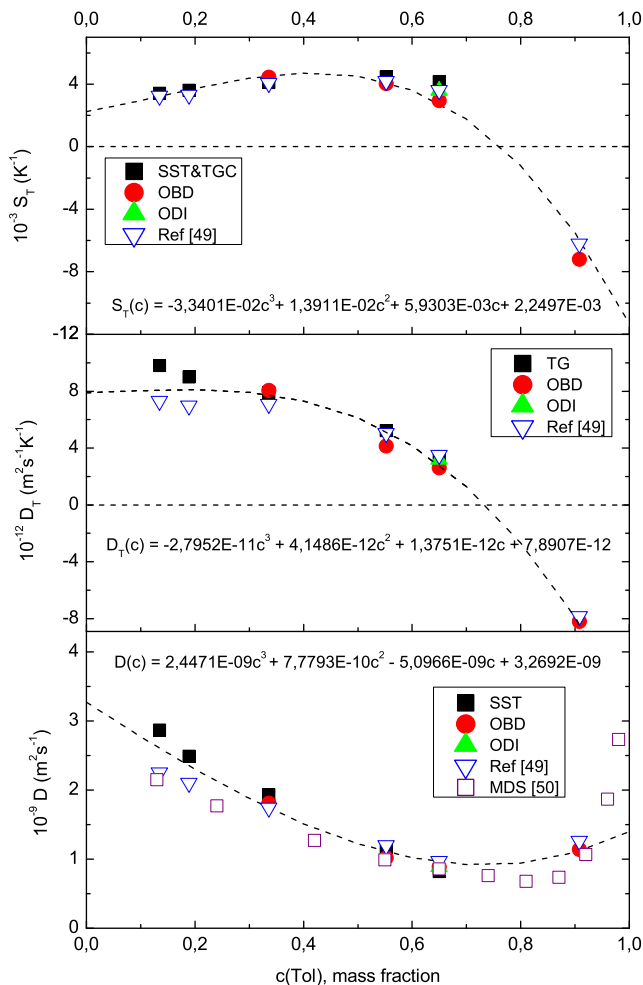


FIG. 11. Diffusive properties of the toluene-methanol binary mixture as a function of toluene mass fractions at $T = 298.15$ K. The fits were obtained from the experimental values of this work.

and the structure factor shows classical mean field scaling $S(0) \sim \varepsilon^{-\gamma}$ with $\varepsilon = (T - T_c)/T$ and a scaling exponent of $\gamma = 1$. According to the pseudospinodal concept,^{59,60} a similar scaling is observed also for off-critical mixtures, provided the critical temperature T_c is replaced by the temperature T_{sp} of the spinodal. Assuming thermal activation with an activation temperature T_A for the Onsager coefficient α^b , the temperature dependence of the diffusion coefficient is eventually obtained as⁶¹

$$D = a_0 \frac{T - T_{sp}}{T} \exp(-T_A/T). \quad (24)$$

Our experiments have not been performed at a fixed composition but at a constant temperature T , and the distance to the spinodal changes by variation of the composition c . With a few reasonable simplifications we can obtain an equivalent of Eq. (24) for the concentration variable. First, we assume a constant value for the Onsager coefficient α^b and, hence, for the proportionality constant a_0 . Second, we approximate the spinodal to the left and right of the critical composition⁵⁴ $c_{cr} = 0.3$ by straight lines with slopes b_l and b_r , respectively (see Fig. 13). Hence, the distance to the spinodal along the temperature and the concentration axis below the critical point is related by $(T - T_{sp}) = b_x(c_{sp} - c)$, with b_x standing for b_l or b_r , respectively. Applying these assumptions to Eq. (24)

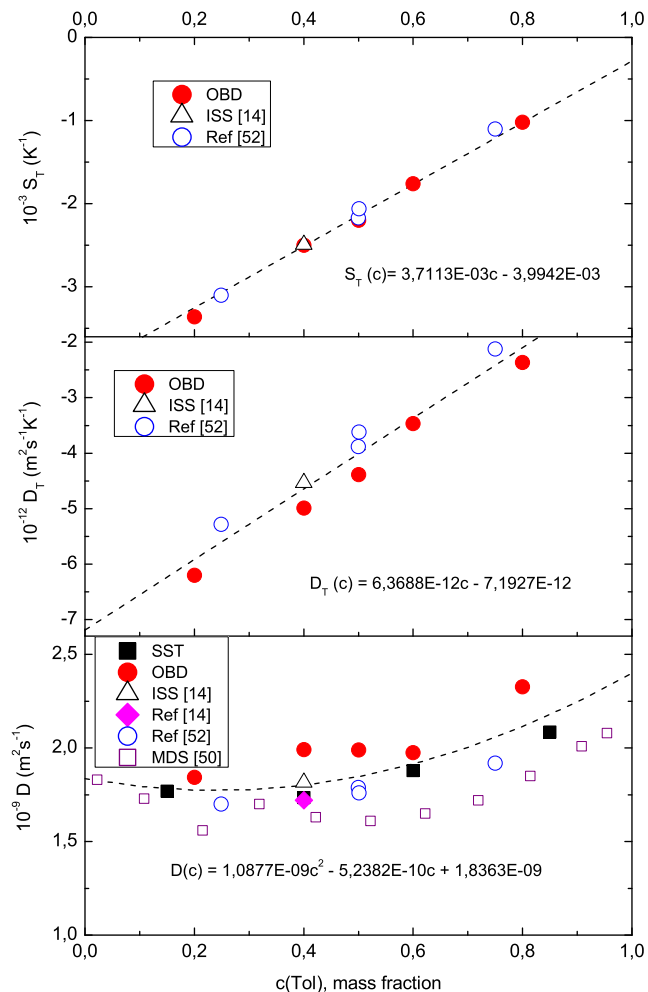


FIG. 12. Diffusive properties of toluene-cyclohexane binary mixture as a function of toluene mass fractions at $T = 298.15$ K. The fits were obtained from the experimental values of this work.

results in an approximate scaling relation for the concentration dependence of the diffusion coefficient

$$D = \frac{a_0}{T} \exp(-T_A/T) b_x(c_{sp} - c). \quad (25)$$

Thus, the diffusion coefficient should decay roughly linear upon approach of the spinodal. The extrapolation to the composition where D vanishes yields the approximate location of the spinodal at the experimental temperature $T = 298.15$ K.

As can be seen in Fig. 14, the decay of D is much steeper on the left side of the miscibility gap than on the right side. The intersections of the straight lines with the abscissa define the approximate locus of the spinodal. The steeper decay of D for low methanol concentrations is well described by a linear dependence according to Eq. (25), i.e., $\gamma = 1$, and is in good agreement with the steeper slope of the binodal and, presumably, also the spinodal on this side.

We are well aware of the oversimplified treatment and the potentially questionable assumptions regarding the applicability of the scaling laws at a large distance from the spinodal. Neither the quality of the diffusion data nor the relatively crude approximations of our model allow for a precise pinning down of the spinodal. Nevertheless, the general picture is

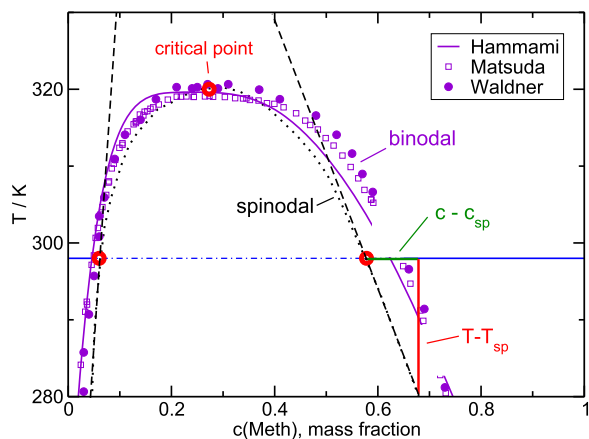


FIG. 13. The experimental data points indicate the binodal in Meth-Ch mixtures, which separates the homogeneous from the demixed state. Literature data from Hammami (Eq. (5) in Ref. 56), Matsuda,⁵⁵ and Waldner⁵⁴ show a noticeable scatter. The dotted curve is a sketch to illustrate the spinodal. The horizontal blue lines outline the location of the current measurements. The dashed lines are approximate tangents to the spinodal at $T = 298.15$ K (see text).

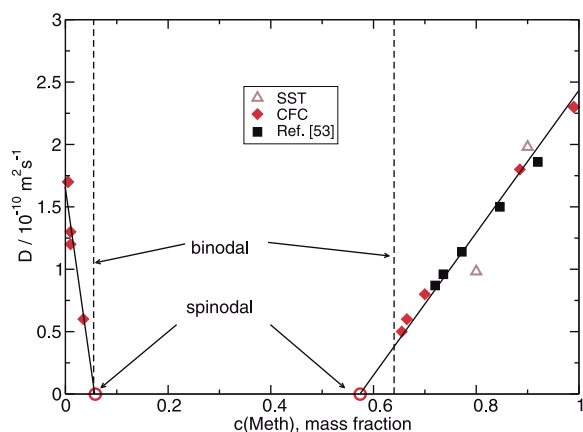


FIG. 14. Diffusion coefficient of the methanol-cyclohexane binary mixture at $T = 298.15$ K. The straight lines extrapolate to the spinodal.

in good agreement with our experimental results and correctly describes the essence of the underlying physics.

Notice that the scaling should not depend on the concentration units. Here the mass fraction was used, while transition to other units requires the use of the molecular weight and density. The molecular weight and the density, which vary inconsiderably within the mean field region, will change the coefficient in Eq. (25) but not the scaling.

IV. CONCLUSIONS

We have analyzed physical, optical, and transport properties of the three binary systems consisting of toluene, methanol, and cyclohexane by employing different experimental techniques that exist in the participating laboratories as well as measurements under microgravity conditions onboard the ISS. Five ternary mixtures of these compounds were recently under investigation in microgravity experiments in the DCMIX₂ project. Since experiments on ternary mixtures are much more complicated and error-prone than measurements on binaries,

the goal of this work has been to frame the ternary parameter space by thoroughly investigating the boundaries along the binary composition lines. These data can later serve as reliable limiting cases to which the measurements of the binary systems can be extrapolated. The experimental results for the Soret (S_T), diffusion (D), and thermodiffusion (D_T) coefficients are in favorable agreement with different techniques and the existing literature values.

All binary pairs have regions with negative Soret coefficients, which may lead to a convective instability in the experiments with nonuniform temperature in a gravity field. The correlations for the thermophysical properties have been included in this study, because their knowledge is important for, e.g., the investigation of fingering buoyant instabilities in such systems.

In addition to the measured optical contrast factors $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ and $(\partial n/\partial T)_{p,c}$, they were also calculated based on the Looyenga model. The overall agreement is excellent except for $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ of Meth-CH, where discrepancies of up to eight percent have been noticed. Additional work will be required to find a more appropriate description. An approach similar to the Looyenga model would be very desirable in case of binary and—even more—ternary mixtures, since it would significantly ease the burden of a precise determination of the optical contrast factors by relating them to the usually more easily accessible thermal expansion coefficients in connection with the refractive indices of the pure compounds.

The careful measurements of the diffusion coefficient in the mixture Meth-Ch close to the miscibility gap have revealed a characteristic slowing down near the binodal. We have interpreted this in the spirit of the pseudospinodal concept, where scaling laws can also be observed for off-critical mixtures on approach of the spinodal, which is hidden under the binodal and not directly accessible. Using some plausible simplifications, we have postulated a mean field scaling exponent of $\gamma = 1$ for the diffusion coefficient D as a reasonable approximation not only along the temperature but also along the concentration axis.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the PRODEX programme of the Belgian Federal Science Policy Office and ESA. The authors (ULB) are indebted to Professor J. C. Legros (ULB, Brussels) for valuable discussions. The experiments at UB have been supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant No. KO1541/9-2) and by Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt (Grant Nos. 50WM1130 and 50WM1544). Authors from UM would like to thank the support of MICRO4FAB, Research Groups (No. IT009-16), and Research Fellowship (No. Pre_2014_1_283) of Basque Government and TERDISOMEZ (No. FIS2014-58950-C2-1-P) of MINECO.

¹A. Mialdun and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **138**, 161102 (2013).

²M. Gebhardt and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **142**, 084506 (2015).

³A. Königer, H. Wunderlich, and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **132**, 174506 (2010).

⁴A. Leahy-Dios, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, A. Firoozabadi, *J. Chem. Phys.* **122**(1), 234502 (2005).

- ⁵P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, D. A. De Mezquia, J. A. Madariaga, and C. Santamaria, *J. Chem. Phys.* **132**, 114506 (2010).
- ⁶M. Bou-Ali, A. Ahadi, D. Alonso de Mezquia, Q. Galand, M. Gebhardt, O. Khlybov, W. Köhler, M. Larrañaga, J. Legros, T. Lyubimova *et al.*, *Eur. Phys. J. E* **38**, 30 (2015).
- ⁷A. Mialdun, V. Sechenyh, J. Legros, J. Ortiz de Zárate, and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **139**, 104903 (2013).
- ⁸J. C. Sechenyh, V. Legros, and V. Shevtsova, *C. R. Mec.* **341**, 490 (2013).
- ⁹M. Larrañaga, D. Rees, and M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **140**, 054201 (2014).
- ¹⁰V. Shevtsova, Y. A. Gaponenko, V. Sechenyh, D. E. Melnikov, T. Lyubimova, and A. Mialdun, *J. Fluid Mech.* **767**, 290 (2015).
- ¹¹A. Mialdun, C. Minetti, Y. Gaponenko, V. Shevtsova, and F. Dubois, *Microgravity Sci. Technol.* **25**, 83 (2013).
- ¹²A. Ahadi, S. Van Varenbergh, and M. Z. Saghir, *J. Chem. Phys.* **138**, 204201 (2013).
- ¹³V. Shevtsova, V. Santos, C. Sechenyh, J. C. Legros, and A. Mialdun, *Microgravity Sci. Technol.* **25**, 275 (2014).
- ¹⁴A. Mialdun and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **143**, 224902 (2015).
- ¹⁵M. Gebhardt, W. Köhler, A. Mialdun, V. Yasnou, and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **138**, 114503 (2013).
- ¹⁶A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer, W. Köhler, D. Alonso de Mezquia, and M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **136**, 244512 (2012).
- ¹⁷A. Mialdun and V. Shevtsova, *C. R. Mec.* **339**, 362 (2011).
- ¹⁸A. Mialdun and V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **134**, 044524 (2011).
- ¹⁹T. Kreis, *Handbook of Holographic Interferometry: Optical and digital Methods* (Wiley, 2005).
- ²⁰A. Mialdun, J. C. Legros, V. Yasnou, V. Sechenyh, and V. Shevtsova, *Eur. Phys. J. E* **38**, 27 (2015).
- ²¹M. Larrañaga, M. Mounir Bou-Ali, I. Lizarraga, J. Madariaga, and C. Santamaria, *J. Chem. Phys.* **143**, 024202 (2015).
- ²²M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, C. Santamaria, and J. Valencia, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3321 (1998).
- ²³J. Dutrieux, J. Platten, G. Chavepeyer, and M. Bou-Ali, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6104 (2002).
- ²⁴R. Piazza and A. Guarino, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 208302 (2002).
- ²⁵A. Königer, B. Meier, and W. Köhler, *Philos. Mag.* **89**, 907 (2009).
- ²⁶P. Kolodner, H. Williams, and C. Moe, *J. Chem. Phys.* **88**, 6512 (1988).
- ²⁷G. Wittko and W. Köhler, *Philos. Mag.* **83**, 1973 (2003).
- ²⁸W. Li, P. Segre, R. Gammon, J. Sengers, and M. Lamvik, *J. Chem. Phys.* **101**, 5058 (1994).
- ²⁹A. Becker, W. Köhler, and B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 600 (1995).
- ³⁰R. K. Wanchoo and J. Narayan, *Phys. Chem. Liq.* **25**, 15 (1992).
- ³¹A. Rodríguez, J. Canosa, and J. Tojo, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 1383 (2001).
- ³²P. Rathore and M. Singh, *Indian J. Chem. Sec. A* **45A**, 2650 (2006).
- ³³K. J. Han, J. H. Oh, and S. J. Park, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1339 (2006).
- ³⁴Z. Atik, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 201 (2006).
- ³⁵P. S. Nikam, B. S. Jagdale, A. B. Sawant, and M. Hasan, *J. Chem. Eng. Data* **45**, 559 (2000).
- ³⁶A. Goyal and M. Singh, *Indian J. Chem. Sec. A* **46A**, 60 (2007).
- ³⁷S. A. Sanni, C. J. D. Fell, and H. P. Hutchison, *J. Chem. Eng. Data* **16**, 424 (1971).
- ³⁸U. S. Pandey, S. N. Pandey, and M. Kiranmayee, *Asian J. Chem.* **8**, 378 (1996).
- ³⁹H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, and H. Zarei, *Thermochim. Acta* **438**, 9 (2005).
- ⁴⁰T. Merzliak, I. Bartussek, S. Stapf, M. A. Voda, B. Blümich, and A. Pfennig, *Fluid Phase Equilib.* **245**, 158 (2006).
- ⁴¹A. A. Silva, R. A. Reis, and M. L. L. Paredes, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 2067 (2009).
- ⁴²J. D. Pandey, A. K. Shukla, V. Sanguri, and S. Pandey, *J. Solution Chem.* **24**, 1191 (1995).
- ⁴³J. Canosa, A. Rodríguez, and J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* **46**, 846 (2001).
- ⁴⁴C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot, and D. Beysens, *Phys. Rev. A* **32**, 1818 (1985).
- ⁴⁵E. W. Lemmon, M. L. Huber, and M. O. McLinden, NIST standard reference database 23: Reference fluid thermodynamic and transport properties-refprop, version 9.1, 2013, <https://www.nist.gov/srd/refprop>.
- ⁴⁶O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345 (1948).
- ⁴⁷M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, D. A. de Mezquia, D. A. S. Rees, J. A. Madariaga, C. Santamaria, and J. K. Platten, *Eur. Phys. J. E* **38**, 28 (2015).
- ⁴⁸H. Looyenga, *Mol. Phys.* **9**, 501 (1965).
- ⁴⁹M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, C. Santamaria, and J. Valencia, *Phys. Rev. E* **62**, 1420 (2000).
- ⁵⁰G. Guevara-Carrion, T. Janzen, Y. M. Muñoz-Muñoz, and J. Vrabec, *J. Chem. Phys.* **144**, 124501 (2016).
- ⁵¹G. Wittko and W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **123**, 14506 (2005).
- ⁵²G. Wittko, Ph.D. thesis, Universität Bayreuth, 2007.
- ⁵³M. J. Story and J. C. R. Turner, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1523 (1969).
- ⁵⁴P. Waldner and H. Gamsjäger, *J. Solution Chem.* **29**, 505 (2000).
- ⁵⁵H. Matsuda, K. Ochi, and K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data* **48**, 184 (2003).
- ⁵⁶N. E. Hammami, M. Bouanz, and A. Toumi, *Fluid Phase Equilib.* **384**, 25 (2014).
- ⁵⁷J. Luetzner-Strathmann, *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures* (Springer, 2002).
- ⁵⁸M. Theobald and G. Meier, *Phys. Rev. E* **51**, 5776 (1995).
- ⁵⁹B. Chu, F. J. Schoenes, and M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **185**, 219 (1969).
- ⁶⁰S. Eckert, S. Hoffmann, G. Meier, and I. Alig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2594 (2002).
- ⁶¹A. Voit, A. Krekhov, and W. Köhler, *Phys. Rev. E* **76**, 011808 (2007).

C. Effect of thermophysical properties and morphology of molecules on thermodiffusion coefficients of binary mixtures

Effect of Thermophysical Properties and Morphology of the Molecules on Thermodiffusion Coefficient of Binary Mixtures

Miren Larrañaga · M. Mounir Bou-Ali ·
Estela Lapeira · Carlos Santamaría · Jose A. Madariaga

Received: 18 December 2013 / Accepted: 5 May 2014 / Published online: 27 May 2014
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2014

Abstract In this article, new experimental data of the thermal diffusion coefficient (D_T) of 20 binary mixtures of hexane-hexadecane, decane-hexadecane, toluene-hexadecane and 1-metilnaphthalene-hexadecane at several different compositions and at 298K and atmospheric pressure, are reported. Thermal diffusion coefficients were measured in a thermogravitational column with rectangular configuration. The results obtained show that the mass fraction dependence of thermodiffusion coefficients of the mixture is linear in all the cases. The studied mixtures have a common component, hexadecane, and they can be classified into two groups according to their mass and to the morphology of their components. We also show that the thermal diffusion coefficient and mixture viscosity are related in a different way for mixtures of n-alkanes and for mixtures of aromatic rings.

Keywords Thermophysical properties · Thermodiffusion coefficient · Thermogravitational technique · Binary mixtures

Introduction

The phenomenon of thermodiffusion has generated a great interest in the scientific community, due to its appearance

in numerous processes both natural and industrial of different fields such as petroleum industry (Capuano et al. 2011; Tello Alonso et al. 2012; Montel 1998).

In the case of binary mixtures, there are a lot of techniques which allow the determination of the thermodiffusion coefficient, such as Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS) (Leppla and Wiegand 2003), Optical Beam Deflection (OBD) (Königer et al. 2009), Optical Digital Interferometry (ODI) (Mialdun and Shevtsova 2011), modern light scattering techniques (Crocco et al. 2012) or the Thermogravitational technique (TGC) (Bou-Ali et al. 2003). These experimental techniques were compared and validated by the performance of a Benchmark for binary mixtures (Platten et al. 2003).

The analysis of this phenomenon becomes considerably more complicated when mixtures of more than two components are studied. In that case, orbital laboratories are an ideal environment for the performance of the experiments thanks to the absence of the convection produced by the gravity.

Due to this increasing interest, a cooperative international project supported by the European Space Agency (ESA) was developed. In it, scientists expect to obtain reliable benchmark results by the SODI instrument in the International Space Station (ISS) and validate their ground-based techniques (Mialdun et al. 2012).

With the aim of clarifying the behaviour of the thermodiffusion phenomenon in multicomponent mixtures, studies in binary mixtures about the influence of different properties in the thermodiffusion phenomenon have been carried out. In Madariaga et al. (2010) a correlation that allows the determination of the thermodiffusion coefficient in binary mixtures of n-alkanes at any concentration from the dynamic viscosity, the thermal expansion coefficient and the molecular weight of the mixture was developed. In Leahy-Dios

M. Larrañaga · M. M. Bou-Ali (✉) · E. Lapeira
Mechanical and Manufacturing Department, Engineering
Faculty of Mondragon Unibertsitatea, Loramendi 4 Apdo. 23,
20500 Mondragon, Spain
e-mail: mbouali@mondragon.edu

C. Santamaría · J. A. Madariaga
Department of Applied Physics II, University of Basque Country,
UPV/EHU, Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain

and Firoozabadi (2007) the influence of factors such as the size and the shape of the molecules was analyzed, and later, in Leahy-Dios et al. (2008) the influence of the viscosity was analyzed too. In addition, in other works, the influence of the moment of inertia and the chemical effects was also studied experimentally, by modelling or by simulations (Debuschewitz and Köhler 2001; Villain-Guillot and Würger 2011; Galliéro et al. 2003).

The motivation of this work is to try to expand the knowledge about the influence of different properties on the thermodiffusion coefficient. Therefore, the objective of this work is to analyze the influence of the molecular weight, the viscosity and the morphology of the molecules on the thermodiffusion coefficient.

With the aim of achieving this objective, 4 binary mixtures have been chosen with a common component: hexadecane.

This work is divided as follows. In Section “[Experimental Methodology](#)”, the experimental methodology followed is described; in Section “[Results and Discussion](#)” the obtained results and the discussion about them are shown. Finally, in Section “[Conclusions](#)” the conclusions achieved are shown.

Experimental Methodology

Studied Mixtures

In this work the thermogravitational behaviour of four binary systems with different concentrations has been studied. The four systems have a common component, hexadecane. The analyzed systems are: hexadecane-hexane, hexadecane-decane, hexadecane-toluene and hexadecane-1-methylnaphtalene. From here on, hexadecane will be referred as nC16, hexane as nC6, decane as nC10, toluene as Tol and 1-methylnaphtalene as MN. These systems can be grouped by their molecular weight (on the one hand nC16-nC6 and nC16-Tol and on the other hand nC16-nC10 and nC16-MN) and by the morphology of their components (nC16-nC6 and nC16-nC10 are chains and nC16-Tol and nC16-MN are a chain and an aromatic ring). Each system was studied at different concentrations of nC16.

Table 1 shows the concentrations of nC16, the difference of molecular weight between the components of the mixture, $\Delta M = M_{nC16} - M_i$, where M_i is the molecular weight of the second component (Tol, MN, nC6 or nC10), and the configuration of the mixture.

Every product used in this work was purchased from Merck and Aldrich, with purity higher than 99 %. The concentrations of the binary mixture were obtained by weight in a scale with accuracy of 0.0001 g. The necessary volume of mixture for each experiment was of approximately 30

Table 1 Description of the analyzed concentrations, the difference of molecular weight and configuration of each mixture

nC16-i	<i>c</i> (nC16)	ΔM	Config,
nC6	0.20	140.27	Chain-Chain
	0.40		
	0.50		
	0.72		
Tol	0.20	134.31	Chain-Ring
	0.30		
	0.40		
	0.50		
	0.60		
	0.80		
nC10	0.20	84.17	Chain-Chain
	0.40		
	0.50		
	0.61		
	0.80		
MN	0.20	84.25	Chain-Ring
	0.40		
	0.50		
	0.60		
	0.80		

cm³. The mixtures were prepared introducing first the less volatile component.

Equipment

The determination of the thermodiffusion coefficient in this work was done by the thermogravitational technique (Blanco et al. 2008). By this technique it is possible to determine the thermodiffusion coefficient from the variation of the concentration with the height of the column and some thermophysical properties of the analyzed mixture. The principle of the thermogravitational technique is as follows. Instead of trying to avoid convection in the elemental Soret cell, the thermogravitational technique adds it to the thermodiffusive separation. The liquid is inside a vertical gap with a high aspect ratio $L_z \gg L_x$ (where L_z is the height of the column and L_x is the width of the gap), and where the walls are at different and constant temperatures. This horizontal temperature gradient makes, generally, the denser component migrate to the cold wall due to thermodiffusion and at the same time, it is moved to the bottom of the column due to convection. Therefore, a vertical concentration gradient is established through the height of the gap. The theory of the thermogravitational column (Furry et al. 1939) allows

relating the stationary separation with the thermodiffusion coefficient, D_T , by the following expression:

$$\Delta c = -\frac{504L_z D_T \nu}{gL_x^4} c_0(1 - c_0) \tag{1}$$

where Δc is the difference of mass fraction between the top and the bottom of the gap, c_0 is the mass fraction of the initial mixture, $\alpha = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)$ is the thermal expansion coefficient, ν is the kinematic viscosity and g is the gravity acceleration.

In this work we will take as reference component the denser component in each mixture. When $D_T > 0$ the denser component migrates to the cold wall and it is moved to the bottom of the column, increasing the concentration there, so that $\Delta c < 0$.

The thermogravitational column used in this work has parallelepiped configuration and it was developed and manufactured in Mondragon Goi Eskola Politeknikoa. It is shown in Fig. 1. The geometric parameters are: $L_z = 0.5 \pm 0.001$ m and $L_x = 1 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-6}$ m. The temperatures of the walls were $T_H = 301$ K and $T_C = 295$ K, which implies a mean temperature of 298 K. The column has four outlets of samples distributed evenly along the height of the column.

In order to determine the mass separation between the extremes of the column it was necessary to carry out a prior



Fig. 1 Thermogravitational column with parallelepiped configuration

calibration which relates the mass fraction with a physical property of the mixture, in our case, the density. An Anton Paar DMA 5000 vibrating quartz U-tube densimeter with accuracy of 5×10^{-6} g/cm³ was used to determine the density of the mixture at different concentrations. From these measurements the mass expansion coefficient may also be determined.

When stationary state is achieved, the vertical density gradient is determined $\partial\rho/\partial z$, by measuring the density of the samples extracted from the four outlets along the height of the column. In every case the variation of the density with the height of the column was linear. As example, Fig. 2 shows the variation of the density with the height for the system MN-nC16 with a 40 % of concentration of nC16.

The stationary separation between the extremes of the column is:

$$\Delta c = -\frac{L_z \partial\rho}{\beta \rho \partial z} \tag{2}$$

where β is the mass expansion coefficient defined by:

$$\beta = \frac{1 \partial\rho}{\rho \partial c} \tag{3}$$

Combining Eqs. 2 and 3 we can obtain:

$$D_T = -\frac{gL_x^4}{504} \cdot \frac{\alpha}{c_0(1 - c_0)\beta\mu} \cdot \frac{\partial\rho}{\partial z} \tag{4}$$

Where μ is the dynamic viscosity and $c_0(1 - c_0)$ is the product of the initial concentrations. This equation allows us determining D_T from the measurements of the density of the samples taken from different heights of the column. Considered the experimental errors committed in the measurements of the thermophysical properties, the estimated uncertainty in the determination of the thermodiffusion coefficient is of a 5 %.

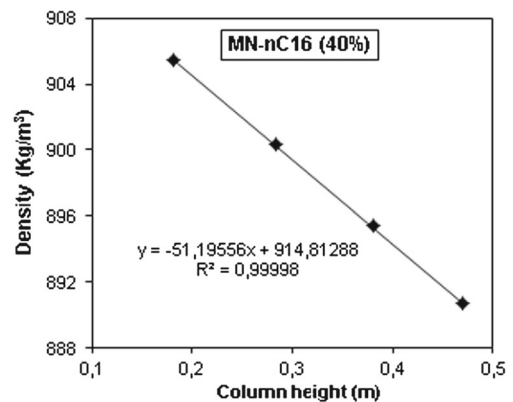


Fig. 2 Variation of the density of the mixture with the height of the column

The dynamic viscosity is determined by two viscometers: a HAAKE falling ball viscometer and a microviscometer Anton Paar AMVn.

Results and Discussion

In this section the results obtained in this work and the discussion generated around them are presented. The density, the mass expansion coefficient, the thermal expansion coefficient, the dynamic viscosity and the thermodiffusion coefficient have been determined for the 20 mixtures presented in the previous section. Table 2 shows the numerical values of these properties and of the mass separation for each mixture.

Figure 3 shows the variation of the density with the concentration of nC16 for the four studied systems. For the systems nC6-nC16 and nC10-nC16 this dependency is linear as it was expected, taking into account the quasi-ideality of the mixtures of n-alkanes. On the contrary, for the systems Tol-nC16 and MN-nC16 this dependency is quadratic, because they are non-ideal mixtures. It is interesting to point out that the four mixtures intersect in the point corresponding to the density of the nC16.

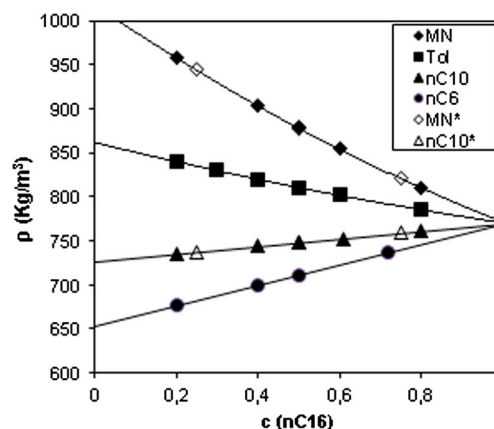


Fig. 3 Variation of the density with the concentration of nC16 for the four systems analyzed. Values with * correspond to the works (Leahy-Dios and Firoozabadi 2007; Leahy-Dios et al. 2008)

In Table 2, the values of β as obtained from the study of the density with the concentration of nC16 are also reported.

Figure 4 shows the results corresponding to the variation of the thermal expansion coefficient with the concentration. The variation of α with the concentration is quasi-linear in every case, and the four lines converge

Table 2 Results of the thermophysical properties, mass separation and thermodiffusion coefficient for the 20 mixtures analyzed in this work at 298 K where c is the mass fraction of nC16

System	c	ρ (kg/m ³)	$\alpha \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)	β	μ (mPa·s)	$-\Delta c \times 10^{-2}$	$D_T \times 10^{-12}$ (m ² /sK)
Tol-nC16	0.80	785.15	0.929	0.101	1.77	—	—
Tol-nC16	0.60	801.76	0.962	0.108	1.20	—	—
Tol-nC16	0.50	810.65	0.980	0.112	1.02	1.14	1.30
Tol-nC16	0.40	820.00	0.998	0.116	0.87	1.26	1.86
Tol-nC16	0.30	829.78	1.017	0.120	0.76	1.35	2.63
Tol-nC16	0.20	840.00	1.039	0.125	0.68	1.12	3.54
MN-nC16	0.80	809.97	0.877	0.253	2.82	6.61	4.03
MN-nC16	0.60	854.11	0.846	0.273	2.69	9.61	4.19
MN-nC16	0.50	878.45	0.830	0.282	2.62	10.10	4.37
MN-nC16	0.40	903.28	0.810	0.288	2.65	9.88	4.42
MN-nC16	0.20	958.12	0.774	0.304	2.73	6.94	4.66
nC6-nC16	0.72	736.56*	1.009*	0.162*	1.26*	5.55*	6.38*
nC6-nC16	0.50	708.00	1.110	0.161	0.74**	5.08	8.37
nC6-nC16	0.40	699.21	1.140	0.161	0.56	4.16	9.60
nC6-nC16	0.20	676.84	1.233	0.159	0.40	2.18	11.10
nC10-nC16	0.80	761.07	0.917	0.058	2.13	2.39	1.90
nC10-nC16	0.61	752.85*	0.952*	0.059*	1.76*	3.33*	2.23*
nC10-nC16	0.50	747.77	0.966	0.059	1.52**	3.33	2.47
nC10-nC16	0.40	743.66	0.980	0.058	1.28	2.93	2.71
nC10-nC16	0.20	735.00	1.002	0.058	0.99	1.77	3.18

* Blanco et al. (2008)

** Alonso de Mezquia et al. (2012)

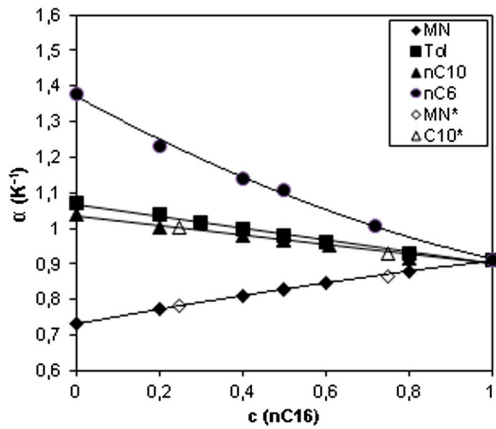


Fig. 4 Variation of the thermal expansion coefficient with the concentration of nC16 for the four mixtures analyzed. Values with * correspond to the works (Leahy-Dios and Firoozabadi 2007; Leahy-Dios et al. 2008)

to the value corresponding to a 100 % concentration of nC16.

Figure 5 shows the dependency of the dynamic viscosity with the composition of the mixture. In the same way as in the case of density and thermal expansion coefficient, the values of the viscosities in the four systems converge to the value of the viscosity of hexadecane when the compositions of the mixtures tend to 100 %.

In Figs. 3–5 are represented also the values obtained in Leahy-Dios and Firoozabadi (2007) and Leahy-Dios et al. (2008) for these thermophysical properties. The agreement between our values and the ones of those works can be considered excellent.

Moreover, Fig. 6 shows the experimental results obtained in our column for the separation, Δc , for the different mixtures of the four systems. These results are the mean value of at least three different measurements.

With the values of ρ , α , μ and Δc obtained in this work and the geometric constants of our thermogravitational

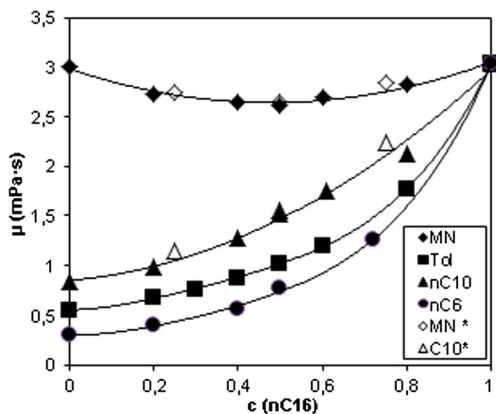


Fig. 5 Variation of the dynamic viscosity with the concentration of nC16 for the four systems analyzed. Values with * correspond to the works (Leahy-Dios and Firoozabadi 2007; Leahy-Dios et al. 2008)

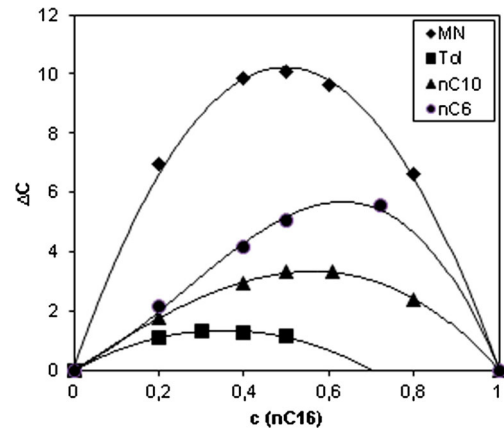


Fig. 6 Variation of the separation along the height of the column, with the concentration of nC16 in the four systems analyzed

column, the thermodiffusion coefficients can be calculated by Eq. 4. Figure 7 shows the obtained values of D_T . All the values of D_T are positive, which means that in every case the denser and the less dense components enrich the bottom and the top of the column respectively. It is important to point out that with our experimental equipment it has not been possible to measure thermodiffusion coefficients for the mixture Tol-nC16 with concentrations of nC16 higher than 50 %. In these mixtures the separation is very small and the experimental error masks the result. However, the behaviour of D_T in these systems indicates that for concentrations of nC16 higher than 65 % negative values of D_T can be achieved. In any case and for the four systems, the values of D_T decrease with the concentration of nC16, therefore, they decrease with the concentration of the heaviest component.

Considering Fig. 7 it can be observed that the dependency of D_T with the composition is linear for the four systems. Madariaga et al. (2010) showed that the behaviour of the thermodiffusion coefficient with the mass fraction is linear

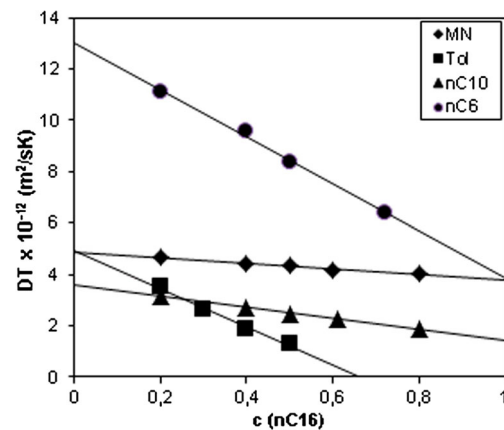


Fig. 7 Variation of the thermodiffusion coefficient with the concentration of nC16 for the four mixtures analyzed

in binary mixtures of n-alkanes. In this work we can confirm this behaviour for the systems nC6-nC16 and nC10-nC16. In this work also, we have shown that this linear behaviour appears also in non-ideal mixtures formed by linear chains and rings such as Tol-nC16 and MN-nC16.

It has to be pointed out that the coefficients D_T for the systems Tol-nC16 and MN-nC16 have the same value when the mass fraction of the hexadecane tends to zero, although their thermophysical properties and molecular weights are different. In other words, toluene and 1-methylnaphtalene have the same response to temperature gradient when hexadecane is present as traces, indicating that the mobility of these components is similar.

With regard to the slopes of the lines that represent the dependency of D_T with mass fraction, the four systems can be classified in two groups. One of the groups is formed by the systems nC6-nC16 and Tol-nC16 which have similar slopes, and the other group is formed by MN-nC16 and nC10-nC16 with similar slopes between them but different to the previous ones. Each group has in common that the difference of molecular weight between their components, ΔM , has similar values (see Table 1). In other words, the slopes of the lines D_T vs c are directly related to the values of ΔM .

The thermodiffusive behaviour of the systems formed by n-alkanes, nC6-nC16 and nC10-nC16, is perfectly described by the empirical relations obtained in Madariaga et al. (2010). In this work it is concluded that the values of the coefficient D_T are directly proportional to the difference of molecular weights and to the thermal expansion coefficient, and inversely proportional to the dynamic viscosity (Eq. (5) in Madariaga et al. (2010)). Therefore, for binary mixtures of n-alkanes it is satisfied that:

- When the difference between the molecular weights of the components increases, the mobility of the molecules increases, and therefore, the thermodiffusion coefficient increases too.
- When the dynamic viscosity increases the mobility of the molecules decreases, and the thermodiffusion coefficient decreases too.
- When the thermal expansion coefficient increases, the thermodiffusion coefficient increases too.
- The similarity between the molecules decreases the thermodiffusion coefficient. This is because molecules with the same shape respond in the same way to thermal effects, and therefore, the separation due to the thermodiffusive effect is smaller (Leahy-Dios and Firoozabadi 2007).

It can be observed how when comparing the systems nC6-nC16 and nC10-nC16, the previous considerations about ΔM , viscosity and thermal expansion coefficient encourage

the system nC6-nC16 and this is the one which has higher thermodiffusion coefficient (Fig. 6).

On the contrary, the behaviour of the thermodiffusion coefficient comparing systems with an aromatic ring is just the opposite. In these systems, as Fig. 7 shows, the thermodiffusion coefficient increases when viscosity increases and difference between molecular weights of the components and thermal expansion coefficient decrease. For example, the mixture MN-nC16 with a 50 % of mass fraction which has a viscosity of 2.63 mPa·s, has a D_T of 4.37 m²/sK; however, the system Tol-nC16 with a 50 % of mass fraction, which has a viscosity of 1.02 mPa·s, has a D_T of 1.30 m²/sK, which is a behaviour completely opposite to the one followed by systems of n-alkanes. A similar situation is found when the influence of α is studied. For the mixture Tol-nC16 with a 50 % of mass fraction α is 0.980 K⁻¹ and it has a D_T of 1.30 m²/sK; on the contrary, the mixture MN-nC16 with a 50 % of mass fraction has a α of 0.830 K⁻¹ and a D_T of 4.37 m²/sK.

Leahy-Dios and Firoozabadi (2007) have disclosed the influence of the molecular shape on the thermodiffusion coefficient. These authors, by experimental measurement of D_T in the series MN-nC_i and nC10-nC_i (I = 5-16) conclude that D_T values are higher in systems formed by MN and n-alkanes than in the ones formed by two n-alkanes. The normal alkanes have a similar configuration and therefore, they respond in the same way to the established thermal gradient, which would explain the low values of D_T in these systems compared to the ones obtained for MN-nC_i. Overall, these conclusions are not maintained for our results. The value of D_T for the system MN-nC16 is higher than the one obtained for the system nC10-nC16, the two systems with similar ΔM . However, for the systems Tol-nC16 and nC6-nC16 with similar values of ΔM the situation is reversed; the value of D_T for the system nC6-nC16 is much higher than the one obtained for the system Tol-nC16. In any case, more studies are needed to confirm the suggestion of Leahy-Dios and Firoozabadi (2007) about the importance of the molecular shape in the thermodiffusion coefficient.

On the other hand, these authors associate the mobility of each component to the Brownian movement of the molecules and it is, ultimately, a function of the viscosity. They also associate the similarity between the components of the mixture to the type of answer to a given force field. In our work, we have checked that in n-alkane mixtures it effectively happens that when molecular weight and viscosity decreases, D_T increases; but in the mixtures of Tol-nC16 and MN-nC16 the behaviour is just the opposite. This different behaviour can be caused by a strong influence of the similarity between the components which counteracts the previous effect, or by other properties that have not been studied in this work.

Conclusions

In this work the thermophysical properties (density, dynamic viscosity and mass and thermal expansion coefficients) and the thermodiffusion coefficient of 20 binary mixtures have been measured. All the mixtures have a common component (hexadecane) and the other component is a n-alkane (hexane or decane) or an aromatic ring (toluene or 1-methylnaphthalene).

For the four studied systems hexane-hexadecane, decane-hexadecane, toluene-hexadecane and 1-methylnaphthalene-hexadecane, it has been shown a linear dependency between the thermodiffusion coefficient and the mass fraction of the mixture. In addition, in the mixtures of hexane and decane, the behaviour is the one predicted by the empirical expressions of Madariaga et al. (2010) for n-alkane binary mixtures. In these mixtures the thermodiffusion coefficient is proportional to the difference of molecular weights of the components and to the quotient between the thermal expansion coefficient and the viscosity. On the contrary, for mixtures where one of the components has an aromatic ring, the behaviour is the opposite; it is proportional to the quotient between the viscosity and the thermal expansion coefficient.

More experiments in non-ideal binary mixtures are needed in order to clarify the influence of different parameters and to determine general trends in these binary mixtures. The knowledge about the behaviour of the thermodiffusion coefficient in binary mixtures will allow having a better basis for the study of ternary mixtures.

Acknowledgments The results presented in this work were obtained in the framework of the following projects: GOVSORET3 (PI2011-22), MICROSCALE (IE13-360), Research Groups (IT557-10), and Research Fellowship (BFI-2011-295) of Basque Government and DCMIX (DCMIX-NCR-00022-QS) from the European Space Agency.

References

- Alonso de Mezquia, D., Bou-Ali, M.M., Larrañaga, M., Madariaga, J., Santamaria, C.: Determination of molecular diffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: Empirical correlations. *J. Phys. Chem. B* **116**, 2814–2819 (2012)
- Blanco, P., Bou-Ali, M.M., Platten, J.K., Urteaga, P., Madariaga, J.A., Santamaria, C.: Determination of thermal diffusion coefficient in equimolar n-alkane mixtures: Empirical correlations. *J. Chem. Phys.* **129**, 174504 (2008)
- Bou-Ali, M.M., Valencia, J., Madariaga, J.A., Santamaria, C., Eceñarro, O., Dutrieux, J.: Determination of the thermodiffusion coefficient in three binary organic liquid mixtures by the thermogravitational method. *Philos. Mag.* **83**, 2011–2015 (2003)
- Capuano, F., Paduano, L., D'Errico, G., Mangiapia, G., Sartorio, R.: Diffusion in ternary aqueous systems containing human serum albumin and precipitants of different classes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3319–27 (2011)
- Crocco, F., Bataller, H., Scheffold, F.: A light scattering study of non-equilibrium fluctuations in liquid mixtures to measure the Soret and mass diffusion coefficient. *J. Chem. Phys.* **137**, 234202 (2012)
- Debuschewitz, C., Köhler, W.: Molecular origin of thermal diffusion in benzene + cyclohexane mixtures. *Phys. Rev. Lett.* **87**(1–4), 055901 (2001)
- Furry, W., Jones, R., Onsager, L.: On the theory of isotope separation by thermal diffusion. *Phys. Rev. E* **55**, 1083–1095 (1939)
- Galliéro, G., Duguay, B.m., Caltagirone, J.P., Montel, F.: Thermal diffusion sensitivity to the molecular parameters of a binary equimolar mixture, a non-equilibrium molecular dynamics approach. *Fluid Phase Equilib.* **208**, 171–188 (2003)
- Königer, A., Meier, B., Köhler, W.: Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol-water mixtures using a beam deflection technique. *Philos. Mag.* **89**(10), 907–923 (2009)
- Leahy-Dios, A., Firoozabadi, A.: Molecular and thermal diffusion coefficients of alkane-alkane and alkane-aromatic binary mixtures: Effect of shape and size of molecules. *J. Phys. Chem. B* **111**(1), 191–198 (2007)
- Leahy-Dios, A., Zhuo, L., Firoozabadi, A.: New thermal diffusion coefficient measurements for hydrocarbon binary mixtures: Viscosity and composition dependency. *J. Phys. Chem. B* **112**, 6442–6447 (2008)
- Leppla, C., Wiegand, S.: Investigation of the Soret effect in binary liquid mixtures by thermal-diffusion-forced Rayleigh scattering (contribution to the benchmark test). *Philos. Mag.* **83**, 1989–1999 (2003)
- Madariaga, J., Santamaria, C., Bou-Ali, M.M., Urteaga, P., Alonso de Mezquia, D.: Measurement of thermodiffusion coefficient in n-alkane binary mixtures: Composition dependence. *J. Phys. Chem. B* **114**, 6937–6942 (2010)
- Mialdun, A., Shevtsova, V.: Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry. *J. Chem. Phys.* **134**, 044524 (2011)
- Mialdun, A., Yasnou, V., Shevtsova, V., Königer, A., Köhler, W., Alonso de Mezquia, V., Bou-Ali, M.M.: A comprehensive study of diffusion, thermodiffusion, and Soret coefficients of water-isopropanol mixtures. *J. Chem. Phys.* **136**, 244512 (2012)
- Montel, F.: La Place de la thermodynamique dans une modélisation de répartitions des espèces d'hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers. Incidence sur les problèmes de production, Vol. 214 (1998)
- Platten, J.K., Bou-Ali, M.M., Costeséque, P., Dutrieux, J., Köhler, W., Leppla, C., Wiegand, S., Wittko, G.G.: Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. *Philos. Mag.* **83**, 1965–1971 (2003)
- Tello Alonso, H., Rubiolo, A.C., Zorrilla, S.E.: Prediction of the diffusion coefficients in multicomponent liquid refrigerant solutions. *J. Food Eng.* **109**, 490–495 (2012)
- Villain-Guillot, S., Würger, A.: Thermal diffusion in a binary liquid due to rectified molecular fluctuations. *Phys. Rev. E (Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.)* **83**, 030501 (2011)

D. Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of n-hexane, n-dodecane and toluene

Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficient of binary and ternary mixtures of *n*-hexane, *n*-dodecane and toluene^{*}

David Alonso de Mezquia¹, Zilin Wang², Estela Lapeira¹, Michael Klein², Simone Wiegand^{2,3,a}, and M. Mounir Bou-Ali^{1,b}

¹ Manufacturing Department, MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Loramendi 4 Apartado 23, 20500 Mondragon, Spain

² Research Center Jülich, ICS-3 - Soft Condensed Matter, D-52428 Jülich, Germany

³ Chemistry Department - Physical Chemistry, University Cologne, 50939 Cologne, Germany

Received 22 June 2014 and Received in final form 11 September 2014

Published online: 10 November 2014 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2014

Abstract. In this study, the thermodiffusion, molecular diffusion, and Soret coefficients of 12 binary mixtures composed of toluene, *n*-hexane and *n*-dodecane in the whole range of concentrations at atmospheric pressure and temperatures of 298.15 K and 308.15 K have been determined. The experimental measurements have been carried out using the Thermogravitational Column, the Sliding Symmetric Tubes and the Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering techniques. The results obtained using the different techniques show a maximum deviation of 9% for the thermodiffusion coefficient, 8% for the molecular diffusion coefficient and 2% for the Soret coefficient. For the first time we report a decrease of the thermodiffusion coefficient with increasing ratio of the thermal expansion coefficient and viscosity for a binary mixture of an organic ring compound with a short *n*-alkane. This observation is discussed in terms of interactions between the different components. Additionally, the thermogravitational technique has been used to measure the thermodiffusion coefficients of four ternary mixtures consisting of toluene, *n*-hexane and *n*-dodecane at 298.15 K. In order to complete the study, the values obtained for the molecular diffusion coefficient in binary mixtures, and the thermodiffusion coefficient of binary and ternary mixtures have been compared with recently derived correlations.

1 Introduction

A temperature gradient within a liquid mixture generates mass fluxes that tend to separate its components. This effect at the same time generates fluxes in the opposite direction due to molecular diffusion. This phenomenon is known as thermodiffusion or Ludwig-Soret effect [1, 2]. The flux (J) for one of the components of the mixture (i) generated by this effect can be described using the following expression:

$$J_i = -\rho \left(\sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla c_k + D_T^i \nabla T \right), \quad i = 1, 2, \dots, (n-1), \quad (1)$$

where ρ is the density of the mixture, c_k is the mass fraction of component k , ∇T is the applied temperature gra-

dent, D_{ik} is the molecular Fick diffusion coefficient and D_T^i is the thermodiffusion coefficient of the i component. In this equation n refers to the number of components of the mixture. This phenomenon is of particular importance in several fields, such as solar ponds [3–5], geologic processes [6–8] or separation processes in liquids [9]. Furthermore, it has aroused interest in petroleum industry [10–12] and it is also used in biotechnology [13, 14].

Numerous former studies of binary mixtures have reported that parameters, such as molar mass, size and shape have significant impact on the thermodiffusion process, however, in liquid mixtures of non-polar molecules, physical properties like thermal expansion, moment of inertia and polarity show particular importance [15–17], while in aqueous mixtures and solutions structural changes such as breakdown of the hydrogen bond network are more important [18–20]. Already in 2006, an elementary theory predicted a linear correlation between the thermodiffusion coefficient and the ratio of thermal expansion coefficient to kinematic viscosity [21]. Later, this theory was confirmed experimentally in both organic [22] and aqueous systems [23].

^{*} Contribution to the Topical Issue “Thermal non-equilibrium phenomena in multi-component fluids” edited by Fabrizio Crocco and Henri Bataller.

^a e-mail: s.wiegand@fz-juelich.de

^b e-mail: mbouali@mondragon.edu

Table 1. Mass fraction of each component in the ternary mixtures and their corresponding binary mixtures.

Mixture	Component mass fraction		
	toluene (Tol)	<i>n</i> -dodecane (<i>n</i> C ₁₂)	<i>n</i> -hexane (<i>n</i> C ₆)
I	0.2642	0.4885	0.2471
I.1	0.5167	0	0.4832
I.2	0.3510	0.6489	0
I.3	0	0.6640	0.3359
II	0.2413	0.6218	0.1367
II.1	0.6405	0	0.3594
II.2	0.2787	0.7212	0
II.3	0	0.8218	0.1781
III	0.2920	0.3272	0.3807
III.1	0.4331	0	0.5668
III.2	0.4741	0.5258	0
III.3	0	0.4586	0.5413
IV	0.3333	0.3333	0.3333
IV.1	0.5000	0	0.5000
IV.2	0.5000	0.5000	0
IV.3	0	0.5000	0.5000

There are many studies, both theoretical and experimental, about thermodiffusion in binary mixtures [15,24–31], but in most technical processes we have to deal with multicomponent mixtures and not only with binary mixtures [32]. Although much effort has been made in the theoretical treatment of multicomponent mixtures [33,34], only a few ternary mixtures have been experimentally investigated [35–40]. In this sense ternary mixtures are of particular importance when going from binary to multicomponent mixtures. They show more characteristic features of true multicomponent systems than binary mixtures, such as cross and reverse diffusion. Meanwhile, they are still experimentally accessible.

In this work, four ternary mixtures consisting of toluene, *n*-dodecane and *n*-hexane and their corresponding binary mixtures will be analyzed. The corresponding binary mixtures are the ones that maintain the same mass concentration of two of the components in the ternary mixtures but in a binary mixture. The ternary mixtures will be studied at a mean temperature of 298.15 K while the binary mixtures will be studied at both 298.15 K and 308.15 K. The measurements in binary mixtures will be carried out using three different techniques. The results obtained from the Thermogravitational Column (TGC) and the Sliding Symmetric Tubes (SST) techniques will be compared with the data from Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS). Ternary mixtures will be investigated only with the Thermogravitational Column technique. The mass fraction of each component in the studied ternary mixtures and in the corresponding binary mixtures are listed in table 1.

The measured thermodiffusion coefficients have been compared with values predicted by two correlations developed in previous TGC studies [35,41,42]. In the case of binary mixtures, the obtained experimental results for the mixtures of *n*-hexane and *n*-dodecane will be compared with the correlation found earlier [41]. In the case of ternary mixtures the correlation by Blanco *et al.* [35] will be used for comparison. In a similar way, the values obtained for the molecular diffusion coefficient for the mixture *n*-dodecane/*n*-hexane have been compared with the ones obtained using the correlations developed by Alonso de Mezquia *et al.* [42] and Madariaga *et al.* [41]. These correlations have been used only for the mixtures of *n*-hexane and *n*-dodecane as these correlations have been developed and validated only for binary *n*-alkane mixtures.

The paper is organized as follows. In experimental section the techniques used (TGC, SST and TDFRS) and the different experimental procedures used for the determination of the properties of the studied binary and ternary mixtures will be explained. In the first part of results section the thermodiffusion coefficient, D_T , the molecular diffusion coefficient, D , and the Soret coefficient, S_T , obtained in the binary mixtures using the different techniques are given and discussed. In the second part of this section, the results obtained for the ternary mixtures are presented. In the last section the results are summarized.

2 Experimental section

2.1 Sample preparation

2.1.1 Thermogravitational columns and Sliding Symmetric Tubes

All the products used in the experiments carried out in the TGC and SST devices have been purchased from Merck, with a purity better than 99%. The mixtures have been prepared by weight, adding first the less volatile compound, and later on the second component until the desired concentration is obtained. When preparing the mixtures two high accuracy digital scales have been used. One of the scales has a capacity up to 4500 g and an accuracy of 0.01 g. This one has been used for the preparation of the mixtures used in the cylindrical thermogravitational column, in which a quantity of 230 cm³ of fluid is needed to carry out a measurement. The second digital scale has a capacity of 310 g and an accuracy of 0.0001 g. This one has been used in the preparation of the mixtures used in the parallelepiped thermogravitational column and for the determination of the density, viscosity, thermal and mass expansion coefficients, and for the calibration procedure. The relative uncertainty on sample preparation is lower than $3 \cdot 10^{-5}$.

2.1.2 TDFRS

All the chemicals were purchased from Sigma-Aldrich with analytical purity (Guaranteed Reagent) and were used

without further purification. The TDFRS experiments require a small amount of dye in the sample. In this work, all samples contained approximately 0.002 wt% of the dye quinizarin (Aldrich). This amount ensures a sufficient optical modulation of the grating but is small enough to avoid contributions of the dye to the concentration signal. Before each TDFRS experiment, approximately 2 cm³ of the freshly prepared solution was filtered through a 0.2 μm filter (hydrophobic polytetrafluoroethylene) into a quartz cell with 0.2 mm optical path length (Helma[®]) which was carefully cleaned from dust particles before usage.

After each measurement we checked carefully the meniscus height in the two filling capillaries of the sample cell in order to detect whether the volatile solvent evaporated during the measurement. The accuracy of this method is certainly better than 1%. The total volume of the sample cell is in the order of 0.6 cm³. Typically the experimental uncertainties for S_T , D_T and D are below 5, 8 and 7%, respectively.

2.2 Data analysis and setup

2.2.1 Thermogravitational columns

In this study, for the determination of the thermodiffusion coefficient, two different thermogravitational columns have been used. One has a parallelepiped configuration and the other one has a cylindrical configuration. A complete description of both columns can be seen elsewhere [35].

According to F.J.O. theory [43], the stationary separation of the components in a thermogravitational column in the case of a ternary mixture can be related to the thermodiffusion coefficient, \mathbf{D}_T , of component i by the following expression:

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} = -\frac{504 \mathbf{D}_T^i \nu}{gL_x^4 \alpha} \quad i = 1, 2, \dots, (1-n), \quad (2)$$

where $\alpha = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)$ is the thermal expansion coefficient, ν the kinematic viscosity, g is the gravitational acceleration, L_z is the height of the column (500 mm) and L_x is the gap between the hot and cold wall (1.000 ± 0.005 mm). More details are described in another paper [35].

When working with binary mixtures, the thermodiffusion coefficient can be defined as $\mathbf{D}_T^i = c_i c_j D_T^i$. Additionally, one can introduce the mass expansion coefficient $\beta_i = (1/\rho)(\partial\rho/\partial c_i)$ of the mixture, so that the thermodiffusion coefficient in binary mixtures can be obtained by means of eq. (3) [25]

$$D_T^i = -\frac{gL_x^4}{504} \frac{\alpha}{c_i c_j \beta_i \rho \nu} \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (3)$$

In order to obtain the concentration variation ($\partial c_i/\partial z$) along the column, a calibration has to be done. It is used to obtain the concentration of each component in the mixture from the data of the density, in the case of binary

mixtures, and density and refractive index in the case of the ternary mixtures [38]. When using this technique, the uncertainty in the determination of the thermodiffusion coefficient in binary mixtures is around 5%. In the case of ternary mixtures, as the separation of the components inside the column is smaller, this factor increases to around 10%.

2.2.2 Sliding Symmetric Tubes

The Sliding Symmetric Tubes technique [42] consists of several sets with two identical vertical tubes. The studied mixture, with a slight mass fraction difference ($c_0 \pm 3\%$), is introduced in these tubes. The sets are then introduced in a water bath so that the mixture equilibrates at the measurement temperature. Analyzing the change of concentration in the tubes as a function of time, the molecular diffusion coefficient of the mixture can be obtained. In the case of binary mixtures D is determined by

$$\overline{c^{\text{up}}}(t) - \frac{c_i^{\text{up}} + c_i^{\text{bot}}}{2} = \frac{8}{\pi^2} \left(c_i^{\text{up}} - \frac{c_i^{\text{up}} + c_i^{\text{bot}}}{2} \right) \Phi, \quad (4)$$

$$\overline{c^{\text{bot}}}(t) - \frac{c_i^{\text{up}} + c_i^{\text{bot}}}{2} = -\frac{8}{\pi^2} \left(c_i^{\text{up}} - \frac{c_i^{\text{up}} + c_i^{\text{bot}}}{2} \right) \Phi, \quad (5)$$

where

$$\Phi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\pi^2}{L^2}Dt}}{(2n+1)^2}. \quad (6)$$

$\overline{c^{\text{up/bot}}}(t)$ is the mean concentration of the denser component in the upper and bottom tube, respectively, $c_i^{\text{up/bot}}$ is the initial concentration of the denser component in the tubes, L is the length of the each tube (half of the diffusion path), t is the time of experiment and D is the molecular diffusion coefficient. Taking into account the experimental procedure, the uncertainty in the determination of the molecular diffusion coefficient with this technique is around 3% [44].

2.2.3 TDFRS

The TDFRS setup has been described in detail before [45]. A holographic grating is formed by a solid state laser ($\lambda_w = 488$ nm) for writing and is read out by a He-Ne laser ($\lambda_r = 633$ nm). By adding a small amount of quinizarin, the blue light grating is converted into a temperature grating. The induced concentration grating is read out by the He-Ne laser and the normalized heterodyne scattering intensity $\zeta_{\text{het}}(t)$, assuming an ideal excitation with a step function, is given by

$$\zeta_{\text{het}}(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{th}}}\right) - A(\tau - \tau_{\text{th}})^{-1} \times \left\{ \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] - \tau_{\text{th}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{th}}}\right) \right] \right\},$$

Table 2. Thermophysical properties at 298.15 K and different mass fractions of the studied binary mixtures.

Mixture	c_1	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\alpha/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	β	$\mu/10^{-3} \text{ Pa s}$	$(\frac{\partial n}{\partial c})_{p,T}$	$(\frac{\partial n}{\partial T})_{P,c}/10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Tol- $n\text{C}_6$	0.053	663.583	1.369	0.2430	0.3237	-	-
"	0.2630	699.368	1.305	0.2572	0.3443	-	-
"	0.4331	731.425	1.255	0.2679	0.3693	0.1210 ^a	-5.4800
"	0.5000	744.757	1.231	0.2734	0.3852	0.1210 ^a	-5.4800
"	0.5167	748.213	1.230	0.2754	0.3855	0.1210 ^a	-5.4900
"	0.6405	774.495	1.200	0.2839	0.4164	0.1210 ^a	-5.5000
Tol- $n\text{C}_{12}$	0.2787	772.611	1.000	0.1348	0.9485	0.0691 ^b	-4.6300
"	0.3510	780.306	1.008	0.1406	0.8814	0.0691 ^b	-4.6600
"	0.4741	793.966	1.022	0.1438	0.7861	0.0691 ^b	-4.8900
"	0.5000	796.902	1.023	0.1450	0.7690	0.0691 ^b	-4.9000
$n\text{C}_{12}$ - $n\text{C}_6$	0.4586	695.112	1.174	0.1288	0.5244	0.0471 ^c	-4.8318
"	0.5000	698.780	1.158	0.1282	0.5636	0.0471 ^c	-4.7869
"	0.6640	713.777	1.094	0.1289	0.7115	0.0471 ^c	-4.6120
"	0.8218	728.268	1.035	0.1288	0.9401	0.0471 ^c	-4.4955

^a Deviation = 1.62×10^{-3} .

^b Deviation = 6.33×10^{-4} .

^c Deviation = 3.46×10^{-4} .

with the steady state amplitude A

$$A = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c(1-c), \quad (7)$$

where c is the mass fraction, τ_{th} the heat diffusion time, τ the equilibration time for the mass diffusion, S_T , the Soret coefficient, $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ and $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ are refractive index contrast factors with respect to mass fraction at constant pressure and temperature, and temperature at constant pressure and mass fraction, respectively. The equilibration time for the temperature grating τ_{th} can be used to calculate the thermal diffusivity, $D_{\text{th}} = \kappa/\rho c_p$, which describes the heat transport in the solution, and corresponds to the ratio of the thermal conductivity, κ , over the product of density, ρ , and specific heat capacity at constant pressure, c_p . The collective diffusion coefficient, $D = \tau q^2$, can be determined from the time constant for the mass diffusion, τ and the grating vector, $q = (4\pi/\lambda_w) \sin \theta/2$ with θ the scattering angle between the two blue writing beams.

2.2.4 Density measurements

The density measurements have been performed by an Anton Paar DMA 5000 vibrating tube density meter, having a resolution of $1 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$ and a temperature accuracy of 0.001 K using only 1.5 cm^3 of sample for the measurements. The relative uncertainty on density measurements is around $5 \cdot 10^{-6}$.

2.2.5 Refractive index measurements

An Anton Paar RXA 156 refractometer has been used to measure the refractive index of the mixtures as well

as to determine the increments with the mass fraction $(\partial n/\partial c)_{p,T}$. It has a repeatability of $2 \cdot 10^{-5}$, and the temperature accuracy is $\pm 0.01 \text{ K}$. The volume needed to make one measurement is less than 1 cm^3 . For all investigated temperatures and concentrations we find a linear dependence of the refractive index on concentration if the temperature is fixed or on temperature if the concentration is fixed. For all mixtures we determined the $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ values. The refractometer uses the sodium line with a wavelength of 589.3 nm, which is roughly 40 nm shorter than the HeNe-laser of 632.8 nm used as read-out beam in the TDFRS technique. This causes a small systematic error in the refractive index increment in the order of 0.5–1% [46, 47].

2.2.6 Viscosity measurements

The dynamic viscosity of the mixtures has been determined by an Anton Paar AMVn falling ball microviscometer which has a reproductivity in its measurements of over 99%. The temperature is controlled by a Peltier system which gives a temperature stability of $\pm 0.01 \text{ K}$.

Tables 2 and 3 show the measured density, ρ , thermal expansion coefficient, α , mass expansion coefficient, β , dynamic viscosity, μ , and contrast factors, $(\partial n/\partial c)_{p,T}$ and $(\partial n/\partial T)_{P,c}$, of the studied binary mixtures at different concentrations at both 298.15 K and 308.15 K temperatures, while in table 4 the data obtained for the density, ρ , thermal expansion coefficient, α , and dynamic viscosity, μ , for the ternary mixtures at 298.15 K can be seen. The values of density and viscosity of mixtures are compared with available literature values and they agree within 1.7% and 6.5%, respectively [48–51].

Table 3. Thermophysical properties at 308.15 K and different mass fractions of the studied binary mixtures.

Mixture	c_1	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\alpha/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\mu/10^{-3} \text{ Pa s}$	$(\frac{\partial n}{\partial c})_{p,T}$	$(\frac{\partial n}{\partial T})_{P,c}/10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Tol- $n\text{C}_6$	0.053	654.407	1.415	0.2979	-	-
"	0.2630	690.160	1.345	0.3158	-	-
"	0.4331	722.131	1.287	0.3373	0.1205 ^a	-5.5400
"	0.5000	735.573	1.260	0.3521	0.1205 ^a	-5.5400
"	0.5167	735.944	1.256	0.3525	0.1205 ^a	-5.5500
"	0.6405	765.235	1.216	0.3782	0.1205 ^a	-5.5700
Tol- $n\text{C}_{12}$	0.2787	764.853	1.017	0.8370	0.0676 ^b	-4.5800
"	0.3510	772.411	1.024	0.7653	0.0676 ^b	-4.6600
"	0.4741	785.827	1.038	0.6862	0.0676 ^b	-4.8200
"	0.5000	788.715	1.040	0.6738	0.0676 ^b	-4.8800
$n\text{C}_{12}$ - $n\text{C}_6$	0.4586	686.825	1.203	0.4657	0.0480 ^c	-4.9042
"	0.5000	690.604	1.185	0.4959	0.0480 ^c	-4.8704
"	0.6640	706.090	1.113	0.6218	0.0480 ^c	-4.6661
"	0.8218	720.818	1.090	0.8059	0.0480 ^c	-4.5180

^a Deviation = 1.63×10^{-3} .

^b Deviation = 7.16×10^{-4} .

^c Deviation = 7.72×10^{-4} .

Table 4. Thermophysical properties of the ternary mixtures of the components Tol- $n\text{C}_{12}$ - $n\text{C}_6$ at 298.15 K and different mass fractions.

Mixture	c_1	c_2	c_3	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\alpha/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\mu/10^{-3} \text{ Pa s}$
Tol- $n\text{C}_{12}$ - $n\text{C}_6$	0.2642	0.2471	0.4885	754.713	1.047	0.7527
"	0.2413	0.6218	0.1367	746.337	1.091	0.6240
"	0.2920	0.3272	0.3807	736.305	1.151	0.5130
"	0.3333	0.3333	0.3333	744.643	1.137	0.5241

3 Results and discussion

3.1 Binary mixtures

3.1.1 Thermodiffusion coefficient

In table 5 the results obtained for the thermodiffusion coefficient at 298.15 K and 308.15 K by the Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering (TDFRS) and the thermogravitational column (TGC) are shown. In the case of the thermogravitational technique the value of the thermodiffusion coefficient shown is the mean value of the coefficients measured with both columns (parallelepiped and cylindrical one). Additionally, in the normal alkane mixtures, the results obtained using the correlation developed by Madariaga *et al.* [41] are presented.

As can be seen in table 5, there exist differences between the values obtained with both techniques and the ones calculated with the correlation [41]. On average the deviations between the measurements with TGC and TDFRS are about 3% and the maximum deviation is 8.5%. In table 1 the experimental thermodiffusion coefficients of the Tol- $n\text{C}_6$ mixture obtained in this work are compared with literature values [52, 53]. It can be seen that

the data are in good agreement within the experimental errors. Especially at 298.15 K, the lower temperature, the deviations between two experimental techniques are typically below 1.1%. At 308.15 K the typical deviations are below 2%. Compared with the literature value for the equimolar mixture at 298.15 K [54] with deviations between 2 and 3% for TGC and TDFRS data, respectively. In fig. 1 we also included the thermal diffusion coefficients measured by Zhang *et al.* [55]. Please note that the data given in table 5 of the mentioned paper are accidentally given as function of the n -hexane mass (mole) fraction, while the figures show the correct values as function of the toluene concentration. The deviations from the other data are well below 9%. The obtained data show an increase of the thermodiffusion coefficient with increasing temperature. This can be understood due to a higher mobility of the molecules as consequence of the decreasing viscosity at higher temperature. This behavior is in agreement with previous studies [54].

According to Brenner [21], the thermodiffusion coefficient, D_T , of dilute solutions shows a linear correlation with the thermal expansion coefficient α and the diffusion coefficient D . As D is inversely proportional to the

Table 5. Results of the Thermodiffusion Coefficient Using the TDFRS and the Thermogravitational Techniques for the Mixtures Tol- nC_6 , Tol- nC_{12} and nC_{12} - nC_6 and the Ones Obtained Using the Correlation by Madariaga *et al.* [41] for nC_{12} - nC_6 Mixture Both at 298.15 K and 308.15 K. δ is the Deviation Between the TDFRS and TGC Measurements.

Mixture	c_1	$D_T/10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$							
		298.15 K				308.15 K			
		TDFRS	TGC	$\delta/\%$	Corr. [41]	TDFRS	TGC	$\delta/\%$	Corr. [41]
Tol- nC_6	0.053	-	12.80	-	-	-	13.08	-	-
"	0.2630	-	12.77	-	-	-	13.71	-	-
"	0.4331	13.30	13.38	0.6	-	14.09	14.36	1.9	-
"	0.5000	13.56	13.51	0.3	-	14.68	14.44	1.7	-
"	0.5167	13.73	13.70	0.2	-	14.79	14.79	1.4	-
"	0.6405	13.94	14.09	1.1	-	14.65	14.82	1.1	-
Tol- nC_{12}	0.2787	2.00	1.95	2.3	-	2.54	2.41	5.2	-
"	0.3510	2.55	2.38	7.0	-	3.09	2.88	7.0	-
"	0.4741	3.40	3.14	8.1	-	3.97	3.64	8.6	-
"	0.5000	3.37	3.39	0.5	-	3.96	3.87	2.2	-
nC_{12} - nC_6	0.4586	7.95	8.02	0.8	7.72	8.54	8.46	1.0	8.91
"	0.5000	7.24	7.67	5.7	7.38	8.26	7.97	3.6	8.58
"	0.6640	6.55	6.69	2.1	6.54	6.76	7.12	5.2	7.61
"	0.8218	5.32	5.79	8.5	5.53	6.36	6.61	3.9	6.80

Table 6. Results for the molecular diffusion coefficient using the TDFRS technique for Tol- nC_6 , Tol- nC_{12} and nC_{12} - nC_6 mixtures and the ones obtained for nC_{12} - nC_6 mixture using the SST technique and the correlation by Alonso de Mezquia *et al.* [42] at 298.15 K and 308.15 K.

Mixture	c_1	$D/10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$				
		298.15 K			308.15 K	
		TDFRS	SST	Corr. [42]	TDFRS	Corr. [42]
Tol- nC_6	0.4331	3.04	-	-	3.63	-
"	0.5000	2.91	-	-	3.34	-
"	0.5167	2.85	-	-	3.29	-
"	0.6405	2.49	-	-	2.80	-
Tol- nC_{12}	0.2787	1.49	-	-	1.89	-
"	0.3510	1.56	-	-	1.91	-
"	0.4741	1.49	-	-	1.81	-
"	0.5000	1.47	-	-	1.75	-
nC_{12} - nC_6	0.4586	2.24	2.26	2.15	2.51	2.44
"	0.5000	2.06	2.13	2.09	2.39	2.38
"	0.6640	1.94	1.93	1.87	2.03	2.12
"	0.8218	1.59	1.73	1.65	1.99	1.88

kinematic viscosity ν , it holds $D_T \propto \alpha/\nu$. In most previous studies for non-polar [22] and even for polar systems [23, 56] a linear increase of D_T as function of α/ν has been observed experimentally. Figure 2(a), (b) and (c) display D_T of toluene- nC_6 , toluene- nC_{12} , nC_{12} - nC_6 as function of α/ν . The thermodiffusion coefficients of toluene- nC_{12} and nC_{12} - nC_6 increase linearly, but D_T of toluene- nC_6 decreases as function of α/ν . As the thermal expansion coefficient of the toluene- nC_6 mixture decreases and the viscosity of the mixture increases with increasing toluene content, it means that D_T of toluene- nC_6 increases with increasing toluene content. To our best

knowledge the only other systems in the literature showing a similar decrease of D_T with α/ν are benzene- nC_6 and benzene- nC_7 [57] shown in fig. 2(d). Note that benzene has a similar chemical ring structure as toluene. While an increase of D_T as function α/ν seems to be physical intuitive, because a lower viscosity leads to a faster diffusion and a higher sensitivity to temperature changes should also lead to an increasing thermodiffusion, the opposite trend seems to be rather counter intuitive. In order to gain some understanding we regard the interaction energies of the mixtures. For a pure solvent with low intra-molecular interactions we expect a larger thermal

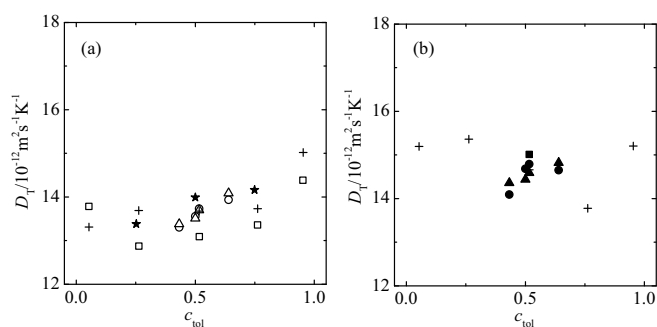


Fig. 1. D_T of the mixture Tol- nC_6 as function of mass fraction of toluene. (a) Open symbols mark the D_T -values at 298.15 K and (b) solid symbols at 308.15 K. The TDFRS and TGC measurements are marked by a circle and triangle, respectively. The values from the literature [52–55] are presented by square, star, solid square and cross symbols, respectively.

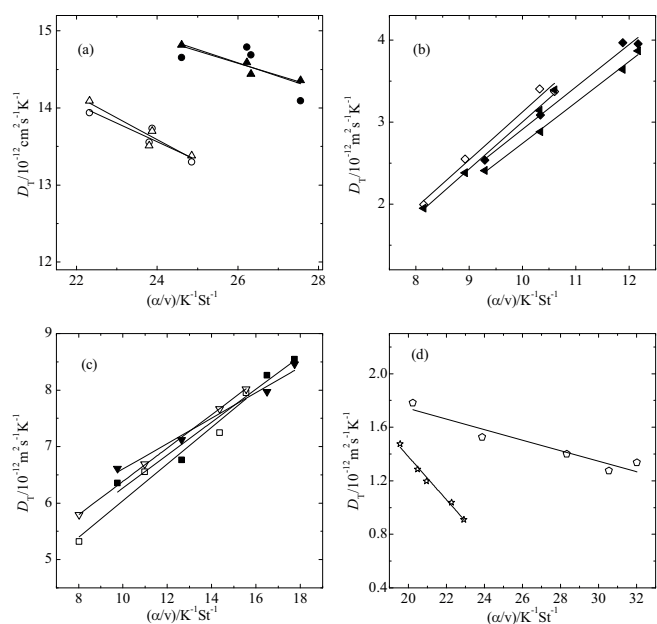


Fig. 2. D_T of the three mixtures as function of the ratio of the thermal expansion coefficient, α , and the kinematic viscosity, ν . (a) toluene- nC_6 (TDFRS \circ , \bullet , TGC Δ , \blacktriangle), (b) toluene- nC_{12} (TDFRS \diamond , \blacklozenge , TGC \triangleleft , \blacktriangleleft), (c) nC_{12} - nC_6 (TDFRS \square , \blacksquare , TGC ∇ , \blacktriangledown), (d) benzene- nC_6 (\star) and benzene- nC_7 (\circ) from literature data [57]. All the open symbols present the results of measurements at 298.15 K and solid symbols are at 308.15 K. The lines correspond to linear fits of the data points.

expansion coefficient than for solvents with strong molecular interactions. In the case of solvent mixtures we expect a larger separation if the cross interactions (between different molecules) are weaker than the intra-molecular interaction (between the same molecules). A recent two-chamber lattice model gives a good qualitative description of the thermodiffusion behavior of benzene-alkane mixtures [16]. It turns out that benzene-benzene interactions are stronger than the heptane-heptane and the benzene-heptane interactions. Therefore, addition of benzene leads

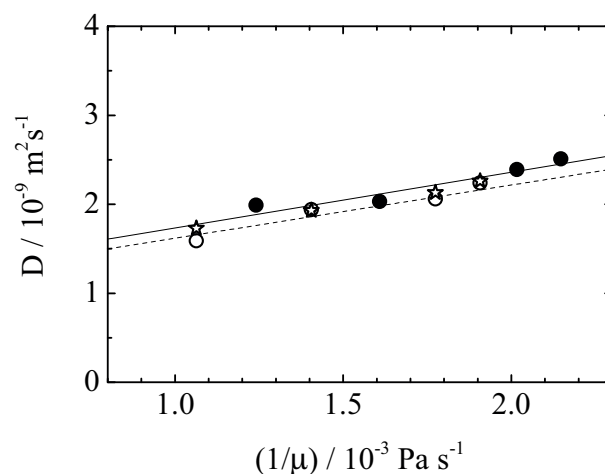


Fig. 3. Values for the molecular diffusion coefficient, D , for the mixture nC_{12} - nC_6 studied at 298.15 K (TDFRS \circ , SST \star) and 308.15 K (TDFRS \bullet) as function of the inverse of the dynamic viscosity, μ , of the mixtures. The dashed and solid lines correspond to the correlation given by Alonso de Mezquia *et al.* [42] at 298.15 K and 308.15 K, respectively.

to an easier separation from heptane, *i.e.* an increasing D_T . As in the case of toluene- nC_6 the thermal expansion coefficient of benzene- nC_6 decreases and the viscosity increases with increasing benzene content. These two observations lead to the unusual decrease of D_T with α/ν . With increasing chain length of the n -alkanes the intra-molecular interactions of the n -alkanes and cross interaction between benzene and n -alkane increase [16], so that D_T will no longer increase with increasing concentration of the organic ring compound. Therefore above a certain chain length the dependence of D_T on α/ν will be reversed. Due to the similar chemical structure of toluene and benzene it is reasonable to assume the same behavior for toluene. Our hypothesis for the chain length dependence is supported by the fact that D_T of toluene- nC_{12} shows the reversed trend. Note that Brenner's theory is only valid for dilute solutions, which might be the reason for the benzene-hexane mixture to be deviated from the linear fit and to seem to show a minimum of D_T .

3.1.2 Molecular diffusion coefficient

Table 6 shows the values for the molecular diffusion coefficient for the studied mixtures measured with the TDFRS technique and the SST technique. Additionally, the ones obtained with the correlation developed by Alonso de Mezquia *et al.* [42] are listed. The data obtained for the molecular diffusion coefficient with the two techniques can only be compared for four of the mixtures. The largest deviation between data from TDFRS and correlation is 4.3%, while deviation between SST and correlation is 5.0%. The maximum deviation of 8.2% between data from TDFRS and SST appears for the sample with high dodecane concentration. As expected from the Stokes-Einstein

Table 7. Results obtained of the Soret coefficient using the TDFRS technique for Tol- nC_6 , Tol- nC_{12} and nC_{12} - nC_6 mixtures and the combination of SST and TGC techniques for nC_{12} - nC_6 mixture at 298.15 K and 308.15 K.

Mixture	c_1	$S_T/10^{-3} K^{-1}$		
		298.15 K		308.15 K
		TDFRS	SST-TGC	TDFRS
Tol- nC_6	0.4331	4.37	-	3.88
"	0.5000	4.66	-	4.39
"	0.5167	4.82	-	4.49
"	0.6405	5.59	-	5.23
Tol- nC_{12}	0.2787	1.34	-	1.34
"	0.3510	1.64	-	1.61
"	0.4741	2.29	-	2.19
"	0.5000	2.29	-	2.27
nC_{12} - nC_6	0.4586	3.54	3.54	3.40
"	0.5000	3.51	3.60	3.46
"	0.6640	3.39	3.46	3.33
"	0.8218	3.34	3.34	3.19

relation the molecular diffusion coefficient of the mixture nC_{12} - nC_6 increases linearly with the inverse of the dynamic viscosity (cf. fig. 3). The data obtained has been also compared with the data found in the literature [55] and in all the cases the differences have been within the experimental error.

3.1.3 Soret coefficient

Table 7 lists the results for the Soret coefficient of the studied mixtures. This table includes the results obtained by direct measurements for Tol- nC_6 , Tol- nC_{12} and nC_{12} - nC_6 mixtures using the TDFRS and the calculated values for the nC_{12} - nC_6 mixture. The calculated S_T values have been determined using the thermodiffusion coefficient measured by the TGC and the molecular diffusion coefficient measured by the SST technique. In this case the error in the Soret coefficients given in the tables is around 8%.

The Soret coefficient of the studied mixtures decreases when the temperature rises. The reason is that the temperature influence on the diffusion coefficient is stronger than that on the thermodiffusion coefficient. The same trend has been observed for equimolar toluene and n -hexane mixtures [54].

Figure 4 summarizes the results determined with the TDFRS, SST and TGC for the Soret coefficient, the thermodiffusion coefficient and the molecular diffusion coefficient for the mixture nC_6 - nC_{12} at 298.15 K and 308.15 K. All three coefficients decrease with increasing concentration of nC_{12} .

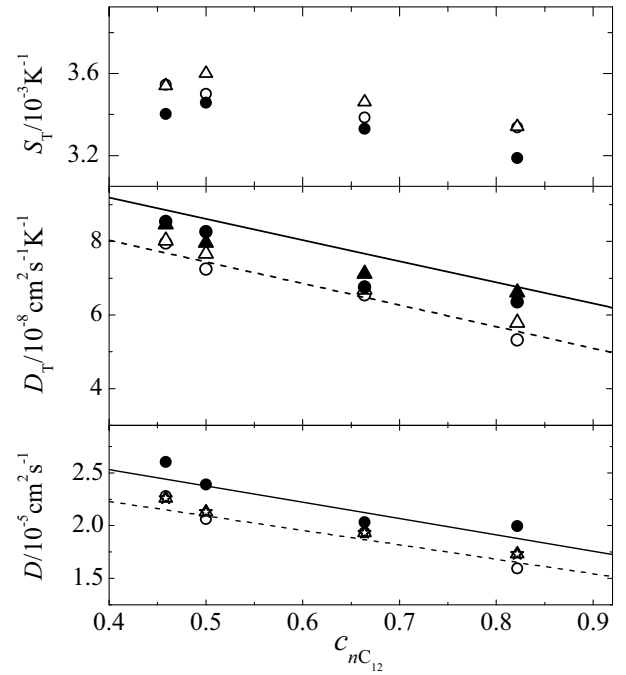


Fig. 4. Values for the Soret coefficient, thermodiffusion coefficient and molecular diffusion coefficient for the mixture nC_{12} - nC_6 studied at 298.15 K (open symbols) and 308.15 K (solid symbols) obtained using the TDFRS (○, ●), TGC (Δ, ▲) and SST (☆) techniques as function of the mass fraction of nC_{12} .

3.2 Ternary mixtures

3.2.1 Thermodiffusion coefficient

The obtained results for the thermodiffusion coefficient of the four ternary mixtures studied can be seen in table 8. This table shows the value for the thermodiffusion coefficient measured using the TGC technique for two of the components of the ternary mixtures (Tol and nC_6). This table also contains the values for these coefficients determined by the correlation derived by Blanco *et al.* [35]. In this correlation (eq. (8)), the values of the thermodiffusion coefficients of the components of the ternary mixtures are calculated using the data of the dynamic viscosity and thermal expansion coefficient of the ternary mixture (table 4) and the data of the dynamic viscosity, thermal expansion coefficient and thermodiffusion coefficient of the corresponding binary mixtures (tables 2 and 3). In this equation the mass concentration of the components in the corresponding binary mixtures are used

$$D_T^i \frac{\nu_i}{\alpha_i} = D_T^{ij} c_i c_j \frac{\nu_{ij}}{\alpha_{ij}} + D_T^{ik} c_i c_k \frac{\nu_{ik}}{\alpha_{ik}}. \quad (8)$$

The obtained results show a remarkable agreement between the data obtained experimentally and the one obtained using the empirical correlation. Both results show how the denser component (toluene), goes towards the cold region, while the less dense component of the mixture (nC_6), migrates to the warmer zone for all concentrations investigated.

Table 8. Results Obtained for the thermodiffusion coefficient in ternary mixtures of Tol- nC_{12} - nC_6 components by the TGC technique at 298.15 K and the one obtained using the correlation by Blanco *et al.* [35] for different mass fractions.

Mass fraction			$D_T/10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$					
c_1	c_2	c_3	Exp.		Corr. [35]		Diff. / %	
Tol	nC_{12}	nC_6	D_T^1	D_T^3	D_T^1	D_T^3	δ_1	δ_3
0.2642	0.4885	0.2471	0.58	-0.65	0.58	-0.83	0.05	-22.10
0.2413	0.6218	0.1367	0.71	-1.29	0.93	-1.41	-23.91	-8.39
0.2920	0.3272	0.3807	1.45	-1.86	1.48	-2.07	-2.46	-10.21
0.3333	0.3333	0.3333	1.45	-1.88	1.60	-1.98	-9.31	-5.27

A comparison between the obtained thermodiffusion coefficients in binary (table 5) and ternary (table 8) mixtures, shows that the thermodiffusion coefficient of the ternary mixtures is, in some cases, almost one order of magnitude smaller ($D_T \simeq 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$). This means that the stationary separation of the components of the mixture inside the TGC column in the case of ternary mixtures becomes smaller. In ternary mixtures the thermodiffusion coefficients have also been measured using a new thermogravitational column with the same dimensions but with double length. This leads to a strong separation of the components inside the column. In all cases the results obtained with both columns agree within the experimental error. The results given in table 8 are the mean value obtained with both columns.

Additionally, one must note the influence of the analysis method in the determination of the thermodiffusion coefficients. As it has been pointed out in ref. [58], this aspect could have influence in the values of the obtained thermodiffusion coefficients of ternary mixtures. In this case an analysis method based on the measurement of the density and the refractive index is used, which gives the possibility of analyzing the whole range of concentration of ternary mixtures with fidelity.

4 Conclusion

In this work, the transport properties at 298.15 K and 308.15 K of 14 binary mixtures composed by toluene, n -dodecane and n -hexane at different mass fractions have been determined. The measurements have been carried out using two different techniques. On the one hand the Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering technique has been applied, which determined the Soret, S_T , and the molecular diffusion, D , coefficients directly, so that thermodiffusion coefficient, D_T , can be calculated. On the other hand, the Thermogravitational technique and the Sliding Symmetric Tubes techniques have been used to determine the thermodiffusion and the molecular diffusion coefficient of the mixtures, calculating then the Soret coefficient of the studied mixtures from the two different experiments. For the three coefficients analyzed, a good agreement between the experimental data obtained with the different techniques has been found, with a maximum deviation of 9%. For the system Tol- nC_6 we could also reproduce the literature data with the three methods.

Furthermore we investigated the correlation between the thermodiffusion coefficient and the ratio of the thermal expansion and viscosity. For most of the mixtures analyzed D_T increases as a function of the ratio (α/ν). Surprisingly we find a negative slope for the mixture Tol- nC_6 . By comparison with measurements of benzene with short alkanes we find a similar trend. In both cases the stronger interactions of the more rigid ring compounds compared to the flexible alkanes lead to an increase of D_T with increasing content of the ring compound. And if at the same time the thermal expansion coefficient of the alkane is larger than for the ring compound we observe a decrease of D_T with α/ν , as it is observed for the short alkanes.

The study has been completed by the experimental measurement of the thermodiffusion coefficients in four ternary mixtures at 298.15 K using the thermogravitational technique. For these mixtures an analysis of the results obtained has been carried out. Additionally, three empirical correlations from the literature [35, 41, 42] have been used for the determination of the thermodiffusion and molecular diffusion coefficients in the binary and ternary mixtures. The comparison with the results obtained by the different experimental techniques leads to a good agreement in all the cases investigated. The new data for the ternary mixtures will be useful to validate and improve theoretical concepts to describe multicomponent systems.

The authors thank the financial support from Research Groups (IT557-10), GOVSORET3 (PI2011-22) and MicroSCALE of the Basque Government, TEDIBIO (DE2009-0024) of the Spanish Government and DAAD PPP program and the Deutsche Forschungsgemeinschaft grant Wi1684.

References

1. C. Ludwig, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturw. **20**, 539 (1856).
2. C. Soret, C.R. Acad. Sci. **91**, 289 (1880).
3. L.J. Wittenberg, in *Solar Engineering - 1985, Proceedings of the joint ASME-ASES Solar Energy Conference (Sed Seventh Annual Conference)*, Knoxville, Tennessee, 1985, edited by R.B. Bannerot (The American Society of Mechanical Engineers, 1985) p. 271.
4. L. Rebai, A. Mojtabi, M. Safi, A. Mohamad, J. Sol. Energy Eng. **128**, 383 (2006).

5. F. Shehadi, M. Mseddi, M. Bacchar, in *Proceedings of Thermodynamical Diffusion: Basics and Applications (IMT7)*, Donostia, 2006, edited by M.M. Bou-Ali, J.K. Platten (Mondragon Unibertsitateko zerbitzu Editoriala, 2006).
6. J. Dakyns, J. Teall, *J. Geol. Soc.* **48**, 104 (1892).
7. J. Teall, *Nat. Sci.* **4**, 288 (1892).
8. A. Grachev, J. Severinghaus, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 345 (2003).
9. S. Wiegand, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R357 (2004).
10. F. Montel, *Entropie* **184/185**, 86 (1994).
11. F. Montel, *Entropie* **214**, 7 (1998).
12. F. Montel, J. Bickert, A. Lagisquet, G. Galliero, *J. Pet. Sci. Technol.* **58**, 391 (2007).
13. P. Baaske, C.J. Wienken, P. Reineck, S. Duhr, D. Braun, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 2238 (2010).
14. C.J. Wienken, P. Baaske, U. Rothbauer, D. Braun, S. Duhr, *Nat. Commun.* **1**, 1 (2010).
15. C. Debuschewitz, W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 055901 (2001).
16. P. Polyakov, J. Luettmer-Strathmann, S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **110**, 26215 (2006).
17. S. Hartmann, G. Wittko, W. Köhler, K.I. Morozov, K. Albers, G. Sadowski, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 065901 (2012).
18. R. Kita, S. Wiegand, J. Luettmer-Strathmann, *J. Chem. Phys.* **121**, 3874 (2004).
19. H. Ning, S. Wiegand, *J. Chem. Phys.* **125**, 221102 (2006).
20. A. Mialdun, V. Yasnou, V. Shevtsova, A. Königer, W. Köhler, D. Alonso de Mezquia, M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **136**, 244512 (2012).
21. H. Brenner, *Phys. Rev. E* **74**, 036306 (2006).
22. P. Blanco, M.M. Bou-Ali, J.K. Platten, P. Urteaga, J.A. Madariaga, C. Santamaria, *J. Chem. Phys.* **129**, 174504 (2008).
23. P. Blanco, S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **114**, 2807 (2010).
24. J. Platten, M. Bou-Ali, P. Costesèque, J. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, G. Wittko, *Philos. Mag.* **83**, 1965 (2003).
25. P. Blanco, M. Bou-Ali, J. Platten, J. Madariaga, P. Urteaga, C. Santamaria, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **32**, 309 (2007).
26. P. Blanco, P. Polyakov, M. Bou-Ali, S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **112**, 8340 (2008).
27. G. Galliero, B. Duguay, J. Caltagirone, F. Montel, *Fluid Phase Equilib.* **208**, 171 (2003).
28. A. Perronace, C. Leppla, F. Leroy, B. Rousseau, S. Wiegand, *J. Chem. Phys.* **116**, 3718 (2002).
29. A. Leahy-Dios, A. Firoozabadi, *J. Phys. Chem. B* **111**, 191 (2007).
30. A. Königer, B. Meier, W. Köhler, *Philos. Mag.* **89**, 907 (2009).
31. S. Srinivasan, D. Alonso de Mezquia, M. Bou-Ali, M. Saghir, *Philos. Mag.* **91**, 4332 (2011).
32. S. Van Vaerenbergh, A. Shapiro, G. Galliero, F. Montel, J. Legros, J. Caltagirone, J. Daridon, Z. Saghir, *Multicomponent processes in crudes, European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, Vol. **1290** (2005) pp. 202–213.
33. K. Ghorayeb, A. Firoozabadi, *SPE J.* **5**, 158 (2000).
34. L. Kempers, in *Proceedings of Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures, 4th International Meeting on Thermodynamical Diffusion (IMT4)*, Germany, 2000, edited by W. Köhler, S. Wiegand (Springer-Verlag, 2002).
35. P. Blanco, M. Bou-Ali, J. Platten, D. Alonso De Mezquia, J. Madariaga, C. Santamaria, *J. Chem. Phys.* **132**, 114506 (2010).
36. A. Königer, H. Wunderlich, W. Köhler, *J. Chem. Phys.* **132**, 174506 (2010).
37. A. Leahy-Dios, M. Bou-Ali, J. Platten, A. Firoozabadi, *J. Chem. Phys.* **122**, 234502 (2005).
38. M. Bou-Ali, J. Platten, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **30**, 385 (2005).
39. S. VanVaerenbergh, S. Srinivasan, M. Saghir, *J. Chem. Phys.* **131**, 114505 (2009).
40. V. Shevtsova, V. Sechenyh, A. Nepomnyashchy, J. Legros, *Philos. Mag.* **91**, 3498 (2011).
41. J. Madariaga, C. Santamaria, M. Bou-Ali, P. Urteaga, D. Alonso De Mezquia, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6937 (2010).
42. D. Alonso de Mezquia, M. Bou-Ali, M. Larrañaga, J. Madariaga, C. Santamaria, *J. Phys. Chem. B* **116**, 2814 (2012).
43. W. Furry, R. Jones, L. Onsager, *Phys. Rev. E* **55**, 1083 (1939).
44. D. Alonso de Mezquia, F. Doumenc, M.M. Bou-Ali, *J. Chem. Eng. Data* **57**, 776 (2012).
45. H. Ning, R. Kita, H. Kriegs, J. Luettmer-Strathmann, S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **110**, 10746 (2006).
46. R.D. Camerini-Otero, R.M. Franklin, L.A. Day, *Biochemistry* **13**, 3763 (1974).
47. V. Sechenyh, J.-C. Legros, V. Shevtsova, *J. Chem. Thermodyn.* **43**, 1700 (2011).
48. A.F.A. Asfour, M.H. Siddique, T.D. Vavanellos, *J. Chem. Engin. Data* **35**, 192 (1990).
49. A.F.A. Asfour, M.H. Siddique, T.D. Vavanellos, *J. Chem. Engin. Data* **35**, 199 (1990).
50. B. Gonzalez, E.J. Gonzalez, I. Dominguez, A. Dominguez, *Phys. Chem. Liquids* **48**, 514 (2010).
51. H. Iloukhani, M. Rezaei-Sameti, J. Basiri-Parsa, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 975 (2006).
52. G. Wittko, PhD thesis, Universität Bayreuth (2007).
53. M. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, C. Santamaria, J. Valencia, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3321 (1998).
54. W. Köhler, B. Müller, *J. Chem. Phys.* **103**, 4367 (1995).
55. K. Zhang, M. Briggs, R. Gammon, J. Sengers, *J. Chem. Phys.* **104**, 6881 (1996).
56. Z. Wang, H. Kriegs, S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7463 (2012).
57. M. Bou-Ali, O. Ecenarro, J. Madariaga, C. Santamaria, J. Valencia, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **24**, 228 (1999).
58. A. Mialdun, V. Shevtsova, *J. Chem. Phys.* **138**, 161102 (2013).

E. Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic n-alkane binary mixtures

Thermodiffusion, molecular diffusion and Soret coefficients of aromatic+n-alkane binary mixtures

Miren Larrañaga,¹ M. Mounir Bou-Ali,^{1,a)} Estela Lapeira,¹ Ion Lizarraga,¹ and Carlos Santamaría²

¹MGEP Mondragon Goi Eskola Politeknikoa, Mechanical and Industrial Manufacturing Department, Loramendi 4 Apdo. 23, Mondragon 20500, Spain

²Department of Applied Physics II, University of Basque Country, Apdo. 644, Bilbao 48080, Spain

(Received 14 June 2016; accepted 22 September 2016; published online 5 October 2016)

In the present work, we have measured the thermodiffusion coefficient of 51 binary liquid mixtures at 25 °C. These mixtures correspond to the series of the aromatics toluene and 1-methylnaphthalene with n-alkanes nC_i ($i = 6, 8, 10, 12, \text{ and } 14$) at different mass fractions in the whole range. For that, we have used the thermogravitational technique. It is shown that the thermodiffusion coefficient is a linear function of the mass fraction in all the mixtures. Extrapolating the lines, we obtain the thermodiffusion coefficient in dilute solutions of n-alkanes for both toluene and 1-methylnaphthalene. These limiting values show a linear dependence with the inverse of the product of the molecular weights. In addition, we have measured the molecular diffusion coefficient of all the mixtures at 0.5 of mass fraction and at 25 °C, by the sliding symmetric tubes technique. It is observed that the product of this coefficient with the viscosity at the same concentrations takes a constant value for each of the series considered. Finally, we have also determined the Soret coefficient of the equimass mixtures by the combination of the measurements of thermodiffusion and molecular diffusion coefficients. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4964298>]

I. INTRODUCTION

The concentration gradient generated in a binary liquid mixture subjected to a temperature gradient is known as Soret effect. This phenomenon has been widely studied in binary mixtures and there have been important breakthroughs, such as promising theoretical models for systems like colloidal dispersions^{1,2} or benchmark studies.^{3,4} Different kinds of materials have been analyzed experimentally, theoretically, or numerically, such as aqueous systems^{5,6} or glycols.⁷ This team has worked specially in the case of the n-alkanes. Thanks to these studies, three quantitative correlations that enable the prediction of the thermodiffusion,⁸ molecular diffusion,⁹ and Soret¹⁰ coefficients at any concentration were developed. However, in the case of aromatic rings analyzed in this work, and due to the lack of experimental results in the literature, it has not been possible to develop any correlation up to date.

In the last years, several works that analyze the relationships of different properties of the mixture with the thermodiffusion, diffusion, and Soret coefficients have been published. Leahy-Dios and Firoozabadi¹¹ studied first the influence of the shape and size of the molecules, and in the work of Leahy-Dios *et al.*¹² analyzed also the viscosity and the composition dependency of the thermodiffusion coefficient. These effects were analyzed previously for benzene+n-alkane mixtures in the work of Polyakov *et al.*¹³ Other works have analyzed the isotope effect, like Hartmann *et al.*¹⁴ and

Debuschewitz and Köhler¹⁵ and the influence of chemical effects.¹⁶ On the other hand, Wilbois *et al.*¹⁷ and Costesèque *et al.*¹⁸ investigated also the effect of specific environments like porous media.

As can be seen, several efforts are still being made in order to understand the phenomenon of thermodiffusion in binary mixtures, which is essential in order to understand what happens in ternary and multicomponent mixtures. In order to fulfill this investigation, experimental results are very important. This is reflected in works like the ones published by Hartmann *et al.*^{19,20} where they have created a database of experimental results in order to show that the Soret coefficient of the equimolar mixtures could be reduced to pure component properties. Although they have studied all the substances of their database, they have not been able to investigate all the possible binary combinations, due to the huge experimental work it supposes.

Thus, the motivation of this work is to contribute with new experimental results of thermodiffusion of ten binary systems at different concentrations (new measurements for a total of 51 mixtures), and molecular diffusion and Soret coefficients of twelve binary systems at a mass fraction of 0.5. In addition, in this work we have analyzed the effect of the concentration, the shape and size of the molecules, the thermodiffusion coefficient of the dilute solutions, the effect of the viscosity in the diffusion coefficient, and the dependence of the Soret coefficient on the molecular weight.

The mixtures analyzed in this work are formed by toluene (Tol) and an n-alkane and by 1-methylnaphthalene (MN) and an n-alkane at different concentrations. The n-alkanes used are n-hexane (nC_6), n-octane (nC_8), n-decane (nC_{10}), n-dodecane

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: mbouali@mondragon.edu

(nC_{12}), n -tetradecane (nC_{14}), and n -hexadecane (nC_{16}). The thermodiffusion results for Tol- nC_{16} and MN- nC_{16} were taken from the work of Larrañaga *et al.*²¹

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The mixtures of Tol- nC_i and MN- nC_i studied in this work together with their composition are listed in Tables I and II.

All the components used in this study were purchased from Merck with purity better than 99%. The mixtures were prepared by weight, introducing first the less volatile component and then the second component; the mixtures were vigorously shaken to ensure homogeneity in the liquid phase.

The experimental procedure followed in this work is the same as that of previous works.^{9,10,21}

An Anton Paar DMA 5000 densimeter with a resolution of 2×10^{-6} g/cm³ and temperature accuracy of 0.001 K was used for the determination of the density and the thermal expansion and mass expansion coefficients. Viscosity measurements were performed by an Anton Paar AMVn falling ball microviscosimeter, which has an accuracy of ± 0.002 s. Its temperature is controlled by a Peltier system, which gives a temperature stability of 0.001 K. The samples were prepared by weight on a digital scale with a precision of 0.0001 g.

TABLE I. Series of Tol- nC_i . Mass fraction of toluene, density, thermal expansion coefficient, mass expansion coefficient, dynamic viscosity, and thermodiffusion coefficient measured at 25 °C.

System	c	ρ (kg/m ³)	$\alpha \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)	β	μ (mPa s)	$D_T \times 10^{-12}$ (m ² /sK)
Tol- nC_6	0.20	688.333	1.327	0.254	0.323	13.7 ± 0.5
	0.40	725.100	1.266	0.267	0.355	13.6 ± 0.6
	0.50	745.100	1.235	0.274	0.382	13.6 ± 0.5
	0.60	765.843	1.204	0.279	0.399	14.2 ± 0.6
	0.80	811.142	1.141	0.296	0.469	14.0 ± 0.5
Tol- nC_8	0.20	725.399	1.144	0.193	0.492	6.5 ± 0.3
	0.40	754.798	1.133	0.203	0.490	7.6 ± 0.4
	0.50	770.404	1.120	0.209	0.489	8.1 ± 0.3
	0.60	786.906	1.117	0.215	0.497	8.8 ± 0.4
	0.80	822.529	1.100	0.231	0.516	9.8 ± 0.5
Tol- nC_{10}	0.20	748.482	1.052	0.156	0.721	3.3 ± 0.1
	0.40	773.011	1.059	0.165	0.655	4.3 ± 0.2
	0.50	786.100	1.064	0.171	0.624	5.3 ± 0.3
	0.60	800.143	1.068	0.176	0.592	5.7 ± 0.3
	0.80	829.507	1.075	0.188	0.566	7.3 ± 0.3
Tol- nC_{12}	0.20	764.503	0.995	0.132	1.010	...
	0.40	785.657	1.015	0.141	0.830	2.5 ± 0.1
	0.50	796.913	1.025	0.143	0.749	3.3 ± 0.1
	0.60	808.709	1.037	0.151	0.695	3.8 ± 0.2
	0.80	834.032	1.058	0.158	0.605	5.6 ± 0.3
Tol- nC_{14}	0.20	776.199	0.957	0.115	1.372	...
	0.40	794.804	0.987	0.121	0.998	...
	0.50	804.685	0.999	0.127	0.875	2.0 ± 0.1
	0.60	815.095	1.014	0.130	0.777	2.8 ± 0.1
	0.70	825.975	1.031	0.135	0.707	3.5 ± 0.2
0.80	837.485	1.046	0.139	0.636	4.5 ± 0.2	

TABLE II. Series of MN- nC_i . Mass fraction of 1-Methylnaphthalene, density, thermal expansion coefficient, mass expansion coefficient, dynamic viscosity, and thermodiffusion coefficient measured at 25 °C.

System	c	ρ (kg/m ³)	$\alpha \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)	β	μ (mPa s)	$D_T \times 10^{-12}$ (m ² /sK)
MN- nC_6	0.20	708.981	1.250	0.405	0.377	26.0 ± 1.0
	0.40	770.899	1.116	0.430	0.495	23.6 ± 0.8
	0.50	805.806	1.051	0.442	0.574	21.6 ± 0.6
	0.60	842.715	0.988	0.454	0.729	19.7 ± 0.7
	0.80	920.000	0.860	0.483	1.298	14.7 ± 0.7
MN- nC_8	0.20	747.506	1.078	0.350	0.593	15.6 ± 0.5
	0.40	802.684	0.995	0.366	0.748	14.7 ± 0.5
	0.50	833.702	0.955	0.381	0.897	12.7 ± 0.5
	0.60	865.290	0.914	0.387	1.081	12.3 ± 0.4
	0.80	936.822	0.825	0.409	1.613	10.0 ± 0.4
MN- nC_{10}	0.20	711.469	0.990	0.312	0.942	10.4 ± 0.3
	0.40	822.480	0.932	0.326	1.123	9.8 ± 0.4
	0.50	851.121	0.902	0.341	1.229	9.5 ± 0.3
	0.60	879.894	0.870	0.347	1.417	9.0 ± 0.3
	0.80	944.790	0.806	0.367	1.916	7.6 ± 0.4
MN- nC_{12}	0.20	788.355	0.936	0.290	1.422	7.0 ± 0.3
	0.40	836.526	0.892	0.304	1.562	6.7 ± 0.2
	0.50	863.199	0.862	0.317	1.643	6.8 ± 0.3
	0.60	890.465	0.844	0.321	1.819	6.6 ± 0.2
	0.80	951.160	0.791	0.339	2.200	6.3 ± 0.2
MN- nC_{14}	0.20	800.072	0.899	0.272	2.051	5.1 ± 0.2
	0.40	846.558	0.865	0.287	2.095	5.2 ± 0.2
	0.50	871.731	0.846	0.295	2.147	5.3 ± 0.1
	0.60	897.720	0.826	0.301	2.232	5.3 ± 0.2
	0.80	955.150	0.782	0.318	2.490	5.3 ± 0.3

A. Thermodiffusion coefficient

The thermogravitational technique was used to determine the thermodiffusion coefficients, D_T , in this work. This technique has been successfully used in previous works with binary mixtures.^{10,21} In this case, the thermogravitational column used has a parallelepiped shape configuration, a length of 500 mm, and a gap width of $L_x = 1 \pm 0.005$ mm.²¹ The temperature difference across the column is 10 °C, with an average temperature of 25 °C. For $D_T > 0$, the reference component migrates to the cold wall and due to the convection, it is next conducted to the bottom of the column increasing its concentration, therefore, $\Delta c < 0$. In this work, we will take as reference the denser component in each mixture (Tol or MN). The following working equation enables the determination of the thermodiffusion coefficient from the density gradient and the thermophysical properties, in the stationary state:

$$D_T = -\frac{gL_x^4}{504} \frac{\alpha}{\beta\mu} \frac{1}{c_0(1-c_0)} \frac{\partial\rho}{\partial z}, \quad (1)$$

where g is the gravity acceleration, α is the thermal expansion coefficient, β is the mass expansion coefficient, μ is the dynamic viscosity, c_0 is the concentration of the reference component, and $\partial\rho/\partial z$ is the density gradient along the height of the column in the stationary state.

B. Molecular diffusion coefficient

To determine the molecular diffusion coefficient in this work, we have used the sliding symmetric tubes technique. The details of the experimental equipment and procedure can be found in previous works.^{10,23}

In this work, we have used ten sets of tubes for each experiment. The diffusion coefficient of each mixture is determined from the variation of the concentration with the square root of time, by this working equation,

$$S^{up} = \frac{(c_i^{low} - c_i^{up})}{L} \sqrt{\frac{D}{\pi}}, \quad (2)$$

where S^{up} is the slope formed by the variation of the concentration with the square root of time, c_i^{low} and c_i^{up} are the initial concentrations of component i in the lower and upper tubes, respectively, L is the length of the tube, and D is the molecular diffusion coefficient, which is constant in the case of small concentration variations.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Experimental results

Tables I and II show the results of density, thermal expansion coefficient, mass expansion coefficient, and dynamic viscosity measured in this study for 51 binary mixtures. All measurements were performed at 25 °C. Tables I and II also show the values of the thermodiffusion coefficient for the binary mixtures analyzed in this work. Table I shows the results for the series of Tol- nC_i and Table II includes those for the series of MN- nC_i . The thermodiffusion results are the average value of at least 3 runs for which the standard deviation of the experimental results is in general under 2%.

The molecular diffusion coefficients for these systems at a mass fraction of $c = 0.5$ were determined by the sliding symmetric tubes (SST) technique. Table III shows the values for the diffusion measurements made in this work.

TABLE III. Limiting thermodiffusion coefficient (when c (Tol/MN) = 1), molecular diffusion coefficient, and Soret coefficients for the Tol- nC_i and MN- nC_i series with a mass fraction of $c = 0.5$ and at 25 °C.

System	$D_T^0 \times 10^{-12}$ (m ² /sK)	$D \times 10^{-9}$ (m ² /s)	$S_T \times 10^{-3}$ (K ⁻¹)
Tol- nC_6	14.5	2.90 ± 0.10	4.7 ± 0.4
Tol- nC_8	10.9	2.06 ± 0.03	3.9 ± 0.2
Tol- nC_{10}	8.5	1.69 ± 0.06	3.1 ± 0.3
Tol- nC_{12}	6.8	1.39 ± 0.03	2.4 ± 0.1
Tol- nC_{14}	6.0	1.22 ± 0.03	1.7 ± 0.1
Tol- nC_{16}	5.0	0.97 ± 0.02	1.4 ± 0.1
MN- nC_6	11.0	1.25 ^a	17.0 ± 1.0
MN- nC_8	8.3	0.81 ± 0.02	16.0 ± 1.0
MN- nC_{10}	7.0	0.56 ± 0.02	17.0 ± 1.0
MN- nC_{12}	6.1	0.42 ± 0.01	16.0 ± 1.0
MN- nC_{14}	5.3	0.32 ± 0.01	17.0 ± 1.0
MN- nC_{16}	4.9	0.27 ± 0.02	16.0 ± 2.0

^aValue calculated from Eq. (5).

Finally, the Soret coefficients determined from the measurements of thermodiffusion and molecular diffusion are also presented in Table III.

B. Influence of the shape and size of the molecule on the thermodiffusion and Soret coefficients

Fig. 1 shows the variation of the D_T with the respective normalized solute molecular weight (MW_n is the ratio of the n -alkane molecular weight to the solvent molecular weight, in each mixture), for the equimass composition of the two series measured in this work: Tol- nC_i and MN- nC_i . As commented previously, the reference component is Tol and MN, respectively. Fig. 1 also shows the results published by our team in the work of Blanco *et al.*²² for three series of binary mixtures of n -alkanes: nC_6 - nC_i , where the reference component is nC_6 ; nC_{10} - nC_i , where the reference component is nC_{10} ; and nC_{12} - nC_i , where the reference component is nC_{12} . The results published by Leahy-Dios and Firoozabadi¹¹ for the series MN- nC_i and nC_{10} - nC_i (where the reference component is MN and nC_{10} , respectively) are also shown in the same figure, by empty symbols. The good agreement between the results of the series of MN- nC_i and nC_{10} - nC_i can be appreciated in the picture.

As was suggested in the work of Leahy-Dios and Firoozabadi,¹¹ the size of the molecules has an important influence on D_T . Our results for the series Tol- nC_i confirm their expectations for other aromatic- n -alkane mixtures. This series is well described by a power fit, which was the trend followed by the series of MN- nC_i and Benzene- nC_i (Polyakov and Wiegand²⁵). It can be observed that when the number of carbons in the chain of the n -alkane increases (and so does the molecular weight), the thermodiffusion coefficient decreases.

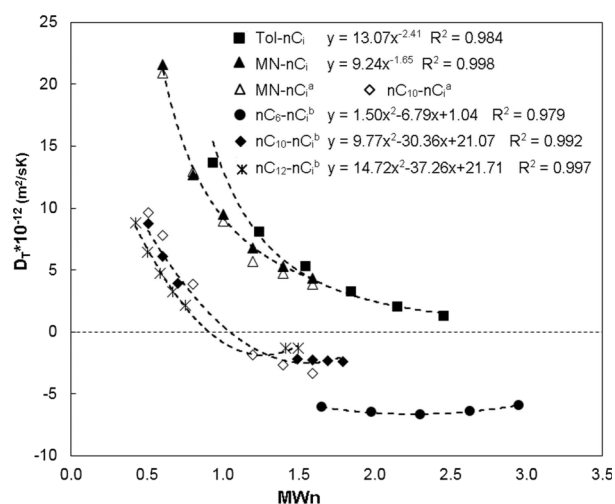


FIG. 1. Thermodiffusion coefficient in function of the respective normalized solute molecular weight, for the equimass composition of the series of MN- nC_i and Tol- nC_i measured in this work and for results of the literature. MW_n is the molecular weight of component 2 normalized by the molecular weight of component 1 in each mixture. The series marked with a correspond to Leahy-Dios and Firoozabadi¹¹ and the series marked with b correspond to Blanco *et al.*²² For each system c_1 - c_2 , the reference component is c_1 .

In addition, for the same *n*-alkane, Tol has higher D_T than MN. This seems to be related to the mobility of the molecule, given that MN is a bigger molecule than Tol.

In the case of the *n*-alkanes, the four series are described by a second order polynomial fit, but only within the range studied. In general, the series formed by two *n*-alkanes present smaller thermodiffusion coefficients than the series of Tol- nC_i and MN- nC_i . This behavior may be influenced by the similarity between the two molecules. If two molecules have similar shape, they respond in the same way to a temperature gradient, and thus, the thermodiffusion coefficient is smaller. On the other hand, if we regard to the series of *n*-alkanes, then the influence of the size of the molecules can be seen. When the size of the *n*-alkane increases, the molecular weight increases and thus, the thermodiffusion coefficient decreases.

The Soret coefficients, S_T , of the mixtures analyzed in this work have been determined from the combination of the thermodiffusion and molecular diffusion coefficients, by the following equation:⁴

$$S_T = \frac{D_T}{D}. \quad (3)$$

Fig. 2 shows the Soret coefficients for the equimass composition of each mixture, as a function of the molecular weight of the nC_i of each mixture. In order to give the result for the mixture MN- nC_6 , the corresponding molecular diffusion coefficient was calculated from Eq. (5). In addition to the results of this work, we have included the results published in Hartmann *et al.*²⁰ for the mixtures MN- nC_8 , MN- nC_{10} , MN- nC_{14} , and MN- nC_{16} , although they are not directly comparable because the composition analyzed in each work is not the same. The coefficients analyzed in Hartmann *et al.*²⁰ are for the equimolar composition, whereas in this work we have analyzed the equimass composition. MN and nC_{10} have a very similar molecular weight, so for the mixture MN- nC_{10} both the equimass and equimolar compositions are the same and therefore, the results are comparable. The agreement in this case is acceptable.

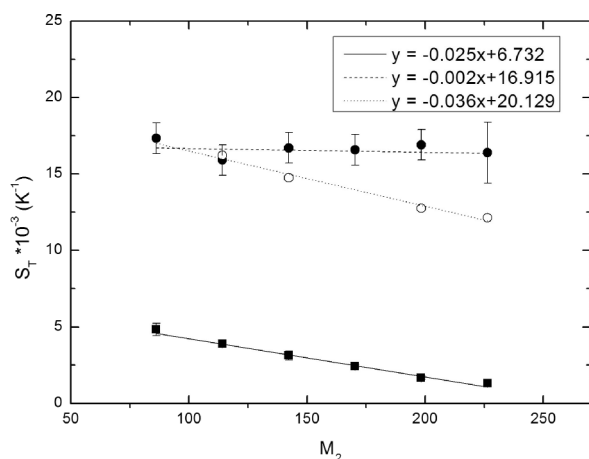


FIG. 2. Soret coefficient versus the molecular weight of the solute for the equimass compositions of the series of Tol- nC_i (squares) and MN- nC_i (circles). Empty circles correspond to the results given in Hartman *et al.*²⁰ for the equimolar compositions of the series of MN- nC_i . The reference component in each system is MN and Tol, respectively.

As can be observed in the figure, results for Tol- nC_i fits a straight line of negative slope. Thus, the Soret value decreases when the molecular weight of the *n*-alkane increases in the mixture. This behavior is very similar to that found in all the equimass *n*-alkane binary systems analyzed in previous works.¹⁰ This fact may indicate the quasi-ideal behavior of the Tol- nC_i equimass mixtures. On the contrary, in the case of the series of MN- nC_i , this relationship is different. As may be observed in Fig. 2, the Soret coefficient of the equimass composition does not depend, within the experimental error, on the molecular weight of the nC_i and we could say that it has a constant value around $16.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. The behavior of this system seems to depart from the ideality of the *n*-alkane binary systems. On the other hand, the equimolar mixtures of the series of MN- nC_i ²⁰ fit also a straight line but with a negative slope, so the variation of the Soret coefficient with the molecular weight may be stronger for the equimolar composition than for the equimass composition. The lack of results makes it difficult to deepen at this point.

C. Dependence of D_T with concentration

We have plotted the variation of the thermodiffusion coefficient with the mass fraction of the denser component (c_1). Fig. 3 shows the results for the series of Tol- nC_i and Fig. 4 shows the results for the series of MN- nC_i . In these figures, the results corresponding to the binary mixtures Tol- nC_{16} and MN- nC_{16} which were published in the work of Larrañaga *et al.*²¹ are also presented.

In the case of the series of Tol- nC_i , we can observe that the variation of the thermodiffusion coefficients with the mass fraction of Tol forms straight lines. The slope of all the lines is positive, which indicates that D_T increases with the concentration of the denser component. In the case of nC_6 , nC_8 , and nC_{10} , D_T is positive in the whole range of concentrations. On the contrary, for nC_i with $i \geq 12$, we can expect a concentration for which $D_T = 0$. This concentration increases with the molecular weight of

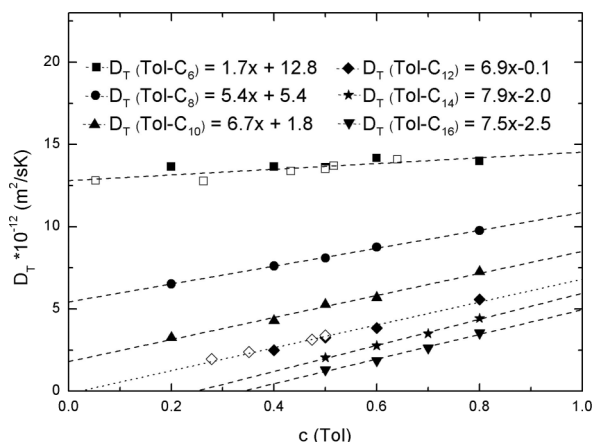


FIG. 3. Variation of the thermodiffusion coefficient with the concentration of toluene, for the series Tol- nC_i , at 25 °C. The results of the system Tol- nC_{16} were published in the work of Larrañaga *et al.*²¹ Empty squares and empty diamonds correspond, respectively, to the results for Tol- nC_6 and Tol- nC_{12} published in the work of Alonso de Mezquía *et al.*²⁴

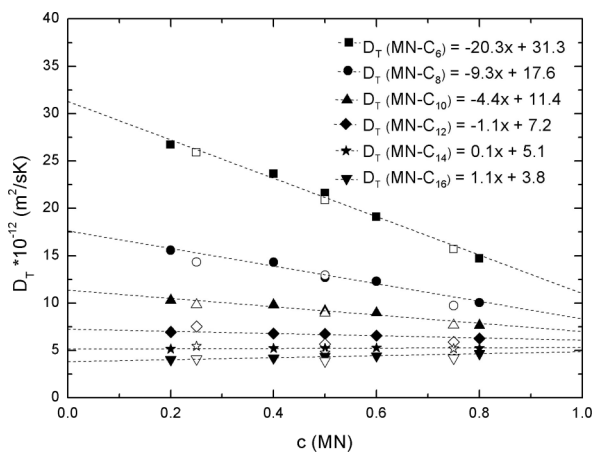


FIG. 4. Variation of the thermodiffusion coefficient with the concentration of MN, for the series MN- n C $_i$, at 25 °C. The results of the system MN- n C $_{16}$ were published in the work of Larrañaga *et al.*²¹ Empty symbols correspond to the experimental values published by Leahy-Dios and Firoozabadi¹¹ (0.5 mass fraction) and Leahy-Dios *et al.*¹² (0.25 and 0.75 mass fractions).

the n -alkane. For smaller concentrations of Tol, the trend of the linear regression suggests that $D_T < 0$, therefore, the n -alkanes behave thermophobic. In the case of higher concentrations of Tol, $D_T > 0$ and so, n -alkanes behave thermophilic. For each concentration, D_T decreases when the number of carbons of the alkane increases. That is, D_T decreases when the molecular weight of the mixture increases. In addition, we can observe that for smaller molecular weight the dependency of D_T with the concentration decreases.

In regard to the series of MN- n C $_i$ (Fig. 4), the thermodiffusion coefficients also form linear regressions with the mass fraction of MN. Therefore, in both series we can observe the change of the concentration dependent slope as function of the molecular weight. However, in this case, the slope is positive or negative depending on the number of carbons the n -alkane has. For n C $_6$, n C $_8$, n C $_{10}$, and n C $_{12}$, the slope is negative, and thus, D_T decreases with the concentration of MN. On the other hand, for n C $_{14}$ and n C $_{16}$, the slope is positive. In this series, we can observe that $D_T > 0$ in all the cases, so, the n -alkanes behave as thermophobic. In the same way as happened in the series of Tol- n C $_i$, for each concentration D_T decreases when the molecular weight of the mixture increases. However, in this case we can observe that the dependency of D_T with the concentration decreases for higher molecular weight.

D. Dilute solutions

Extrapolating the straight lines presented in Figs. 3 and 4 to the concentration $c_1 = 1$ ($c_2 = 0$), we can find the thermodiffusion coefficient for dilute solutions of n -alkanes in both Tol and MN, which are denoted as D_T^0 . The obtained values are shown in Table III. As can be observed, D_T^0 decreases when the molecular weight of the n -alkane increases for both solvents (Tol and MN), and it is smaller for the solvent with higher molecular weight (MN). Taking into account the dependence on the molecular weight of the solute observed

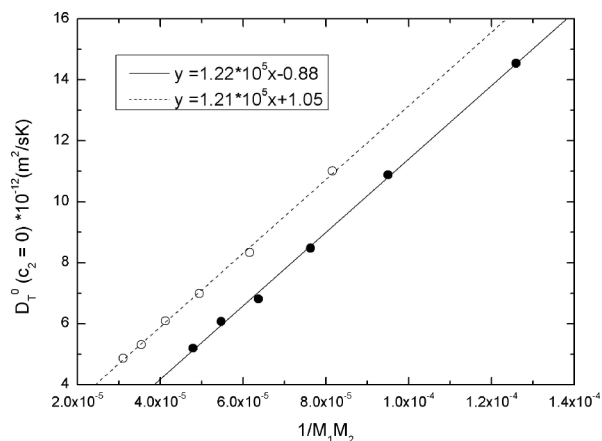


FIG. 5. Thermodiffusion coefficient of the dilute solution of the series Tol- n C $_i$ (empty circles) and MN- n C $_i$ (filled circles).

in previous works²⁶ for dilute n -alkane solutions, we have represented in Fig. 5 the values of D_T^0 versus the inverse of the product $M_1 \cdot M_2$. M_1 and M_2 are the molecular weights of the solvent and solute, respectively. The data of each series fit to a straight line, with the same slope in the two cases. Therefore, D_T^0 can be written as

$$D_T^0 = a + \frac{b}{M_1} \left(\frac{1}{M_2} \right), \quad (4)$$

where b is a constant independent of the solvent and a represents a plateau value of D_T^0 , for high values of M_2 , which depends on the solvent considered. Stadelmaier, Rauch and Köhler^{26,27} also observed the dependence on the inverse molecular weight of the solute in dilute polymer and n -alkane solutions in different solvents. On the other hand, the theoretical models developed by Würger^{28,29} and reverse nonequilibrium molecular dynamics (RNEMD) simulations³⁰ also indicate this dependence of D_T^0 with the inverse of molecular weight of the solute.

It has also been observed that this relationship at other mass fractions fits a second order polynomial, which is getting straighter until it becomes linear for a dilute solution (100% of solvent).

E. Molecular diffusion coefficients for equimass mixtures

As it has been previously commented, we have measured the molecular diffusion coefficients of the ten systems Tol- n C $_i$ and MN- n C $_i$ at a mass fraction of 0.5. Fig. 6 shows the results of the molecular diffusion coefficients versus the molecular weight of the n -alkane of each system. An exponential law fit can describe these values. The values published by Leahy-Dios and Firoozabadi¹¹ are also represented in this figure. For n -alkanes with low molecular weight, discrepancies between our results and those of Leahy-Dios are appreciable. However, for n -alkanes of long chain the agreement is satisfactory. In all the cases, the diffusion coefficient decreases when the molecular weight of the n -alkane increases. A very similar trend was observed in the benzene+ n -alkane system published by Polyakov and Wiegand.²⁵

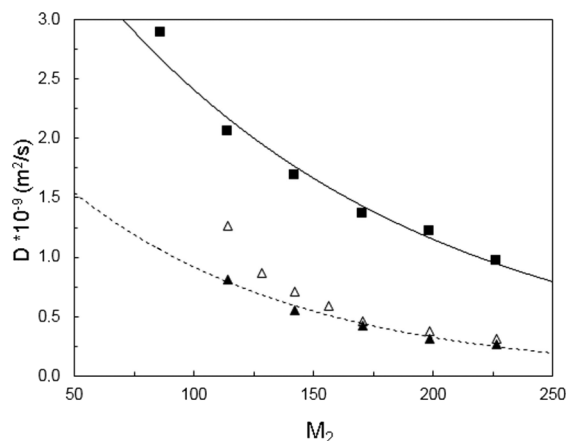


FIG. 6. Molecular diffusion coefficient of the equimass composition for the series of Tol- nC_i (squares) and MN- nC_i (triangles). Empty triangles correspond to the results published in the work of Leahy-Dios and Firoozabadi.¹¹

A recent work showed that in binary mixtures of n-alkanes with a mass fraction of 0.5, the coefficient D can be correlated with the inverse of the viscosity.⁹ This behavior can be extended to the systems composed by Tol- nC_i and MN- nC_i . Fig. 7 shows the diffusion coefficient values measured in this work versus the reciprocal dynamic viscosity. In this figure are also represented the diffusion coefficients for the n-alkane binary mixtures (nC_6 - nC_i , nC_{10} - nC_i , nC_{12} - nC_i) published in the work of Alonso de Mezquía *et al.*⁹ As can be observed, the diffusion coefficients perfectly fit a straight line, which crosses the origin. Thus, we can write the following linear relation:

$$D = k/\mu, \quad (5)$$

where k is the slope of the straight line and μ is the dynamic viscosity of the mixture at a mass fraction of 0.5. We may deduce that the value of the constant k depends on the morphology of the components of the mixture. For mixtures formed by linear chains such as n-alkanes, the value of k is the same, $k = 1.18 \times 10^{-12} \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$. In the

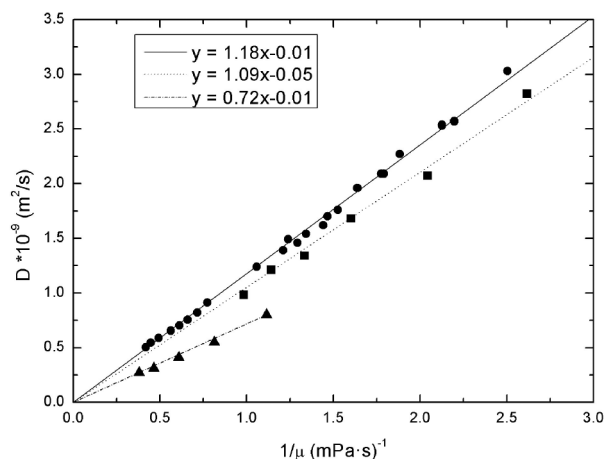


FIG. 7. Molecular diffusion coefficients versus the inverse dynamic viscosity for the series of Tol- nC_i (squares) and MN- nC_i (triangles) measured in this work and for the series of n-alkanes (circles) published in the work of Alonso de Mezquía *et al.*⁹

case of the series Tol- nC_i , the value for the constant is $k = 1.09 \times 10^{-12} \text{ kg m/s}^2$. Finally, for mixtures of MN- nC_i , this value is $k = 0.7 \times 10^{-12} \text{ kg m/s}^2$. In conclusion, the product $D\mu$ for equimass mixtures is a constant for each series and its value may depend on the morphology of the components of the mixture.

IV. CONCLUSIONS

In this work, we have measured the thermodiffusion coefficient of the binary mixtures corresponding to the series of toluene and 1-methylnaphthalene with n-alkanes nC_i ($i = 6, 8, 10, 12, 14$) at different concentrations by a plane thermogravitational column. The obtained results suggest that, as the case of n-alkane mixtures, the thermodiffusion coefficient is a linear function of the mass fraction for all the mixtures considered. From the extrapolation of these lines, we obtain the limiting thermodiffusion coefficients at infinite dilution of n-alkanes in both systems (Tol- nC_i and MN- nC_i). These coefficients linearly decrease with the molecular weight of the solute in both series, as it occurred in dilutes polymer and n-alkane solutions. In addition, we have observed the influence of the shape and size of the molecules on the thermodiffusion coefficients. Binary mixtures with an aromatic ring are well described by a potential fit, whereas the nC_i - nC_i mixtures can be described by a polynomial fit but only within the studied range.

We have also measured the molecular diffusion coefficient of the systems at a mass fraction of $c = 0.5$ by the sliding symmetric tubes technique. The obtained results show that the product of this coefficient with the viscosity at the same concentration takes constant values for each series, in this case, Tol- nC_i and MN- nC_i .

Finally, we have calculated the Soret coefficient from the combination of the measurements of D_T and D , for the equimass composition of each system. Values for the series of Tol- nC_i show a linear dependence on the molecular weight of the n-alkane. On the other hand, results for the series of MN- nC_i appear to be independent of the molecular weight of the n-alkane.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to acknowledge the excellent work of Professor J. A. Madariaga (R.I.P.).

This work was supported by Research Groups (No. IT 1009-16) and Research Fellowship (No. BFI-2011-295) of the Basque Government, DCMIX (No. AO-2009-0858/1056) from the European Space Agency and TERDISOMEZ (No. FIS2014-58950-C2-1-P) of MINECO.

¹R. Piazza and A. Parola, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**(15), 153102 (2008).

²J. K. G. Dhont, S. Wiegand, S. Duhr, and D. Braun, *Langmuir* **23**(4), 1674–1683 (2007).

³J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, P. Costeséque, J. F. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko, *Philos. Mag.* **83**, 1965–1971 (2003).

⁴A. Mialdun, V. Yasnov, V. Shevtsova, A. Königer, W. Köhler, D. Alonso de Mezquía, and M. M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **136**, 244512 (2012).

⁵S. Wiegand, H. Ning, and H. Kriegs, *J. Phys. Chem. B* **111**(51), 14169–14174 (2007).

- ⁶S. Pan, M. Z. Saghir, M. Kawaji, C. G. Jiang, and Y. Yan, *J. Chem. Phys.* **126**(1), 014502 (2007).
- ⁷M. Klein and S. Wiegand, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(15), 7090–7094 (2011).
- ⁸J. A. Madariaga, C. Santamaría, M. M. Bou-Ali, P. Urteaga, and D. Alonso de Mezquía, *J. Phys. Chem. B* **114**(20), 6937–6942 (2010).
- ⁹D. Alonso de Mezquía, M. M. Bou-Ali, M. Larrañaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *J. Phys. Chem. B* **116**(9), 2814–2819 (2012).
- ¹⁰D. Alonso de Mezquía, M. M. Bou-Ali, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *J. Chem. Phys.* **140**(8), 084503 (2014).
- ¹¹A. Leahy-Dios and A. Firoozabadi, *J. Phys. Chem. B* **111**(1), 191–198 (2007).
- ¹²A. Leahy-Dios, L. Zhuo, and A. Firoozabadi, *J. Phys. Chem. B* **112**(1), 6442–6447 (2008).
- ¹³P. Polyakov, J. Luettmer-Strathmann, and S. Wiegand, *J. Phys. Chem. B* **110**(51), 26215–26224 (2006).
- ¹⁴S. Hartmann, W. Köhler, and K. Morozov, *Soft Matter* **8**(5), 1355–1360 (2012).
- ¹⁵C. Debuschewitz and W. Köhler, *Phys. Rev. Lett.* **87**(5), 055901 (2001).
- ¹⁶G. Galliero, B. Duguay, J.-P. Caltagirone, and F. Montel, *Fluid Phase Equilib.* **208**(1–2), 171–188 (2003).
- ¹⁷B. Wilbois, G. Galliero, J.-P. Caltagirone, and F. Montel, *Philos. Mag.* **83**, 2209 (2003).
- ¹⁸P. Costesèque, T. Pollak, J. K. Platten, and M. Marcoux, *Eur. Phys. J. E* **15**(3), 249–253 (2004).
- ¹⁹S. Hartmann, G. Wittko, W. Köhler, K. I. Morozov, K. Albers, and G. Sadowski, *Phys. Rev. Lett.* **109**(6), 065901 (2012).
- ²⁰S. Hartmann, G. Wittko, F. Schock, W. Gross, F. Lindner, W. Köhler, and K. I. Morozov, *J. Chem. Phys.* **141**(13), 134503 (2014).
- ²¹M. Larrañaga, M. M. Bou-Ali, E. Lapeira, C. Santamaría, and J. A. Madariaga, *Microgravity Sci. Technol.* **26**, 29–35 (2014).
- ²²P. Blanco, M. M. Bou-Ali, J. K. Platten, P. Urteaga, J. A. Madariaga, and C. Santamaría, *J. Chem. Phys.* **129**, 174504 (2008).
- ²³M. Larrañaga, D. A. S. Rees, and M. M. Bou-Ali, *J. Chem. Phys.* **140**, 054201 (2014).
- ²⁴D. Alonso de Mezquía, Z. Wang, E. Lapeira, M. Klein, S. Wiegand, and M. M. Bou-Ali, *Eur. Phys. J. E* **37**(11), 106 (2014).
- ²⁵P. Polyakov and S. Wiegand, *Thermodiffusion: Basics and Applications (IMT7)* (Mondragon Unibertsitatea, Mondragon, 2006), pp. 399–407.
- ²⁶J. Rauch and W. Köhler, *Macromolecules* **38**(9), 3571–3573 (2005).
- ²⁷D. Stadelmaier and W. Köhler, *Macromolecules* **42**(22), 9147–9152 (2009).
- ²⁸A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **98**(13), 138301 (2007).
- ²⁹A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **102**(7), 078302 (2009).
- ³⁰M. Zhang and F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **125**(12), 124903 (2006).